МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Зайцев Кирилл Владимирович

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА, АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА С УПРАВЛЯЕМОЙ СТРУКТУРОЙ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ 12

Раздел 1. Полидентатные лиганды 12

ONO-Лиганды (диалканоламины) 13

ONO-Лиганды (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридины) 13

ONNO-Лиганды (2,9-бис(гидроксиалкил)-1,10-фенантролины) 14

ONNO-Лиганд (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридин) 16

ONO-/ONNO-Лиганды (аминобис(фенолы)) 16

ONO-Лиганды (2,6-пиридинобис(фенолы)) 17

NNN-Лиганды (диалкилентриамины) 18

NNO-Лиганды 19

Серосодержащие SNS-, SNO- и SOS-лиганды 21

OONO-Лиганды 24

ON- и ONNO-Лиганды (иминофенолы) 24

Раздел 2. Тетрилены 26

Синтез тетриленов 28

Данные спектроскопии ЯМР ^{119}Sn для станниленов 28

Тетрилены на основе ONO-лигандов (диалканоламинов) 35

Тетрилены на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов) 40

Тетрилены на основе ONNO-лигандов (2,9-бис(гидроксиалкил)-1,10-фенантролинов) 42

Тетрилены на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов)) 43

Тетрилены на основе ONO-лигандов (пиридинобис(фенолов)) 45

Тетрилены на основе NNN-лигандов (диалкилентриаминов) 46

Тетрилены на основе NNO-лигандов 47

Тетрилены на основе серосодержащих SNO- и SOS-лигандов 52

Раздел 3. Химические свойства тетриленов 54

Галогенирование 54

Взаимодействие с алкилгалогенидами и родственными соединениями 56

Взаимодействие с органическими дисульфидами 60

Реакции окисления 61

Взаимодействие с азидами 63

Реакции циклоприсоединения 65

Раздел 4. Комплексы тетриленов с переходными металлами 69

Комплексы гермиленов с карбонилами молибдена и вольфрама 69

Тетрилены как лиганды в комплексах палладия 77

Раздел 5. Олигоорганотетреланы 86

Несимметричные олигоорганотетреланы на основе полидентатных лигандов 87

Трифлатные производные 104

Донорно-акцепторные олигоорганогерманы 109
Олигоорганогерманы, содержащие исключительно акцепторные группы 126
Олигоорганотетреланы смешанной природы 133
Олиготиенильные олигоорганотетреланы 141
Комплексы арильных олигоорганогерманов с переходными металлами 148

Раздел 6. Комплексы алюминия 158
Структурные особенности 158
Синтез комплексов алюминия 159
Комплексы алюминия на основе диалканоламинов (ONO-лигандов) 160
Комплексы на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов (ONO-лигандов) 161
Комплексы алюминия на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов)) 167
Комплекс алюминия на основе ONNO-лиганда (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридина) 168
Комплексы на основе NNN-лигандов (диалкилентриаминов) 169
Комплексы алюминия на основе NNO-лигандов 172
Комплексы алюминия на основе ON- и ONNO-лигандов (иминофенолов), содержащие фрагмент винилового эфира 179
Химические свойства комплексов алюминия 185

Раздел 7. Комплексы титана 187
Комплексы титана на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов) 187
Комплекс титана на основе ONNO-лиганда (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридина) 188
Комплексы титана на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов)) 189
Комплексы титана на основе NNO-лигандов 191

Раздел 8. Каталитическая активность полученных комплексов 198
Комплексы палладия в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания 198
Полимеризация циклических сложных эфиров, протекающая с раскрытием цикла 200
Комплексы алюминия, содержащие фрагмент винилового эфира, в синтезе макромономеров 202
Комплексы алюминия, германия, олова и титана на основе полидентатных лигандов как инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров 212
Биодеградация грибами поли-ε-капролактона и поли-L-лактида 228
Биодеградация образцов поли-ε-капролактона 228
Биодеградация образцов поли-L-лактида 231

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 232
Общие замечания 232
Полидентатные лиганды 236
ONO-Лиганды (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридины) 236
ONNO-Лиганды (2,9-бис(гидроксиалкил)-1,10-фенантролины) 237
ONNO-Лиганд (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридин) 242
ONO-Лиганды (аминобис(фенолы)) 243
ONO-Лиганды (пиридинобис(фенолы)) 244

NNN-Лиганды 246
NNO-Лиганды 249
SNO-Лиганды 255
ON-Лиганды (иминофенолы) 258
Тетрилены 259
Тетрилены на основе ONO-лигандов (диалканоламинов) 259
Тетрилены на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов) 265
Тетрилены на основе ONNO-лигандов 268
Тетрилены на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов)) 273
Тетрилены на основе ONO-лигандов (пиридинобис(фенолов)) 277
Тетрилены на основе NNN-лигандов 279
Тетрилены на основе NNO-лигандов 281
Тетрилены на основе серосодержащих SNO- и SOS-лигандов 284
Химические свойства тетриленов 285
Галогенирование 285
Взаимодействие с алкилгалогенидами и родственными соединениями 288
Взаимодействие с органическими дисульфидами 292
Реакции окисления 295
Взаимодействие с азидами 296
Реакции циклоприсоединения 298
Взаимодействие с бензилом 298
Взаимодействие с халконом и его ферроценильными аналогами 299
Взаимодействие с 2,3-диметилбутадиеном 302
Комплексы тетриленов 302
Комплексы тетриленов с карбонилами переходных металлов 302
Комплексы тетриленов с палладием 310
Олигоорганотетреланы 314
Олигоорганотетреланы на основе полидентатных лигандов 314
Трифлатные производные 320
Химические свойства трифлатных производных 324
Донорно-акцепторные олигоорганотетреланы 326
Олигоорганотетреланы, содержащие исключительно акцепторные группы 329
Олигоорганотетреланы смешанной природы 334
Тиенильные олигоорганотетреланы 339
Комплексы олигоорганогерманов с переходными металлами 344
Комплексы алюминия 348
Комплексы алюминия на основе ONO-лигандов (диалканоламинов) 348
Комплексы алюминия на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов) 350
Комплексы алюминия на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов)) 356
Комплекс алюминия на основе ONNO-лиганда 358
Комплексы алюминия на основе NNN-лигандов (диалкилентриаминов) 358
Комплексы алюминия на основе NNO-лигандов 365
Комплексы алюминия на основе ON-лигандов (иминофенолов) 369
Комплексы алюминия на основе ONNO-лигандов (саленовых лигандов) 371

Реакционная способность производных алюминия.....374
Комплексы титана.....376
Комплексы титана на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов).....376
Комплекс титана на основе ONNO-лиганда (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридина).....377
Комплексы титана на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов)).....378
Комплексы титана на основе NNO-лигандов.....380
Каталитическая активность полученных комплексов.....382
Комплексы палладия в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания.....382
Исследование каталитической активности полученных комплексов в качестве инициаторов полимеризации лактонов.....383
Полимеризация L-лактида, D,L-лактида и ε-капролактона.....383
Каталитический алкоголиз L-лактида.....383
Биодеградация грибами образцов поли-ε-капролактона и поли-L-лактида.....384

ВЫВОДЫ.....386

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....388

ПРИЛОЖЕНИЕ.....455
Список сокращений.....455
Молекулярные структуры некоторых комплексов.....456
Кристаллографические данные некоторых структур.....460

ВВЕДЕНИЕ

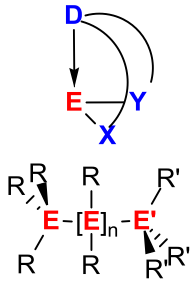
Актуальность темы. Синтетическая металлоорганическая и координационная химия второй половины XX века характеризуется наработкой огромного массива соединений принципиально новых типов. Изучение физических и химических характеристик этих соединений привело к обнаружению многих неожиданных свойств, которые оказались интересными как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Подавляющее большинство новых структур обнаружено среди органических соединений *переходных* металлов. В дальнейшем они нашли широкое применение в катализе. Соединения же *непереходных* элементов, в том числе содержащие элементы в низких степенях окисления, оказались менее изученными.

Производные *переходных* металлов синтезированы на основе доступных полидентатных лигандов (циклопентадиенильные, ареновые, пинцерные, дииминовые, пиразолинборатные, полидентатные аминоспирты и др.), что и обеспечило интенсивное развитие этой области. Такие лиганды, отличаются структурной *жесткостью*. Структурные особенности таких комплексов определяются органическим лигандом в бóльшей степени, чем металлом.

При этом заметно медленнее развивалась координационная химия на основе лигандов, обладающих *пониженной* структурной *жесткостью* и симметрией.

В связи со сказанным выше **актуальным** является *установление закономерностей* строения и свойств, а также областей практического применения комплексов *непереходных* металлов в низких степенях окисления (до +3) на основе *несимметричных* и *структурно нежестких* лигандов. Мы предположили, что такую *несимметричность* можно задать двумя способами.

Во-первых, применением органических полидентатных лигандов, способных к трансаннулярному взаимодействию (взаимодействие ковалентно несвязанных атомов через пространство, D→*E*; D = O, N; X, Y = O, S, N; см. общую схему ниже) с атомом элемента, где *E* = *Ge*, *Sn*, *Pb* (тетрилены, от английского «tetrylenes»), *Al*R, а также родственных комплексов титана (*E* = *Ti*(OR)$_2$). Выбор металлов вызван их широким распространением и активным применением в химии (например, в синтезе материалов) и катализе (в полимеризации алкенов и лактонов). Полидентатные лиганды структурно более адаптируемы к размерам атомов (ионов) металлов, а также к их электронным и координационным требованиям. В структуре *несимметричных* лигандов можно варьировать как длину хелатных цепей, соединяющих донорные атомы, и тем самым изменять угол, который занимает лиганд в координационной сфере металла, так и тип донорных атомов D (трансаннулярное связывание), X, Y (ковалентное связывание), тип таких атомов (спиртовой/фенольный), а также заместители при этих атомах и при атомах углерода. Изменяя органическую часть молекулы, можно управлять степенью олигомерности (мономер, димер, полимер), кислотностью Льюиса атома *E*, геометрией соединения, задавать окружение атома *E*, а тем самым регулировать свойства, в том числе – каталитические. Указанные особенности новых лигандов делают обоснованным проведение *систематического синтеза* серий родственных соединений. Наличие *несимметричности* в лиганде и относительно слабой координационной связи D→*E* (по сравнению с ковалентными X-*E* и Y-*E* связями) позволяет изменять координационное число атома *E*, что весьма важно в катализе. В результате свойства комплекса могут меняться от состояния высокой стабильности и инертности до проявления оптимальных каталитических характеристик.



Одним из уникальных и практически не изученных свойств соединений *непереходных* элементов в невысоких степенях окисления является их способность образовывать стабильные производные с ковалентными связями *E*-*E'* (см. общую схему выше), где у атома *E* присутствует монодентатный

металлсодержащий лиганд. Синтез таких соединений является вторым способом создания несимметричности, что побудило нас провести *детальное исследование несимметричных олигоорганотетреланов* (от англ. «tetrelane»), молекулярных олигомерных соединений со связью *E*-*E'* (*E*, *E'* = Si, Ge, Sn; R = Alk, Ar). Рассматриваемые классы соединений (тетрилены и олигоорганотетреланы) являются связанными как химически, так и структурно.

Степень разработанности темы. Анализ литературных данных, представленный в Диссертации, показал, что к началу наших работ эта тема исследована не достаточно. До начала наших работ встречались единичные примеры использования нежестких лигандов для соединений Ge, Sn, Al, Ti; отсутствовал системный анализ структурных особенностей этих комплексов.

Научная задача, поставленная в работе, состояла в разработке синтетических подходов, изучении влияния *несимметричных* лигандов на структуру и свойства элементоорганического производного, установлении зависимости свойств комплексов от типа и свойств лигандов.

Для достижения поставленной цели в ходе систематических исследований серий родственных соединений были сформулированы следующие **конкретные задачи**:

1) расширить круг используемых полидентатных *O*-, *N*-, *S*-лигандов, в том числе *несимметричного* типа и различной топологии; 2) осуществить синтез органических производных элементов 14-ой (Si, Ge, Sn, Pb), 13-ой (Al) и 4-ой (Ti) групп, в том числе *несимметричных* олигоорганотетреланов; 3) провести детальное исследование их структуры, физических и химических свойств; 4) изучить применение полученных соединений в катализе (в качестве инициаторов[1] полимеризации циклических сложных эфиров, протекающей с раскрытием цикла, ring-opening polymerization (ROP), а также катализаторов реакций кросс-сочетания). Таким образом, данная работа является *комплексной* и охватывает исследования в области *органической химии*, *химии элементоорганических соединений*, *координационной химии*, *спектроскопии*, *катализе*.

С учетом сказанного **цель** работы состояла в синтезе и изучении стабилизированных комплексов элементов 14-ой группы (Ge, Sn, Pb) в степени окисления +2, а также комплексов алюминия и титана в обычных степенях окисления, полученных на основе органических полидентатных лигандов, в том числе *несимметричного* типа; в исследовании структурных особенностей, химических свойств и возможности практического использования олигоорганотетреланов, в которых *несимметричность* задается как полидентатными, так и металлсодержащими лигандами.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являются органические и элементоорганические соединения германия, олова, алюминия и титана; их синтез; исследование структуры, физических, химических и каталитических свойств полученных соединений.

Научная новизна. Разработаны общие, высокоэффективные и легко масштабируемые методы синтеза полидентатных лигандов типа *ONO*- (аминодиспирты), *ONNO*- (диаминодиспирты), *NNN*- (диалкилентриамины), *NNO*- (аминоамидоспирты), *SNO*- (гидроксимеркаптоамины). При этом варьировали электронные свойства и геометрические характеристики (при изменении донорных атомов, способных ковалентно связываться с атомом металла; при введении заместителей к атомам C, N; при изменении длины хелатных цепей – количества CH_2 групп между донорными атомами; дентатности) лигандов.

Получены и детально исследованы стабилизированные тетрилены на основе как известных, так и синтезированных нами *ONO*-, *ONNO*-, *NNN*-, *NNO*-, *SNO*-лигандов. Показан высокий потенциал

[1] в литературе приняты термины «инициатор» или «катализатор» полимеризации

использования этих лигандов для синтеза комплексов металлов и для стабилизации высоко реакционноспособных частиц.

Показано, что тетрилены на основе полидентатных лигандов являются высоко реакционноспособными соединениями. Они вступают в контролируемые реакции внедрения, окисления, циклоприсоединения; при этом мы установили, что степень олигомерности тетрилена (мономер *vs.* димер) определяет их реакционную способность.

Установлено, что стабилизированные тетрилены могут быть лигандами для синтеза комплексов с переходными металлами (Pd, Mo, W). Мы нашли, что комплексы палладия со стабилизированными тетриленами катализируют реакции кросс-сочетания арилбромидов с борными кислотами (реакция Сузуки) и алкенами (реакция Хека).

Впервые получены несимметричные *гипер*координированные олигоорганогерманы, а также олигоорганосиланы новых структурных классов на основе аминотрис(фенолов).

Существенно расширены серии олигоорганогерманов следующих типов: донорно-акцепторные; содержащие исключительно электроотрицательные заместители; трифлатные; смешанные. Установлена зависимость «структура – свойство» для олигоорганогерманов и родственных соединений при изменении количества атомов Ge, типа заместителей при атомах Ge, типа атома E (E = Si, Ge, Sn) (изменение УФ свойств, люминесценции, геометрии молекул). Детально исследованы оптические и полупроводниковые свойства полученных соединений.

Получена и изучена серия олиготиенильных производных Ge и Si; их дальнейшая модификация открывает перспективы для значительного расширения круга германийорганических соединений.

Впервые синтезированы и исследованы серии арильных олигоорганотетреланов, содержащих $M(CO)_3$ (M = Cr, W) группу.

На основе полидентатных лигандов *ONO*-, *ONNO*-, *NNN*-, *NNO*-типа синтезированы метильные *Me*Al и алкоксидные (*RO*)Al комплексы алюминия. Установлено, что тип и структурные особенности этих соединений зависят от строения лиганда.

Впервые с помощью реакций *переметаллирования* мы осуществили превращения тетриленов на основе полидентатных лигандов в метильные *Me*Al комплексы алюминия под действием $AlMe_3$.

На основе иминофенолятных лигандов получены комплексы алюминия, содержащие фрагмент винилового эфира. Такие производные мы с успехом использовали в качестве инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров (ε-капролактон (CL), *D,L*-лактид (LA)) для синтеза *макромономеров* (полиэфиров, в которых концевой группой является виниловый эфир; функциональность вплоть до 100 %).

На основе полидентатных *ONO*-, *ONNO*- и *NNO*-лигандов получены новые комплексы титана. Установлено, что структура полидентатного лиганда (дентатность, тип атомов, стерические параметры) определяет тип продукта (алкоксид, соединение с Ti=O или Ti-O-Ti фрагментами).

Показана каталитическая активность ряда тетриленов, комплексов алюминия и титана в качестве инициаторов полимеризации (ROP) CL и *L*-LA (*L*-лактид). Установлено, что эти инициаторы позволяют проводить полимеризацию в контролируемых условиях (в ряде случаев M_w/M_n менее 1.1). Показано, что изменяя структуру лиганда, можно получать *линейные* или *циклические* полиэфиры. Полученные полиэфиры полностью разлагаются природными штаммами грибов.

Теоретическая и практическая значимость. Автором сформулированы обобщения и выводы по эффективным методам синтеза, управляемому изменению свойств (структурные, химические, физические, каталитические) элементоорганических соединений Ge, Sn, Al, а также Ti. Полученные

соединения введены в практику современной химии как реагенты и лиганды. Разработаны эффективные инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров. Соединения, полученные в работе, перспективны для практического использования в производстве оптических, проводниковых, люминесцентных материалов.

Методология диссертационного исследования. Методология исследования включала анализ литературы, планирование экспериментов, проведение синтеза, установление структуры полученных соединений, анализ и обобщение результатов. Для установления строения полученных соединений применяли следующие методы: мультиядерная спектроскопия ЯМР (^{1}H, ^{13}C, в ряде случаев ^{19}F, ^{27}Al, ^{29}Si, ^{119}Sn, ^{207}Pb), рентгеноструктурный анализ (РСА). Для некоторых соединений использовали данные спектроскопии DOSY ЯМР, масс-спектрометрии (ЭИ, ESI, МАЛДИ), ИК спектроскопии; состав большинства новых соединений подтвержден данными элементного анализа. Большинство ЯМР исследований выполнено автором лично. Автор выражает благодарность д.х.н. Опруненко Ю.Ф., к.х.н. Борисовой Н.Е. (Химический факультет МГУ), д.х.н. Перегудову А.С. (ИНЭОС имени А.Н. Несмеянова РАН), к.х.н. Шулешову Е.В. (ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН) за неоценимую помощь в проведении ряда специальных ЯМР исследований; к.х.н. Тарасевичу Б.Н. (Химический факультет МГУ) за помощь в ИК- и УФ-спектроскопии; к.ф.-м.н. Харчевой А.В. (Химический факультет МГУ) за регистрацию спектров люминесценции; д.х.н. Полещуку О.Х. (Томский ГПУ), д.ф.-м.н. Венеру М.В. (РХТУ имени Д.И. Менделеева) за теоретические исследования; д.х.н. Костюку С.В., к.х.н. Василенко И.В. (БГУ, Минск, Беларусь) за работу с макромономерами; Prof. Lam K. (University of Greenwich, UK), к.х.н. Никитину О.М. (Химический факультет МГУ) за проведение электрохимических исследований; к.ф.-м.н. Зайцеву В.Б. (Физический факультет МГУ) за исследование полупроводниковых свойств; к.б.н. Антиповой Т.В., к.б.н. Желифоновой В.П. (Институт биохимии и физиологии микроорганизмов имени Г.К. Скрябина РАН) за изучение биоразложения полимеров; к.х.н. Жеребкеру А.Я. (Сколковский институт науки и технологий) за проведение некоторых масс-спектральных исследований; к.х.н. Чуракову А.В., к.х.н. Лермонтовой Э.Х., д.х.н. Кузьминой Л.Г. (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН), к.х.н. Тафеенко В.А. (Химический факультет МГУ), д.х.н. Корлюкову А.А. (ИНЭОС имени А.Н. Несмеянова РАН), Prof. Marschner C., Dr. Baumgartner J. (Technische Universität Graz, Austria) за РСА полученных соединений; а также к.х.н., доц. Зайцевой Г.С. (Химический факультет МГУ) за интерес к работе.

Положения, выносимые на защиту:

1) Условия синтеза, структурные особенности, химические, физико-химические и координационные свойства термодинамически стабилизированных тетриленов, а также комплексов алюминия и титана на основе новых и известных *ONO*-, *ONNO*-, *NNN*-, *NNO*-, *SNO*-, *SOS*-, *OONO*-, *ON*-полидентатных лигандов, в том числе *несимметричных*.

2) Методы синтеза, структурные особенности, химические и физические свойства *несимметричных* олигоорганотетреланов, в которых варьируется тип монодентатного элементсодержащего лиганда.

3) Управление типом, степенью олигомерности, структурой, химическими и физическими свойствами соединений Ge, Sn, Al, Ti, а также их каталитической активностью (полимеризация циклических сложных эфиров) посредством варьирования типа, структурных параметров, стерических характеристик и электронных свойств лиганда.

4) Разработка стратегии синтеза макромономеров с использованием модифицированных виниловыми эфирами комплексов Al как инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров.

5) Совокупность теоретических положений, методов, результатов как научное достижение в химии элементоорганических соединений Ge, Sn, Al, Ti, содержащих лиганды различной топологии.

Степень достоверности проведенных исследований, не вызывающая сомнений, обусловлена высочайшим уровнем экспериментов, проведенных с использованием современного оборудования. Комплексы получены с применением техники Шленка; соединения синтезированы по воспроизводимым методикам, охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа. Результаты опубликованы в рецензируемых международных изданиях. Исследования поддержаны грантами РФФИ 09-03-00536, 12-03-90020, 12-03-00206, 12-03-31153, 12-03-09380, 15-53-04044; грантом президента РФ МК-1790.2014.3; РНФ 14-13-01456; программой развития МГУ.

Апробация работы. Результаты исследования докладывались на российских и международных конференциях и симпозиумах в виде устных докладов: International Congress on Organic Chemistry (Butlerov's Congress) (Kazan, Russia, 2011), 25th (Lisbon, Portugal, 2012), 27th (Melbourne, Australia, 2016) и 28th (Florence, Italy, 2018) International Conference on Organometallic Chemistry, XII (Москва, Россия, 2013) и XIII (Москва, Россия, 2015) Андриановская конференция «Кремнийорганические Соединения. Синтез. Свойства. Применение», International Conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects" (Nizhny Novgorod, Russia, 2013), 41st International Conference on Coordination Chemistry (Singapore, Singapore, 2014), XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, Россия, 2014), 17th (Berlin, Germany, 2014) и 18th (Jinan, China, 2017) International Symposium on Silicon Chemistry, 46th Silicon Symposium (Davies, USA, 2015), XXI European Conference on Organometallic Chemistry (Bratislava, Slovakia, 2015), International Conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges" (Nizhny Novgorod, Russia, 2015), 15th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (Pardubice, Czech Republic, 2016), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Nizhny Novgorod, Russia, 2017), International Conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019" (Moscow, Russia, 2019).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 33 статьях в российских и иностранных журналах, в тезисах 5 приглашенных лекций на международных конференциях.

Личный вклад автора. Диссертация представляет собой результаты исследований, выполненных в период 2007-2019 гг. лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллегами кафедры органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Вклад автора состоял в выборе направлений исследований, определении целей и постановке задач, систематизации литературных данных, планировании и проведении экспериментов, анализе, обобщении и интерпретации результатов, подготовке материала к публикации, представлении полученных результатов на конференциях. Синтез соединений, представленных в диссертации, выполнен автором лично, а также студентами и аспирантами под руководством автора на Химическом факультете МГУ. По теме работы защищены 9 дипломных работ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из Введения, Обсуждения результатов (8 Разделов: 1) Полидентатные лиганды; 2) Тетрилены; 3) Химические свойства тетриленов; 4) Комплексы тетриленов с переходными металлами; 5) Олигоорганотетреланы; 6) Комплексы алюминия; 7) Комплексы титана; 8) Каталитическая активность полученных комплексов), Экспериментальной части, Выводов, Списка цитируемой литературы (1044 наименования) и Приложения. Работа изложена на 465 страницах, включая 123 рисунка, 156 схем, 57 таблиц (основная часть), а также Приложение (11 страниц).

С учетом сказанного нумерация соединений является сквозной, но включает указание раздела, в котором эти соединения рассматриваются (например, **1.1** – первое соединений Раздела 1; **5.5** – пятое соединений Раздела 5 и т.д.). Аналогично пронумерованы Схемы, Рисунки и Таблицы. В начале каждого раздела приводится актуальный Литературный обзор, что является наиболее удобным для восприятия. При этом необходимо отметить, что для простоты понимания собственные работы автора в тексте Диссертации (Обсуждение Результатов) выделены курсивом.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Раздел 1. Полидентатные лиганды

В настоящее время химия органических производных металлов включает несколько быстро развивающихся направлений, интерес к которым обусловлен как причинами фундаментального характера (синтез соединений с необычными степенями окисления атомов, неклассическими взаимодействиями, новыми уникальными свойствами), так и прикладными причинами (использование в качестве катализаторов различных реакций, предшественников новых материалов). С этой точки зрения актуальным представляется исследование производных на основе полидентатных лигандов.

Создание новых органических лигандов с набором свойств, позволяющих получать на их основе комплексы металлов заданного строения, является одним из направлений органической химии, которое развивается на стыке органической, координационной и элементоорганической химии. Дизайн лигандных систем оказывается крайне важным, так как позволяет выделять производные на их основе в виде индивидуальных стабильных веществ, влиять на степень олигомерности (мономер, димер, полимер).

Кроме того, представляет интерес синтез новых комплексов элементов 14-ой, 13-ой и 4-ой групп (E= Ge, Sn, Pb; Al; Ti) на основе серий лигандов, позволяющих варьировать Льюисовскую кислотность центрального атома и геометрию молекулы путем изменения электронных и стерических свойств заместителей. Известно, что использование стерически нагруженных лигандов позволяет получать координационно ненасыщенные моноядерные комплексы металлов с аномально низкими координационными числами. В каталитических реакциях такие комплексы должны быть наиболее активными. Кроме того, актуальным представляется исследование именно производных элементов главных подгрупп в виду возможного использования их как аналогов переходных металлов [1] в катализе и активации малых молекул.

Принимая во внимание сказанное выше, в работе исследованы различные полидентатные лиганды, отличающиеся природой атома, способного ковалентно связываться с атомом металла (O, N, S; алкильные или арильные производные), количеством и природой атомов, способных координационно взаимодействовать с E (1 или 2; O, N; алкильные или арильные производные), количеством алкильных групп между координационными атомами, что влияет на размер хелатного цикла. Так, тридентатные лиганды *NNN*- и *ONO*-типа способны образовывать две ковалентные связи (концевыми группами) и одну *координационную* связь (центральным атомом; здесь и далее *подчеркнут*) с атомом E. В ходе изучения строения и химического поведения данных комплексов можно обоснованно рассчитывать на установление новых корреляций «структура-свойство», обладающих предсказательной силой.

Целью данной части работы являлся синтез серий полидентатных лигандов для получения на их основе комплексов элементов 14-ой, 13-ой и 4-ой групп. Далее рассмотрены группы использованных в работе лигандов (*ONO*-, *ONNO*-, *NNN*-, *NNO*-, *SNO*-, *SOS*-, *OONO*-, *ON*-), в том числе описанные ранее; также представлены способы получения новых соединений.

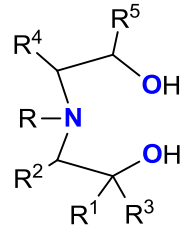
При подготовке данного раздела Диссертации использованы собственные публикации Автора [2-12].

ONO-Лиганды (диалканоламины)

Лиганды данного типа нашли широкое применение в синтезе комплексов различных металлов (Ti, Zr; Sn(+4), Ge(+4) и др.) [13-20], однако практически не использовались для соединений Al [21]. Для получения тетриленов использовались в основном незамещенные производные [22-26]. Согласно полученным в нашей лаборатории результатам *[27-29]*, мы предполагали, что варьированием структуры этих доступных лигандов за счет изменения заместителей R, R^1-R^5 как при атомах азота, так и при атомах углерода можно влиять на структуру и свойства комплексов элементов 13-ой и 14-ой групп.

Структуры использованных в работе лигандов, **1.1-1.12**, представлены ниже (Таблица 1.1). В **1.3-1.6**, **1.8** конфигурации стереоцентров относительные; соединение **1.9** энантиомерно чистое. Все соединения получены по описанным методикам (см. Экспериментальную часть).

Таблица 1.1. *ONO*-Лиганды (диалканоламины).



1.1-1.12

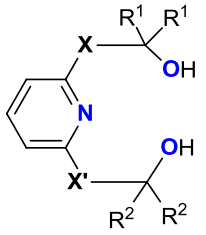
	R	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5			R	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
1.1	Me	H	H	H	H	H		**1.7**	Me	Ph	H	Ph	H	H
1.2 [a]	Me	Ph	H	H	H	H		**1.8**	Me	Ph [c]	Ph [c]	H	Ph [c]	Ph [c]
1.3	Me	Ph [b]	Ph [b]	H	H	H		**1.9**	Me	Ph	H	Ph	(*S*)-Me	(*R*)-Ph
1.4	Me	$(CH_2)_3$ [b]		H	H	H		**1.10**	Me	H	H	H	H	H
1.5	Me	$(CH_2)_4$ [b]		H	H	H		**1.11**	Ph	H	H	H	H	H
1.6	Me	$CH_2(C_6H_4)$ [b]		H	H	H		**1.12**	Bn	H	H	H	H	H

[a] использовано в виде смеси с минорным изомером $MeN(CH_2CH_2OH)(CHPhCH_2OH)$ (соотношение 9:1)
[b] *трео*-; [c] *эритро*-

ONO-Лиганды (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридины)

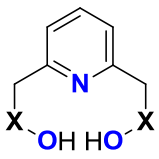
Лиганды этого типа применяли ранее для получения комплексов различных металлов (Ti, W, Sn и др.) [30-35]. Структуры исследованных нами лигандов данного типа представлены ниже (Таблица 1.2). Эти полидентатные лиганды мы использовали для получения тетриленов, комплексов алюминия и титана. Соединения **1.13-1.16**, **1.19** описаны ранее. Лиганды **1.17**, **1.18** являются новыми.

Таблица 1.2. *ONO*-Лиганды (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридины).



1.13 - 1.17

	X	X’	R^1	R^2
1.13	-	-	H	H
1.14	-	-	Ph	Ph
1.15	CH_2	CH_2	Ph	Ph
1.16	CH_2	CH_2	Me	Ph
1.17	CH_2	CH_2CH_2	Ph	Ph



1.18 - 1.19

	X
1.18	
1.19	

Ключевой стадией в синтезе **1.17**, **1.18** является депротонирование метильных групп 2,6-лутидина под действием сильного основания (*n*-BuLi) [34], [36], [35]. Последующее нуклеофильное присоединение генерируемого *in situ* нуклеофила, [2,6-$MePy(CH_2Li)$] или [2,6-$Py(CH_2Li)_2$], к электрофилу можно проводить последовательно с выделением промежуточного продукта (как в

случае с **1.18**), так и проводя синтез по стратегии *in one pot* (однореакторный синтез). Такая тактика позволила получить несимметричное производное **1.17** при последующей реакции с 2,2-дифенилоксираном (Схема 1.1).

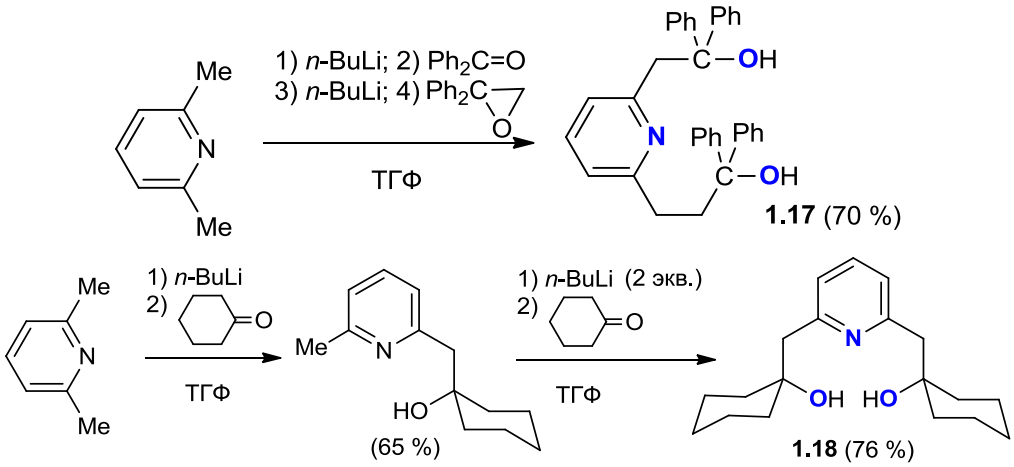


Схема 1.1. Синтез лигандов **1.17**, **1.18**.

Молекулярная структура лиганда **1.17** исследована методом РСА (Рисунок 1.1).

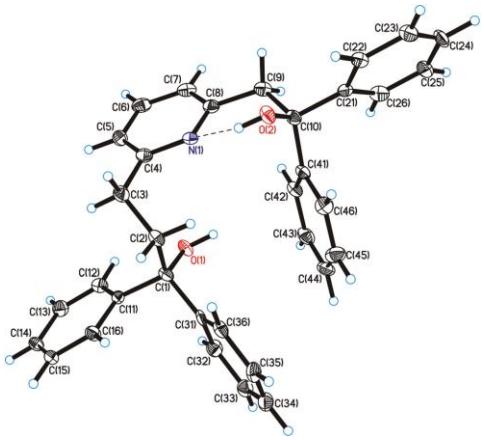


Рисунок 1.1. Молекулярная структура лиганда 2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2OH$)(CH_2CPh_2OH) (**1.17**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): O(1)-H(1) 0.88(5), O(2)-H(2) 0.85(5), H(2)…N(1) 1.94(5), O(2)…N(1) 2.715(4); O(2)-H(2)…N(1) 151(4).

Структура лиганда **1.17** представляет редкий пример молекулы без хиральных центров, кристаллизующейся в пространственной группе *P*1. Известно всего три структуры Py диспиртов, родственных **1.17** (2,6-(HO-*Y*-CH_2)$_2$Py, *Y* = CPh_2, C(*p*-FC_6H_4)$_2$, (2,2-адамантилен)) [37-39]. В обоих известных тетраарил-замещенных производных присутствуют только прочные внутримолекулярные водородные связи N→H–O типа и отсутствуют межмолекулярные связи O→H–O типа, в то время как в адамантиленовом диспирте найдены контакты обоих типов. В **1.17** внутримолекулярные водородные связи N→H–O имеют, в основном, электростатический характер; они могут быть охарактеризованы как «средние» [40]; межмолекулярные связи O···H–O типа отсутствуют.

ONNO-Лиганды (2,9-бис(гидроксиалкил)-1,10-фенантролины)

Лиганды данного типа достаточно редко использовали для непереходных металлов. В ходе настоящей работы нас интересовало влияние увеличения дентатности этих лигандов на свойства тетриленов по сравнению с 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинами.

Мы осуществили синтез шести новых лигандов **1.20-1.25**, содержащих объемные алкильные группы R’ в заместителях $CH_2CR'_2OH$ (Схема 1.2). Здесь также как и в синтезе Py аналогов **1.17**, **1.18** использовали реакцию металлирования метильных групп в родственном фенантролиновом ядре. Однако в отличие от предыдущих случаев мы установили, что в качестве основания для синтеза **1.20-**

1.25 необходимо использовать ЛДА (лития диизопропиламид); применение *n*-BuLi приводит к трудно разделимым смесям соединений. Кроме того, при синтезе **1.25** с использованием бензофенона реакция проходит ступенчато; моно-аддукт присоединения одной молекулы Ph_2CO удается выделить из реакционной смеси с удовлетворительным выходом. Последующее металлирование и взаимодействие с бензофеноном приводят к целевому продукту. Такое протекание реакции для **1.25** можно объяснить низкой растворимостью моно-аддукта.

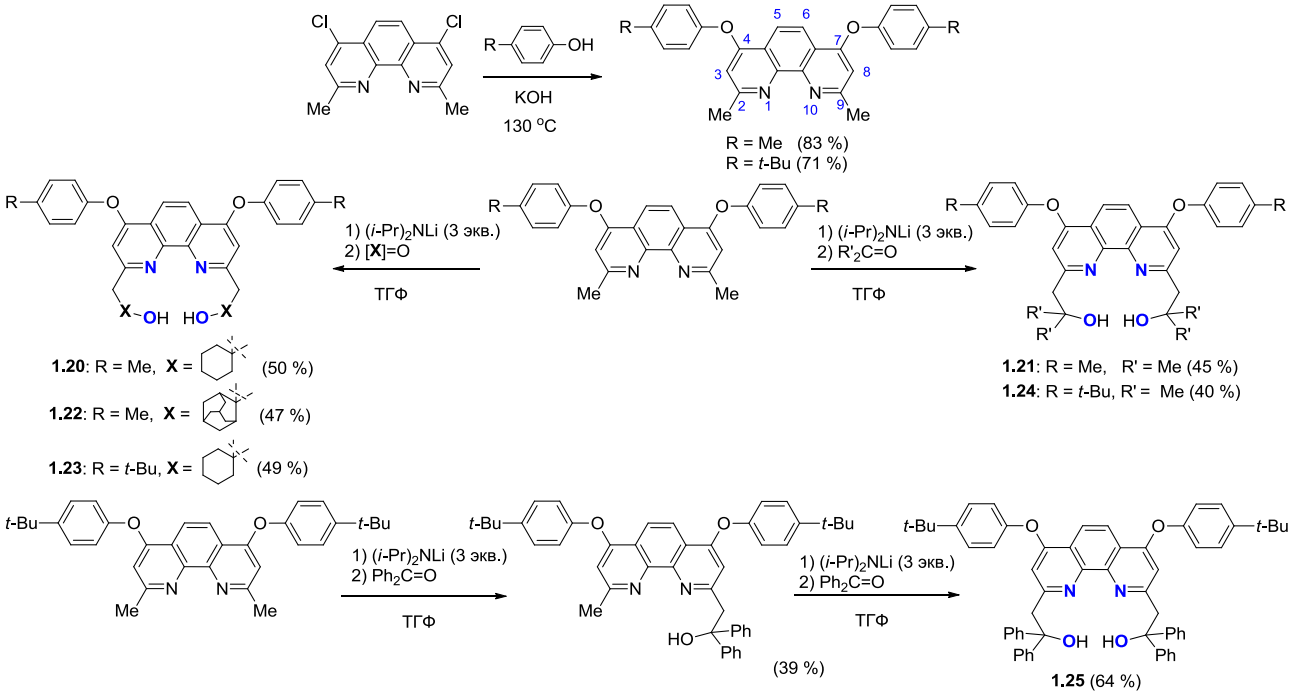


Схема 1.2. Синтез лигандов **1.20-1.25**.

Исходные замещенные 1,10-фенантролины, 2,9-Me_2Phen(O-*p*-$C_6H_4Me)_2$-4,7 и 2,9-Me_2Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7, получены с хорошими выходами в жестких условиях нуклеофильного замещения Cl соответствующими фенолятами (Схема 1.2). Кроме того, мы нашли, что при металлировании необходимо использовать избыток ЛДА; оптимальным является применение *трех эквивалентов*. Молекулярная структура диспирта **1.23** была изучена методом РСА (Рисунок 1.2), что является первым подобным исследованием для диспиртов 1,10-фенантролинового ряда. В кристалле наблюдается образование двух прочных внутримолекулярных водородных связей O-H←N. Межмолекулярные связи O→H–O типа отсутствуют, что не коррелирует с найденным ранее [37] для родственных диспиртов Py ряда.

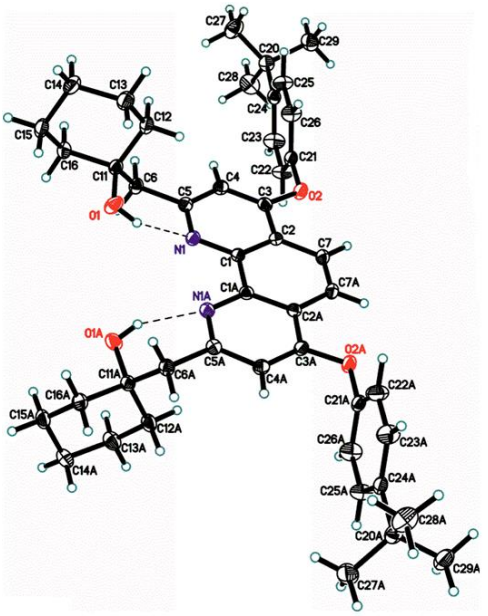


Рисунок 1.2. Молекулярная структура соединения 2,9-(HO[*cyclo*-C_6H_{10}]CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (**1.23**). Сольватная молекула хлороформа не показана. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Избранные длины связей [Å] и углы [градусы]: O(1)-H(1) 0.81(2), N(1)…H(1) 2.00(2), O(1)…N(1) 2.726(2); O(1)-H(1)…N(1) 148(2).

ONNO-Лиганд (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридин)

Лиганд этого типа использовали в синтезе комплексов элементов 13-ой и 14-ой групп. Синтез лиганда **1.26**, содержащего два Py кольца, проводили в две стадии с выделением промежуточного продукта, аналогично синтезу **1.25**. Литирование осуществляли под действием *n*-BuLi (Схема 1.3).

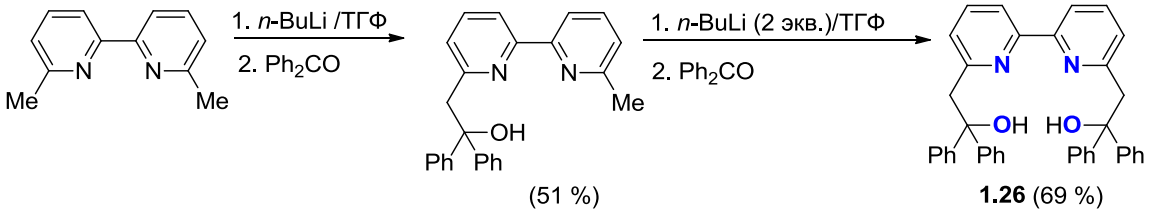


Схема 1.3. Синтез лиганда **1.26**.

Необходимо отметить, что лиганд **1.26** был описан ранее в работах *Kellogg et al.* [41], однако его получали вместе с моно-аддуктом в одну стадию при использовании ЛДА. Можно утверждать, что представленный нами двухстадийный вариант протекает контролируемо.

Структура лиганда **1.26** исследована методом РСА (Рисунок 1.3). Молекула находится в трансоидной конформации с прочными внутримолекулярными водородными связями N→H–O типа (межмолекулярные связи O→H–O типа отсутствуют).

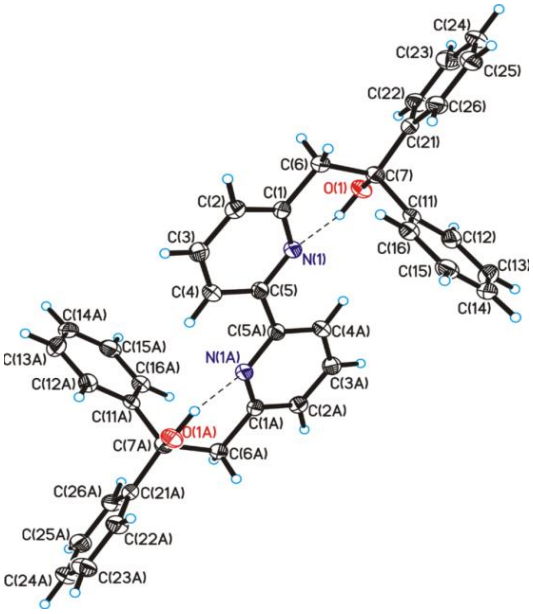
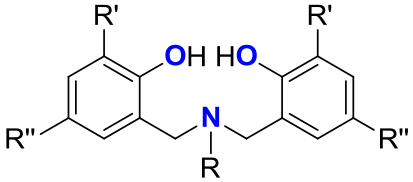


Рисунок 1.3. Молекулярная структура лиганда (2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$ (**1.26**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Избранные длины связей [Å] и углы [градусы]: O(1)-H(1) 0.90(2), N(1)…H(1) 1.98(2), O(1)…N(1) 2.738(2); O(1)-H(1)…N(1) 141(2).

ONO-/ONNO-Лиганды (аминобис(фенолы))

Эти лиганды применялись для синтеза комплексов различных металлов (Mg, Zn; Sc, Y, Al; Ti, Zr, Hf и др.) [42-50]. В нашей работе исследовали лиганды, содержащие стерически объемные заместители; структуры представлены ниже (Таблица 1.3). Мы использовали их для получения новых производных элементов 13-ой и 14-ой групп.

Таблица 1.3. *ONO-/ONNO*-Лиганды (аминобис(фенолы)).

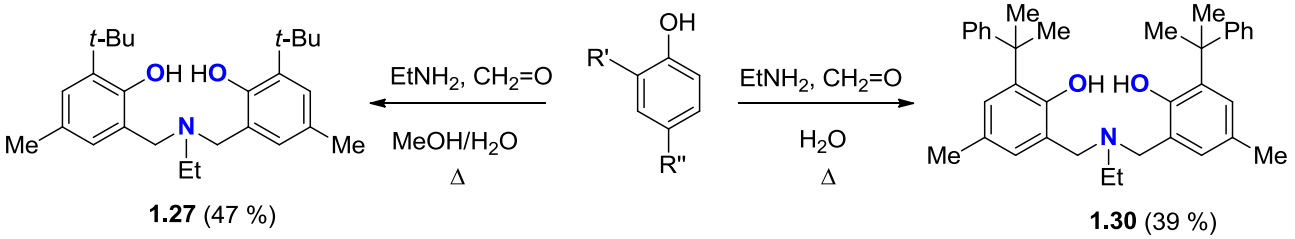


1.27 - 1.30

	R	R'	R''
1.27	Et	*t*-Bu	Me
1.28	Et	*t*-Bu	*t*-Bu
1.29	(2-C$_5$H$_4$N)CH$_2$ [a]	*t*-Bu	*t*-Bu
1.30	Et	CMe$_2$Ph	Me

[a] 2-пиколил (2-PyCH$_2$)

Основным преимуществом лигандов данного типа является простота их синтеза (реакция Манниха). Соединения **1.28** [51], **1.29** [52] являются описанными ранее; лиганд **1.27** получали кипячением водного раствора $EtNH_2$, формалина и соответствующего фенола в метаноле. Мы установили также, что реакция оказалась чувствительной к природе заместителей (в частности, к изменению объема заместителя) в феноле и осложняется образованием нежелательных продуктов (бензоксазинов), что приводит к низким выходам продуктов. Так, лиганд **1.30**, содержащий объемный кумильный заместитель, получили только при замене растворителя (метанола) на воду (Схема 1.4).



1.27 (47 %) **1.30** (39 %)

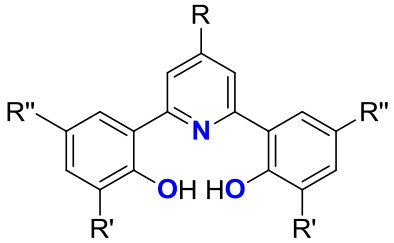
Схема 1.4. Синтез лигандов **1.27** и **1.30**.

ONO-Лиганды (2,6-пиридинобис(фенолы))

Такие лиганды использовали ранее для получения комплексов разных металлов (Y, Al; Ti, Zr, Hf; V и др.) [53-60], но в литературе нет данных по их применению для синтеза тетриленов.

Эти лиганды являются аналогами 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов, однако в данном случае происходит существенная модификация типа донорных атомов (замена спиртового O на фенольный и алкильного N на пиридильный). Структуры лигандов **1.31-1.33** представлены ниже (Таблица 1.4); основное отличие в их строении состоит в стерическом объеме заместителя R' (H/Me/*t*-Bu) в *орто*-положении по отношению к OH группе.

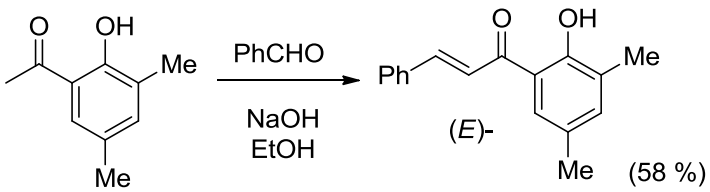
Таблица 1.4. *ONO*-Лиганды (2,6-пиридинобис(фенолы)).



1.31 - 1.33

	R	R'	R''
1.31	Ph	H	Me
1.32	Ph	Me	Me
1.33	H	*t*-Bu	*t*-Bu

Лиганд **1.33** [54] получен по описанной методике с использованием реакций кросс-сочетания. Для синтеза соединений **1.31**, **1.32** применяли реакцию Крёнке [61], [62]; для этого потребовалось получать некоторые из исходных соединений: халконы и пиридиниевые соли (Схема 1.5).



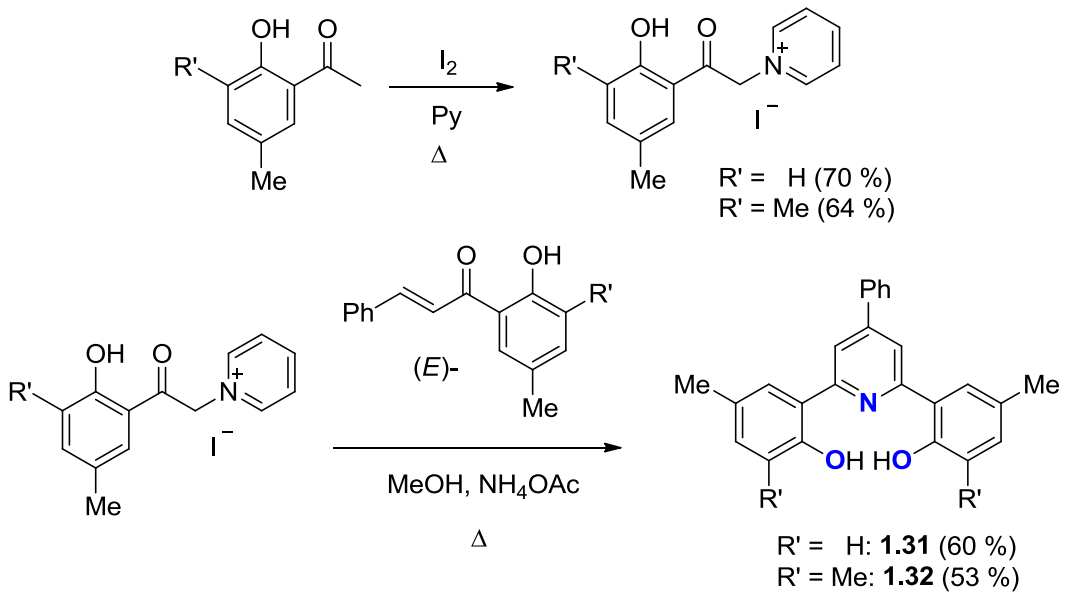


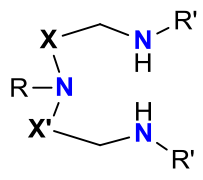
Схема 1.5. Синтез лигандов **1.31** и **1.32**.

Соответствующие халконы получают при конденсации бензальдегида с ацилированными фенолами (конденсация Кляйзена-Шмидта [63]). В нашем случае для синтеза пиридиниевых солей проводят реакцию ацетильных производных с иодом в пиридине. При проведении этих реакций не требуется вводить защитные группы.

NNN-Лиганды (диалкилентриамины)

Лиганды данного типа широко применяются для синтеза комплексов переходных и непереходных металлов (Zn; Sm, Y, Al; Ti, Zr, Sn; Nb, U, Th, Re и др.) [64-70]. Их достоинством является возможность варьирования заместителей непосредственно при концевых атомах N, способных ковалентно связываться с атомом металла. Изменение природы заместителей позволяет управлять эффективным зарядом на атоме металла, а использование стерически громоздких групп способствует получению мономерных комплексов. Такие лиганды, **1.34-1.41** (Таблица 1.5), мы применяли для синтеза новых производных элементов 13-ой и 14-ой групп.

Таблица 1.5. *NNN*-Лиганды (диалкилентриамины).



1.34 - 1.41

	X	X’	R	R’
1.34	CH_2	CH_2	Me	C_6F_5
1.35	CH_2	CH_2	Bn	C_6F_5
1.36	CH_2	CH_2CH_2	Me	C_6F_5
1.37	CH_2	CH_2CH_2	Bn	C_6F_5
1.38	CH_2CH_2	CH_2CH_2	Me	C_6F_5
1.39	CH_2CH_2	CH_2CH_2	Bn	C_6F_5
1.40	CH_2	CH_2	Bn	Ts
1.41	CH_2	CH_2	Bn	Mes

Эти соединения отличаются заместителями при атомах азота; отличаются их стерические (Me, Bn при центральном атоме азота) и электронные свойства (сильные электроноакцепторные C_6F_5, Ts; слабые электроноакцепторные Mes при концевых атомах азота). Кроме того, здесь синтезированы серии соединений, содержащих разное количество метиленовых звеньев, что влияет на геометрию комплекса вследствие образования 5- или 6-членных хелатных циклов.

Лиганды **1.34** [71], **1.35** [72], **1.40** [70] получены по описанным методикам. Соединения **1.36-1.39** получали в две стадии при последовательной обработке соответствующего триамина двумя эквивалентами C_6F_6 в присутствии K_2CO_3 (арилируются концевые, стерически доступные атомы азота), а затем MeI или BnCl в присутствии карбоната калия (алкилируются центральные, наиболее нуклеофильные атомы N). Для синтеза **1.41** использовали аналогичную реакцию алкилирования наиболее нуклеофильного атома азота $HN(CH_2CH_2NHMes)_2$ под действием BnCl также в присутствии K_2CO_3 (Схема 1.6).

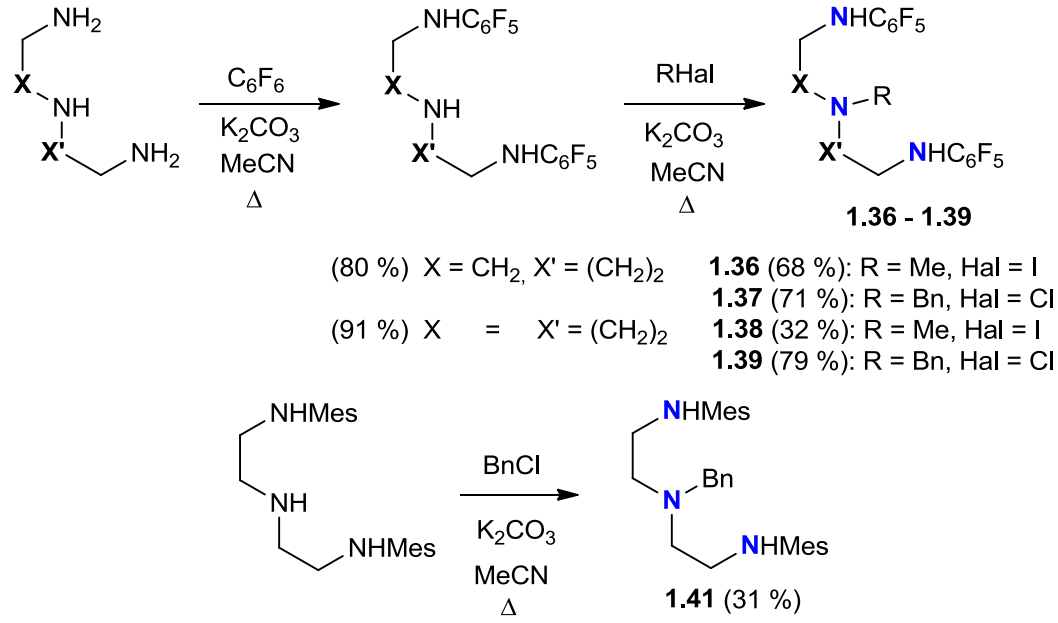


Схема 1.6. Синтез лигандов **1.36-1.39**, **1.41**.

NNO-Лиганды

С учетом широкого применения лигандов *ONO*- и *NNN*-типа (см. выше) для синтеза комплексов различных элементов мы предположили, что на их основе можно получить «гибридные» *NNO*-лиганды, объединяющие разные донорные атомы (Схема 1.7).

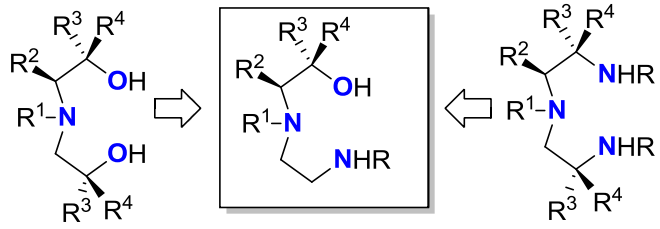


Схема 1.7. *NNO*-Лиганды.

Используя принципы ретросинтетического анализа [73, 74], мы предложили синтетическую схему для получения *NNO*-лигандов, где в качестве ключевых интермедиатов используются *вторичные*

этаноламины. Для простоты синтеза в качестве заместителя при концевом атоме азота была выбрана тозильная, Ts, группа (Схема 1.8).

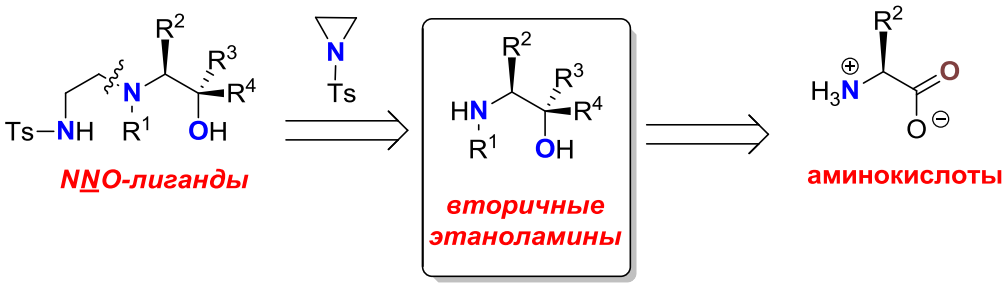


Схема 1.8. Ретросинтетический анализ *NNO*-лигандов.

Ценные для последующего применения в катализе хиральные этаноламины легко получить из природных аминокислот. Изменение заместителей в различных позициях молекулы *NNO*-лиганда (R^1 (Me, Bn); R^2 (H, Me, Ph, Bn, *i*-Bu); R^3 и R^4 (H, Ph)) открывает широкие перспективы варьирования структуры, что представляется важным для применения этих соединений [75, 76].

Использованные нами для синтеза вторичные диалканоламины ($MeN(H)CH_2CH_2OH$, $MeN(H)CH((S)\text{-}Me)CH((R)\text{-}Ph)OH$) доступны коммерчески или могут быть легко получены по стандартным методикам ($MeN(H)CH_2CPh_2OH$, $BnN(H)CH_2CH_2OH$, (*S*)-$BnN(H)CH(Ph)CH_2OH$, (*S*)-$BnN(H)CH(Bn)CH_2OH$, (*S*)-$BnN(H)CH(i\text{-}Bu)CH_2OH$). И только один вторичный этаноламин, (*S*)-$BnN(H)CH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$, мы получали в результате четырехстадийного синтеза (Схема 1.9).

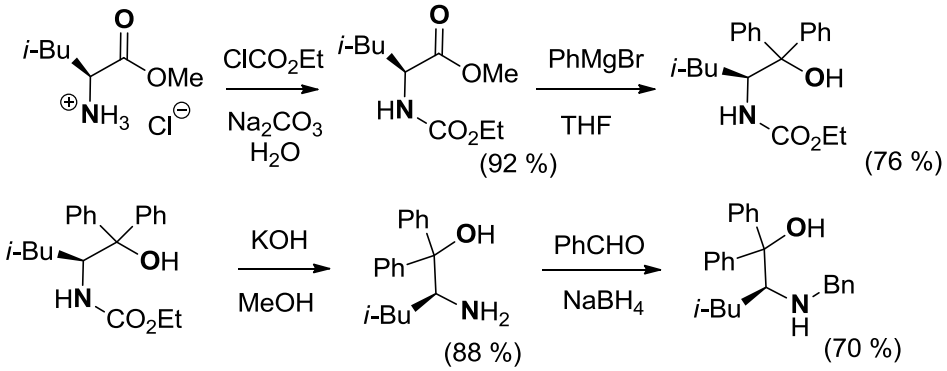
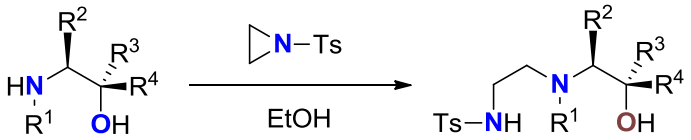


Схема 1.9. Синтез вторичного этаноламина (*S*)-$BnN(H)CH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$.

В этом случае в качестве исходного соединения мы использовали доступный гидрохлорид метилового эфира (*L*)-изолейцина, (*S*)-$H_2NCH(i\text{-}Bu)CO_2Me{*}HCl$, который в результате реакции с этилхлорформиатом был переведен в карбамат с высоким выходом. Карбаматная группа является защитной; ее наличие сводит к минимуму протекание побочных реакций с участием аминогруппы на следующей стадии (реакции Гриньяра). Синтезированный карбамат, (*S*)-$EtO_2C(H)NCH(i\text{-}Bu)CO_2Me$, ввели в реакцию с избытком фенилмагнийбромида, предварительно полученного из магния и бромбензола, что привело к образованию третичного спирта, (*S*)-$EtO_2C(H)NCH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$, с высоким выходом (76 %). Введение в молекулу двух фенильных групп в α-положение к гидроксильной группе является ключевой стадией для синтеза этого стерически затрудненного лиганда. Щелочной гидролиз (*S*)-$(EtO_2C)N(H)CH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$ с последующим восстановительным аминированием в стандартных условиях приводит к получению целевого соединения. Подобная синтетическая стратегия - введение и удаление защитной CO_2Et группы - позволила получить продукт

с хорошим выходом (общий выход 63 %, что выше, чем в известных методиках, *vs.* 46-51 %, при прямом действии PhMgBr на гидрохлорид изолейцина [77, 78]).

Заключительная стадия в синтезе целевых лигандов **1.41-1.49** состоит во взаимодействии *N*-тозилазиридина с соответствующими вторичными этаноламинами (Схема 1.10).



1.42 - 1.49

	R^1	R^2	R^3	R^4	
1.42 (97 %)	Me	H	H	H	
1.43 (98 %)	Me	H	Ph	Ph	
1.44 (60 %)	Bn	H	H	H	
1.45 (70 %)	Bn	(*S*)-Ph	H	H	*хиральное*
1.46 (57 %)	Bn	(*S*)-Bn	H	H	*хиральное*
1.47 (80 %)	Bn	(*S*)-*i*-Bu	H	H	*хиральное*
1.48 (75 %)	Me	(*S*)-Me	H	(*R*)-Ph	*хиральное*
1.49 (61 %)	Bn	(*S*)-*i*-Bu	Ph	Ph	*хиральное*

Схема 1.10. Синтез *NNO*-лигандов **1.42-1.49**.

Отсутствие рацемизации в случае хиральных соединений установлено на основании данных ЯМР (один набор сигналов *[28]* для солей, полученных при действии (1*S*)-(+)-10-камфорсульфоновой кислоты на соединения **1.45-1.49**).

Реакция проста в исполнении и позволяет получать целевые соединения с высоким выходом. В основном, это алкилирование проходит гладко в мягких условиях (этанол, комнатная температура); однако в случае весьма громоздких заместителей (как в случае **1.49**) требуется кипячение. Алкилирование *аминов N*-тозилазиридином известно в литературе [70], [79], [80-83]; до начала наших работ было описано соединение **1.48** [79], но нам удалось получить его с бóльшим выходом (75 *vs.* 70 %). Основные структурные отличия в серии таких лигандов заключаются в стерических особенностях (наличие заместителей R^3 и R^4, расположенных в α-положении к OH группе) и в наличии хиральных центров (**1.45-1.49**). Поэтому полученные лиганды можно условно разделить на две группы по признаку стерической нагруженности. К группе стерически ненагруженных лигандов мы относим **1.42**, **1.44-1.47** ($R^3 = R^4 = H$), к группе стерически нагруженных – лиганды **1.43**, **1.48-1.49** (R^3 и/или R^4 = Ph).

Далее эти *NNO*-лиганды мы применяли для синтеза комплексов Ge(+2), Sn(+2), Pb(+2), Al, Ti.

Серосодержащие SNS-, SNO- и SOS-лиганды

К настоящему времени большинство комплексов получено на основе *O*- и/или *N*-содержащих лигандов; комплексы же на основе серосодержащих лигандов исследованы в значительно меньшей степени [84-87], при этом большинство лигандов являются симметричными соединениями (лиганды *SNS*- и *SOS*-типа и т.д.). Таким образом, расширение серии полидентатных серосодержащих лигандов, усовершенствование существующих и разработка новых методов синтеза данных соединений, получение новых классов металлоорганических и комплексных соединений на основе

рассматриваемых лигандов позволит не только внести существенный вклад в фундаментальную органическую химию (усовершенствовать синтез, выявить основные закономерности строения комплексов, установить закономерности «структура – свойство»), но и позволит провести первичные прикладные исследования по применению полученных соединений в качестве катализаторов практически важных процессов.

Структуры лигандов нескольких типов, использованных в работе, представлены ниже (Схема 1.11). Первая группа включает производные **1.50**, **1.51** на основе 2,6-дизамещенного пиридина; это несимметричные лиганды *SNO*-типа с разным количеством метиленовых звеньев. Такие соединения являются аналогами рассмотренных ранее *ONO*-лигандов **1.13-1.19**. При работе с **1.50**, **1.51** мы планировали выяснить, каким образом замена ключевых атомов в лиганде влияет на структуру и свойства комплексов. Вторая группа включает тиофенольное производное **1.52**.

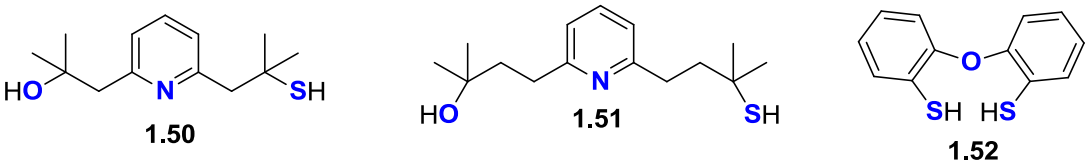


Схема 1.11. Серосодержащие лиганды **1.50**-**1.52**.

Лиганд **1.52** описан в литературе; лиганды **1.50**, **1.51** получены впервые в рамках данной работы.

Специфические химические свойства серосодержащих соединений, обусловленные присутствием атома S (способность к окислению, высокая основность и нуклеофильность), предполагают индивидуальный подход к синтезу каждого конкретного лиганда.

Лиганд **1.50** получали в результате пятистадийного синтеза (Схема 1.12).

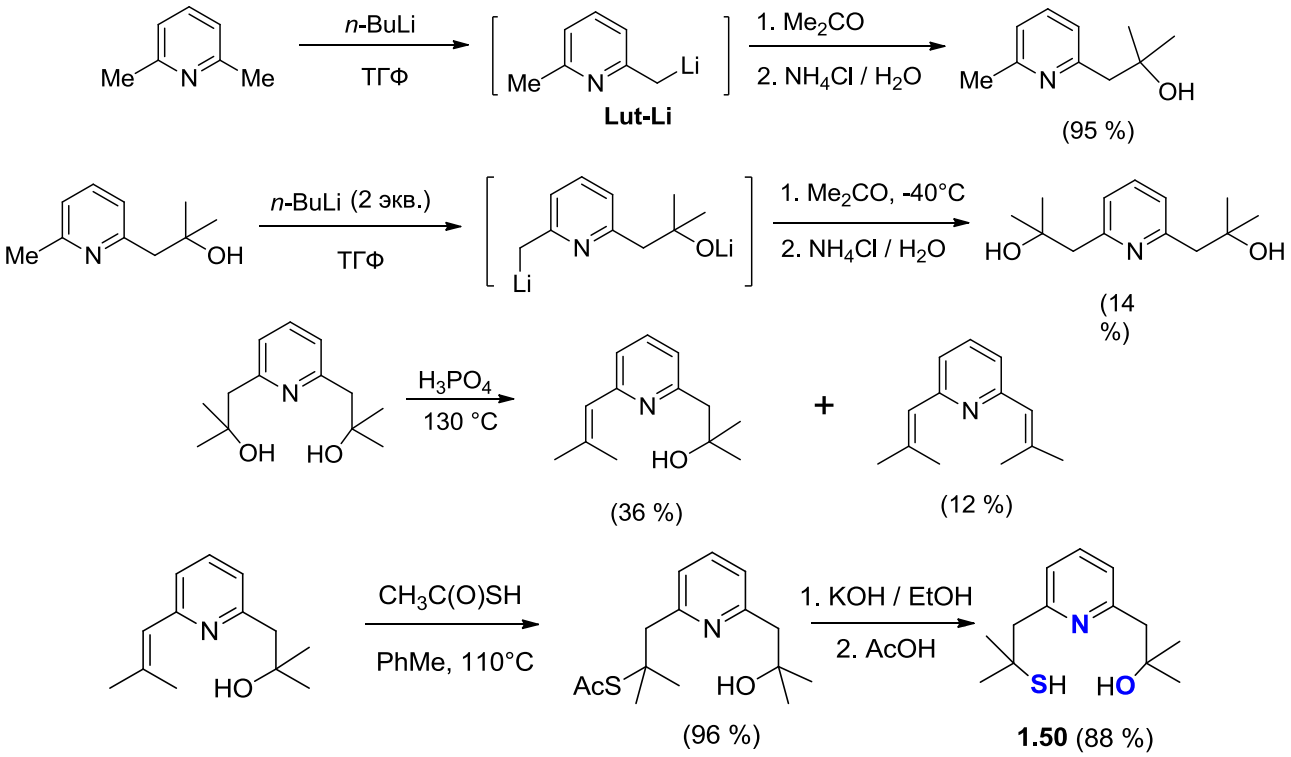


Схема 1.12. Синтез лиганда **1.50**.

Реакция **Lut-Li**, полученного *in situ* в результате металлирования лутидина под действием *n*-BuLi, с ацетоном приводит к образованию третичного спирта 2,6-MePyCH$_2$CMe$_2$OH с высоким выходом (95 %). Однако дальнейшее литирование этого соединения в условиях термодинамического контроля (4 часа при комнатной температуре) и последующая реакция дилитиевого производного с ацетоном приводит к образованию сложной смеси продуктов, из которой удалось выделить 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)$_2$ с выходом 14% (Схема 1.12). Низкий выход реакции, по-видимому, связан с протеканием побочных процессов конденсации ацетона. Хотя соединение 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)$_2$ описано [88], мы смогли получить его с низким выходом и только с промежуточным выделением 2,6-MePyCH$_2$CMe$_2$OH. При дегидратации пиридиндиола 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)$_2$ с использованием концентрированного раствора фосфорной кислоты наблюдалось образование равновесной смеси исходного диола, продукта частичной дегидратации 2,6-Py(CH=CMe$_2$)CH$_2$CMe$_2$OH и диена 2,6-Py[CH=CMe$_2$]$_2$, которые разделили хроматографически. Ключевой стадией синтеза **1.50** является получение тиоацетата 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)CH$_2$CMe$_2$SC(O)Me при присоединении тиоуксусной кислоты к замещенному винилпиридину [88] 2,6-Py(CH=CMe$_2$)CH$_2$CMe$_2$OH. Гидролиз данного тиоацетата приводит к образованию целевого тиола **1.50** с высоким выходом (88 %).

Лиганд **1.51** получали в результате двухстадийного синтеза (Схема 1.13).

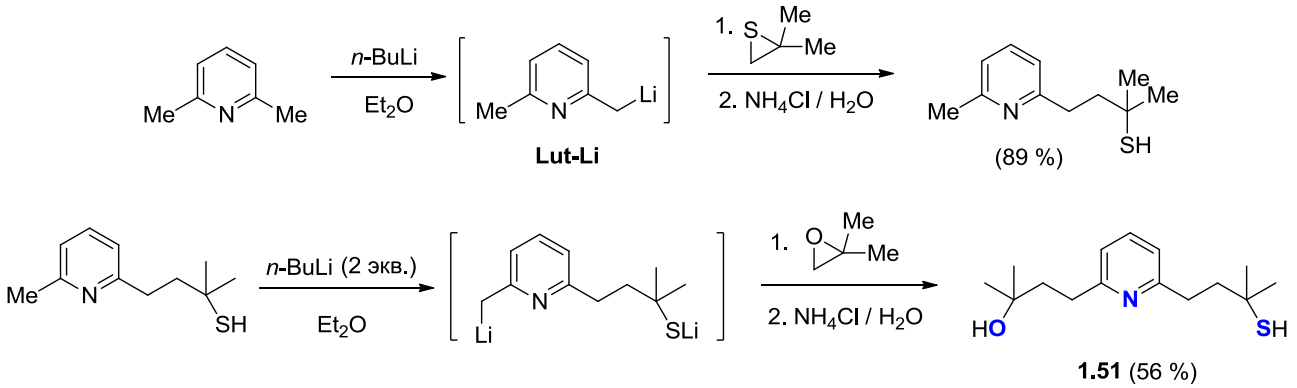


Схема 1.13. Синтез лиганда **1.51**.

Ключевой стадией в этом случае является реакция нуклеофильного раскрытия диметилтиирана под действием **Lut-Li**; соединение 2,6-MePy(CH$_2$CMe$_2$SH) получено с высоким выходом. Из литературы [89] известно, что тиираны могут раскрываться под действием широкого набора нуклеофилов (спиртов, аминов, тиолов и т.д.). Однако действие на тиираны литий- и магнийорганических соединений в подавляющем большинстве случаев приводит к десульфуризации тииранов и образованию соответствующих олефинов [90]. К немногочисленным примерам нуклеофильного раскрытия тиирана металлоорганическими реагентами относится реакция с AllylMgBr, приводящая к образованию третичного тиола [91]. Также в работе [92] упоминается, что литированное производное 2-метилпиридина, 2-Py-CH$_2$Li, раскрывает этиленсульфид с образованием соответствующего тиола. Из этих данных мы можем заключить, что стабилизированные металлоорганические соединения (такие как **Lut-Li**; частичный отрицательный заряд на метиленовой группе делокализован в Py кольце; ср. с AllylMgBr) более мягко реагируют с тииранами, вызывая раскрытие трехчленного цикла. На второй стадии для синтеза **1.51** использовалась реакция раскрытия оксиранового кольца изобутиленоксида под действием генерируемого *in situ* литийорганического соединения.

Полученные серосодержащие лиганды мы использовали далее в синтезе производных элементов 14-ой группы (тетриленов).

OONO-Лиганды

Использованные четырехдентатные лиганды этого типа включают триэтаноламин (**1.53**) и два трис(фенола) (**1.54**, **1.55**) (Схема 1.14). Данные соединения использовали для получения гиперкоординированных *олигоорганотетреланов*. Соединение **1.53** коммерчески доступно, **1.54** [93] и **1.55** [94] получены по известным методикам.

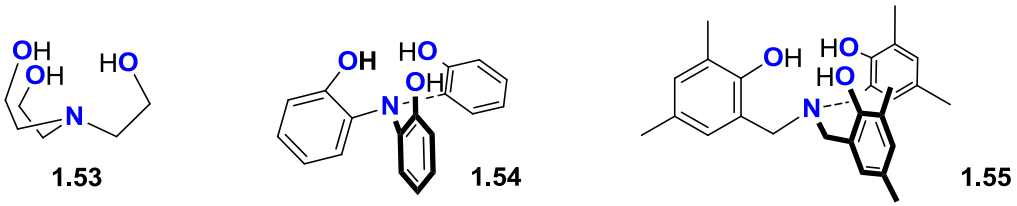


Схема 1.14. Структура *OONO*-лигандов.

ON- и ONNO-Лиганды (иминофенолы)

Такие лиганды использовались для получения комплексов алюминия, содержащих заместители на основе виниловых эфиров. Эта часть настоящего исследования включала развитие стратегии получения *макромономеров*, поэтому структурный тип лигандов **1.56**-**1.60** (Схема 1.15) выбран как наиболее часто используемый в синтезе комплексов Al [95].

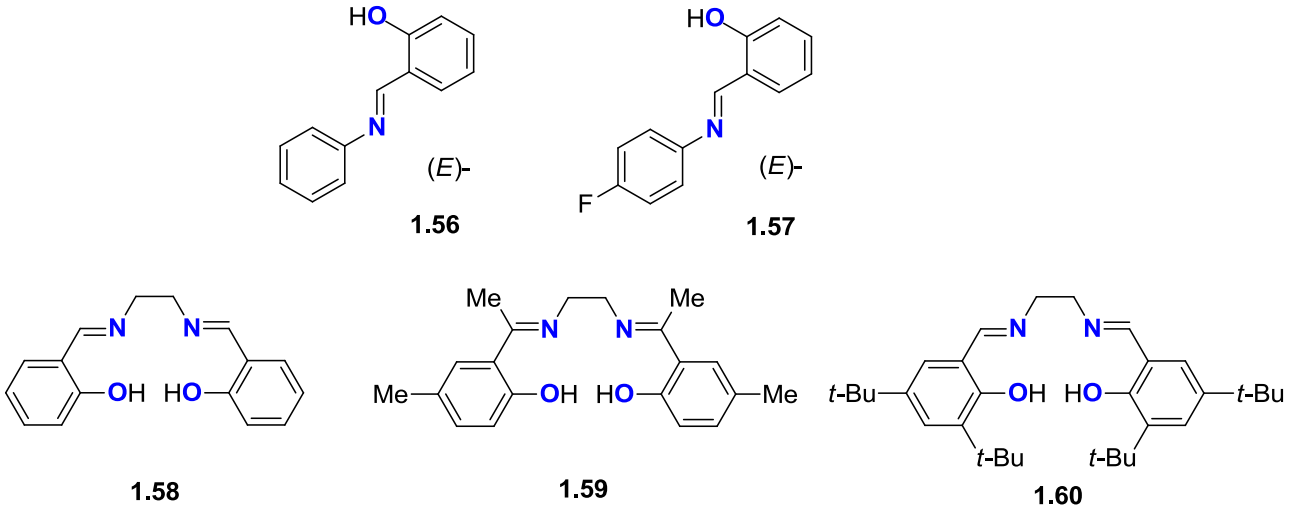
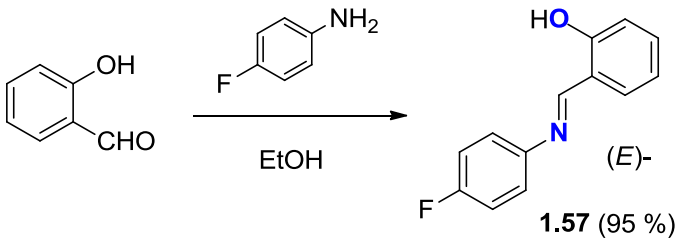
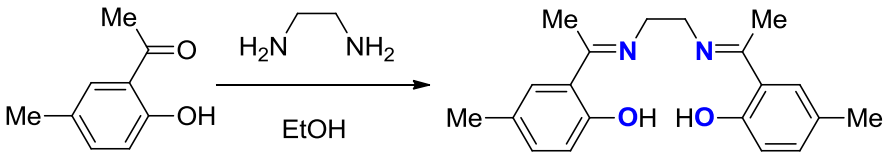


Схема 1.15. Структура *ON*- и *ONNO*-лигандов (иминофенолов).

Лиганды **1.56** [96], **1.58** и **1.60** [97] получены по известным методикам. Соединения **1.57**, **1.59** являются новыми; их получали с высокими выходами при конденсации карбонильных соединений с соответствующими аминами (Схема 1.16).





1.59 (91 %)

Схема 1.16. Синтез лигандов **1.57** и **1.59**.

Таким образом, в ходе работы выбраны несколько типов полидентатных лигандов. Мы применяли как известные соединения, так и новые производные. Эти лиганды различаются типом донорных атомов, присутствием заместителей в различных позициях, их стерическими и электронными параметрами, дентатностью, длиной хелатной цепи, общей топологией. Структура таких лигандов в каждом конкретном случае пригодна для синтеза комплексов отдельных групп металлов (Ge, Sn, Pb; Al; Ti), что и было использовано в дальнейшей работе.

Раздел 2. Тетрилены

Тетриленами (от английского «tetrylenes») называются соединения элементов 14-ой группы (E= Si, Ge, Sn, Pb), в которых атом E имеет степень окисления +2 (здесь и далее приводится *формальная* степень окисления конкретного атома; отрицательные заряды опущены для простоты восприятия). Данные соединения являются «тяжелыми» аналогами карбенов; они довольно давно [98-107] привлекают внимание исследователей как с фундаментальной точки зрения (стабилизация реакционноспособных и необычных молекул), так и перспективами практического применения в качестве лигандов в комплексах переходных металлов, в катализе, для получения других производных элементов 14-ой группы, недоступных другими методами, и др.

В отличие от углерода, для его «тяжелых» соседей по 14-ой группе *не характерно* образование гибридных орбиталей (релятивистские эффекты), и конфигурация валентной оболочки стремится к $(ns)^2(np)^2$ состоянию [101]. Поэтому «тяжелые» аналоги карбенов предпочтительно находятся в синглетном состоянии, тогда как классические карбены, как правило, триплетны.

Таким образом, R_2E (E = Si, Ge, Sn, Pb) имеют вакантную *p*-орбиталь и неподеленную электронную пару, занимающую орбиталь с выраженным *s*-характером (Схема 2.1). Дефицит электронов на внешней электронной оболочке (не хватает двух электронов до октета) и наличие неподеленной пары электронов обуславливают высокую реакционную способность подобных соединений. В связи с этим получение стабильных и не склонных к олигомеризации «тяжелых карбенов» является нетривиальной задачей.

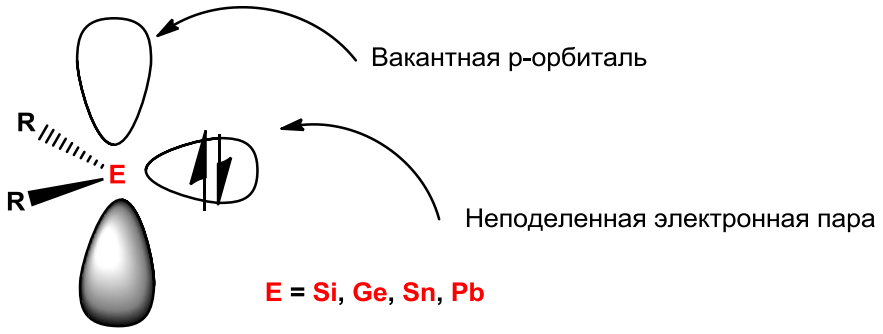


Схема 2.1. Схема орбитального строения тетриленов.

Существует два способа стабилизации E(+2) состояния для тяжелых элементов 14-ой группы [108]: термодинамический и кинетический. Кинетическая стабилизация предполагает введение объемных заместителей [109-115], которые пространственно блокируют металлоцентр и понижают его реакционную способность (Схема 2.2).

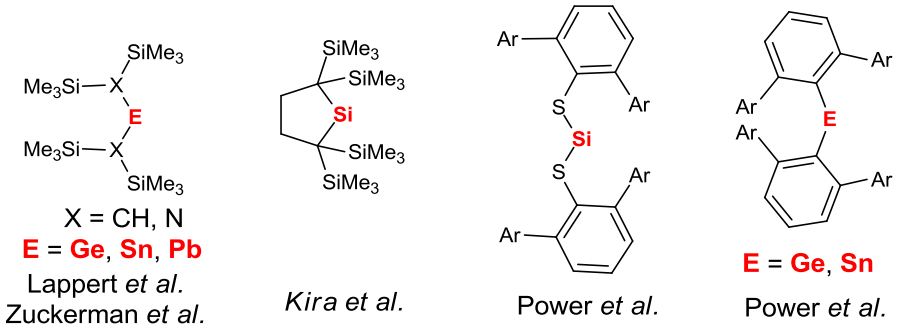


Схема 2.2. Примеры кинетически стабилизированных тетриленов.

Термодинамическая стабилизация включает применение лигандов, содержащих атомы, способные к дополнительному взаимодействию с E (например, донирование электронной плотности от координационных центров лиганда (атомов P [116], N [117]; NHC [118, 119]), а также лигандов на основе амидов кислот [120], амидатов [121], амидинатов [122-125], гуанидинатов [126], β-дикетиминатов [127-131], диэтилентриаминов *[132, 133]*, диалканоламинов [*2*, 18, 24, *134*-138], аминофенолов [139] и др. на вакантную орбиталь металла) или включение E(+2) атома в ароматическую систему (например, амиды типа NHGe [100, 140-143] и пр. [144, 145]) (Схема 2.3). Особенно эффективным для получения устойчивых тетриленов является сочетание обоих способов стабилизации (кинетического и термодинамического).

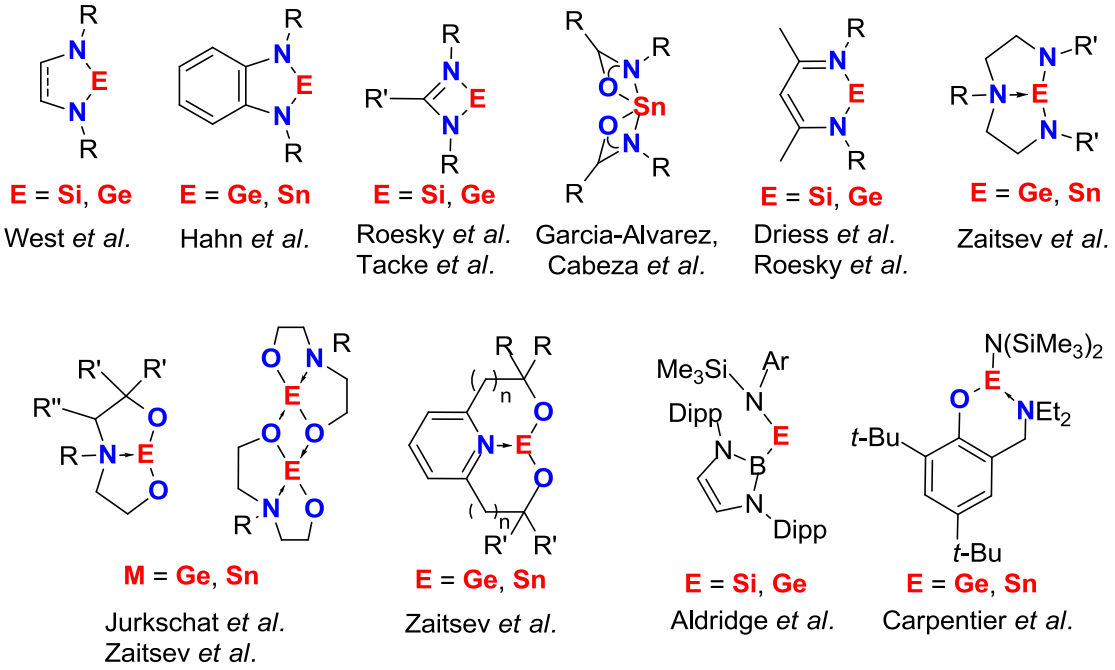


Схема 2.3. Примеры тетриленов, стабилизированных термодинамически.

В ходе работы мы использовали несколько типов рассмотренных выше полидентатных лигандов для стабилизации тетриленов. При этом применялись серии лигандов, отличающихся электронными и стерическими характеристиками, что было особенно важно для установления влияния структуры лигандов на свойства комплексов. Как оказалось, три- и тетрадентатные лиганды эффективны в синтезе гермиленов, станниленов, плюмбиленов, однако соответствующие силилены были зафиксированы только по продуктам их превращения. Дальнейшее изложение полученных данных представлено в соответствие с типом использованных лигандов. Структура тетриленов была установлена на основании данных мультиядерной спектроскопии ЯМР и в ряде случае РСА, состав подтвержден элементным анализом.

Необходимо отметить, что представленная работа является продолжением исследований, проводимых в нашей научной группе в течение нескольких последних лет [146-150]. При подготовке данного раздела использованы собственные публикации автора *[2, 9-12, 132-134, 151, 152]*.

Синтез тетриленов

Для получения большинства тетриленов использовали реакцию взаимодействия доступных тетриленов Лапперта, $E[N(SiMe_3)_2]_2$ (E = Ge, Sn, Pb), со стехиометрическим количеством соответствующего лиганда (LH_2) (Схема 2.4). Реакция протекает в мягких условиях (толуол, комнатная температура, несколько часов); тетрилены Лапперта легко получаются и могут храниться в инертной атмосфере в течение длительного времени. Преимуществами данного метода являются простота проведения реакции и выделения целевого продукта; в качестве единственного сопродукта получается летучий $HN(SiMe_3)_2$, легко удаляемый при пониженном давлении.

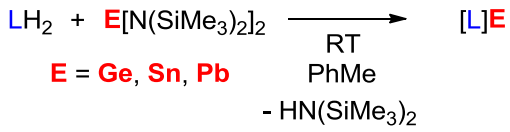


Схема 2.4. Общий метод синтеза тетриленов, использованный в работе.

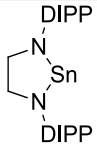
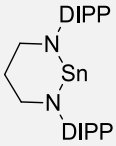
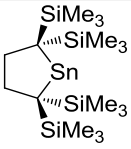
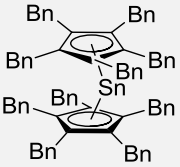
Альтернативные методы имеют ограниченный характер из-за сложностей в реализации, неуниверсальности и необходимости использовать дополнительные или промежуточные реагенты. Так, применялись реакции натриевых солей лигандов с $SnCl_2$ [23], взаимодействие алкоксидов E(+2) с лигандами (для синтеза комплексов со спиртами для станниленов [26] и гермиленов [25]), реакции восстановления дибромидов (см. ниже).

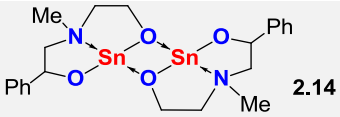
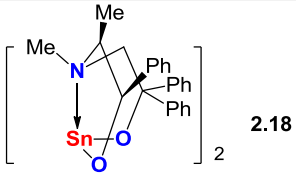
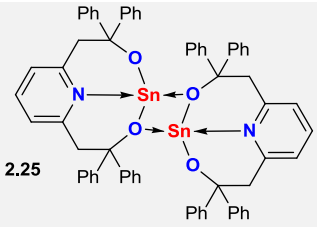
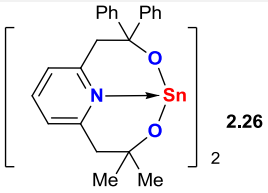
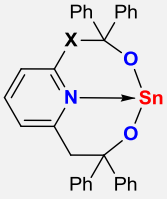
Все полученные тетрилены представляют собой твердые соединения, стабильные в инертной атмосфере.

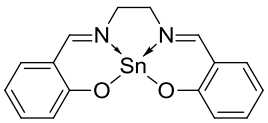
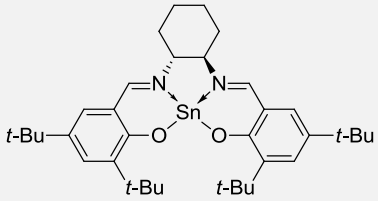
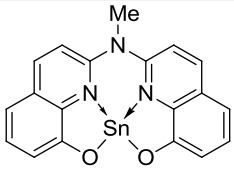
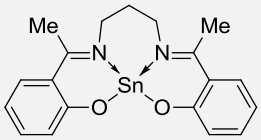
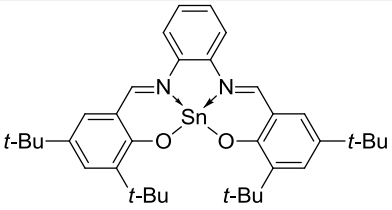
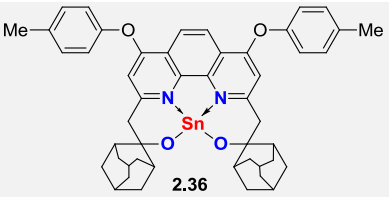
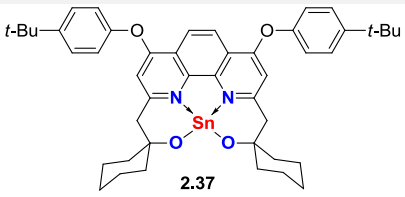
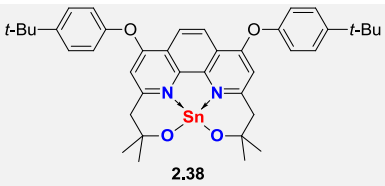
Данные спектроскопии ЯМР ^{119}Sn для станниленов

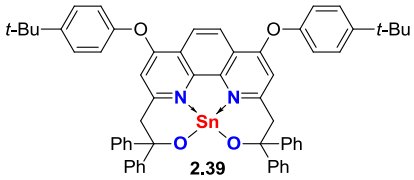
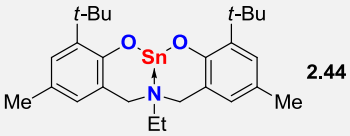
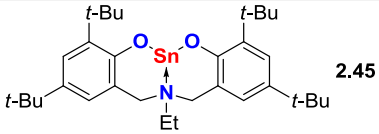
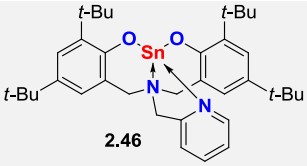
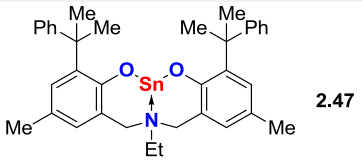
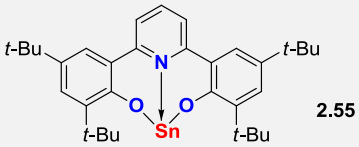
Одной из основных проблем при исследовании элементоорганических соединений на основе полидентатных лигандов является установление степени олигомерности комплексов. Спектроскопия ЯМР ^{119}Sn является мощным методом установления структуры соединений олова [153-156]; в работе использовали спектроскопию ЯМР в растворе. В этом случае хорошо известно, что химический сдвиг в спектрах ЯМР зависит от многих факторов (температура, степень окисления, координационное число и природа атомов, связанных с Sn); большое влияние может оказывать растворитель, особенно обладающий донорными свойствами (ТГФ-d8, ДМСО-d6). Очевидно, что для родственных соединений увеличение координационного числа атома Sn (и тем самым увеличение электронной плотности) приводит к сдвигу сигнала в спектрах ЯМР в сильное поле. До начала наших работ круг станниленов, для которых получены данные спектроскопии ЯМР ^{119}Sn, был весьма ограничен. Далее представлены сравнительные данные для некоторых групп соединений, проведен анализ зависимости химических сдвигов от структуры (Таблица 2.1).

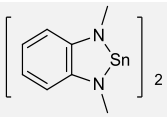
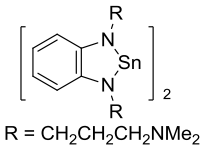
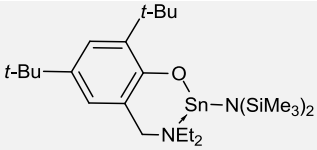
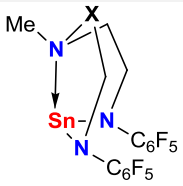
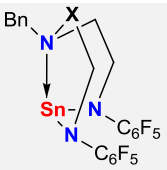
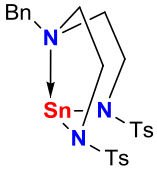
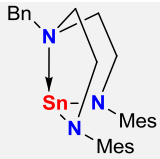
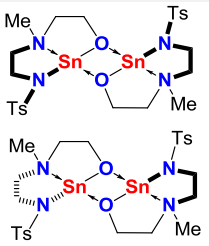
Таблица 2.1. Примеры станниленов, исследованных методом спектроскопии ЯМР ^{119}Sn.

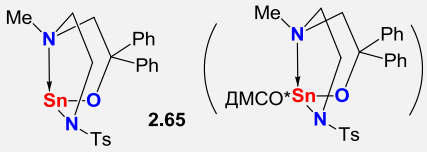
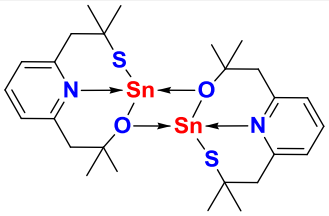
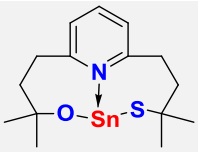
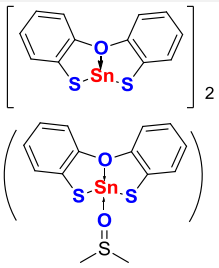
соединение [a]	координация [b]	данные РСА, ссылка (РСА)	химический сдвиг, δ, м.д.	примечание	ссылка (ЯМР)
$Sn[N(SiMe_3)_2]_2$	*NN*, мономер	мономер [139]	767	C_6D_6	[157]
$[(Me_2N)_2Sn]_2$	*NNN*, димер	димер [158]	123	C_6D_6	[159]
	*NN*, мономер	мономер	366	C_6D_6	[145]
	*NN*, мономер	мономер	291	C_6D_6	[145]
	*C2*, мономер	мономер	2323	C_6D_6	[160]
	*C10*, мономер		-2188	C_6D_6	[161]
t-BuN$(CH_2CH_2S)_2$Sn	*SNS*, мономер		198.7 140.1 188.3 55.1, -30.3	C_6D_6, 301 K Py, 301 K CD_2Cl_2, 301 K CD_2Cl_2, 193 K	[84]
MeN$(CH_2CH_2S)_2$Sn	*SNS*, мономер		91.2 45.4 -20.5	Py, 301 K CD_2Cl_2, 301 K CD_2Cl_2, 193 K	[84]
O$(CH_2CH_2S)_2$Sn	*SOS*, мономер		82.2	Py, 301 K	[84]
S$(CH_2CH_2S)_2$Sn	*SSS*, мономер		65.8	Py, 301 K	[84]
t-BuP$(CH_2CH_2S)_2$Sn	*SPS*, мономер		-238	C_6D_6	[162]
MeN$(CH_2CH_2CH_2S)_2$Sn	*SNS*, мономер		216.0	C_6D_6	[163]

	SNNS, мономер [c]		111.0	Py	
$[(Me_3Si)_2NSn(\mu\text{-}O\text{-}i\text{-}Pr)]_2$	*NOO*, димер		41	$C_6D_5CD_3$	[139]
$[(Me_2N)Sn(\mu\text{-}O\text{-}i\text{-}Pr)]_2$	*NOO*, димер		30	$C_6D_5CD_3$	[139]
$[(Me_2N)Sn(\mu\text{-}OSiPh_3)]_2$	*NOO*, димер		-38	$C_6D_5CD_3$	[139]
$[(Ph_3SiO)Sn(\mu\text{-}O\text{-}t\text{-}Bu)]_2$	*OOO*, димер	димер [164]	-226	C_6D_6	[164]
$[t\text{-}BuN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$	*ONOO*, димер		-271	$CDCl_3$	[23]
$[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**)	*ONOO*, димер	димер [24]; *данная работа [151]*	-303	CD_2Cl_2	[23]
$(Me_2NCH_2CH_2O)_2Sn$	*ONNO*, мономер	мономер, *ONNO*	-309.9	$C_6D_5CD_3$	[165]
 **2.14**	*ONOO*, димер		-304.9 (уш. с)	C_6D_6	*данная работа, [151]*
 **2.18**	*ONOO*, димер		-254.3 (уш. с)	C_6D_6	*данная работа, [151]*
 **2.25**	*ONOO*, димер	димер	-485.9 (уш. с)	C_6D_6	*данная работа, [134]*
 **2.26**	*ONOO*, димер		-443.6 (уш. с)	ТГФ-d8	*данная работа, [134]*
 X = $(CH_2)_2$ **2.27**	*ONO*, мономер		-277.8	$CDCl_3$	*данная работа*

	*ONNO*, мономер		-554.7	$CDCl_3$	[166]
	*ONNO*, мономер		-554.7	C_6D_6	[166]
	*ONNO*, мономер		-445.8	ДМСО-d6	[166]
	*ONNO*, мономер	димер, *ONNOO*	-620	$CDCl_3$	[167]
	*ONNO*, мономер	мономер	-501.4	CD_2Cl_2	[168]
	*ONNO*, мономер		-365.2	C_6D_6	*данная работа, [11]*
	*ONNO*, мономер		-320.1	$CDCl_3$	*данная работа, [11]*
	*ONNO*, мономер		-349.6	C_6D_6	*данная работа, [11]*

 **2.39**	*ONNO*, мономер		-448.0	C_6D_6	*данная работа, [11]*
 **2.44**	*ONO*, мономер	мономер	-420.4 -490.8 -482.4	C_6D_6 ДМСО-d6 Py-d5	*данная работа, [9]*
 **2.45**	*ONO*, мономер		- 422.7	C_6D_6	*данная работа, [9]*
 **2.46**	*ONNO*, мономер	мономер *ONNO*	-514.2	C_6D_6	*данная работа, [9]*
 **2.47**	*ONO*, мономер		-448.5	C_6D_6	*данная работа*
 **2.55**	*ONO*, мономер		-496.6	$CDCl_3$	*данная работа*
$S(CH_2CH_2NBu\text{-}t)_2Sn$	*NSN*, мономер		77.6	$C_6D_5CD_3$	[159]
$MeN(CH_2CH_2N\text{-}i\text{-}Pr)_2Sn$	*NNN*, мономер		158	C_6D_6	[169]
$MeN(CH_2CH_2NSiMe_3)_2Sn$	*NNN*, мономер	мономер [169]	129	C_6D_6	[169]
$MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**)	*NNFN*, [d] мономер	мономер, *NNN [133]*	-127.0 ($J_{^{19}F\text{-}^{119}Sn}$ = 412.5 Гц)	$CDCl_3$	*данная работа, [133]*

BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Sn (**2.76**)	*NNFN*, [d] мономер	мономер, *NNN [133]*	-128.0 ($J_{^{19}F-^{119}Sn}$ = 416.9 Гц)	$CDCl_3$	*данная работа, [133]*
	*NNN*, димер	димер	222	C_6D_6	[142]
 R = $CH_2CH_2CH_2NMe_2$	*NNNN*, димер	димер, *NNNN*	52	C_6D_6	[142]
	*ONN*, мономер		-62.8	C_6D_6	[170]
 X=$(CH_2)_2$ **2.56**	*NNFN*, [d] мономер		-151.2- (-140.4) (м)	$CDCl_3$	*данная работа*
 X=$(CH_2)_2$ **2.57**	*NNFN*, [d] мономер		-153.2- (-140.7) (м)	$CDCl_3$	*данная работа*
 **2.60**	*NNON*, [e] мономер		–257.3	$CDCl_3$	*данная работа, [12]*
 **2.61**	*NNN*, мономер		33.0	$CDCl_3$	*данная работа, [12]*
 **2.64**	*NNOO*, димер		-363.0, -379.0	$CDCl_3$	*данная работа, [152]*

 **2.65**	*N<u>NO</u>O*, мономер [3]	-310.0	DMSO-d6	*данная работа, [152]*
 **2.69**	*S<u>NO</u>O*, димер	-228.0	C_6D_6	*данная работа*
 **2.70**	*S<u>NO</u>*, мономер	26.3	$CDCl_3$	*данная работа*
 **2.71**	*S<u>OO</u>S*, мономер [c]	42.5	ДМСО-d6	*данная работа*

[a] спектры ЯМР регистрировали при комнатной температуре (298 K), если не указано иное;
[b] атом, связанный координационно, подчеркнут;
[c] координация с растворителем;
[d] внутримолекулярный Sn…F контакт;
[e] внутримолекулярная координация Sn…OS(O)Ts

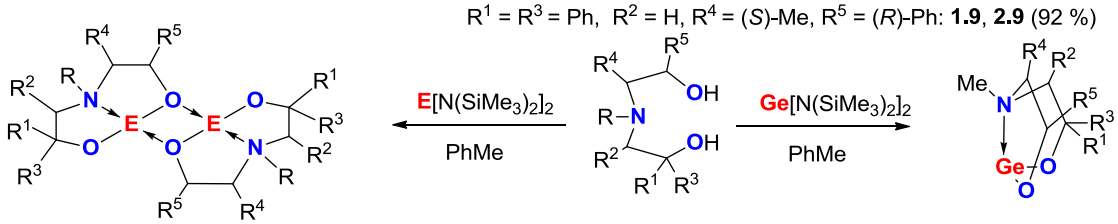
Анализ представленных литературных и собственных данных позволяет заключить, что структура заместителей или лигандов при атоме олова в станниленах оказывает определяющее влияние на координацию атома Sn (мономер/димер, появление дополнительных внутримолекулярных контактов) и тем самым на химический сдвиг δ в спектрах ЯМР ^{119}Sn. Введение объемных заместителей в положения около возможных донорных атомов (CR_2O группы, например) способствует мономерному строению. Можно утверждать, что амидные лиганды образуют мономерные комплексы. В общем случае, введение Py групп в лиганд вместо алкиламиновых приводит к сдвигу сигнала в сильное поле; т.е. Py является более сильным донором. Фенольные производные приводят к мономерам (за счет сопряжения Ar-O-Sn), причем для них химический сигнал сдвинут в сильное поле больше, чем для алкильных производных. Для соединения **2.60** в растворе наблюдается дополнительная внутримолекулярная координация с атомом кислорода тозильной группы, Sn…OS(O)Ts, сигнал δ ^{119}Sn сдвигается в сильное поле; подобная координация характерна для тозильных производных, что в ряде случаев описано в литературе (например, для Al [171]) и подтверждено нами (см. ниже, для Ti в соединении **7.13**). С учетом приведенных в Таблице 2.1 данных можно обоснованно утверждать, что комплекс **2.69** в растворе димерен за счет образования прочного межмолекулярного O→Sn

донирования. Напротив, комплекс **2.70** в растворе мономерен, что, в отличие от **2.69**, обусловлено увеличением длины хелатных цепей (прямое влияние лиганда на структуру комплекса), которое препятствует димеризации. Димерный комплекс **2.71** в растворе ДМСО-d6 образует аддукт с донорным растворителем; аналогичный продукт получается и для **2.65**. Для комплексов $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**), $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.76**) (полученных ранее в нашей научной группе [*133*, 147]), $MeN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2NC_6F_5)Sn$ (**2.56**) и $BnN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2NC_6F_5)Sn$ (**2.57**) на основе триаминов, модифицированных пентафторфенильными группами, показано, что заместитель при центральном атоме азота, Me или Bn, не влияет на величину химического сдвига, однако для этих соединений наблюдается контакт Sn…F в растворе, который приводит к сдвигу сигнала в сильное поле и заметному спин-спиновому взаимодействию.

В то же время для ряда соединений можно предположить, что в растворе устанавливается равновесие мономер-димер, а в случае присутствия донорных растворителей - равновесие мономер-аддукт (быстрое в шкале времени ЯМР). Так, для мономерного **2.44** в донорных растворителях (ДМСО-d6, Py-d5) наблюдается координация атома олова с молекулой растворителя, что приводит к сдвигу сигнала в сильное поле.

Тетрилены на основе ONO-лигандов (диалканоламинов)

Тетрилены на основе диалканоламинов, гермилены **2.1**-**2.9** *[2]* и станнилены **2.12**-**2.18** *[151]*, получали стандартным методом при обработке тетрилена Лапперта, $E[N(SiMe_3)_2]_2$ (E = Ge, Sn), соответствующим *ONO*-лигандом (Схема 2.5). Мы установили, что структура лиганда определяет выход тетрилена; введение заместителей к атомам углерода лиганда приводит к понижению выхода, что связано, по-видимому, с увеличением растворимости продукта.



$R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = Ph$, $R^3 = H$: **1.8** (*эритро*-), **2.8** (*эритро*-, *эритро*-) (42 %)

$R^1 = R^3 = Ph$, $R^2 = H$, $R^4 = (S)$-Me, $R^5 = (R)$-Ph: **1.9**, **2.9** (92 %)

E = Ge, **2.1 - 2.7**:

R = Me, R^1 = Me, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.1**, **2.1** (29 %)
R = Me, R^1 = Ph, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.2**, **2.2** (71 %)
R = Me, $R^1 = R^2$ = Ph, $R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.3** (*трео*-), **2.3** (*трео*-, *трео*-) (61 %)
R = Me, R^1+R^2 = C_3H_6, $R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.4** (*трео*-), **2.4** (*трео*-, *трео*-) (64 %)
R = Me, R^1+R^2 = C_4H_8, $R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.5** (*трео*-), **2.5** (*трео*-, *трео*-) (60 %)
R = Me, R^1+R^2 = $CH_2C_6H_4$, $R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.6**, **2.6** (88 %)
R = Me, $R^1 = R^3$ = Ph, $R^2 = R^4 = R^5 = H$: **1.7**, **2.7** (96 %)

E = Sn, **2.12 - 2.18**:

R = Me, R^1 = $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.10**, **2.12** (94 %)
R = Me, R^1 = Me, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.1**, **2.13** (78 %)
R = Me, R^1 = Ph, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.2**, **2.14** (84 %)
R = Me, R^1+R^2 = C_4H_8, $R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.5** (*трео*-), **2.15** (*трео*-, *трео*-) (81 %)
R = Bn, R^1 = $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$: **1.12**, **2.16** (69 %)
R = Me, $R^1 = R^3$ = Ph, $R^2 = R^4 = R^5 = H$: **1.7**, **2.17** (64 %)
R = Me, $R^1 = R^3$ = Ph, R^2 = H, $R^4 = (S)$-Me, $R^5 = (R)$-Ph: **1.9**, **2.18** (40 %)

Схема 2.5. Синтез тетриленов на основе диалканоламинов с использованием тетриленов Лапперта.

В качестве альтернативных методов получения тетриленов были протестированы реакции восстановления с участием интеркалированного графита KC_8, алкоксидезаминирования с участием $[(Me_2N)_2Ge]_2$, переметаллирования соединения германия(+4), полученного на основе лиганда $PhN(CH_2CH_2OH)_2$ (**1.11**) (Схема 2.6). Несмотря на то, что эти реакции дают целевые тетрилены с высокими выходами, они трудоемки и требуют применения труднодоступных реагентов.

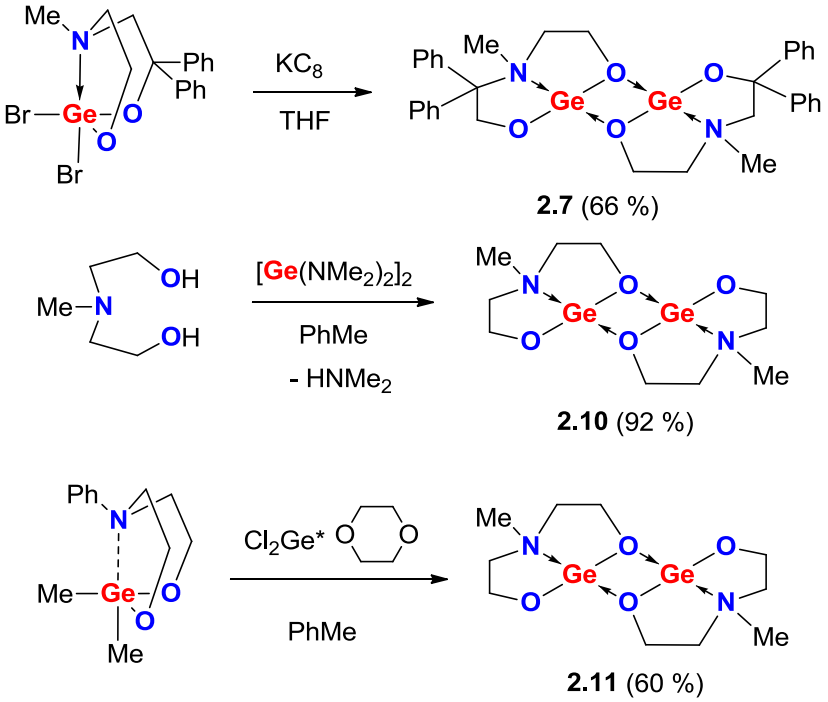


Схема 2.6. Альтернативные методы синтеза тетриленов.

Станнилен $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) получен ранее в реакции переалкоксилирования $Sn(OAlk)_2$ [22-24, 26, 172]; гермилен $[PhN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.11**) аналогично синтезировали в реакции переалкоксилирования [25]. Гермилены $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.10**) и $[PhN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.11**) прежде получали [147] с применением гермилена Лапперта. Мы синтезировали **2.12** для отработки условий получения тетриленов с использованием станнилена Лапперта; соединения **2.10** и **2.11** получали новыми способами (см. Схему 2.6). Указанные известные тетрилены необходимы для исследования их реакционной способности благодаря простоте, синтетической доступности, а также для изучения строения и установления структурных закономерностей.

Тетрилены **2.1-2.8**, **2.13-2.15**, **2.17** получены в виде смесей диастереомеров, что вызвано как применением рацемических смесей лигандов (**1.1-1.6**, **1.8**), так и появлением хиральности (атомы N, E) при образовании комплекса. Это проявляется в сложной картине спектров ЯМР ^1H (наличие нескольких наборов сигналов, диастереотопность всех протонов алкильных групп); в спектрах ЯМР ^{13}C, в основном, выкоплены сигналы основного изомера. Напротив, тетрилены **2.9**, **2.18** на основе энантиомерно чистого лиганда (1*R*,2*S*)-MeN(CHMeCHPhOH)(CH_2CPh_2OH) (**1.9**) представляют собой одно соединение (один набор сигналов в спектрах ЯМР). С учетом сказанного установление степени олигомерности тетриленов в растворе представляется нетривиальной задачей. Принимая во внимание данные РСА, можно утверждать, что только использование стерически объемных диалканоламинов (заместители при обоих атомах углерода в α-положении к атомам кислорода) приводит к мономерным гермиленам. Для остальных тетриленов при комнатной температуре в растворе неполярных

растворителей, по-видимому, наблюдается равновесие мономер-димер, сдвинутое в сторону димера, что согласуется с результатами, полученными *Jurkschat et al.* [23, 24]. Это соответствует данным для незамещенных при атомах углерода тетриленам **2.10-2.12**, **2.16** (несколько наборов сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H). Кроме того, данные спектроскопии ЯМР ^{119}Sn для исследованных нами станниленов (δ -304.9 м.д. для [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CHPhO)Sn]$_2$ (**2.14**); δ -254.3 м.д. для (7*S*,8*R*)-[MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Sn]$_2$ (**2.18**) в C_6D_6) однозначно указывают (см. Таблицу 2.1), что станнилены на основе диалканоламинов в неполярных растворителях димерны.

Структуры гермиленов [MeN(CH_2CH_2O)$_2$Ge]$_2$ (**2.10**), [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]$_2$ (**2.7**) и (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge (**2.9**) (Рисунки 2.1-2.3) исследованы методом РСА.

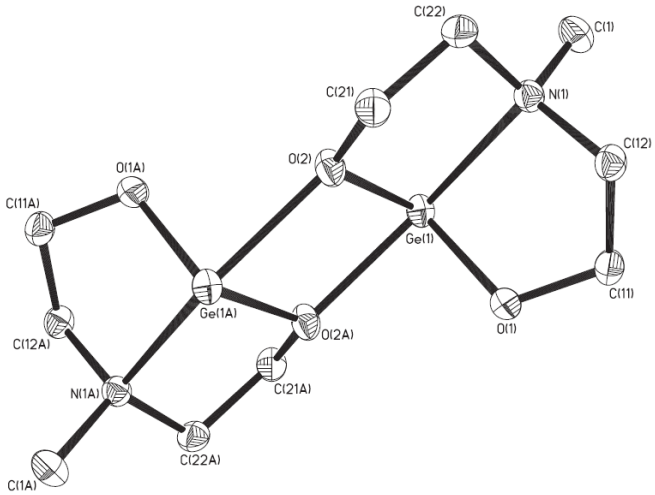


Рисунок 2.1. Молекулярная структура гермилена [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2O)Ge]$_2$ (**2.10**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(1) 1.856(1), Ge(1)-O(2) 1.933(1), Ge(1)-O(2A) 2.171(1), Ge(1)-N(1) 2.315(1); O(1)-Ge(1)-O(2) 100.46(5), O(1)-Ge(1)-O(2A) 85.66(4), O(2)-Ge(1)-O(2A) 72.61(4), O(1)-Ge(1)-N(1) 80.12(4), O(2)-Ge(1)-N(1) 78.54(4), O(2A)-Ge(1)-N(1) 144.80(4).

Гермилен [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2O)Ge]$_2$ (**2.10**) (Рисунок 2.1) димерен, причем в данном случае получен *транс*-димер (Схема 2.7); каждый атом германия имеет геометрию тригональной бипирамиды (TBP-5), в которой аксиальные позиции занимают донорные атомы N и O (из второго лигандного остова). Неподеленная пара атома германия занимает одно из положений в экваториальной плоскости. Здесь и далее для координационных полиэдров введены обозначения: T-4 (тетраэдр), TMP-4 (тригональная пирамида, от англ. «**t**rigonal **m**ono**p**yramid»), TBP-5 (тригональная бипирамида от англ. «**t**rigonal **bip**yramide»), SP-5 (квадратная пирамида, от англ. «**s**quare **p**yramide»), OC-6 (октаэдр).

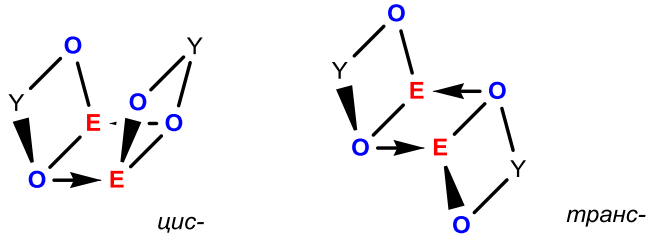


Схема 2.7. Изомеры димерных тетриленов.

В *ONO*-лигандах (диалканоламинах) введение заместителей к одному из атомов углерода в α-положение к атому кислорода не приводит к мономерной структуре. Так, гермилен [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]$_2$ (**2.7**) (Рисунок 2.2) димерен. Однако в этом случае получен *цис*-димер (Схема 2.7), что вызвано, видимо, эффектами упаковки. Атом германия пентакоординирован (TBP-5), причем, как и в **2.10**, в аксиальных позициях располагаются донорные атомы (N и мостиковый O лиганда, связанного со вторым Ge). В качестве мостикового кислорода участвует O из незамещенной OCH_2CH_2N-группы, что определяется стерическими причинами. Необходимо отметить, что изменение типа димера практически не влияет на геометрические параметры ([MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2O)Ge]$_2$ (**2.10**) *vs.* [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]$_2$ (**2.7**)). В то же время,

увеличение координационного числа атома Ge приводит к ожидаемому увеличению длин связей в координационном узле атома германия (ср. с мономерным **2.9**, см. ниже).

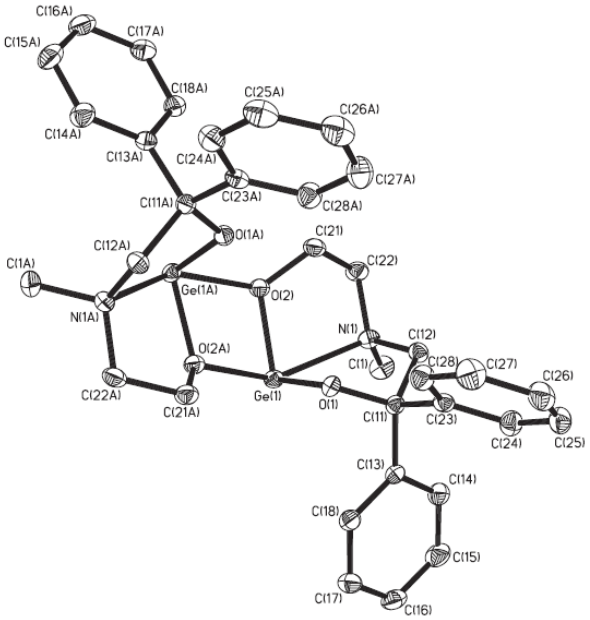


Рисунок 2.2. Молекулярная структура гермилена $[MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]_2$ (**2.7**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(1) 1.8653(9), Ge(1)-O(2) 1.9259(9), Ge(1)-O(2A) 2.1473(10), Ge(1)-N(1) 2.3822(11); O(1)-Ge(1)-O(2) 98.68(4), O(1)-Ge(1)-O(2A) 88.12(4), O(2)-Ge(1)-O(2A) 74.18(4), O(1)-Ge(1)-N(1) 78.36(4), O(2)-Ge(1)-N(1) 78.01(4), O(2A)-Ge(1)-N(1) 146.75(4).

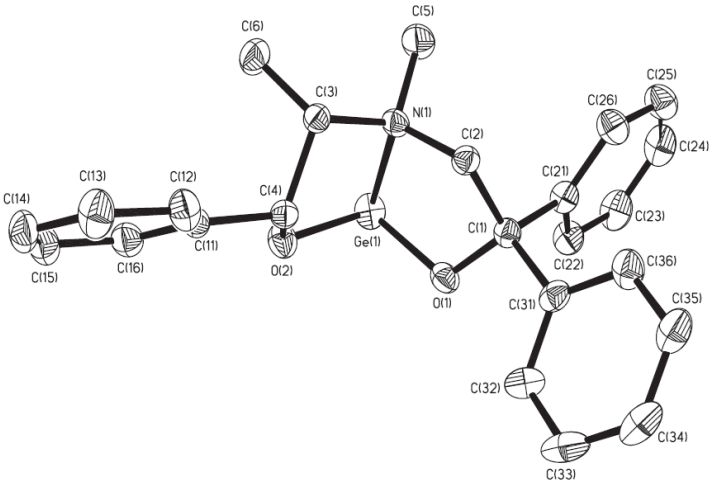


Рисунок 2.3. Молекулярная структура гермилена (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge (**2.9**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(2) 1.833(3), Ge(1)-O(1) 1.855(3), Ge(1)-N(1) 2.113(3); O(2)-Ge(1)–O(1) 98.8(1), O(2)-Ge(1)-N(1) 85.6(1), O(1)-Ge(1)-N(1) 84.0(1).

В отличие от рассмотренных димерных гермиленов, гермилен (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge (**2.9**) (Рисунок 2.3) на основе лиганда, содержащего объемные Ph группы в обоих α-положениях по отношению к атому O, мономерен. Координационный полиэдр атома германия можно описать как искаженный тетраэдр, где неподеленная пара электронов занимает одно из положений. Геометрические параметры в **2.9** близки к найденным для мономерного 2,6-Py(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)Ge (**2.22**; см. ниже) (*d*(Ge–O) 1.827(1), 1.881(1), *d*(Ge←N) 2.110(1) Å), содержащего не 5-, а 6-членные хелатные циклы *[9]*. Длины связей Ge–O в **2.9** коррелируют с величинами, полученными для мономерного $Ge[OC(t\text{-}Bu)_3]_2$ (1.833(3), 1.855(3) *vs.* 1.83(1) Å) [173]. Гермилен **2.9** получен из хирального лиганда (*1R*,*2S*)-MeN(CHMeCHPhOH)(CH_2CPh_2OH) (**1.9**), поэтому кристаллизуется в хиральной ячейке ($P2_1$; параметр Флэка 0.009(13)).

Строение димерного станнилена $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) изучено методом РСА при двух разных температурах (120 и 293 K; в обоих случаях орторомбическая сингония, группа *Pca*2(1)) (Рисунки 2.4, 2.5). Димер образуется за счет образования двух дополнительных связей между атомом кислорода одного мономерного фрагмента и атомом олова – другого (формируется четырехчленный

цикл Sn_2O_2). Важно отметить, что при температуре 293 К в структуре соединения **2.12** найдена разупорядоченность по трем атомам углерода, связанным с атомом азота одного из мономерных фрагментов. Подобная разупорядоченность отвечает различным конформациям восьмичленного хелатного цикла. Координационный полиэдр обоих атомов олова представляет собой сильно искаженную тетрагональную пирамиду (SP-5) с тремя атомами кислорода и одним атомом азота в основании пирамиды и неподеленной электронной парой в вершине. Этот же тип координационного полиэдра был найден для родственного соединения $[2,6\text{-Py}(CH_2CPh_2O)_2Sn]_2$ (**2.25**) *[134]* (см. ниже).

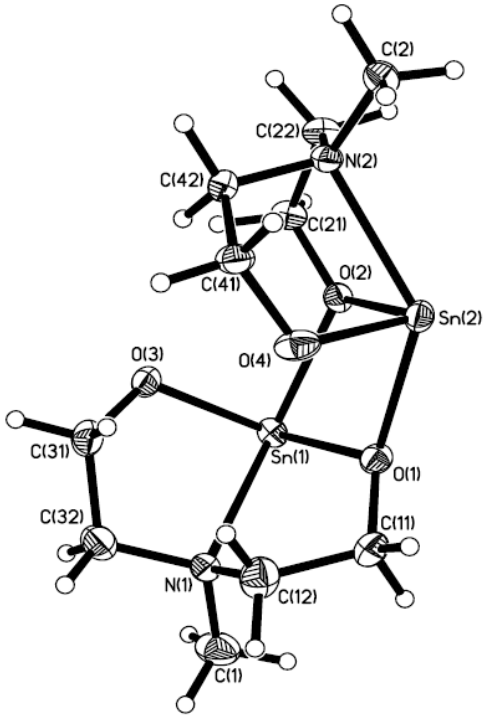


Рисунок 2.4. Молекулярная структура станнилена $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) при *120 K*. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-O(3) 2.053(3), Sn(1)-O(1) 2.152(3), Sn(1)-O(2) 2.250(3), Sn(1)-N(1) 2.437(4); O(3)-Sn(1)-O(1) 105.76(13), O(3)-Sn(1)-O(2) 84.01(13), O(1)-Sn(1)-O(2) 70.19(13), O(3)-Sn(1)-N(1) 75.94(15), O(1)-Sn(1)-N(1) 74.04(13), O(2)-Sn(1)-N(1) 131.98(13).

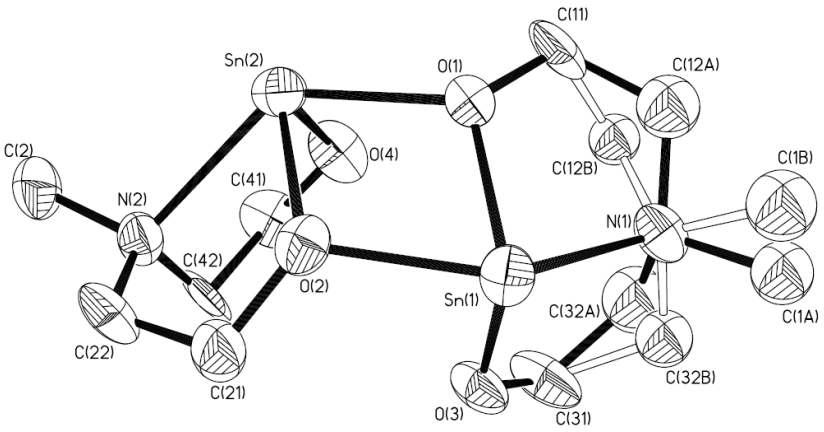


Рисунок 2.5. Молекулярная структура станнилена $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) при *293 K*. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-O(3) 2.021(7), Sn(1)-O(1) 2.152(8), Sn(1)-O(2) 2.241(8), Sn(1)-N(1) 2.412(11); O(3)-Sn(1)-O(1) 104.7(3), O(3)-Sn(1)-O(2) 84.7(3), O(1)-Sn(1)-O(2) 70.2(3), O(3)-Sn(1)-N(1) 75.7(4), O(1)-Sn(1)-N(1) 73.1(3), O(2)-Sn(1)-N(1) 132.0(3).

Четырехчленный цикл Sn_2O_2 в молекуле димера $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) является неплоским и содержит связи Sn–O двух типов: Sn(1)–O(1) (2.152(3) Å (120 K), 2.152(8) Å (293 K)) и Sn(2)–O(2) (2.186(4) Å (120 K), 2.162(9) Å (293 K)) могут рассматриваться как ковалентные взаимодействия; Sn(1)–O(2) (2.250(3) Å (120 K), 2.241(8) Å (293 K)) и Sn(2)–O(1) (2.238(3) Å (120 K), 2.247(8) Å (293 K) – как дативные. Расстояние Sn(1)–O(3), включающее двухкоординированный кислород, значительно короче – 2.052(3) Å (120 K) и 2.021(7) Å (293 K). Аналогичные корреляции взаимодействий Sn–O найдены для $[Py(CH_2CPh_2O)_2Sn]_2$ (**2.25**) *[134]* (см. ниже).

В димере **2.12** в обоих случаях (120 K и 293 K) найдено *цис*-расположение атомов кислорода, не участвующих в дополнительных взаимодействиях, относительно цикла Sn_2O_2 (Схема 2.7). Аналогичное расположение найдено и в $[Py(CH_2CPh_2O)_2Sn]_2$ (**2.25**) *[134]* (см. ниже). Важно отметить, что и в других димерных алкоксидах олова(+2) ($[Sn(O\text{-}t\text{-}Bu)_2]_2$ [174], $[N_3Sn(OCH_2CH_2NMe_2)]_2$ [175] и $[(Me_3Si)_2NSn(OCH_2CH_2NMe_2)]_2$ [176]) заместители, не участвующие в дополнительных взаимодействиях, находятся в *транс*-положениях.

Внутримолекулярные расстояния Sn(1)–N(1) и Sn(2)–N(2) (2.437(4)/2.441(4) Å) для структуры **2.12** при 120 K и (2.412(11)/2.458(12) Å) при 293 K близки к найденным для $[Py(CH_2CPh_2O)_2Sn]_2$ (**2.25**) (2.494(4)/2.503(4) Å) *[134]*, $[N_3Sn(OCH_2CH_2NMe_2)]_2$ (2.505(5) Å) [175], $[(Me_3Si)_2NSn(OCH_2CH_2NMe_2)]_2$ (2.617(3)/2.615(3) Å) [176] и $Sn(OCH_2CH_2NMe_2)_2$ (2.458(2) Å) [165]. Необходимо отметить, что найденные длины связей Sn(1)–N(1) и Sn(2)–N(2) (2.356(5)/2.549(4) Å) для кристаллической модификации **2.12**, исследованной в работе *Jurkschat et al.* (110 K, моноклинная сингония, группа $P2_1$) [24], заметно отличаются от аналогичных значений, найденных нами.

Обращает на себя внимание наличие в $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) внутримолекулярных (3.582 Å) и межмолекулярных контактов (4.039 Å) Sn···Sn, приводящих к существованию в кристалле этого соединения бесконечных цепочек из атомов олова.

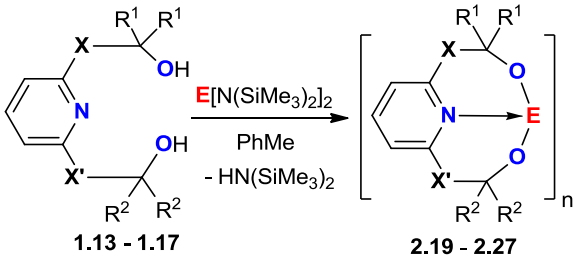
Таким образом, диалканоламины являются эффективными полидентатными лигандами для стабилизации тетриленов. Структура лиганда определяет степень олигомерности тетрилена. В случае незамещенных диалканоламинов (отсутствие заместителей при атомах углерода) получаются димерные тетрилены. Введение заместителей к атомам углерода в *оба* α-положения к атому кислорода *ONO*-лиганда приводит к мономерным гермиленам. Станнилены на основе диалканоламинов димерны.

Тетрилены на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов)

Лиганды на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов (**1.13**-**1.17**) оказались эффективными для стабилизации тетриленов *[134]*. Достоинствами этих лигандов является наличие Py донора, способного прочно связываться с E атомом, а также возможность варьировать как заместители при атомах углерода, так и величину хелатного цикла (длина хелатной цепи). При взаимодействии этих лигандов с $E[N(SiMe_3)_2]_2$ (E = Ge, Sn) получена серия новых тетриленов (Схема 2.8).

Мы установили, что структура лиганда определяет структуру тетрилена. В случае не содержащего объемные группы лиганда **1.13** получен полимерный гермилен **2.19** (нерастворим в органических растворителях, координационный полимер). Димерный станнилен **2.24**, в отличие от **2.19**, реагирует с бромом (см. ниже), приводя к дибромиду $[2,6\text{-}Py(CPh_2O)_2]SnBr_2$ (**3.5**). Степень олигомерности растворимых станниленов **2.25**-**2.27** была определена на основании данных спектроскопии ЯМР ^{119}Sn. Однозначно можно утверждать, что **2.25** димерен (δ -485.9 м.д., C_6D_6), в то время как **2.27** мономерен

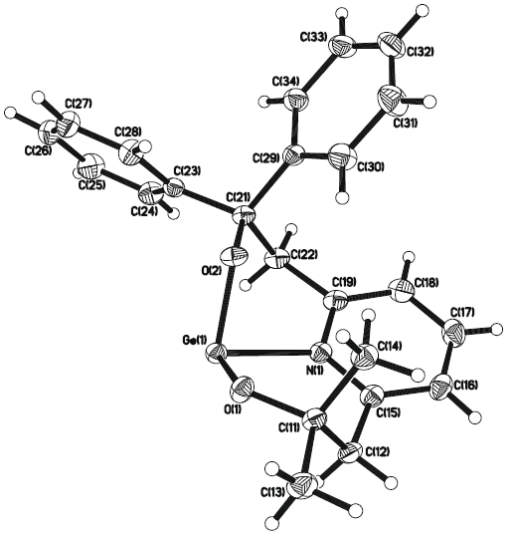
(δ -277.8 м.д., $CDCl_3$). Станнилен **2.26** растворим в ТГФ-d8 (δ -443.6 м.д.), что явно указывает на тетракоординированный атом Sn(+2) (т.е. димер или быстрое в шкале времени ЯМР равновесие димер-аддукт с ТГФ-d8).



E = Ge
X = X' = -, $R^1 = R^2$ = H: **1.13**, **2.19** (77 %)
X = X' = -, $R^1 = R^2$ = Ph: **1.14**, **2.20** (56 %; **n = 1**)
X = X' = CH_2, $R^1 = R^2$ = Ph: **1.15**, **2.21** (74 %; **n = 1**)
X = X' = CH_2, R^1 = Ph, R^2 = Me: **1.16**, **2.22** (34 %; **n = 1**)
X = CH_2, X' = $(CH_2)_2$, $R^1 = R^2$ = Ph: **1.17**, **2.23** (66 %; **n = 1**)

E = Sn
X = X' = -, $R^1 = R^2$ = Ph: **1.14**, **2.24** (67 %; **n = 2**)
X = X' = CH_2, $R^1 = R^2$ = Ph: **1.15**, **2.25** (78 %; **n = 2**)
X = X' = CH_2, R^1 = Ph, R^2 = Me: **1.16**, **2.26** (31 %; **n = 2**)
X = CH_2, X' = $(CH_2)_2$, $R^1 = R^2$ = Ph: **1.17**, **2.27** (89 %; **n = 1**)

Схема 2.8. Синтез тетриленов на основе *ONO*-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов).



Молекулярные структуры мономерного гермилена **2.22** (Рисунок 2.6) и димерного станнилена **2.25** (Рисунок 2.7) исследованы методом РСА.

Рисунок 2.6. Молекулярная структура гермилена 2,6-Py(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)Ge (**2.22**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(1) 1.827(1), Ge(1)-O(2) 1.881(1), Ge(1)-N(1) 2.110(1); O(1)-Ge(1)-O(2) 97.24(5), O(1)-Ge(1)-N(1) 92.67(5), O(2)-Ge(1)-N(1) 83.63(5).

В гермилене **2.22** (Рисунок 2.6) координационный полиэдр атома германия представляет собой искаженный тетраэдр (T-4), где одну из вершин занимает неподеленная пара электронов атома Ge. Длины связей N→Ge и Ge-O близки к значениям в $Me_2NCH_2CH_2OGe$-OC(O)Me [177] (2.110(1) *vs.* 2.108(1) Å; 1.827(1)/1.881(1) *vs.* 1.832(1) Å), содержащему трехкоординированный атом германия. Более того, в **2.22** связи Ge-O сопоставимы со значениями в $Ge[OC(t\text{-}Bu)_2]_2$ (1.83(1) Å, мономерный диалкоксигермилен) [173]. Таким образом, дополнительное связывание в **2.22** не приводит к заметному удлинению связей.

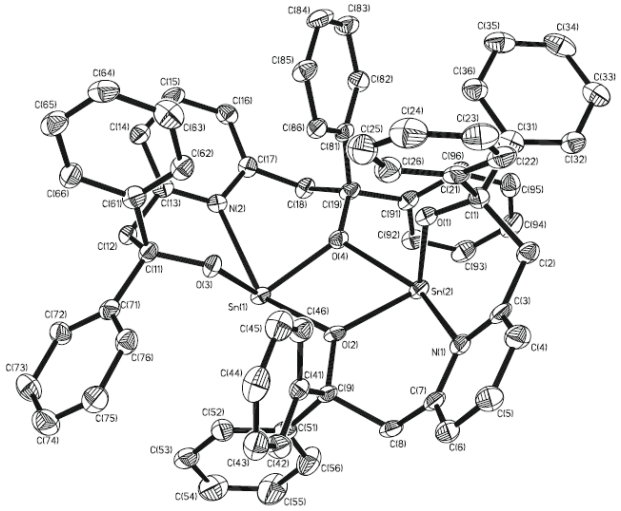


Рисунок 2.7. Молекулярная структура станнилена [2,6-Py($CH_2CPh_2O)_2Sn]_2$ (**2.25**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-O(3) 2.058(3), Sn(1)-O(4) 2.183(3), Sn(1)-O(2) 2.355(3), Sn(1)-N(2) 2.503(4), Sn(2)-O(1) 2.064(3), Sn(2)-O(2) 2.182(3), Sn(2)-O(4) 2.301(3), Sn(2)-N(1) 2.494(4); O(3)-Sn(1)-O(4) 103.5(1), O(3)-Sn(1)-O(2) 87.6(1), O(4)-Sn(1)-O(2) 69.6(1), O(3)-Sn(1)-N(2) 78.0(1), O(4)-Sn(1)-N(2) 79.8(1), O(2)-Sn(1)-N(2) 142.1(1), O(1)-Sn(2)-O(2) 101.8(1), O(1)-Sn(2)-O(4) 85.6(1), O(2)-Sn(2)-O(4) 70.6(1), O(1)-Sn(2)-N(1) 78.4(1),O(2)-Sn(2)-N(1) 80.3(1), O(4)-Sn(2)-N(1) 143.1(1).

Димеризация в станнилене **2.25** (Рисунок 2.7) происходит благодаря донированию от атома кислорода; образуется *цис*-изомер (см. Схему 2.4). Центральный $(Sn\text{-}O)_2$ цикл неплоский. Координационный полиэдр атомов олова представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду (SP-5), в основании которой лежат 3 атома кислорода и атом азота, а в вершине находится неподеленная пара электронов атома Sn.

Таким образом, изменения в строении лиганда (введение объемных групп, увеличение количества метиленовых звеньев) является определяющим для структуры тетрилена. В случае лигандов, лишенных заместителей при атомах С (как в случае **1.13**), могут быть получены полимерные тетрилены. Гермилены на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов являются мономерными, в то время как олигомерностью станниленов можно управлять, получая мономеры при увеличении цепочки углеродных атомов между донорными атомами лиганда.

Тетрилены на основе ONNO-лигандов (2,9-бис(гидроксиалкил)-1,10-фенантролинов)

Фенантролиновые лиганды **1.20**-**1.25** представляются весьма перспективными для стабилизации молекул тетриленов, что вызвано как разнообразием заместителей в α-положении (Cy, Me, Ad, Ph) к атому кислорода, так и наличием двух донорных атомов азота. Необходимо отметить, что лиганды такого типа практически не применялись [178] для синтеза комплексов металлов.

В стандартных условиях реакции алкоксидезаминирования при обработке тетриленов Лапперта лигандами **1.20**-**1.25** мы получили гермилены **2.28**-**2.33** и станнилены **2.34**-**2.39** с хорошими выходами (Схема 2.9) *[10, 11]*. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, тетрилены **2.28**-**2.39** симметричны (в каждом соединении обе оксиалкильные группы и атомы углерода фенантролинового ядра эквивалентны), что указывает на мономерное строение и координацию атомов азота по атому Е. Дополнительным подтверждением этого факта могут служить данные спектроскопии ЯМР ^{119}Sn для станниленов (δ -320.1 м.д. для **2.37**; δ -349.6 м.д. для **2.38**; δ -448.0 м.д. для **2.39**).

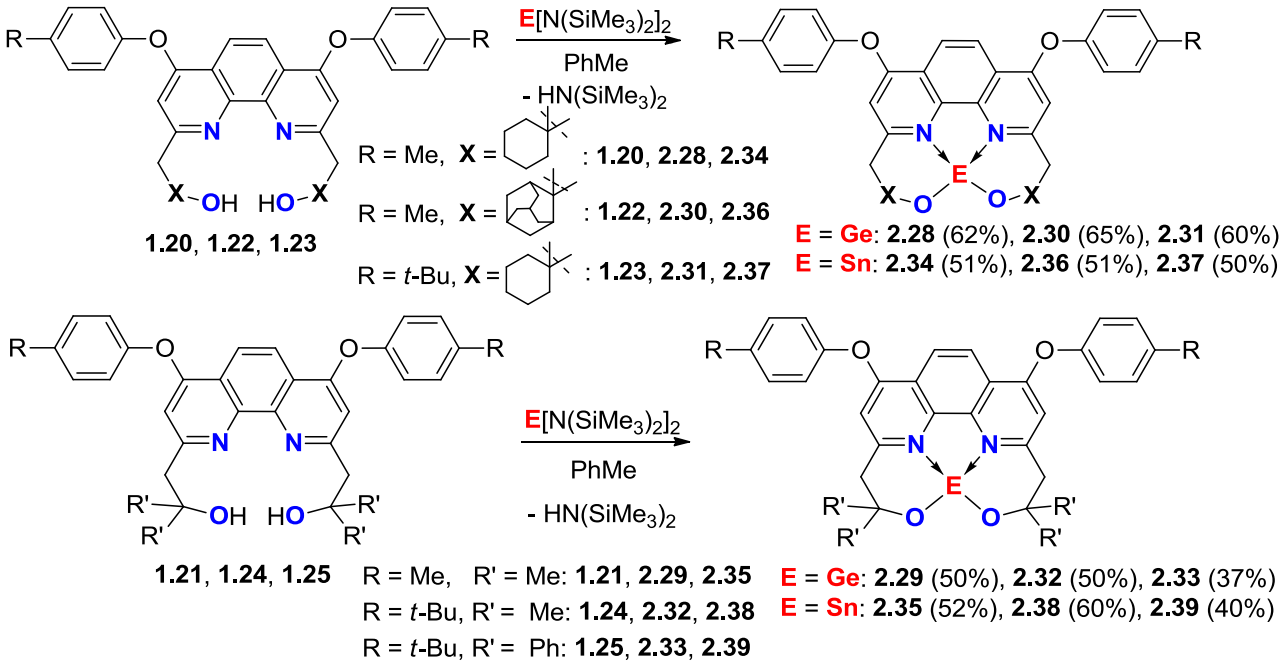
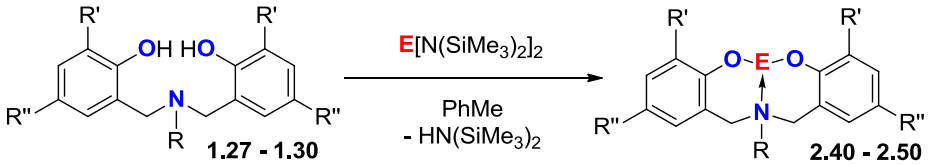


Схема 2.9. Синтез тетриленов **2.28**-**2.39** на основе *ONNO*-лигандов.

Таким образом, увеличение дентатности в 2,9-бис(гидроксиалкил)-1,10-фенантролинах до четырех приводит к мономерным тетриленам.

Тетрилены на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов))

Необходимо отметить, что изменение типа атомов кислорода в *ONO*-лигандах (ср. диалканоламины и 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридины *vs.* аминобис(фенолы)) сопровождается уменьшением основных по Льюису свойств атома кислорода благодаря сопряжению с ароматическим кольцом, что выражается, в частности, в получении мономерных структур для **2.40**-**2.50** *[9]*. Это свойство можно использовать для расширения серии полидентатных фенольных лигандов, пригодных для синтеза тетриленов. Действительно, при выполнении данной работы мы получили гермилены **2.40**-**2.43**, станнилены **2.44**-**2.47** и плюмбилены **2.48**-**2.50** в стандартных условиях реакции феноксидезаминирования (Схема 2.10). Необходимо отметить, что мы использовали лиганды, содержащие стерически объемные заместители в *орто*-положении фенольных групп; по-видимому, это также является весьма важным фактором для получения мономерных форм тетриленов.



R = Et, R' = *t*-Bu, R'' = Me: **1.27**, **2.40**, **2.44**, **2.48**
R = Et, R' = R'' = *t*-Bu: **1.28**, **2.41**, **2.45**, **2.49**
R = 2-PyCH$_2$, R' = R'' = *t*-Bu: **1.29**, **2.42**, **2.46**, **2.50**
R = Et, R' = CMe$_2$Ph, R'' = Me: **1.30**, **2.43**, **2.47**

E = Ge: **2.40** (70%), **2.41** (42%), **2.42** (87%), **2.43** (76%)
E = Sn: **2.44** (54%), **2.45** (64%), **2.46** (67%), **2.47** (60%)
E = Pb: **2.48** (78%), **2.49** (79%), **2.50** (74%)

Схема 2.10. Синтез тетриленов **2.40**-**2.50** на основе *ONO*-лигандов.

Молекулярные структуры гермиленов **2.42**, **2.43** (Рисунки 2.8, 2.9) и станниленов **2.44** (Рисунок П1, Приложение), **2.46** (Рисунок 2.10) исследованы методом РСА; все соединения в твердой фазе мономерны. В гермиленах **2.42**, **2.43** окружение атомов германия можно описать как искаженный тетраэдр (Т-4), где одно координационное место занимает неподеленная электронная пара атома германия. Значения углов O–Ge–O и N–Ge–O (~ 89-98º) указывают на значительный *s*-характер этой пары. Структуры гермиленов на основе полидентатных фенольных лигандов, исследованных РСА, весьма редки; единственным родственным соединением является (MesO)$_2$Ge(Me$_2$NCH$_2$CH$_2$NMe$_2$) [179]. Для атома германия в каждом случае соблюдается «правило октета», связь Ge←N представляет собой классическое донорно-акцепторное взаимодействие. Геометрические параметры гермиленов **2.42**, **2.43** близки между собой, что указывает на слабую зависимость от варьирования заместителя в *орто*-позиции фенольного кольца и при атоме азота. Кроме того, для **2.42**, **2.43** длины связей Ge–O и Ge←N характеризуются типичными значениями для мономерных гермиленов (ср., например с [2,6-C$_5$H$_3$N(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$]Ge (**2.21**) (*d*(Ge–O) 1.827(1), 1.881(1), *d*(Ge–N) 2.110(1) Å *[134]* или MeN(CH$_2$CPh$_2$O)((*R*,*S*)-CHMeCHPhO)Ge (**2.9**) (*d*(Ge–O) 1.833(3), 1.855(3), *d*(Ge–N) 2.113(3) Å *[2]*).

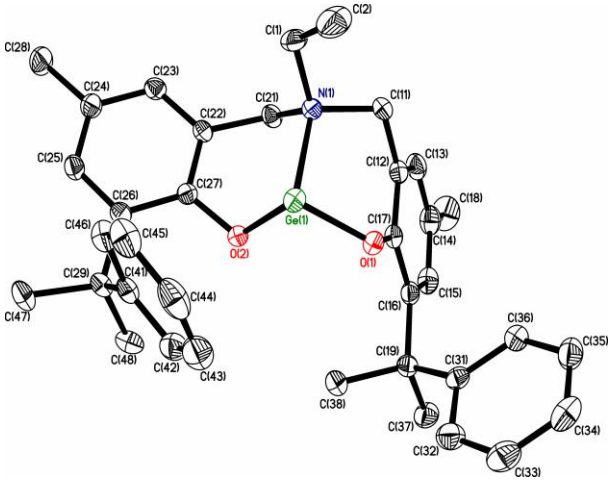


Рисунок 2.8. Молекулярная структура гермилена 2-PyCH$_2$N[CH$_2$-2,4,6-C$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ge (**2.42**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(2) 1.8516(13), Ge(1)-O(1) 1.8607(13), Ge(1)-N(1) 2.1614(15); O(2)-Ge(1)-O(1) 97.61(6), O(2)-Ge(1)-N(1) 93.29(6), O(1)-Ge(1)-N(1) 90.47(6).

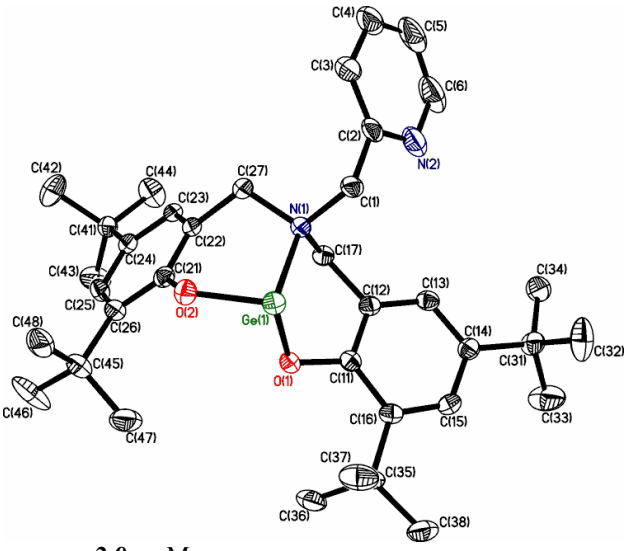


Рисунок 2.9. Молекулярная структура гермилена EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(CMe$_2$Ph)$_2$O]$_2$Ge (**2.43**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(1) 1.8601(10), Ge(1)-O(2) 1.8669(9), Ge(1)-N(1) 2.1774(12); O(1)-Ge(1)-O(2) 97.92(4), O(1)-Ge(1)-N(1) 91.37(4), O(2)-Ge(1)-N(1) 89.72(4).

Структура станнилена **2.44** (Рисунок П1, Приложение) во многом похожа на рассмотренные выше гермилены **2.42**, **2.43**. Координационный полиэдр атома олова представляет собой сильно искаженный тетраэдр (Т-4), неподеленная пара электронов атома Sn занимает одну из вершин.

Структура станнилена **2.46** (Рисунок 2.10) значительно отличается от структур родственных тетриленов. В **2.46** атом олова увеличивает свое координационное число до четырех за счет образования слабой внутримолекулярной связи с Ру атомом азота. Координационный полиэдр представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду (SP-5), где основание образовано атомами O(1), O(2), N(2) и неподеленной парой атома олова, а N(1) является аксиальным заместителем. Дополнительную координацию Ру группы в **2.46** по сравнению с гермиленом **2.42** можно объяснить как бóльшим размером атома олова, так и более электроположительным характером Sn по сравнению с германием. В родственном станнилене [Me$_2$NCH$_2$CH$_2$N(CH$_2$CMe$_2$O)$_2$Sn]$_2$ [138] наблюдается димеризация через мостиковые атомы кислорода, а не за счет Me$_2$N группы. По-видимому, стерические препятствия в **2.46** достаточны для предотвращения димеризации с участием атомов кислорода.

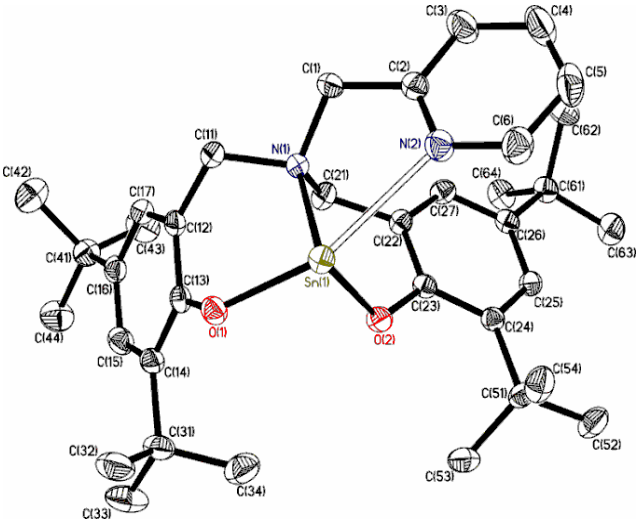


Рисунок 2.10. Молекулярная структура станнилена 2-$PyCH_2N[CH_2$-2,4,6-$C_6H_2(t$-$Bu)_2O]_2Sn$ (**2.46**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-O(2) 2.0415(13), Sn(1)-O(1) 2.1136(13), Sn(1)-N(1) 2.3192(15), Sn(1)-N(2) 2.7059(17); O(2)-Sn(1)-O(1) 91.85(5), O(2)-Sn(1)-N(1) 85.62(5), O(1)-Sn(1)-N(1) 84.38(5), O(2)-Sn(1)-N(2) 85.25(5), O(1)-Sn(1)-N(2) 152.49(5), N(1)-Sn(1)-N(2) 68.13(5).

Таким образом, *ONO*-аминобис(фенольные) лиганды пригодны для успешного использования в синтезе мономерных тетриленов.

Тетрилены на основе ONO-лигандов (пиридинобис(фенолов))

Для синтеза тетриленов мы использовали пиридинобис(фенолы) **1.31-1.33**, отличающиеся заместителями в α-положении к фенольной группе (стерический размер, H<Me<*t*-Bu). При проведении реакции в стандартных условиях (соотношение лиганд: тетрилен Лапперта = 1:1) установлено, что структура лиганда определяет тип продукта. При взаимодействии лиганда **1.31** с тетриленами Лапперта (E = Ge, Sn) получены бис(лигандные) алкоксиды **2.51**, **2.54**. При использовании объемных лигандов **1.32** и **1.33** получены ожидаемые тетрилены **2.52**, **2.53**, **2.55** (Схема 2.11).

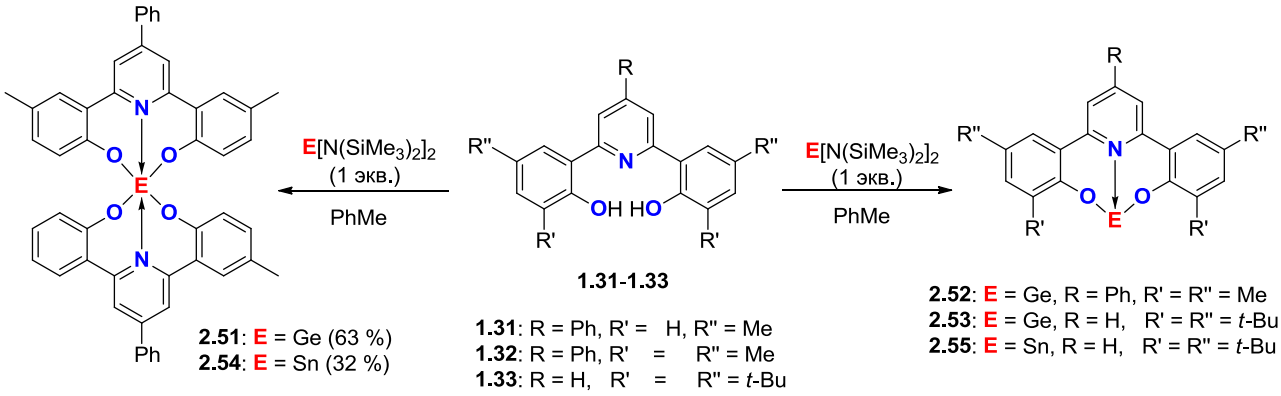


Схема 2.11. Реакция *ONO*-лигандов (пиридинобис(фенолы)) **1.31-1.33** с тетриленам Лапперта.

По-видимому, в случае лиганда **1.31** (LH_2) соответствующий тетрилен, [L]E(+2), получающийся *in situ*, благодаря повышенной кислотности фенольных групп в **1.31** участвует в дальнейшей реакции с лигандом быстрее, чем тетрилен Лапперта. Движущей силой этой реакции, вызванной отсутствием стерических препятствий в лиганде, является выделение газообразного водорода и получение комплекса элемента 14-ой группы, в котором атом E гексакоординирован. Подобное протекание процесса наблюдали ранее *Tzschach, Jurkschat et al.* [84] в реакции $RN(CH_2CH_2SH)_2$ с $Sn(OBu\text{-}t)_2$ при нагревании.

Молекулярные структуры гермилена **2.53** (Рисунок 2.11) и станнана **2.54** (Рисунок П2; Приложение) исследованы метод РСА.

Гермилен **2.53** в твердой фазе мономерен. Атом германия в этом соединении имеет геометрию сильно искаженного тетраэдра (Т-4) (одно положение занимает неподеленная пара электронов, имеющая значительный *s*-характер).

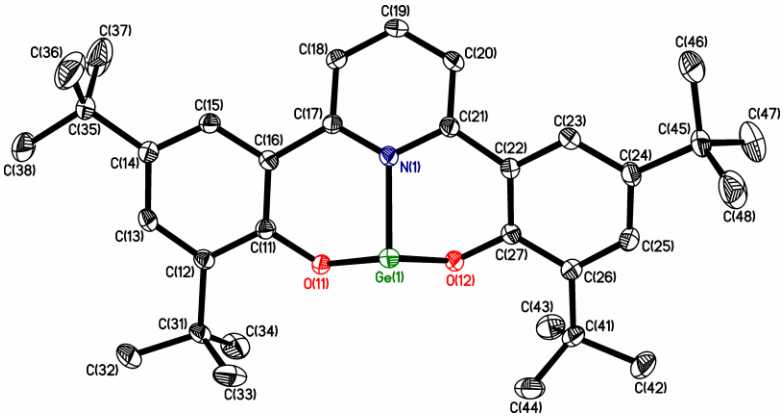


Рисунок 2.11. Молекулярная структура комплекса 2,6-Py[2,3,5-(*t*-Bu)$_2$C$_6$H$_2$O]$_2$Ge (**2.53**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватная молекула бензола не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(11) 1.8570(11), Ge(1)-O(12) 1.8771(11), Ge(1)-N(1) 2.0604(13); O(11)-Ge(1)-O(12) 94.15(5), O(11)-Ge(1)-N(1) 87.29(5), O(12)-Ge(1)-N(1) 84.96(5).

В бислигандном станнане **2.54** (Рисунок П2) координационный полиэдр атома олова представляет собой октаэдр (ОС-6) с меридиональным (*mer*-) расположением лигандных остовов, так что атомы азота находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу. Очевидно, что такая координация обусловлена строением лиганда.

Таким образом, структура пиридинобис(фенола) определяет направление реакции при синтезе тетриленов. Для успешного синтеза необходимо применять стерически громоздкие производные, содержащие объемные группы в *орто*-положении к ОН группе.

Тетрилены на основе NNN-лигандов (диалкилентриаминов)

В нашей работе для исследования химических свойств мы использовали как известные тетрилены (MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (**2.73**), BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (**2.74**), MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.75**), BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.76**) [*133*, 147]) на основе лигандов **1.34**, **1.35** (см. Разделы 3 и 4), так и новые соединения. Для получения новых тетриленов были выбраны лиганды **1.36**, **1.37** и **1.40**, **1.41**, отличающиеся количеством метиленовых звеньев (CH$_2$CH$_2$ *vs.* CH$_2$CH$_2$CH$_2$), а также природой заместителей при концевых атомах азота (C$_6$F$_5$, Ts, Mes).

Тетрилены **2.56-2.61** получены реакцией переаминирования при обработке тетриленов Лапперта соответствующими лигандами (Схема 2.12). Протекание реакции в данном случае определяется кислотностью N-H связей лиганда (более кислые связи в лигандах, содержащих электроноакцепторные C$_6$F$_5$ и Ts группы, способствуют взаимодействию). Растворимость продуктов сильно влияет на выход **2.59**, **2.61**.

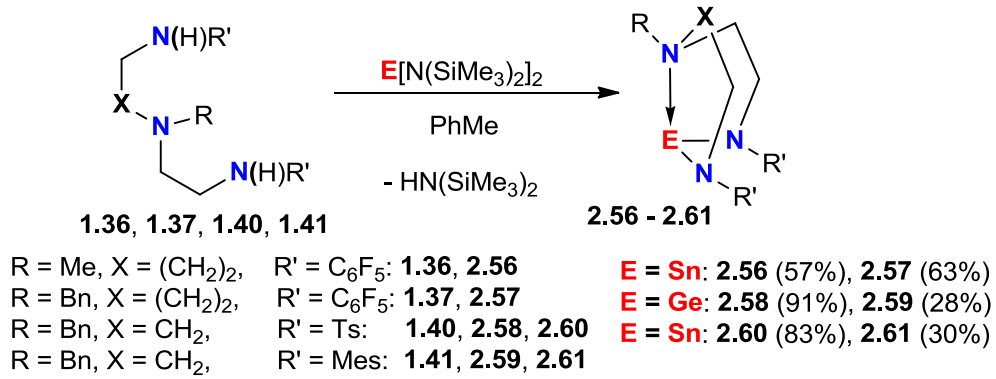


Схема 2.12. Синтез тетриленов **2.56-2.61** на основе *NNN*-лигандов.

Состав полученных соединений подтвержден данными элементного анализа, а структура исследована в растворе методами мультиядерной спектроскопии ЯМР. Мы установили, что все станнилены в растворе мономерны (один набор сигналов в спектрах ЯМР; по данным спектроскопии ЯМР ^{119}Sn; см. выше, Таблица 2.1). При этом склонность станниленов данного типа образовывать слабые внутримолекулярные контакты (Sn…F или Sn…OS(O)Ts) может указывать на предрасположенность атома E к координации с внешними донорами, что весьма перспективно в катализе. При этом можно утверждать, что мономерным станниленам соответствуют мономерные же гермилены, полученные на основе одинаковых лигандов.

Установлено, что изменение строения лигандов *NNN*-типа на основе алкилентриаминов не оказывает существенного влияния на структуру тетрилена. С учетом полученных результатов, а также на основании литературных данных для родственных **2.73-2.76** [*132*, *133*, 147], можно утверждать, что такие тетрилены мономерны в растворе и в твердой фазе.

Тетрилены на основе NNO-лигандов

Для синтеза тетриленов использовали лиганды **1.42** и **1.43**, MeN(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts)CH$_2$CR$_2$OH, отличающиеся заместителями в CR$_2$OH группе. Целевые тетрилены **2.62-2.67** получали с хорошими выходами (67-90 %) при обработке E[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$ (E = Ge, Sn, Pb) соответствующими *NNO*-лигандами (Схема 2.13) *[152]*.

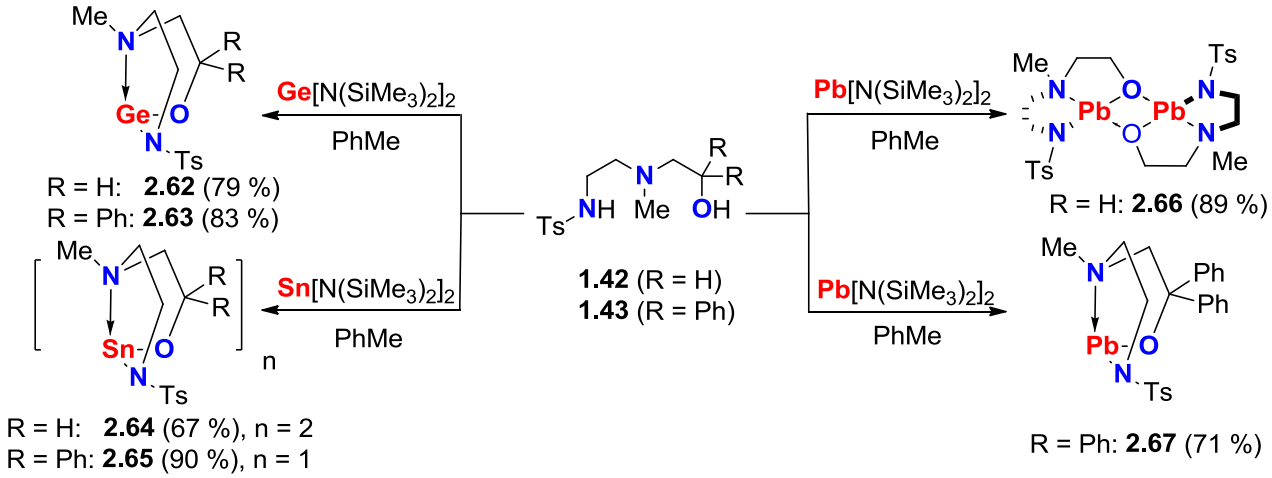


Схема 2.13. Синтез тетриленов **2.62-2.67** на основе *NNO*-лигандов.

В спектрах ЯМР ^{119}Sn станниленов **2.64** (δ -363.0, -379.0 м.д., C_6D_6) и **2.65** (δ -310 м.д., ДМСО-d6) значения химических сдвигов соответствуют тетракоординированному атому олова Sn(+2). Эти значения близки к найденным для родственных станниленов на основе диалканоламинов [RN(CH_2CH_2O)(μ-CH_2CH_2O)Sn]$_2$ (δ -310 - -304 м.д., CD_2Cl_2, 300 K) [23], но значительно смещены в сильное поле по сравнению с производными на основе *NNN*-лигандов, MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Sn (δ -127 м.д., C_6D_6) *[133]*, MeN(CH_2CH_2N-*i*-Pr)$_2$Sn (δ 158 м.д., C_6D_6,) [169] (см. Таблица 2.1). Это указывает на дополнительную к *NNO*-лиганду координацию атома олова с кислородом. С учетом структурных данных для родственных соединений свинца (**2.66**, **2.67**; см. ниже) можно утверждать, что станнилен **2.64** димерен. Следует учесть, что наличие двух сигналов в спектрах ЯМР ^{119}Sn указывает на присутствие двух диастереомеров, образование которых вызвано несимметричной природой лиганда (Схема 2.14); получение подобных изомеров наблюдали ранее для соединений олова [180] или титана *[27, 28]* на основе диалканоламинов.

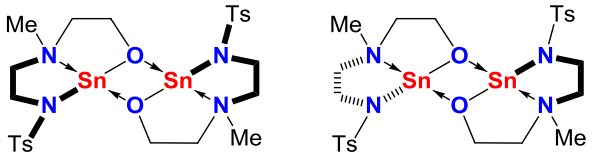


Схема 2.14. Изомеры димерного станнилена ([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]Sn)$_2$ (**2.64**).

Необходимо отметить, что увеличение температуры (до 55 °C) или использование донорных растворителей (ДМСО, ТГФ в $CDCl_3$) не приводит к изменению спектра ЯМР, что указывает на стабильность этих димеров. Более того, для мономерного **2.65** (ср. с мономерным **2.67**) при растворении в донорном ДМСО-d6 наблюдается координация с молекулой растворителя (Схема 2.15).

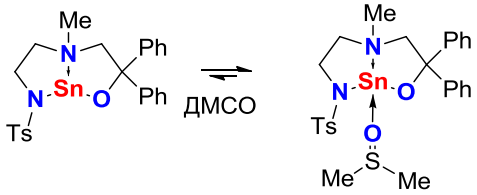


Схема 2.15. Равновесное состояние станнилена **2.65** в растворе ДМСО-d6.

Отдельного внимания заслуживает исследование внутримолекулярной координации S=O→E в **2.64** и **2.65**. По данным ИК спектроскопии, при сравнении полос ν_{as}(S=O) комплексов и свободных лигандов можно утверждать (Таблица 2.2), что для гермиленов **2.62**, **2.63** дополнительная координация не наблюдается; в случае тетриленов **2.65**, **2.67** на основе стерически громоздкого лиганда **1.43**, MeN(CH_2CH_2NHTs)CH_2CPh_2OH, эти контакты весьма слабые, а в соединениях **2.64**, **2.66** на основе **1.42**, MeN(CH_2CH_2NHTs)CH_2CH_2OH, – присутствует дополнительная координация (ν_{as}(S=O) смещена более чем на 50 см$^{-1}$ по сравнению с лигандом, помимо этого присутствуют две полосы).

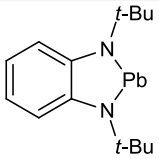
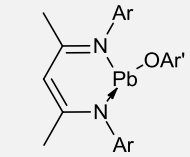
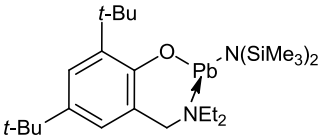
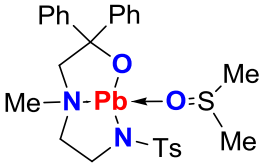
Таблица 2.2. Данные ИК спектроскопии (ν_{as}(S=O) полоса) для *NNO*-лигандов **1.42**, **1.43** и тетриленов **2.62**-**2.67** на их основе.

соединение	ν_{as}(S=O), см$^{-1}$
MeN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2N(H)Ts (**1.42**)	1326
[MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]Ge (**2.62**)	1308
([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]Sn)$_2$ (**2.64**)	1275, 1265

([MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]Pb)$_2$ (**2.66**)	1265, 1257
MeN(CH$_2$CPh$_2$OH)CH$_2$CH$_2$N(H)Ts (**1.43**)	1304
[MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]Ge (**2.63**)	1284
[MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]Sn (**2.65**)	1253
[MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]Pb (**2.67**)	1249

Для плюмбилена **2.67** (ЯМР ^{207}Pb δ 870 м.д., ДМСО-d6) удалось зарегистрировать спектр ЯМР ^{207}Pb [153, 181] (Таблица 2.3); полученное значение химического сдвига указывает на тетракоординированный атом свинца.

Таблица 2.3. Данные спектроскопии ЯМР ^{207}Pb для типичных плюмбиленов.

соединение	δ, м.д.	растворитель	ссылка
Pb[CH(SiMe$_3$)$_2$]$_2$	10050	C$_6$D$_6$	[181]
Pb[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$	4916		[181]
	3300		
[Pb(μ-O-*i*-Pr)N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$	2531	C$_6$D$_6$	[182]
[Pb(μ-O-*t*-Bu)$_2$]$_3$	1167		
Pb(NO$_3$)$_2$	-2961	D$_2$O	
Pb[OC$_6$H$_3$(2,6-C$_6$H$_2$(Pr-*i*)$_2$)$_2$]	1070	C$_6$D$_6$	[183]
 Ar = C$_6$H$_3$-*i*-Pr$_2$-2,6 Ar' = C$_6$H$_3$-*t*-Bu$_2$-2,6	1040	C$_6$D$_6$	[184]
	2135	толуол-d8	[185]
Pb[SCH$_2$CH$_2$NMe$_2$]$_2$	2766	толуол-d8	[186]
 **2.67**	870	ДМСО-d6	*данная работа, [152]*

Степень олигомерности станниленов **2.64**, **2.66** (CDCl$_3$) и **2.65**, **2.67** (ДМСО-d6) в растворе также исследовали методом спектроскопии ЯМР DOSY [187]. Этот метод позволяет на основании

коэффициента диффузии D определять молекулярную массу $MW_{найд.}$ частицы в растворе, а сравнение последней с рассчитанной молекулярной массой $MW_{рассчит.}$ указывает на состояние в растворе. В соответствие с полученными данными, **2.64** и **2.66**, синтезированные из *незамещенного* **1.42**, ассоциированы в некоординирующих растворителях (для **2.64** D = $6.17*10^{-10}$ $м^2/с$, $MW_{найд.}$ 1145, $MW_{рассчит.}$ для мономера 389 Да; для **2.66** D = $6.19*10^{-10}$ $м^2/с$, $MW_{найд}$ 1137, $MW_{рассчит}$ для мономера 478 Да). Напротив, **2.65** и **2.67** на основе стерически громоздкого лиганда **1.43** в ДМСО-d6 мономерны (по-видимому, происходит сольватация молекулой ДМСО) (для **2.65** D = $1.70*10^{-10}$ $м^2/с$, $MW_{найд.}$ 864, $MW_{рассчит.}$ для аддукта 619; для **2.67** D = $1.55*10^{-10}$ $м^2/с$, $MW_{найд.}$ 1063, $MW_{рассчит.}$ для аддукта 708 Да).

Молекулярные структуры тетриленов **2.62**, **2.66** и **2.67** (Рисунки 2.12-2.16) исследованы методом РСА.

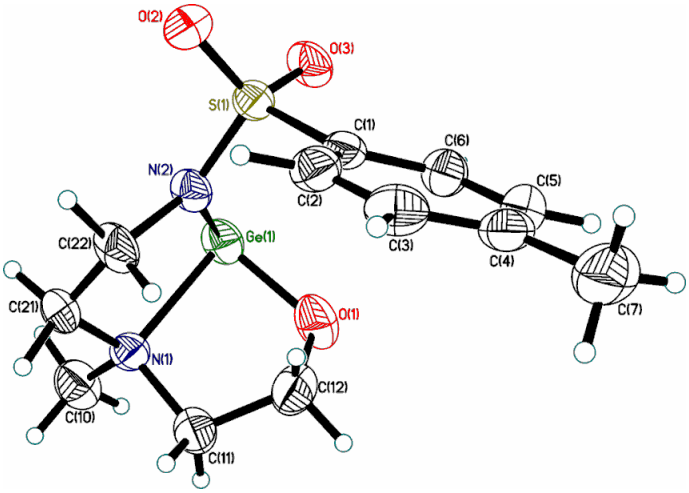


Рисунок 2.12. Молекулярная структура гермилена [MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]Ge (**2.62**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-N(1) 2.117(5), Ge(1)-N(2) 1.988(5), Ge(1)-O(1) 1.796(5), S(1)-N(2) 1.578(5), S(1)-O_{av} 1.440(4); O(1)-Ge(1)-N(2) 99.2(2), O(1)-Ge(1)-N(1) 85.5(2), N(2)-Ge(1)-N(1) 80.59(19), C(12)-O(1)-Ge(1) 112.7(4), C(22)-N(2)-Ge(1) 117.8(4).

Гермилен **2.62** мономерен (Рисунок 2.12). Следует отметить, что гермилены на основе стерически ненагруженных диалканоламинов димерны (см. выше, *[2]*; димеризация происходит с участием атома кислорода –Ge←O–Ge←O–), так что образование мономерной структуры для **2.62** вызвано эффективным π-донированием *[132]* от атома азота N_{Ts} на вакантную орбиталь Ge. Атом германия имеет геометрию искаженного тетраэдра (T-4) (степень пирамидализации, DP [188], составляет 105 %; DP = 0 для идеальной планарной конфигурации; DP = 100 % для идеальной пирамиды со свободной *p*-орбиталью), где неподеленная пара атома германия занимает одну из вершин.

Длина связи N→Ge в **2.62** (2.117(5) Å) близка к найденным для мономерных гермиленов на основе *NNN*- (2.112(2) Å в **2.74**) *[132]* (см. также [147]) или спиртовых *ONO*-лигандов (2.113(3) Å в **2.9**; 2.110(1) в **2.22**) (см. выше) *[2]*. Величина ковалентной связи Ge-N (1.988(5) *vs.* 1.94-2.04 Å) [*132*, 189, 190] попадает в интервал значений, характерных для трехкоординированных гермиленов с амидными лигандами Напротив, Ge-O расстояние (1.796(5) *vs.* 1.82-1.93 Å) [*2*, *134*, 189, 191-194] несколько короче, чем в родственных гермиленах, что можно объяснить перераспределением электронной плотности в O-Ge-N-SO_2 фрагменте между N и O атомами. Необходимо отметить, что амидный атом N_{Ts}(2) почти плоский (сумма углов 359.1(2)°), что также указывает на эффективное сопряжение [183] в SO_2N-Ge фрагменте.

Плюмбилен **2.66** димерен в твердой фазе (Рисунок 2.13); димеризация приводит к получению *транс*-изомера (Схема 2.7). Как и для [Pb(N($SiMe_3$)$_2$)(μ-O-*i*-Pr)]$_2$ [182], в **2.66** димеризация происходит через мостиковый атом кислорода; цикл Pb_2O_2 почти плоский. В общем, такой структурный мотив очень редко встречается для соединений свинца (например, в [Pb((DippNC(NCy_2)NC_6H_3(*i*-Pr)(CMe_2O))]$_2$ и [Pb(8-оксихинолят)(NCS)]$_2$ [122, 195]). Координационный полиэдр атома Pb представляет собой сильно искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5), где, в отличие от

остальных димеров тетриленов, рассмотренных ранее, апикальные позиции занимают ковалентно связанный атом N(2) (N_{SO2}) и неподеленная пара атома свинца. При сравнении длин связей в $[Pb(N(SiMe_3)_2)(\mu\text{-O-}i\text{-Pr})]_2$ и **2.66** видно, что введение дополнительного донора в **2.66** приводит к удлинению Pb-$N_{ковалент}$ связи (2.243(10) *vs.* 2.338(4) Å); связи Pb-O также изменяются (2.286(9) *vs.* 2.352(3); 2.289(9) *vs.* 2.256(3) Å). Длина N→Pb связи в **2.66** близка к значениям, найденным для тетракоординированного атома свинца в $[Pb(teaH)]_2$ (2.589(4) *vs.* 2.589(7) Å, $teaH_3$= триэтаноламин) [196]. Геометрия атома N_{SO2} плоская (сумма углов 360.0(1)°), что способствует сопряжению атомов N, Pb(+2) и S.

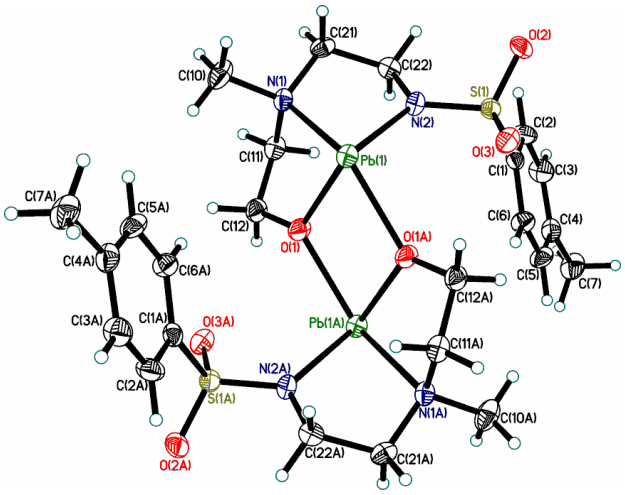


Рисунок 2.13. Молекулярная структура плюмбилена ($[MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]Pb)_2$ (**2.66**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Pb(1)-O(1) 2.256(3), Pb(1)-O(1A) 2.352(3), Pb(1)-N(1) 2.589(4), Pb(1)-N(2) 2.338(4); O(1)-Pb(1)-N(2) 101.99(14), O(1)-Pb(1)-O(1A) 68.12(13), Pb(1)-O(1)-Pb(1A) 111.88(13), N(2)-Pb(1)-O(1) 94.70(13), O(1)-Pb(1)-N(1) 69.93(12), N(2)-Pb(1)-N(1) 68.82(13), O(1A)-Pb(1)-N(1) 130.02(12).

Для **2.66** (Рисунок 2.13) в кристалле происходит дальнейшая димеризация благодаря *межмолекулярным* Pb←O_{SO} контактам (Pb(1)-O(2B) 3.210(4) Å) (Рисунок 2.14; ср. с данными ИК спектроскопии, Таблица 2.2), что приводит к полимерам ленточного типа. Необходимо отметить, что такой тип ассоциации встречается редко (например, в $Pb[1,2\text{-}C_6H_4(NSO_2C_6H_4\text{-}p\text{-Bu-}t)_2]$ [197]).

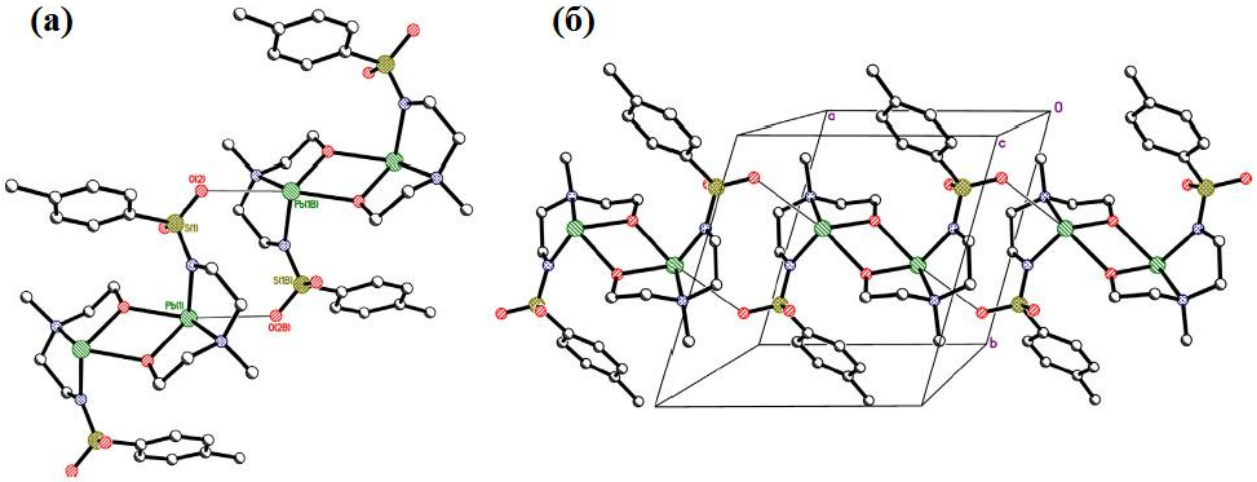


Рисунок 2.14. Ассоциация плюмбилена **2.66**: **а**) структурный димер; **б**) ленточная кристаллическая упаковка.

Полученный на основе стерически нагруженного лиганда **1.43**, плюмбилен **2.67** (Рисунок 2.15) в твердой фазе мономерен, что отличает его от плюмбилена **2.66**. Геометрию атома свинца можно описать как тетраэдрическую (Т-4), неподеленная пара атома Pb занимает одну из вершин. Уменьшение координационного числа при переходе от **2.66** к **2.67** приводит к ожидаемому укорочению длин связей (например, d(Pb-O)$_{сред}$ 2.190(2) *vs.* 2.256(3), d(Pb-N)$_{ковал}$ 2.257(3) *vs.* 2.338(4), d(Pb-N)$_{коорд}$ 2.422(3) *vs.* 2.589(4) Å). Атом N_{SO2} почти плоский (сумма углов 358.4(1)°); усредненное значение Pb-O связи составляет 2.189(2) Å, что согласуется с параметрами для алкоксидов Pb(+2)

(2.17-2.24 Å) [183, 198-202]. В общем, длины связей в **2.67** близки к найденным для трехкоординированных комплексов свинца на основе кетиминатных лигандов ([(N(Dipp)CMe)$_2$CH]PbOC$_6$H$_3$(Bu-*t*)$_2$-2,4, Pb-N 2.260(3) *vs.* 2.270(5)/2.288(5), Pb-O 2.186(2) *vs.* 2.182(4) Å [128]; [(N(Dipp)CMe)$_2$CH]PbOC$_6$H$_3$(Bu-*t*)$_2$-2,6, Pb-N 2.260(3) *vs.* 2.289(6)/2.303(6), Pb-O 2.186(2) *vs.* 2.216(5) Å [184]; [(N(Dipp)CMe)$_2$CH]PbOCHMe$_2$, Pb-N 2.260(3) *vs.* 2.307(3)/2.311(3), Pb-O 2.186(2) *vs.* 2.135(3) Å [203]). Таким образом, в этих случаях природа лиганда мало влияет на геометрические параметры. В кристалле для **2.67** наблюдаются слабые межмолекулярные Pb←O=S контакты (Pb(1)-O(22) 2.985(3), O(12)-Pb(2) 2.992(3) Å), что приводит к упаковке димерных ассоциатов в кристалле (Рисунок 2.16).

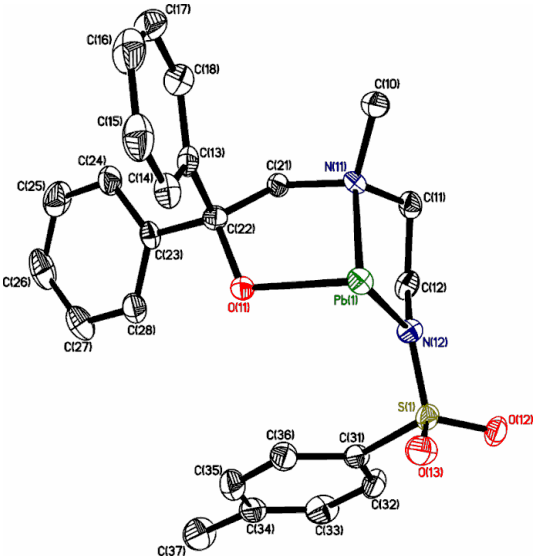
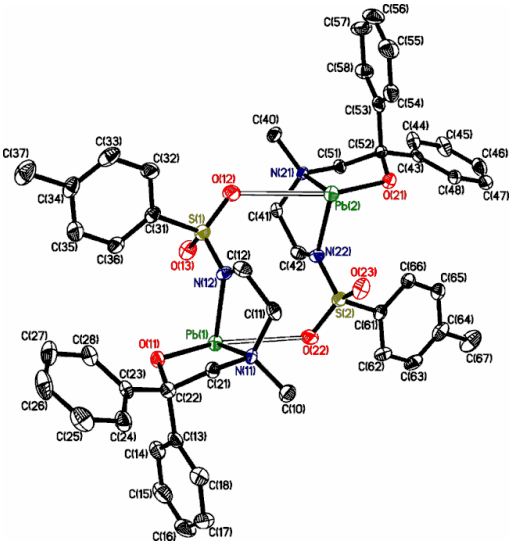


Рисунок 2.16. Молекулярные димеры для плюмбилена **2.67**.

Рисунок 2.15. Молекулярная структура плюмбилена [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]Pb (**2.67**). Показана одна независимая молекула. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Pb(1)-O(11) 2.186(2), Pb(1)-N(12) 2.260(3), Pb(1)-N(11) 2.418(3); O(11)-Pb(1)-N(12) 91.25(10), O(11)-Pb(1)-N(11) 75.06(10), N(12)-Pb(1)-N(11) 73.38(11).



Необходимо отметить, что благодаря несимметричности лигандов **1.42**, **1.43** (три разных заместителя при центральных атомах азота), а также образованию комплекса в указанных тетриленах атомы N (связанный координационно) и E становятся хиральными *[28]*. Так, в **2.62** ($P2_1/c$, Z = 4) N(1) и Ge атомы имеют (R^*)- и (S^*)-конфигурацию, соответственно; в **2.66** (*P*-1, Z = 1) атомы N(1)/N(1A) и Pb(1)/Pb(1A) - (R^*)/(S^*)- и (R^*)/(S^*)-конфигурацию; в **2.67** ($P2_1/c$, Z = 8) атомы N(11) и Pb - (R^*)- и (R^*)-конфигурацию, соответственно. В общем, кристалл каждого соединения представляет собой рацемат.

Таким образом, разработанные нами лиганды *NNO*-типа эффективны для стабилизации тетриленов; структура лиганда определяет структуру и свойства комплекса. Критическим для мономерности тетрилена оказывается введение заместителей к атомам углерода в α-положении к атому кислорода.

Тетрилены на основе серосодержащих SNO- и SOS-лигандов

Тетрилены с серосодержащими лигандами являются крайне мало изученными. Поэтому синтез, исследование свойств и структуры станниленов и гермиленов на основе новых лигандов данного типа является весьма актуальной задачей.

Для выявления закономерности «структура лиганда – степень олигомерности» в ряду тетриленов в качестве лигандов использовали соединения **1.50**-**1.52**, отличающиеся по своей структуре количеством метиленовых звеньев и типом атомов серы (меркаптановый и тиофенольный). Следует отметить, что лиганды **1.50**, **1.51** можно считать стерически объемными по причине наличия в них метильных групп. Основное внимание уделяли соединениям олова благодаря возможности исследования полученных соединений методом спектроскопии ЯМР ^{119}Sn. Тетрилены **2.68**-**2.71** получали с высокими выходами при обработке тетриленов Лапперта соответствующими лигандами (Схема 2.16).

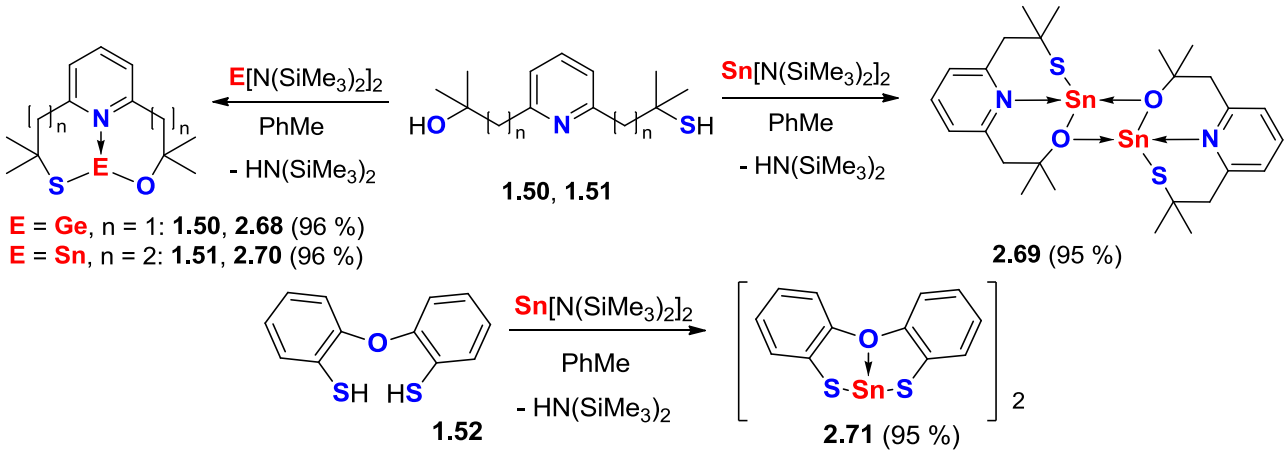


Схема 2.16. Синтез тетриленов **2.68**-**2.71** на основе серосодержащих лигандов.

По данным спектроскопии ЯМР ^{119}Sn (Таблице 2.1), станнилен [2,6-Py(CH_2CMe_2S)CH_2CMe_2O]Sn (**2.69**) в растворе димерен, комплекс [2,6-Py($CH_2CH_2CMe_2O$)$CH_2CH_2CMe_2S$]Sn (**2.70**) - мономерен. Кроме того, следует отметить, что протоны CH_2-групп в комплексе **2.69** проявляют типичную для подобных производных диастереотопию, в то время как для **2.70** диастереотопии не наблюдается. Это объясняется различием в размерах хелатных циклов. Альтернативное объяснение, включающее процесс диссоциации связи N→Sn с последующей димеризацией [85], представляется менее вероятным. С учетом всего сказанного для станнилена **2.70**, а также на основании литературных данных (в сериях родственных гермиленов и станниленов на основе стерически громоздких лигандов производные германия мономерны) *[134]* можно утверждать, что гермилен [2,6-Py(CH_2CMe_2S)CH_2CMe_2O]Ge (**2.68**) также мономерен в растворе.

Итак, для тетриленов на основе серосодержащих лигандов критичным для степени олигомерности является длина хелатной цепи. В случае малых длин хелатных цепей станнилены димерны; увеличение этой длины приводит к мономерным производным.

Таким образом, в результате проделанной работы получены серии стабилизированных тетриленов на основе *ONO*-, *ONNO*-, *NNN*-, *NNO*-, *SNO*- и *SOS*- полидентатных лигандов, в том числе несимметричного типа; проведено детальное исследование их структуры, что позволило сформулировать основные закономерности влияния именно органического лиганда (тип донорных атомов, стерические свойства заместителей, длина хелатной цепи, дентатность) на свойства комплексов.

Раздел 3. Химические свойства тетриленов

В этой части работы мы исследовали реакционную способность серий тетриленов, а также проводили установление влияния олигомерности тетриленов (мономер, димер) и структуры лигандов на химические свойства этих производных элементов 14-ой группы. Мы исследовали как полученные в ходе представленной работы димерные [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]$_2$ (**2.7**), [MeN(CH_2CH_2O)$_2$Ge]$_2$ (**2.10**), [MeN(CH_2CH_2O)$_2$Sn]$_2$ (**2.12**), [BnN(CH_2CH_2O)$_2$Sn]$_2$ (**2.16**), [2,6-Py(CPh_2O)$_2$Sn]$_2$ (**2.24**), мономерные (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge (**2.9**), 2,6-Py(CPh_2O)$_2$Ge (**2.20**), 2,6-Py(CH_2CPhO)$_2$Ge (**2.21**), EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$Ge (**2.40**), 2-PyCH_2N[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ge (**2.42**), 2-PyCH_2N[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Sn (**2.46**) тетрилены, так и синтезированные ранее в нашей научной группе [BnN(CH_2CH_2O)$_2$Ge]$_2$ (**2.72**), MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (**2.73**), BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (**2.74**), MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Sn (**2.75**), BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Sn (**2.76**). Реакции, рассмотренные далее (галогенирование, взаимодействие с алкилгалогенидами и родственными соединениями, в том числе внедрение по связям Ge-Ge, реакции с органическими дисульфидами, серой, окисление, реакции с азидами, циклоприсоединение), включают взаимодействия, протекающие с ***изменением степени окисления*** атома E (E = Ge, Sn) с +2 до +4; реакции ***без изменения степени окисления*** - образование комплексов с переходными металлами – рассмотрены в Разделе 4 (см. ниже). Кроме того, значительная и весьма важная часть данной работы включает реакции *переметаллирования*, которые позволяют с высокими выходами получать соответствующие комплексы алюминия на основе полидентатных лигандов; эти превращения детально рассмотрены как методы синтеза в Разделе 6 (см. ниже).

Структуры выделенных соединений установлены на основании данных спектроскопии ЯМР и в ряде случаев РСА, состав подтвержден данными элементного анализа. Работа проводилась в инертной атмосфере с использованием типичной техники Шленка.

При подготовке данного раздела использованы собственные публикации автора *[2, 132-135, 204]*.

Галогенирование

Галогенирование тетриленов является одной из характерных реакций для данного класса соединений. Типичным реагентом в данном случае выступает бром [205], [18, 138, 206]. В результате реакции атом E(+2) присоединяет молекулу брома и превращается в дибромид, в котором атом E окисляется до степени окисления (+4). В этом подразделе было проведено сравнение реакционной способности мономерных и димерных тетриленов в реакциях галогенирования.

Реакция бромирования протекает гладко как для тетриленов на основе кислородных *ONO*-, так и азотных *NNN*-лигандов. При бромировании димерного гермилена **2.7** с хорошим выходом получен известный дибромгерман **3.1**. Мы установили, что бромирование мономерных гермиленов **2.20**, **2.21** *[134]*, **2.73** *[132]*, мономерного станнилена **2.76** *[133]*, димерного станнилена **2.24** *[134]* приводит к ожидаемым продуктам **3.3-3.7** (Схема 3.1). Необходимо отметить, что при бромировании полимерного гермилена [2,6-Py(CH_2O)$_2$Ge]$_n$ (**2.19**) получена смесь соединений, установить структуру которых не представлялось возможным.

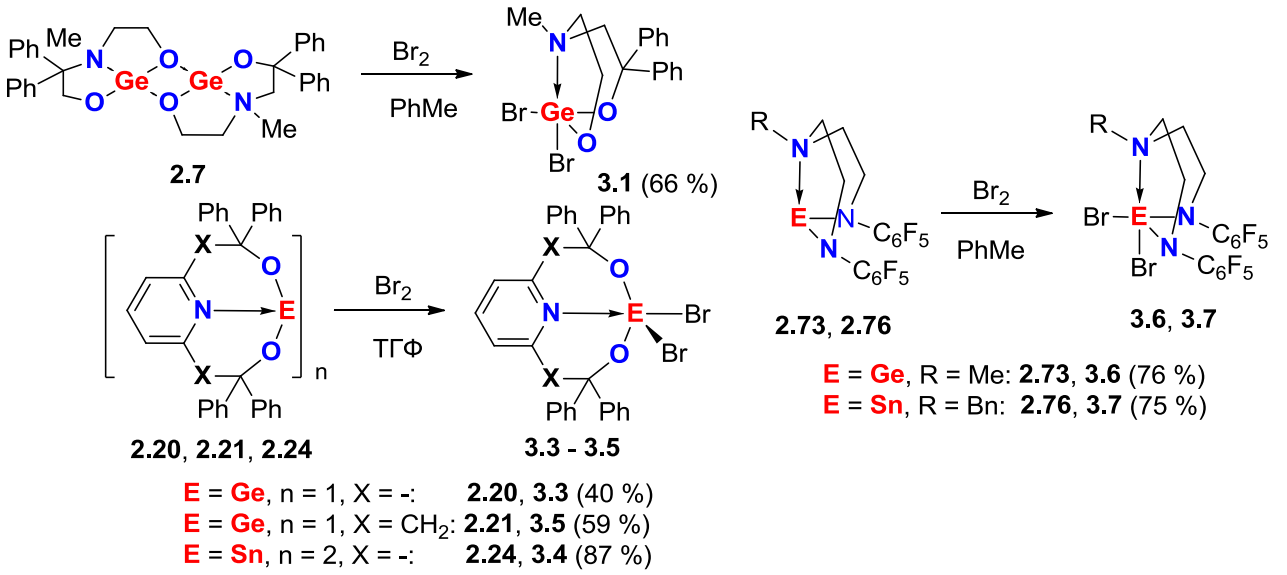


Схема 3.1. Бромирование тетриленов на основе *ONO*-, *NNN*-полидентатных лигандов.

Галогенирование тетриленов можно проводить под действием других реагентов. Так, $MeN(CH_2CH_2NSiMe_3)_2Sn$ реагирует с $BiCl_3$, давая $MeN(CH_2CH_2NSiMe_3)_2SnCl_2$ [169]. При действии PCl_3 на этот станнилен вместо ожидаемого продукта получается продукт переметаллирования $[MeN(CH_2CH_2NSiMe_3)_2P^+SnCl_3^-]$ [169]. Напротив, при реакции гермилена Вейта, $Me_2Si(NBu\text{-}t)_2Ge$, с PCl_3 наблюдается внедрение по трем связям P-Cl с образованием $[Me_2Si(N\text{-}t\text{-}Bu)_2Ge(Cl)]_3P$ [207].

Взаимодействие димерного гермилена $[BnN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.72**) с $KICl_2$ приводит к сложной смеси соединений, из которой с низким выходом удалось выделить дихлорид **3.2** (Схема 3.2). Известно, что $KICl_2$ является источником ICl [208], образование *дихлорида* в этой реакции можно объяснить большей термодинамической стабильностью симметричного производного, которое получается при действии KCl на интермедиат $[IClGe(OCH_2CH_2)_2NMe]$. В качестве альтернативного хлорирующего реагента в реакции с димерным **2.72** и мономерным **2.73** мы *впервые* использовали $GeCl_4$ (Схема 3.2). Реакция протекает в мягких условиях, движущей силой превращения является образование нерастворимого $[GeCl_2]_n$ и *гиперкоординированных* производных **3.2** или **3.8**.

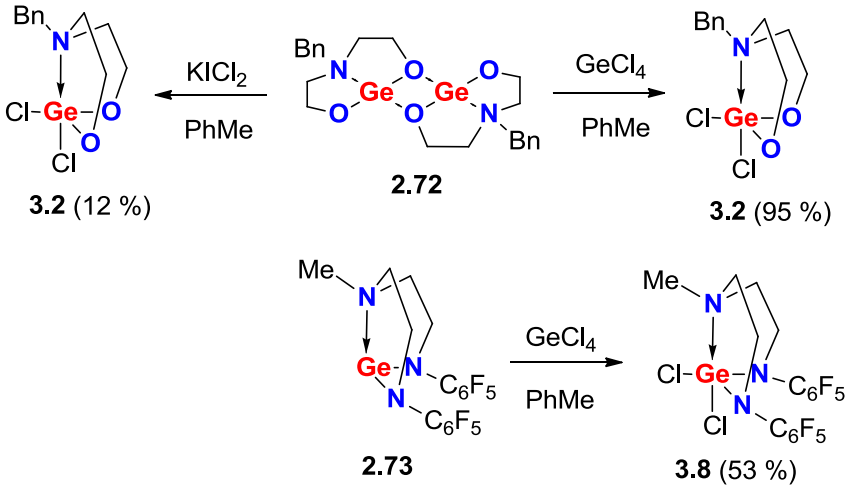


Схема 3.2. Хлорирование гермиленов под действием $GeCl_4$ и $KICl_2$.

Таким образом, для галогенирования тетриленов на основе полидентатных лигандов можно использовать различные реагенты (бром, $GeCl_4$, $KICl_2$). Мономерные и димерные тетрилены вступают в реакцию бромирования, давая целевые дигалогениды с высокими выходами, т.е. степень олигомерности молекулярных тетриленов не влияет на характер взаимодействия.

Взаимодействие с алкилгалогенидами и родственными соединениями

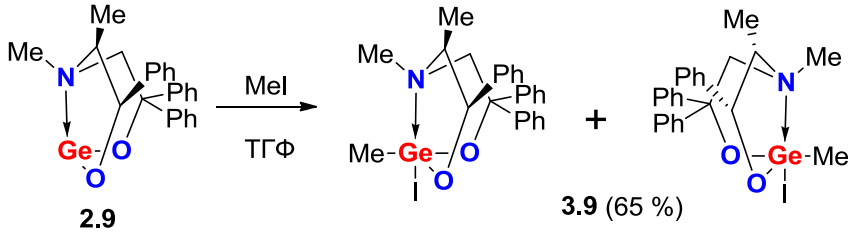
Реакция внедрения тетриленов по связи C-Hal является весьма типичной [209-213], а взаимодействие с иодистым метилом часто используется для подтверждения образования тяжелых карбенов как интермедиатов [112]. Реакция гермиленов с RX (R = Ph, *t*-Bu, Me, X = I, Br, Cl) используется для C-H активации алканов, алкенов, алкинов, эфиров и нитрилов [214, 215] в случае трехкомпонентных реакций.

В качестве алкилгалогенидов мы использовали доступные иодистый метил и аллил бромид.

Мы нашли, что *димерный* станнилен $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) при взаимодействии с метилиодидом в растворе толуола при комнатной температуре (7 суток) дает смесь трудно идентифицируемых продуктов. Этот результат согласуется с данными литературы, которые свидетельствуют, что мономерные станнилены (например, $(t\text{-}Bu_3CO)_2Sn$, $(2\text{-}EtOOCC_6H_4O)_2Sn$), дают в этой реакции продукты внедрения атома олова по связи C–I, а полимерный $[(PhO)_2Sn]_n$ с метилиодидом не реагирует [174, 213]. Необходимо отметить, что в димерных станниленах (**2.12-2.18**), полученных нами, основность атомов азота должна быть повышена по сравнению с гипотетическими мономерными производными на основе диалканоламинов. Следовательно, для димерных производных можно предположить протекание побочного процесса, а именно алкилирование атома азота.

В случае гермилена $(ArO)_2Ge$ [Ar = 2,4,6-$(Me_2NCH_2)_3C_6H_2$], в котором присутствует трансаннулярное взаимодействие Ge←N, реакция с MeI протекает по атому азота [201]. Взаимодействие $(MesO)_2Ge$*TMEDA с MeI приводит к продукту внедрения гермилена по C–I связи [212]. В то же время реакция $(Me_2NCH_2CH_2O)_2Ge$ с иодистым метилом дает $[(Me_2NCH_2CH_2O)_2GeMe]^+I^-$ [216].

Мы установили, что степень олигомерности гермиленов, полученных на основе диалканоламинов, определяет характер протекания реакция с иодистым метилом. Так, реакция димерного гермилена $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.10**) с MeI приводит к смеси трудно идентифицируемых соединений, в то время как мономерный (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge (**2.9**), представляющий собой энантиомерно чистое соединение, гладко вступает в эту реакцию. В этом случае получен герман (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge(Me)I (**3.9**) в виде смеси двух диастереомеров (соотношение 2:1 по данным спектроскопии ЯМР), отличающихся конфигурацией *[2]* атома азота (*R*-/*S*-). Как мы установили, аналогично реагируют мономерные гермилены **2.73**, **2.74** *[132]* и станнилены **2.75**, **2.76** *[133]* (Схема 3.3).



2.9 **3.9** (65 %)

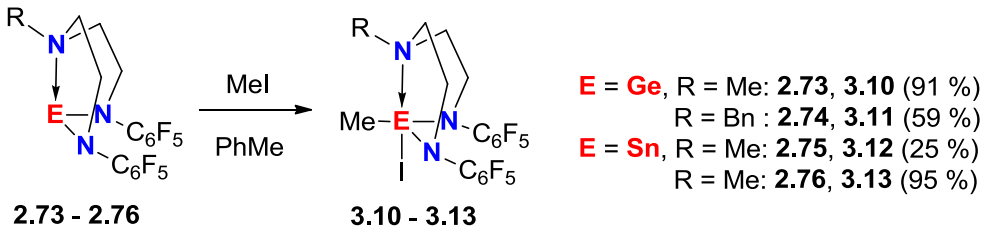


Схема 3.3. Реакция *мономерных* тетриленов на основе *ONO*- и *NNN*-лигандов с MeI.

Молекулярная структура комплекса $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)Ge(Me)I$ (**3.11**) исследована методом РСА (Рисунок 3.1). Координационный полиэдр атом германия представляет собой тригональную бипирамиду (ТВР-5), где координационный атом азота $N_{Bn}(1)$ и атом иода занимают аксиальные положения. Взаимное *транс*-расположение донорного атома N и атома I можно объяснить присутствием гиперкоординационного взаимодействия (электроноакцепторный заместитель в *транс*-положении к донорному N) [72].

Значения углов I(1)–Ge(1)–X(*экватор.*) (X – экваториальный атом N(11), N(21), C(1)) варьируются в пределах 116- 122°, что близко для идеальной ТВР-5. Усредненное значение длины связи Ge–N в **3.11** (1.856(3) Å) меньше, чем в исходном гермилене **2.74** (1.964(2) Å) [*132*, 147], что вызвано повышением степени окисления атома германия. В **3.11** длина связи Ge–C (1.940(3) Å) имеет типичное значение, в то время как связь Ge–I удлинена по сравнению с обычными значениями (2.7599(5) *vs.* 2.5141(7) Å) [215], что объясняется наличием трансаннулярного взаимодействия Ge←N.

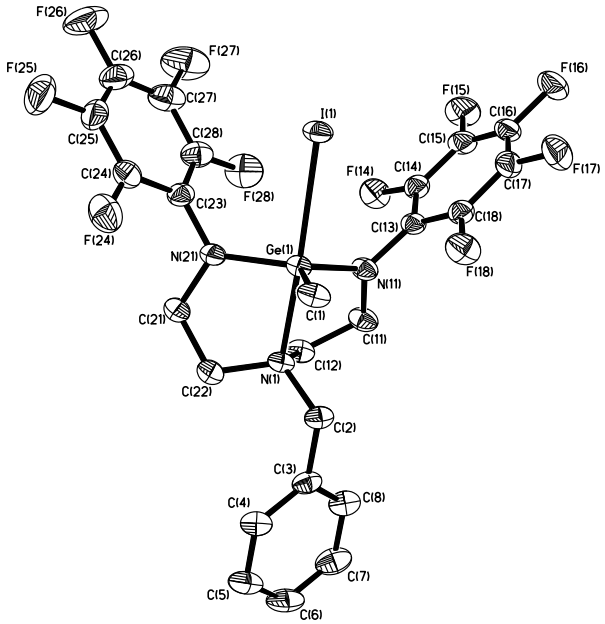


Рисунок 3.1. Молекулярная структура иодида $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge(Me)I$ (**3.11**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): N(1)-Ge(1) 2.166(3), N(11)-Ge(1) 1.858(3), N(21)-Ge(1) 1.854(3), C(1)-Ge(1) 1.940(3), I(1)-Ge(1) 2.7599(5); N(21)-Ge(1)-N(11) 121.13(14), N(21)-Ge(1)-C(1) 116.52(15), N(11)-Ge(1)-C(1) 121.03(15), N(21)-Ge(1)-N(1) 81.52(11), N(11)-Ge(1)-N(1) 81.55(11), C(1)-Ge(1)-N(1) 95.80(12), N(21)-Ge(1)-I(1) 93.97(9), N(11)-Ge(1)-I(1) 94.48(9), C(1)-Ge(1)-I(1) 92.99(10), N(1)-Ge(1)-I(1) 171.18(7).

Известно, что $GeBr_2*C_4H_8O_2$ (комплекс с 1,4-диоксаном) реагирует с аллилбромидом с образованием продуктов внедрения атома Ge по связи C-Br [217]. Кроме того, с аллилбромидом реагирует генерируемый *in situ* диметилгерман [218]. Мы показали, что мономерные тетрилены **2.40**, **2.42**, **2.46** вступают в реакцию с бромистым аллилом (Схема 3.4), причем реакция происходит только при нагревании (60-70 °C), что указывает на высокую стабилизацию Ge(+2) центра под действием полидентатного *ONO*-лиганда на основе аминобис(фенола).

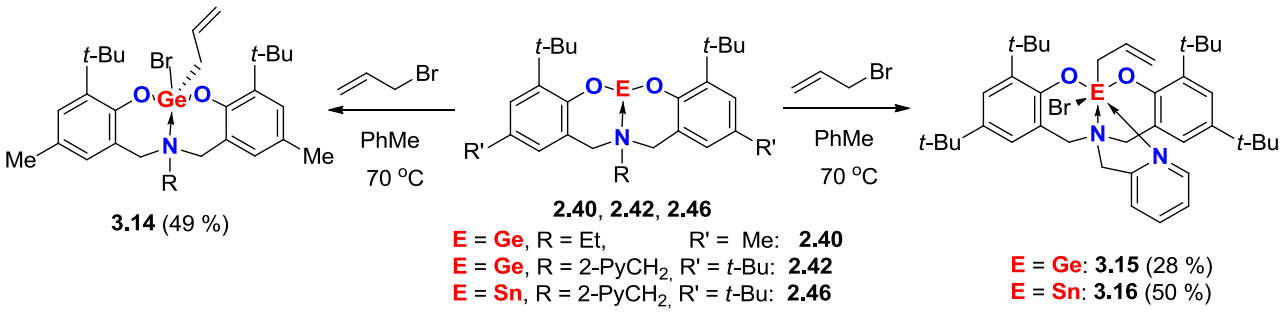


Схема 3.4. Внедрение тетриленов по связи C-Br в аллилбромиде.

Молекулярная структура бромидов **3.15** и **3.16** исследована методом РСА (Рисунки 3.2, 3.3). В обеих структурах центральный атом E гексакоординирован, координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр (OC-6). При этом Py группа координируется с атомом E, что указывает на увеличение его кислотных по Льюису свойств (ср. с исходным гермиленом **2.42**, для которого дополнительная координация с 2-Py не наблюдалась; см. Раздел 2) при увеличении степени окисления центрального атома от +2 до +4. Кроме того, в соединениях **3.15** и **3.16** длины дативных связей сократились по сравнению с исходными тетриленами, в то время как длины E-O связей практически не изменились. Для обеих структур получен один геометрический изомер (*fac*-O(1)N(1)O(2), *mer*-O(2)N(1)N(2), *транс*-положение Br и фенольного O). Поэтому наличие одного набора сигналов в спектрах ЯМР указывает на присутствие в растворе одного изомера (или быстрое равновесие в шкале времени ЯМР между несколькими изомерами), координацию Py группы в растворе однозначно установить нельзя.

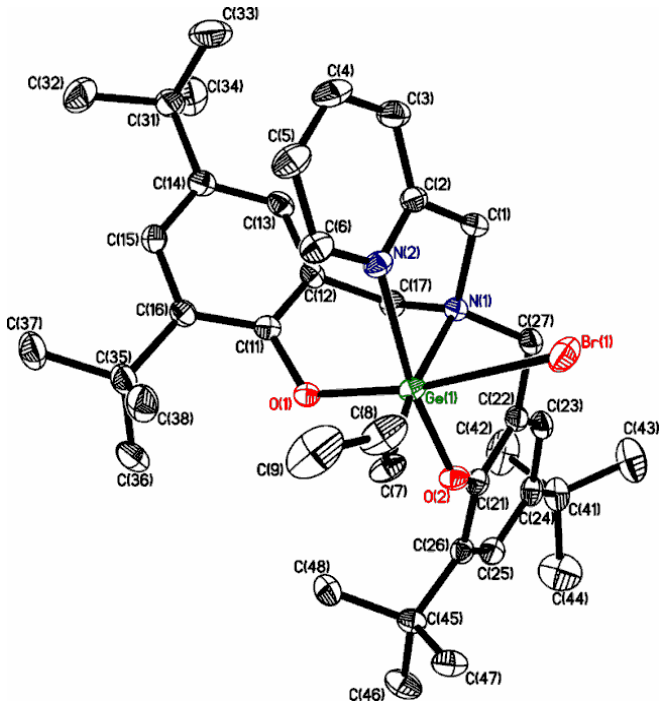


Рисунок 3.2. Молекулярная структура бромида 2-$PyCH_2N[CH_2$-2,4,6-$C_6H_2(t$-Bu$)_2O]_2$Ge(All)Br (**3.15**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(2) 1.8523(12), Ge(1)-O(1) 1.8704(13), Ge(1)-C(7) 1.9903(19), Ge(1)-N(1) 2.0970(16), Ge(1)-N(2) 2.1499(15), Ge(1)-Br(1) 2.7009(3); O(2)-Ge(1)-O(1) 95.36(6), O(2)-Ge(1)-C(7) 90.21(7), O(1)-Ge(1)-C(7) 96.55(8), O(2)-Ge(1)-N(1) 89.57(6), O(1)-Ge(1)-N(1) 93.49(6), C(7)-Ge(1)-N(1) 169.93(8), O(2)-Ge(1)-N(2) 166.49(6), O(1)-Ge(1)-N(2) 87.96(6), C(7)-Ge(1)-N(2) 102.44(7), N(1)-Ge(1)-N(2) 77.14(6), O(2)-Ge(1)-Br(1) 93.83(4), O(1)-Ge(1)-Br(1) 170.53(4), C(7)-Ge(1)-Br(1) 85.68(7), N(1)-Ge(1)-Br(1) 84.30(4), N(2)-Ge(1)-Br(1) 82.57(4).

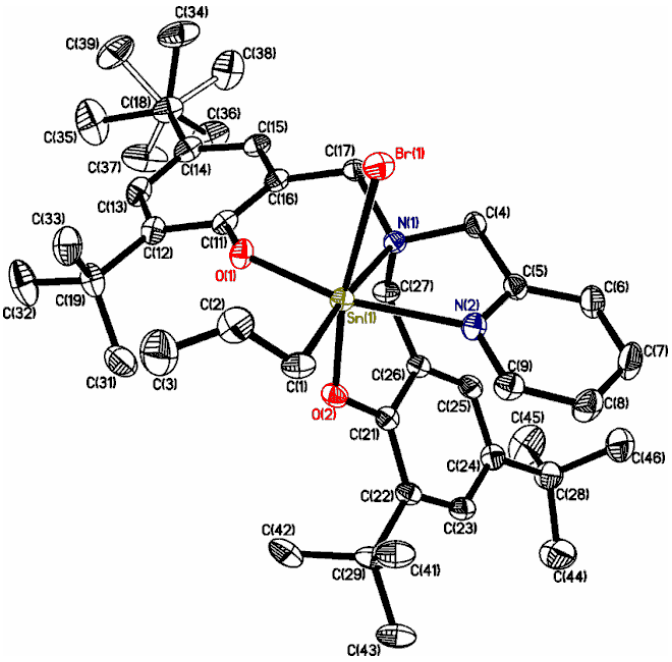


Рисунок 3.3. Молекулярная структура бромида 2-$PyCH_2N[CH_2$-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2O]_2Sn$(All)Br (**3.16**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-O(1) 2.0282(12), Sn(1)-O(2) 2.0503(12), Sn(1)-C(1) 2.1866(17), Sn(1)-N(1) 2.2816(15), Sn(1)-N(2) 2.2976(16), Sn(1)-Br(1) 2.6681(2); O(1)-Sn(1)-O(2) 94.94(5), O(1)-Sn(1)-C(1) 99.95(6), O(2)-Sn(1)-C(1) 91.90(6), O(1)-Sn(1)-N(1) 85.60(5), O(2)-Sn(1)-N(1) 87.03(5), C(1)-Sn(1)-N(1) 174.42(6), O(1)-Sn(1)-N(2) 159.47(5), O(2)-Sn(1)-N(2) 85.62(5), C(1)-Sn(1)-N(2) 100.54(6), N(1)-Sn(1)-N(2) 73.92(5), O(1)-Sn(1)-Br(1) 92.37(4), O(2)-Sn(1)-Br(1) 170.25(4), C(1)-Sn(1)-Br(1) 93.19(5), N(1)-Sn(1)-Br(1) 87.10(4), N(2)-Sn(1)-Br(1) 85.28(4).

Таким образом, мономерные тетрилены на основе полидентатных лигандов вступают в реакцию с алкилгалогенидами (метилиодидом, аллилбромидом). Мы показали, что аллилбромид можно использовать в реакциях с тетриленами для получения новых соединений элементов 14-ой группы. В случае димерных производных реакции осложнены образованием побочных продуктов.

Родственными рассмотренным выше активированным алкилгалогенидам являются реакционноспособные олигоорганотетреланы – соединения, содержащие лабильные связи E-E (E = Si, *Ge*, Sn; E(+4)), а также активированные Ge-X германы. Однако оказалось, что реакции внедрения тетриленов по связям Ge-X (X = H, Hal, Ge) практически не исследованы. Некоторые из них изучались исключительно расчетными методами [219, 220], в том числе внедрение модельного $[GeH_2]$ в алкилгерманы [221, 222] или в GeH_4 [223, 224]. Интересно, что внедрение генерируемого *in situ* (при действии Et_3N [225] на $HSiCl_3$) силилена $[SiCl_2]$ в хлоргерманы приводит к выделению индивидуальных соединений с препаративными выходами. В то же время аналогичное действие германиленов, генерируемых *in situ* при действии Et_3N на Ph_2GeHCl [226] или при реакции MeOLi с $PhGe(H)Cl_2$ [227], неселективно и сопровождается образованием трудно разделимых смесей. Более того, в качестве побочного процесса мы наблюдали редкий пример внедрения промежуточно получающегося германилена, $[GePh_2]$, в дигерман при разложении $Me_3GeGePh_2$(OTf) (**5.16**), что приводило к $Me_3Ge[GePh_2]_2$(OTf) (**5.16a**) *[228]* (см. ниже Раздел 5). Помимо этого известно только две *экспериментальные* работы по данной проблеме: внедрение галогеногермиленов GeF_2, [PhGeCl] в дигерманы $(C_6F_5)_3GeGeR_3$ (R = Et, C_6F_5) [229] и внедрение $[2,4,6\text{-}(F_3C)_3C_6H_2]_2Ge$ в $H_2Ge[C_6H_3(CF_3)_2$-3,5$]_2$ [230], в которых описано получение олигоорганотетреланов (молекулярных олигогерманов). Поэтому направленный синтез олигоорганотетреланов при внедрении индивидуальных германиленов, стабилизированных полидентатными лигандами, в дигерманы $R_3Ge–X$ можно рассматривать как удобный метод синтеза новых производных германия.

Мы исследовали *[231]* реакцию внедрения стабилизированного германилена $[(MeN(CH_2CH_2O)CH_2CPh_2O)Ge]_2$ (**2.7**) в дигерман $(C_6F_5)_3GeGe(p\text{-Tol})_3$ (**5.24**) и герман (p-$F_3CC_6H_4)_3GeH$ (**5.35**). В обоих случаях реакции не протекали; по данным спектроскопии ЯМР, смеси содержали исключительно исходные соединения. Отсутствие реакций можно объяснить высокой стабилизацией Ge(+2) центра, достигнутой при использовании именно полидентатных лигандов

(высокая термодинамическая стабилизация гермиленов). Как мы установили, мономерные тетрилены, например, гермилен Лапперта (кинетически стабилизированный гермилен), не вступают в аналогичные родственные реакции *[231]*. Данные результаты для *стабилизированных* гермиленов драматическим образом отличаются от данных *Бочкарева, Satgé и comp.* [229, 232], полученных для *нестабилизированного* GeF_2. Кроме того, необходимо отметить, что в нашем случае отсутствие реакции стабилизированного гермилена **2.7** с $(C_6F_5)_3GeGe(p\text{-Tol})_3$ (**5.24**) можно объяснить меньшей реакционной способностью Ge-Ge связи в **5.24** (по сравнению с $(C_6F_5)_3GeGe(C_6F_5)_3$ [233] или $(C_6F_5)_3GeEt_3$ [234]).

Взаимодействие с органическими дисульфидами

К началу нашей работы реакция тетриленов с органическими дисульфидами была исследована весьма поверхностно [212, 235, 236].

Мы обнаружили, что помимо строения тетрилена структура органического дисульфида также влияет на протекание реакции. Стабилизированные тетрилены успешно реагируют с *дифенил*дисульфидом, в то время как взаимодействие с *диэтил*дисульфидом не происходит даже при УФ облучении. Этот факт можно объяснить более прочной связью S-S в диэтилдисульфиде [101].

При внедрении димерного станнилена $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) в дифенилдисульфид получена смесь трудно идентифицируемых соединений, что говорит об участии нескольких реакционных центров и протекании побочных процессов. Подтверждением этому служит взаимодействие димерного гермилена **2.10** с PhSSPh, приводящее к продукту внедрения **3.17** и соединениям $(PhS)_4Ge$, $[MeN(CH_2CH_2O)_2]_2Ge$, полученным в результате диспропорционирования (Схема 3.5). Напротив, мономерный гермилен $EtN[CH_2\text{-}2,4,6\text{-}MeC_6H_2(t\text{-}Bu)O]_2Ge$ (**2.40**) не реагирует с Ph_2S_2, что указывает на высокую стабильность Ge(+2) благодаря полидентатному аминобис(фенольному) *ONO*-лиганду.

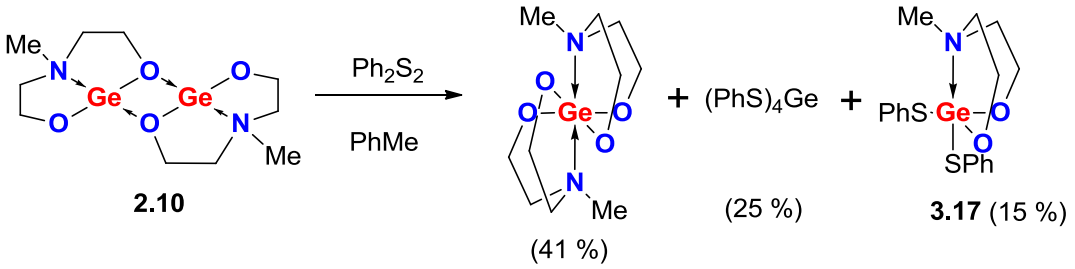


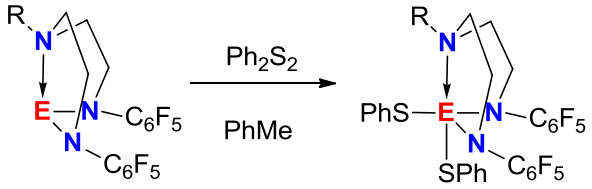
Схема 3.5. Реакция димерного гермилена **2.7** с дифенилдисульфидом.

По-видимому, на первой стадии взаимодействия **2.10** с Ph_2S_2 образуется целевой **3.17** при внедрении гермилена по связи S-S. Затем происходит реакция диспропорционирования, приводящая к образованию $(PhS)_4Ge$ и $[MeN(CH_2CH_2O)_2]_2Ge$. Получение $[MeN(CH_2CH_2O)_2]_2Ge$ термодинамически выгодно благодаря наличию четырех Ge-O связей и двух трансаннулярных Ge←N взаимодействий; трансаннулярные взаимодействия Ge←N в **3.17** должны быть более слабыми из-за присутствия тиолятных групп.

Молекулярная структура германа $Ge(SPh)_4$ исследована методом РСА (Рисунок П3, Приложение). Необходимо отметить, что для данной ахиральной молекулы наблюдается хиральная упаковка в кристалле (*Pba*2); оба энантиомера присутствуют в ячейке. В $(PhS)_4Ge$ атом германия имеет тетраэдрическое окружение (Т-4); его структурные параметры близки к найденным для родственных

тиолятных соединений [237].

Мономерные тетрилены **2.74**, **2.75** на основе *NNN*-лигандов взаимодействуют с дифенилдисульфидом, давая продукты внедрения с хорошими выходами (Схема 3.6).



2.74, **2.75** **3.18**, **3.19**

E = **Ge**, R = Bn: **2.74**, **3.18** (77 %)
E = **Sn**, R = Me: **2.75**, **3.19** (42 %)

Схема 3.6. Реакция мономерных тетриленов **2.74, 2.75** с дифенилдисульфидом.

Мы установили, что степень олигомерности тетриленов в реакциях с органическими дисульфидами, а также структура дисульфида определяют характер протекания реакции.

Реакции окисления

Окисление E(+2) производных элементов 14-ой группы (E = Ge, Sn) изучено достаточно хорошо. Прямое окисление $(ArO)_2Sn$ молекулярным кислородом, ДМСО, или пиридин-*N*-оксидом приводит к 1,3-диоксадистаннетанам, $[(ArO)_2Sn(\mu\text{-}O)]_2$, по-видимому, через промежуточно образующийся станнанон $[(ArO)_2Sn{=}O]$ [238]. Аналогично протекает окисление мономерного $[(Me_3Si)_2N]_2Ge$ под действием O_2 с образованием $[([Me_3Si]_2N)_2Ge(\mu\text{-}O)]_2$ [239]. Однако окисление станнилена Лапперта $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ кислородом дает пероксо-комплекс $[((Me_3Si)_2N]_2Sn)(\mu\text{-}O_2)]_2$ [240]. Необходимо отметить, что при выделении $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.73**) из реакционной смеси (**2.73** получен при действии $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$ на $MeN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)_2$) в следовых количествах был выделен $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge(\mu\text{-}O)_2Ge[N(SiMe_3)_2]_2$, образование которого можно объяснить действием следов кислорода *[132]*. В любом случае, такое протекание реакции указывает, что 1,3-дигермадиоксетан получается из промежуточно образовавшегося германона.

Вместо молекулярного кислорода в качестве удобного реагента окисления можно использовать доступный триметиламин-*N*-оксид [241]. Кроме того, мы планировали выяснить, возможно ли образование молекулярного соединения с [E=O] фрагментом при стабилизации E под действием полидентатного лиганда.

Мы нашли, что при окислении димерных $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) и $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.10**) триметиламин-*N*-оксидом получается смесь трудно идентифицируемых соединений *[151]*. По-видимому, на первой стадии реакции окисляется один атом E, поэтому в молекуле одновременно появляются стерически сближенные E(+2) и O=E(+4) (E = Ge, Sn), что приводит к полимерным продуктам при дальнейшем протекании реакции.

В реакции мономерных тетриленов **2.74** и **2.76** на основе *NNN*-лигандов с $Me_3N{\rightarrow}O$ получены соответствующие диоксетаны (Схема 3.7). Образования германонов или станнонов не происходит.

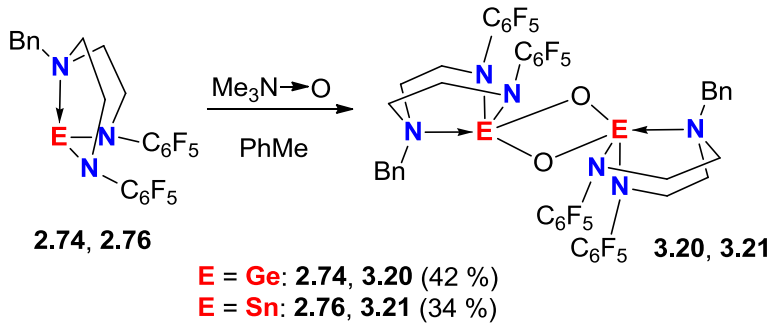


Схема 3.7. Окисление мономерных тетриленов **2.74**, **2.76** под действием триметиламин-*N*-оксида.

Необходимо подчеркнуть, что контролируемый гидролиз **2.74** под действием воды приводит к получению лиганда $BnN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)_2$ *[132]*; 1,3-дигермаоксетан не образуется.

Реакция окисления тетриленов под действием серы, S_8, [242] является аналогом окисления под действием кислорода. В этом случае получаются *цикло*-E_2S_2 производные; предполагается промежуточное образование диполярного интермедиата с [E=S] фрагментом (E = Ge, Sn) [238].

Мы установили, что димерные гермилен $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.10**) и станнилен $[BnN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.16**) не реагируют с серой. Кроме того, мономерный станнилен $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.76**) с серой также не взаимодействует, что отличает его от родственного гермилена **2.73** (Схема 3.8). Наблюдаемое различие можно объяснить бóльшей стабильностью Sn(+2).

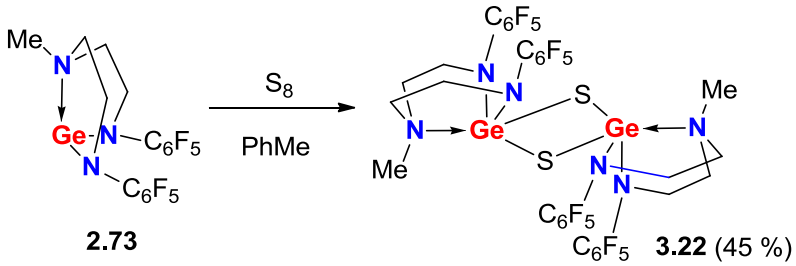


Схема 3.8. Реакция мономерного гермилена **2.85** с серой.

Молекулярные структуры соединений **3.20** и **3.22** исследованы методом РСА (Рисунки 3.4, 3.5).

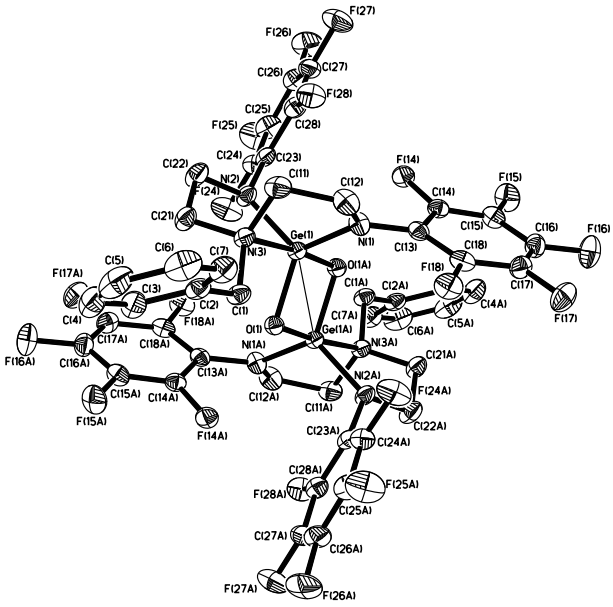


Рисунок 3.4. Молекулярная структура $[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]_2(\mu\text{-}O)_2$ (**3.20**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(1) 1.7844(13), Ge(1)-O(1A) 1.8313(13), Ge(1)-N(2) 1.8519(16), Ge(1)-N(1) 1.8574(16), Ge(1)-N(3) 2.1478(17), O(1)-Ge(1A) 1.8313(13); O(1)-Ge(1)-O(1A) 85.64(6), O(1A)-Ge(1)-N(2) 99.61(7), O(1)-Ge(1)-N(1) 122.81(7), O(1A)-Ge(1)-N(1) 100.02(7), N(2)-Ge(1)-N(1) 117.30(8), O(1)-Ge(1)-N(3) 89.54(6), O(1A)-Ge(1)-N(3) 175.18(6), N(2)-Ge(1)-N(3) 82.48(7), N(1)-Ge(1)-N(3) 82.74(7), N(2)-Ge(1)-Ge(1A) 115.27(6), N(1)-Ge(1)-Ge(1A) 118.99(6), N(3)-Ge(1)-Ge(1A) 133.05(5), Ge(1)-O(1)-Ge(1A) 94.36(6).

В **3.20** расстояние Ge(1)-Ge(1A) (2.6524(4) Å) свидетельствует лишь о стерической сближенности двух атомов германия, но не о наличии необычного связывания [239, 243] между ними.

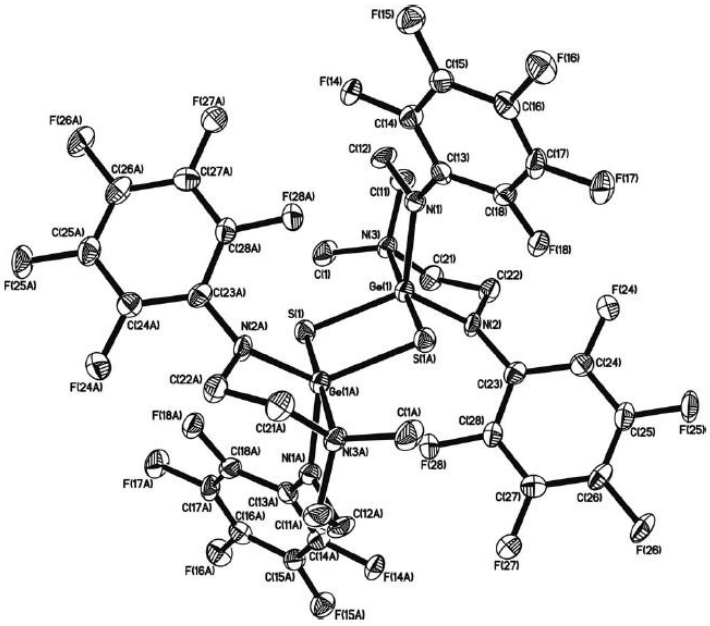


Рисунок 3.5. Молекулярная структура $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]_2(\mu\text{-}S)_2$ (**3.22**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-S(1) 2.2062(17), Ge(1)-S(1A) 2.2875(18), Ge(1)-N(2) 1.856(5), Ge(1)-N(1) 1.869(5), Ge(1)-N(3) 2.323(5); N(2)-Ge(1)-N(1) 112.7(2), N(2)-Ge(1)-S(1) 123.50(17), N(1)-Ge(1)-S(1) 118.52(16), N(2)-Ge(1)-S(1) 100.27(16), N(1)-Ge(1)-S(1A) 101.32(17), S(1)-Ge(1)-S(1A) 91.93(6), N(2)-Ge(1)-N(3) 78.97(19), N(1)-Ge(1)-N(3) 78.9(2), S(1)-Ge(1)-N(3) 88.63(13), S(1A)-Ge(1)-N(3) 179.23(13), Ge(1)-S(1)-Ge(1) 88.07(6).

В **3.20** и **3.22** атомы германия пентакоординированы, координационный полиэдр представляет собой тригональную бипирамиду (ТВР-5). В **3.20** атомы N(3) (координационно связанный) и O(1A), а в **3.22** атомы N(3) (координационно связанный) и S(1A) занимают аксиальные позиции. Длины связей Ge-O в **3.20** близки к найденным в родственных соединениях (1.7844(13) и 1.8313(13) Å *vs.* 1.809(4) и 1.825(4) Å в $[MeSi(\mu\text{-NBu-}t)_2SiMe(t\text{-BuN})_2]Ge(\mu\text{-O}))_2$ [244]; *vs.* 1.78(1) и 1.84(1) Å в $([P(\mu\text{-NBu-}t)_2P(t\text{-BuN})_2]Ge(\mu\text{-O}))_2$ [245]). В каждой молекуле длина аксиальной Ge–X(*акс.*) связи ожидаемо больше экваториальной Ge–X(*экватор.*) (X = O (**3.20**), X = S (**3.22**)). Этот факт соответствует представлениям теории гипервалентной связи [72, 246]. Расстояние, соответствующее внутримолекулярному трансаннулярному контакту, в **3.22** больше, чем в **3.20** (N(3)→Ge 2.323(5) *vs.* 2.1478(17) Å, соответственно) благодаря более низкой электроотрицательности S по сравнению с O.

Таким образом, в этом подразделе работы мы показали, что мономерные тетрилены на основе полидентатных лигандов подвергаются окислению под действием триметиламин-*N*-оксида и серы.

Взаимодействие с азидами

Согласно литературным данным, при взаимодействии гермиленов с азидами в зависимости от структуры тетрилена, азида и условий проведения реакций могут быть получены различные производные германия (+2) или (+4): азиды, гермолы, имины, полимерные гермазаны [101, 238, 247]. В литературе описаны редкие примеры взаимодействия гермиленов, $[Ar(Me_3Si)N]_2Ge$, с дифенилфосфорилазидом, которые приводят к продуктам окисления [247].

В ходе представленной работы мы обнаружили, что взаимодействие димерных тетриленов (гермилена $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.10**) *[2]*, станнилена $[MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Sn]_2$ (**2.17**) *[151]*) с $(PhO)_2P(O)N_3$ является неселективным и приводит к смесям трудно идентифицируемых соединений.

Напротив, взаимодействие мономерных 2,6-$Py(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)Ge$ (**2.22**), $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.74**), $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.76**) с $(PhO)_2P(O)N_3$ приводит к циклическим $[O\text{-}P{=}N\text{-}E(L)]_2$ (E = Ge, Sn; LH_2 – полидентатный лиганд) продуктам *[135]* (Схема 3.9).

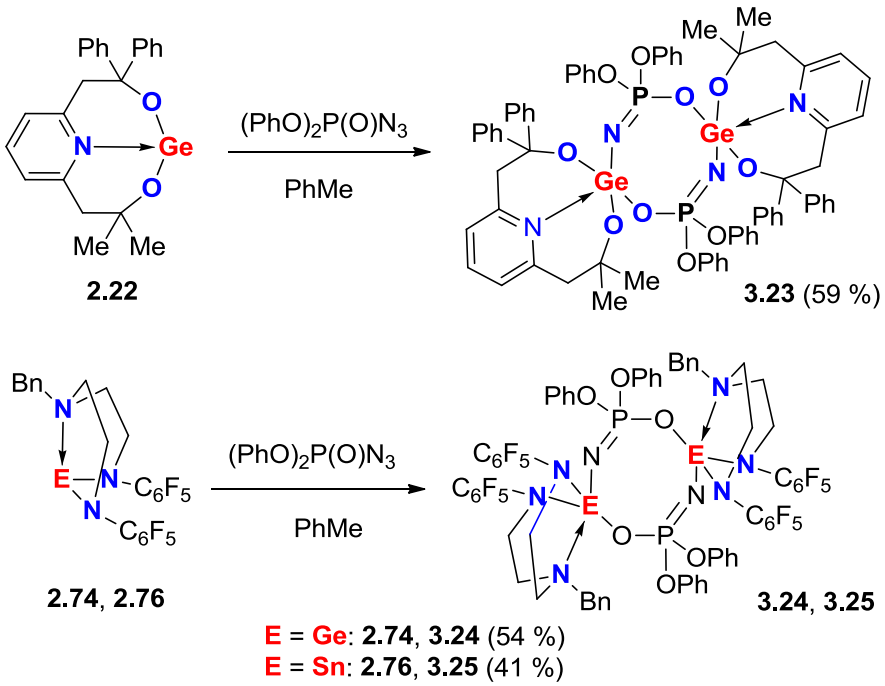


Схема 3.9. Взаимодействие мономерных тетриленов с $(PhO)_2P(O)N_3$.

Ключевым интермедиатом этой реакции является, по-видимому, нестабильный [$(PhO)_2P(O)N=E(L)$], образующийся *in situ* при экструзии азота, который далее димеризуется с образованием циклического продукта.

Молекулярная структура комплекса **3.25** исследована методом РСА (Рисунок 3.6). Молекула содержит восьмичленный $(Sn\text{-}N=P\text{-}O)_2$ цикл. Координационный полиэдр атомов германия представляет искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5) с атомами N(3) (координационный) и O(1A) в аксиальных положениях. Необходимо отметить, что в **3.25** длины связей Sn-N (внутримолекулярная трансаннулярная N(3)→Sn (2.299(2) Å) и две ковалентные N(1)–Sn (2.043(2) Å) и N(2)–Sn (2.045(2) Å)) короче, чем аналогичные в исходном станнилене **2.76** (N(3)→Sn (2.3038(17) Å), N(1)–Sn (2.1845(18) Å), N(2)–Sn (2.1827(18) Å) *[133]*). Данный факт можно объяснить присутствием электроотрицательных заместителей при атоме олова в **3.25**.

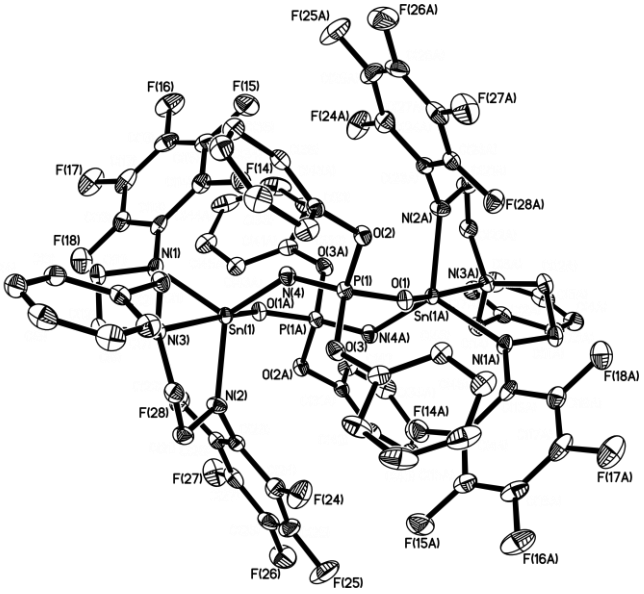


Рисунок 3.6. Молекулярная структура *cyclo*-([$BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$][-$OP(OPh)_2$=N-])$_2$ (**3.25**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-N(4) 1.952(2), Sn(1)-N(1) 2.043(2), Sn(1)-N(2) 2.045(2), Sn(1)-O(1A) 2.0546(16), Sn(1)-N(3) 2.299(2), P(1)-N(4) 1.518(2), P(1)-O(1) 1.5254(17), P(1)-O(2), 1.6132(18), P(1)-O(3) 1.6135(18), O(1)-Sn(1A) 2.0547(16); N(4)-Sn(1)-N(1) 118.28(9), N(4)-Sn(1)-N(2) 120.82(9), N(1)-Sn(1)-N(2) 117.84(9), N(4)-Sn(1)-O(1A) 101.96(8), N(1)-Sn(1)-O(1A) 90.11(8), N(2)-Sn(1)-O(1A) 95.20(8), N(4)-Sn(1)-N(3) 96.32(8), N(1)-Sn(1)-N(3) 78.08(8), N(2)-Sn(1)-N(3) 78.15(8).

Суммируя полученные результаты, можно утверждать, что степень олигомерности тетриленов определяет реакционную способность при взаимодействии с $(PhO)_2P(O)N_3$. Мономерные тетрилены вступают в реакцию с фосфорилазидом, давая молекулярные циклические продукты, содержащие фрагмент $[O\text{-}P{=}N\text{-}E(L)]_2$.

Реакции циклоприсоединения

Взаимодействие тетриленов с сопряженными органическими соединениями (реакции [4+1]-циклоприсоединения) можно использовать для синтеза производных элементов 14-ой группы, недоступных другими способами [101, 248]. В ходе исследования мы изучали реакционную способность серий тетриленов на основе *ONO*- и *NNN*-лигандов с различными карбонильными соединениями (бензил PhC(O)C(O)Ph [249-252], фенантренхинон [253], халкон (*E*)-PhC(O)CH=CHPh и его ферроценильный (*E*)-FcC(O)CH=CHPh аналог). Варьирование строения реагентов проводилось с целью выявления корреляций между свойствами и структурой (олигомерность, электронные и стерические характеристики).

Протекание реакции циклоприсоединения с 1,2-дикарбонильными соединениями обусловлено образованием двух прочных E-O связей (E = Ge, Sn). Как оказалось, *димерный станнилен* $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) в реакции с бензилом дает смесь трудно идентифицируемых соединений *[151]*. Напротив, *димерный гермилен* **2.10** и *мономерный* гермилен **2.74** гладко взаимодействуют с бензилом; *мономерный* гермилен **2.21** реагирует с фенантренхиноном аналогично (Схема 3.10).

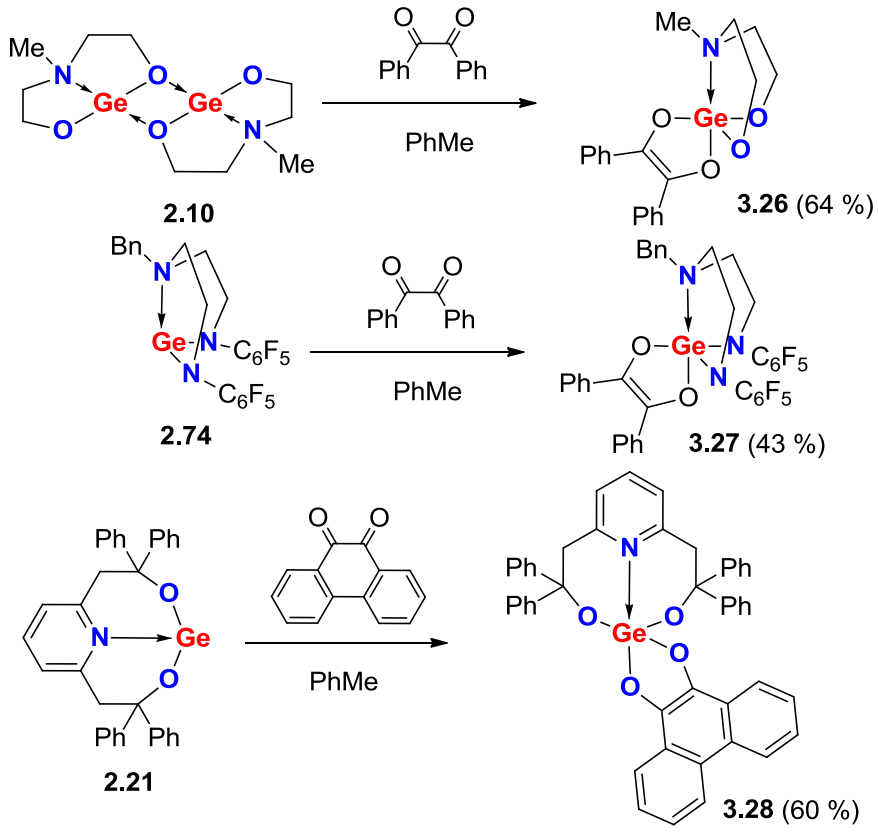


Схема 3.10. Взаимодействие тетриленов с 1,2-дикарбонильными соединениями.

Молекулярные структуры германов **3.27** и **3.28** исследованы методом РСА (Рисунки 3.7, 3.8).

В германе **3.27** координационный полиэдр атома германия представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5) с атомами O(1), N(3) (координационный) в аксиальных положениях.

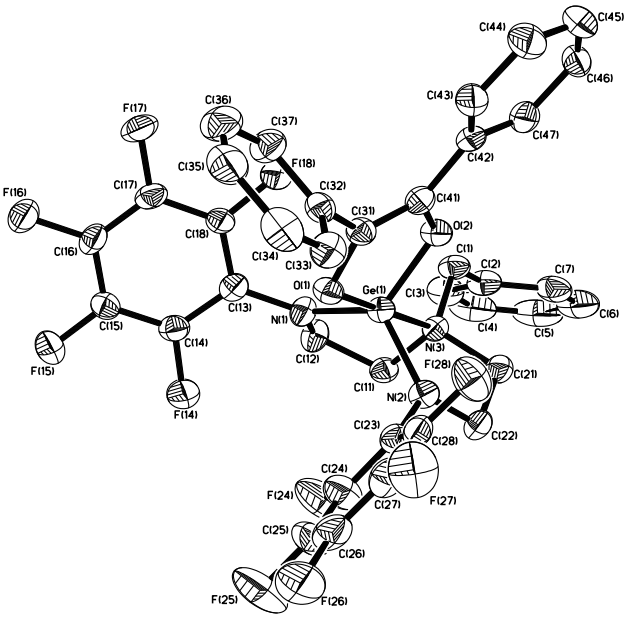


Рисунок 3.7. Молекулярная структура $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$–*cyclo*-(OC(Ph)C(Ph)O) (**3.27**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(2) 1.796(3), Ge(1)-N(1) 1.836(4), Ge(1)-O(1) 1.838(3), Ge(1)-N(2) 1.839(4), Ge(1)-N(3) 2.089(4); O(2)-Ge(1)-N(1) 124.40(16), O(2)-Ge(1)-O(1) 89.26(14), N(1)-Ge(1)-O(1) 96.00(15), O(2)-Ge(1)-N(2) 114.40(16), N(1)-Ge(1)-N(2) 119.51(18), O(1)-Ge(1)-N(2) 97.79(15), O(2)-Ge(1)-N(3) 90.54(14), N(1)-Ge(1)-N(3) 83.40(16), O(1)-Ge(1)-N(3) 179.11(14), N(2)-Ge(1)-N(3) 83.09(15).

Соединение **3.28** (Рисунок 3.8) характеризуется наличием прочного внутримолекулярного трансаннулярного взаимодействия N→Ge. Координационный полиэдр атома германия представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5), в которой аксиальные положения занимают атом азота и один из атомов кислорода фенантреновой системы, O(4). При этом атом германия смещен из плоскости, образованной тремя экваториальными атомами кислорода, O(1), O(2), O(3), в сторону аксиального атома кислорода O(4). Атом германия ковалентно связан с 4 электроноакцепторными заместителями (4 атома кислорода), что ожидаемо приводит к образованию прочной координационной связи германий←азот. Длина связи Ge←N в спироцикле (2.057(3) Å) существенно короче ранее найденных длин связей в родственных соединениях на основе диалканоламинов: $MeN(CH_2CH_2O)_2Ge(OCPh_2C(O)O)$ (2.080(3) Å) [254], $HN(CH_2CH_2O)_2Ge(OH)_2$ (2.123(4) Å) [255], $MeN(CH_2CH_2O)_2Ge[OCH_2CH_2O]$ (2.159(7) Å) [256], $MeN(CH_2CH_2O)_2GeBr_2$ (2.166(5) Å) [257], $PhN(CH_2CH_2O)_2GeBr_2$ (2.202(4) Å) [258]. Такое значение этой связи в **3.28** объясняется повышенной основностью атома азота Ру кольца по сравнению с алкиламиновым центром. Связь во фрагменте N→Ge-O(4) следует рассматривать как трехцентровое четырехэлектронное взаимодействие, что подтверждается удлинением связи Ge-O(4) по сравнению со связью Ge-O(3). Связь Ge←N в соединении **3.28** короче, чем аналогичная в родственном гермилене **2.22** (2.110(1) Å) *[134]*. Следовательно, прочность гиперкоординационного взаимодействия может превышать прочность классической донорно-акцепторной связи Ge←N, реализующейся в гермиленах за счет донирования неподеленной электронной пары атома азота на вакантную *p*-орбиталь атома Ge(+2). Пентакоординация атома германия в **3.28** сохраняется и в растворе, что подтверждается наличием в спектрах ЯМР ^{13}C четырнадцати неэквивалентных сигналов углерода фенантреновой группы. Фенильные заместители CPh_2 фрагмента диастереотопны.

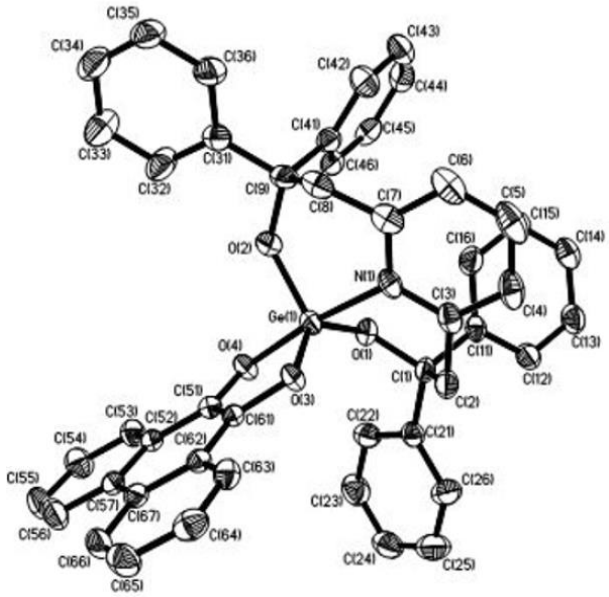
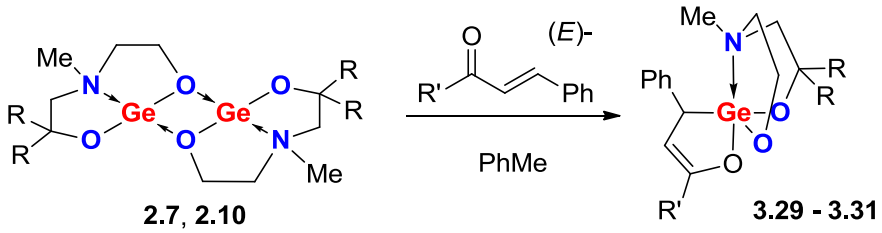


Рисунок 3.8. Молекулярная структура 2,6-Py($CH_2CPhO)_2$Ge–*cyclo*-($OC_{14}H_8O$) (**3.28**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(1) 1.773(2), Ge(1)-O(2) 1.759(2), Ge(1)-O(3) 1.820(2), Ge(1)-O(4) 1.850(2), Ge(1)-N(1) 2.057(3); O(2)-Ge(1)-O(1) 112.1(1), O(2)-Ge(1)-O(3) 116.3(1), O(1)-Ge(1)-O(3) 131.3(1), O(2)-Ge(1)-O(4) 92.3(1), O(1)-Ge(1)-O(4) 94.2(1), O(2)-Ge(1)-N(1) 94.8(1), O(1)-Ge(1)-N(1) 86.7(1), O(3)-Ge(1)-N(1) 84.7(1), O(4)-Ge(1)-N(1) 171.9(1).

Димерные **2.7**, **2.10** и мономерные **2.73**, **2.74** гермилены реагируют с *транс*-халконом и его ферроценильным аналогом *транс*-FcCH=CHC(O)Ph, давая продукты [4+1]-циклоприсоединения (Схема 3.11).



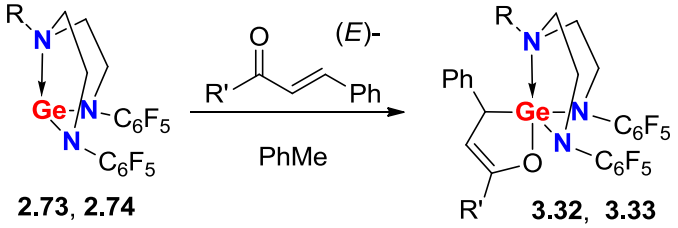


Схема 3.11. Взаимодействие тетриленов с халконами.

Мы установили, что халконы как с мономерными (BnN($CH_2CH_2NC_6F_5)_2$Sn (**2.76**)), так и с димерными ([MeN($CH_2CH_2O)_2$Sn]$_2$ (**2.12**), [BnN($CH_2CH_2O)_2$Sn]$_2$ (**2.16**)) станниленами не взаимодействуют. Это можно объяснить большей стабильностью Sn(+2) по сравнению с Ge(+2). Кроме того, оказалось, что гермилен EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$Ge (**2.40**) и станнилен EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Sn (**2.45**) на основе аминобис(фенольных) *ONO*-лигандов не реагируют с (*E*)-халконом даже при продолжительном нагревании, что указывает на высокую стабильность тетриленов на основе данных полидентатных лигандов.

Молекулярная структура германа **3.32** исследована методом РСА (Рисунок 3.9).

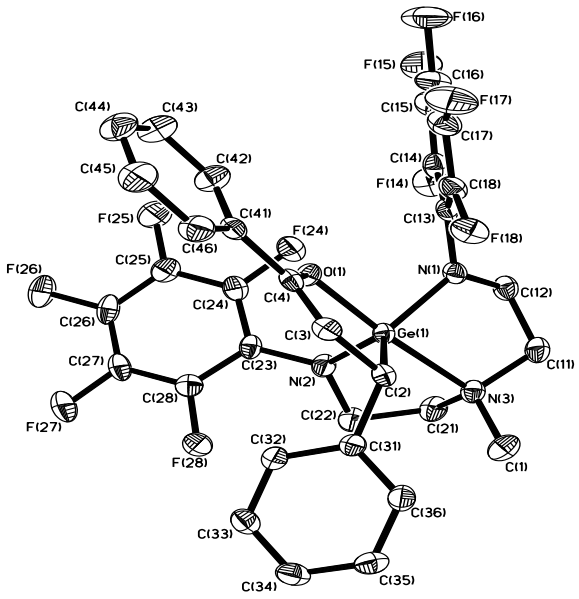


Рисунок 3.9. Молекулярная структура $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$-*cyclo*-(OC(Ph)CHCHPh) (**3.32**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-N(2) 1.8596(18), Ge(1)-N(1) 1.8642(17), Ge(1)-O(1) 1.8651(14), Ge(1)-C(2) 1.996(2), Ge(1)-N(3) 2.2566(17); N(2)-Ge(1)-N(1) 117.05(8), N(2)-Ge(1)-O(1) 95.96(7), N(1)-Ge(1)-O(1) 93.04(7), N(2)-Ge(1)-C(2) 119.68(8), N(1)-Ge(1)-C(2) 122.50(8), O(1)-Ge(1)-C(2) 89.85(7), N(2)-Ge(1)-N(3) 80.90(7), N(1)-Ge(1)-N(3) 80.16(7), O(1)-Ge(1)-N(3) 170.05(6), C(2)-Ge(1)-N(3) 99.92(8).

Геометрию атома германия в **3.32** можно описать как тригональнобипирамидальную (TBP-5), причем атомы O(1), N(3) (координационный атом азота) располагаются в аксиальных позициях. Необходимо отметить, что в **3.27** и **3.32** внутримолекулярные трансаннулярные взаимодействия N(3)→Ge (2.089(4) Å в **3.27** и 2.2566(17) Å в **3.32**) заметно отличаются как между собой, так и по сравнению с исходным гермиленом $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.74**) *[132]* (2.112(2) Å). Это взаимодействие тем сильнее, чем более электроноакцепторные заместители присутствуют у атома германия. Такие же закономерности наблюдаются для $MeN(CH_2CH_2O)_2Ge$(-OCH_2CH_2O-) [256], $HOCH_2CH_2N(CH_2CH_2O)_2Ge$(-$OC(O)CH_2CH_2$-) [259, 260] и $MeN(CH_2CH_2O)_2Ge$(-$OC(O)CPh_2O$-) [254], где N→Ge составляет 2.159(7), 2.149(6) и 2.080(3) Å, соответственно. Введение объемных групп в **3.32** также приводит к удлинению этого расстояния.

Мы установили, что димерный гермилен $[MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]_2$ (**2.7**) и мономерный гермилен $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.74**) не реагируют с 2,3-диметилбутадиеном, который активно применяется [252] для исследования реакционной способности тетриленов.

В результате проведённой работы мы показали, что синтез тетриленов на основе полидентатных лигандов приводит к значительной стабилизации E(+2), что сопровождается понижением их реакционной способности; в частности, стабилизированные гермилены не внедряются по связям Ge-Ge. Мы установили, что тетрилены на основе полидентатных лигандов вступают в реакции внедрения, окисления, циклоприсоединения, сопровождающиеся повышением степени окисления центрального атома до +4. При этом станнилены менее активны, чем родственные гермилены благодаря бóльшей стабильности Sn(+2). Степень олигомерности тетриленов оказывает определяющее влияние на химические свойства. Так, реакции с мономерными тетриленами в большинстве случаев приводят к ожидаемым продуктам; димерные же тетрилены реагируют с образованием побочных продуктов, часто давая смеси трудно идентифицируемых соединений.

Раздел 4. Комплексы тетриленов с переходными металлами

Исследования, относящиеся к применению тетриленов в качестве лигандов в комплексах переходных металлов, продолжаются в течение длительного времени [261-263]; особый интерес к этим производным вызван как изучением способности к комплексообразованию [264-268], так и к прикладным применениям в катализе. Необходимо отметить, что тетрилены являются изолобальными аналогами таких распространенных лигандов как фосфины и CO.

При образовании комплекса, где тетрилен ER_2 выступает в качестве лиганда, связь «элемент – переходный металл» возникает за счет двух типов взаимодействий: σ-донирования (прямое связывание, состоящее в донировании расположенной на *s*-орбитали электронной пары атома E(+2) на обладающую σ-симметрией (d_z) вакантную орбиталь атома переходного металла) и π-акцептирования (включающее обратное донирование; *d*-электроны переходного металла донируются на вакантную *p*-орбиталь атома E(+2)) (Схема 4.1).

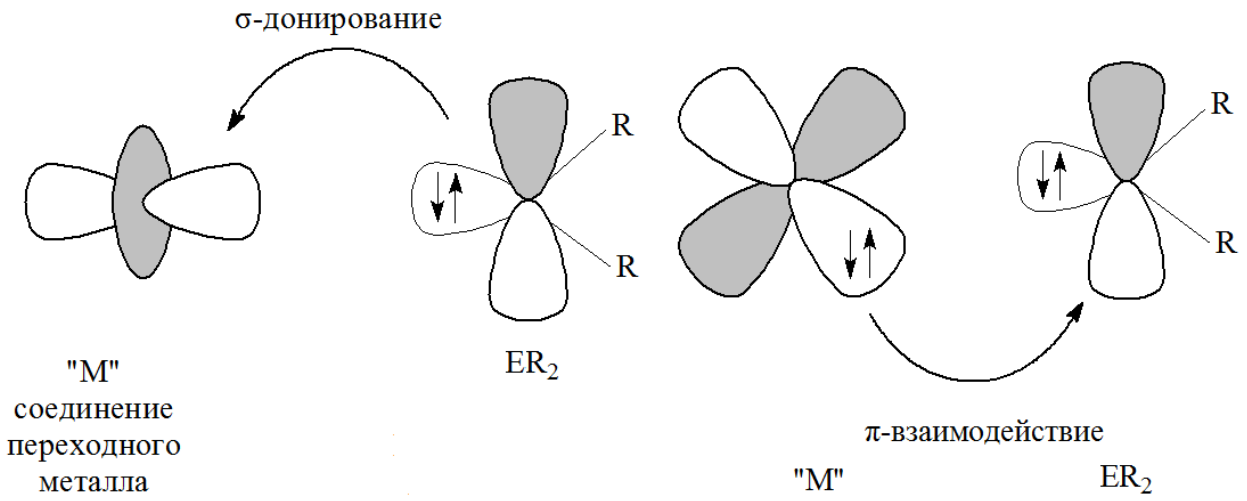


Схема 4.1. Образование комплекса тетрилена с переходным металлом.

В этом разделе мы исследовали методы синтеза, структуру и свойства комплексов некоторых из описанных выше тетриленов (см. Раздел 2) с производными таких *d*-переходных металлов как Mo, W, Pd. В качестве тетриленов были выбраны легко доступные тетрилены различных классов (мономерные/димерные; на основе различных полидентатных *O*- и *N*-лигандов); основное внимание уделено гермиленам.

При подготовке данного раздела использованы собственные публикации автора [269, 270].

Комплексы гермиленов с карбонилами молибдена и вольфрама

Комплексы гермиленов с карбонилами металлов (Ru [271, 272], элементов 6-ой группы (Cr, Mo, W) [105, 264, 273-279], Co [280, 281], Rh [282], Fe [283-287], Mn [288] и др. [289, 290]) интенсивно исследуются разными научными группами. Особое внимание уделяется также производным N-гетероциклических гермиленов (NHGe) [142, 291].

Целью данной работы было установление влияния структуры органического лиганда в тетриленах на их химические и координационные свойства, поэтому мы исследовали значительно различающиеся

по строению тетрилены (здесь и далее (L)E, где LH_2 – полидентатный лиганд): гермилены **2.7** (димер), **2.9** (мономер) (на основе диалканоламинов, *ONO*-лиганды), **2.21**, **2.22** (мономеры; на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов, *ONO*-лиганды) и **2.74** (мономер; на основе диэтилентриаминов, *NNN*-лиганды) *[270]* (Схема 4.2).

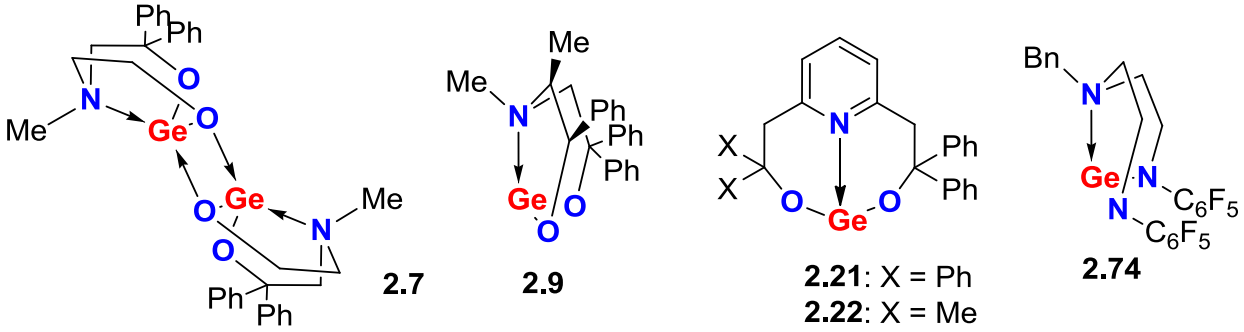
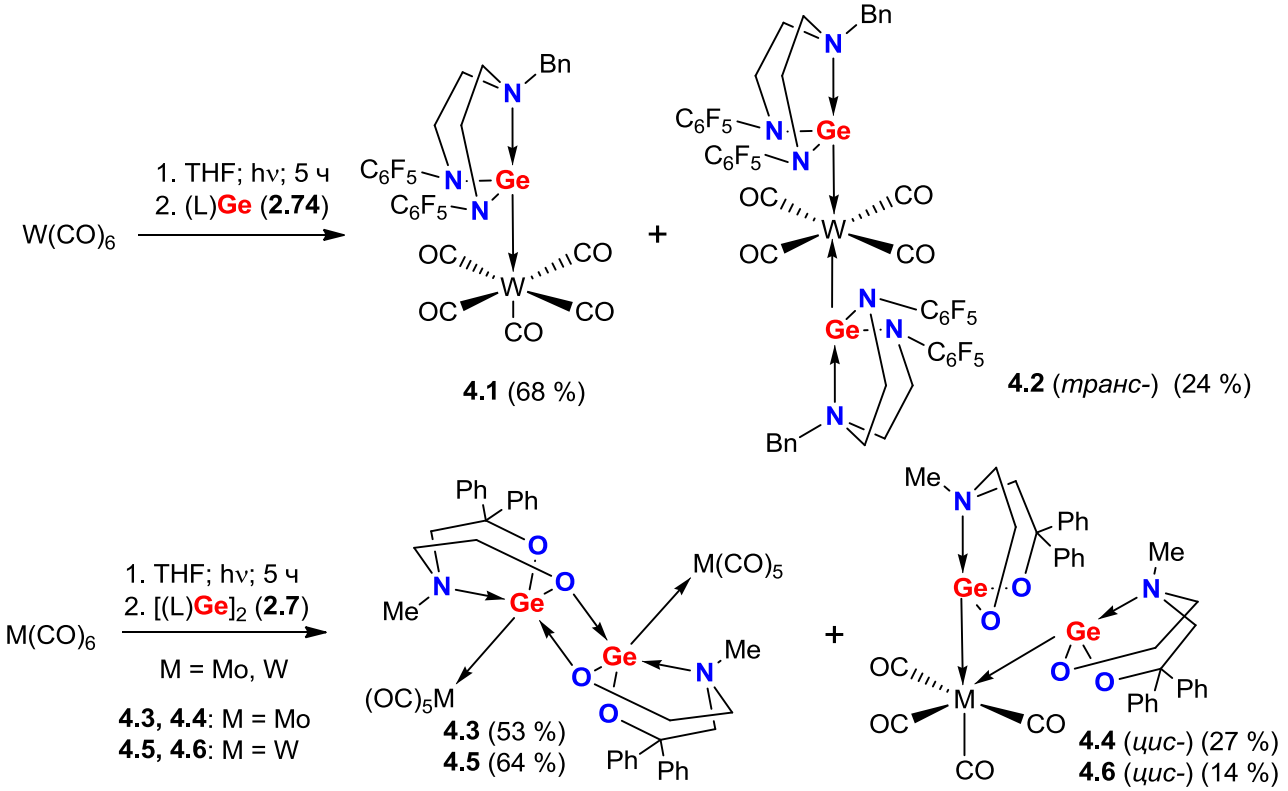


Схема 4.2. Структуры гермиленов $[(L)Ge]_n$, использованных для синтеза карбонильных комплексов переходных металлов.

Хорошо известно, что $M(CO)_6$ (M = Mo, W) являются высоко стабильными соединениями; в общем случае осуществить замещение CO лиганда в обычных условиях не представляется возможным [24]. Поэтому в качестве исходного соединения используют $[M(CO)_5{*}ТГФ]$ (M = Mo, W), генерируемые *in situ* в ТГФ при УФ облучении $M(CO)_6$.

Мы установили, что после УФ облучения раствора $M(CO)_6$ в ТГФ в течение **5 часов** и добавления соответствующего гермилена получены продукты как *моно*замещения (комплексы **4.1**, **4.3**, **4.5**, **4.9**), так и *ди*замещения карбонильной группы (**4.2**, **4.4**, **4.6**, **4.10**) (Схема 4.3). Используя разницу в растворимости моно- и ди- производных, удалось разделить эти соединения (см. Эксперимент).



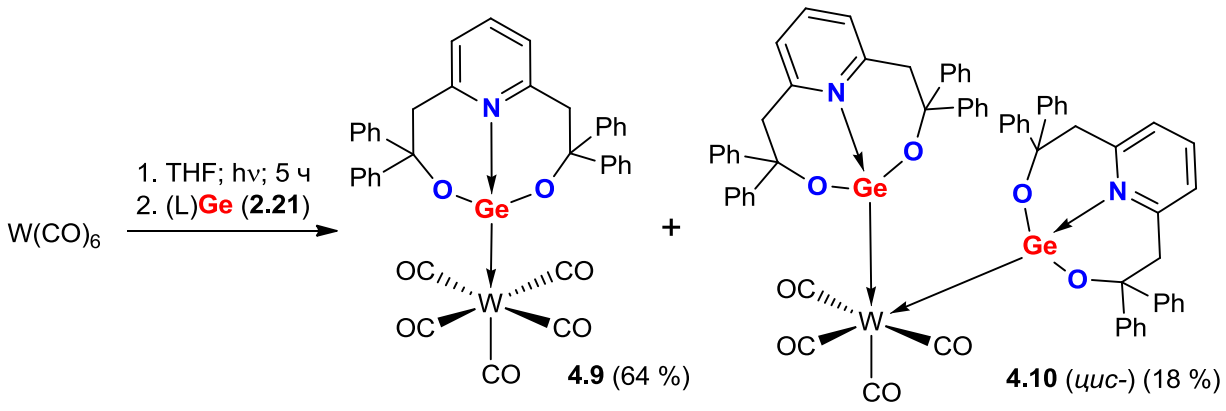


Схема 4.3. Синтез карбонильных комплексов германиленов при длительном УФ облучении.

В каждом отдельном случае оба продукта получаются независимо от структуры германилена. Получение атипичных *ди*германиленовых комплексов в этих реакциях можно объяснить длительным облучением раствора исходного гексакарбонила, которое приводит к получению как ожидаемого $[M(CO)_5{*}ТГФ]$, так и заметного количества $[M(CO)_4{*}2ТГФ]$ [292] (Схема 4.4); оба комплекса не стабильны.

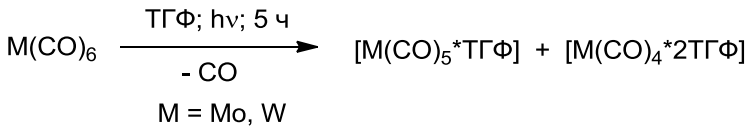


Схема 4.4. Генерирование *in situ* при УФ облучении комплексов молибдена и вольфрама с ТГФ.

Уменьшение времени УФ облучения при генерировании $[M(CO)_5{*}ТГФ]$ с 5 до **3 часов** позволило *селективно* получать *моно*германиленовые комплексы (Схема 4.5).

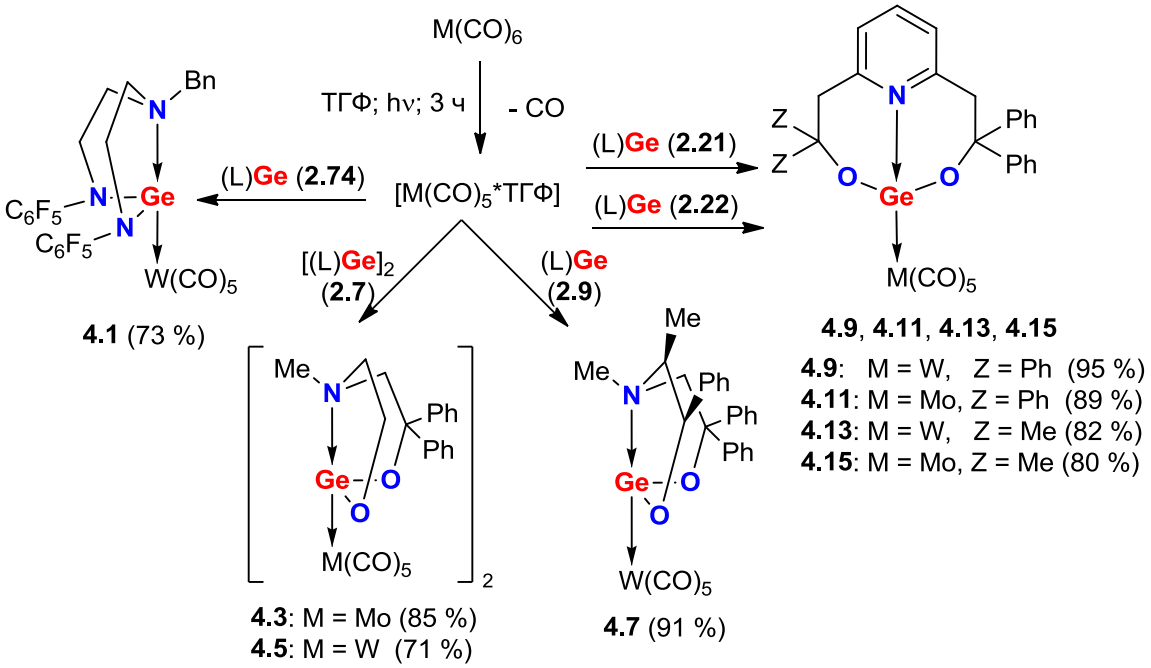
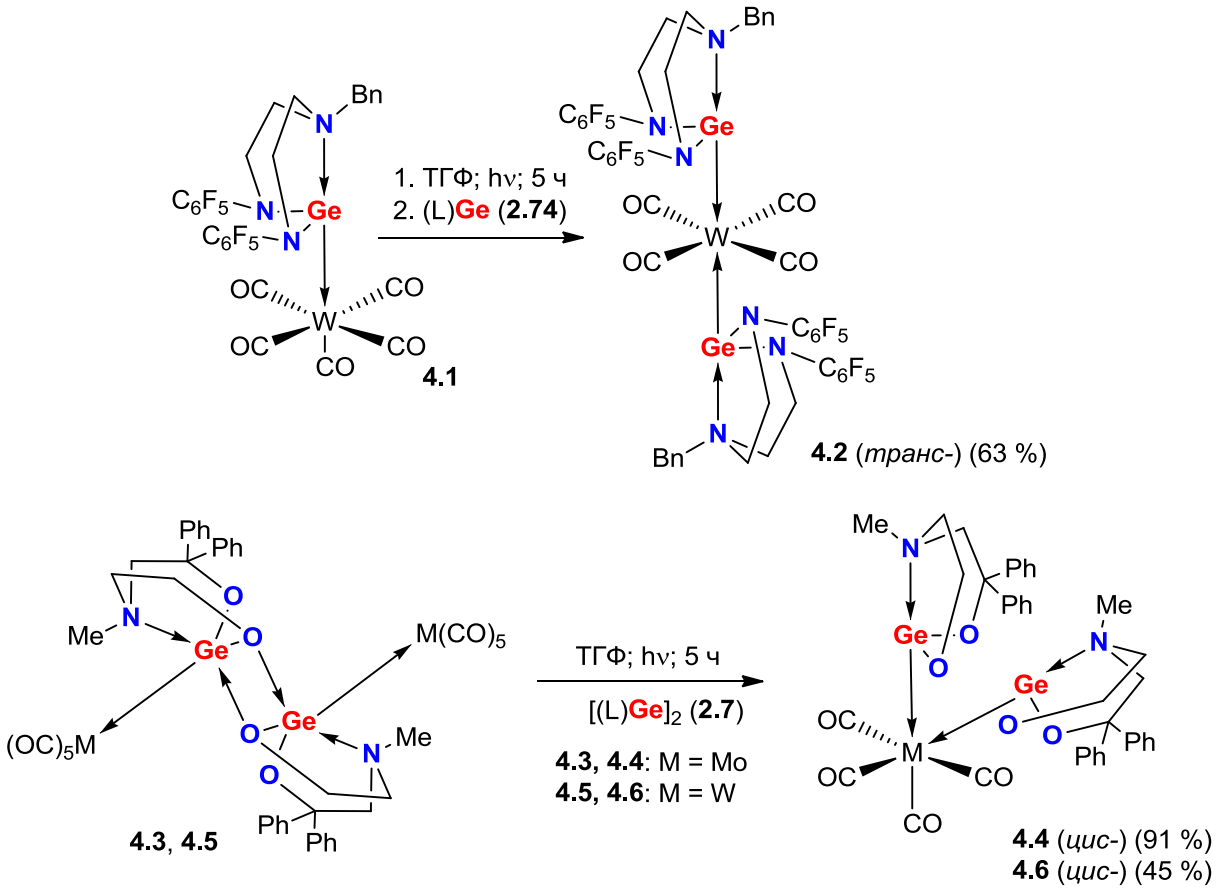


Схема 4.5. Селективный синтез *моно*германиленовых комплексов карбонилов металлов.

Состав полученных *моно*германиленовых комплексов **4.1**, **4.3**, **4.5**, **4.7**, **4.9**, **4.11**, **4.13**, **4.15** был подтвержден данными элементного анализа, а структура установлена на основании спектроскопии ЯМР, а также ИК спектроскопии. По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C (два неэквивалентных сигнала CO групп в соотношении 4:1), координационный полиэдр атома Mo или W представляет собой октаэдр (OC-6). По сравнению с сигналами карбонильной группы в $Mo(CO)_6$ (δ 201.0 м.д.) [293] и $W(CO)_6$ (δ 191.1 м.д., $^1J_{W-C}$ = 191 Гц) [294] сигналы в этих *моно*германиленовых комплексах сдвинуты в слабое поле. Это показывает, что в комплексах с германиленами увеличивается степень обратного π-донирования для CO [295] (*транс*-CO в комплексах W: δ 198.3-200.0 м.д.; для комплексов Mo: δ 209.9-211.1 м.д.). В спектрах ЯМР ^{13}C комплексов вольфрама значения $^1J_{W-C}$ (122-125 Гц для *цис*-CO; 145-152 Гц для *транс*-CO) указывают на бóльшие π-акцепторные свойства CO лиганда по сравнению с германиленом в координационной сфере W [279]. Установлено, что тип лиганда, на основе которого получен германилен (*ONO*-диалканоламин или *NNN*-диэтилентриамин), не оказывает существенного влияния на степень обратного π-донирования в связи M–CO (M = Mo, W).

Мы установили, что полученные *моно*германиленовые комплексы можно использовать для селективного синтеза *ди*германиленовых производных, если обрабатывать их свободными германиленами при УФ-облучении (Схема 4.6).



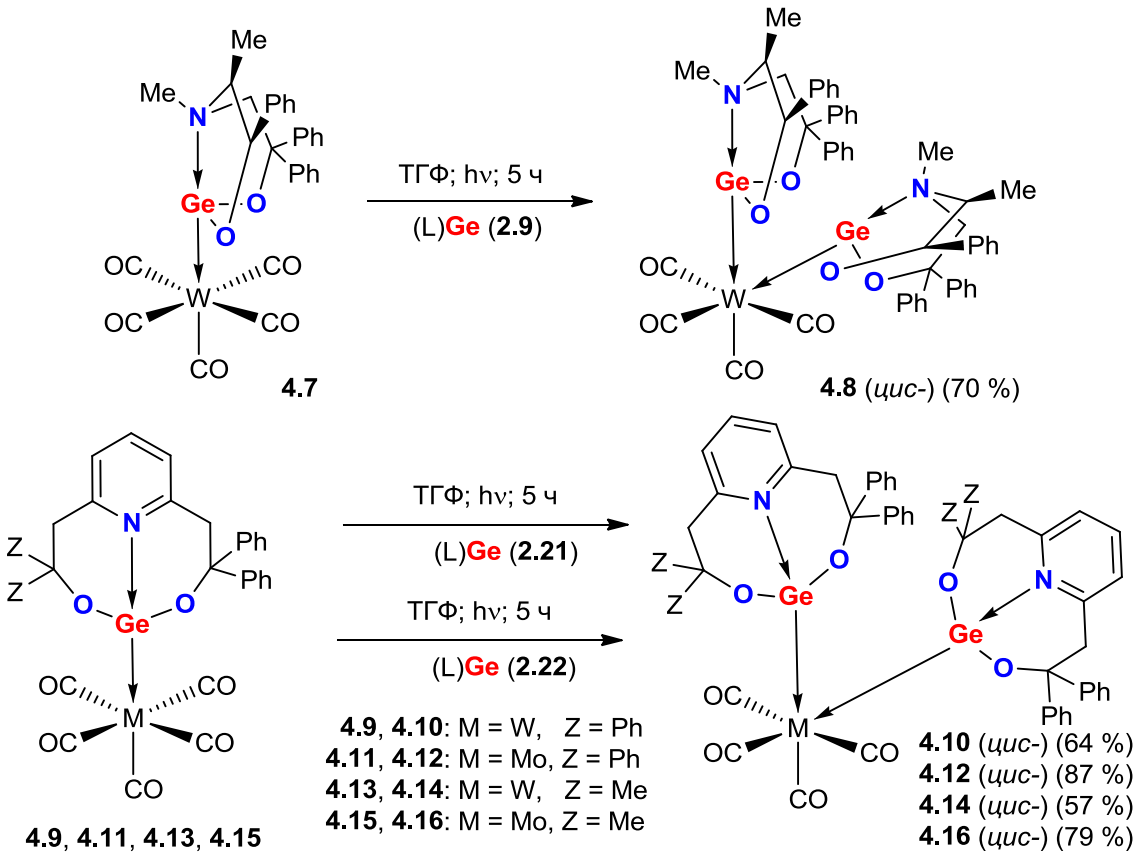


Схема 4.6. Синтез *ди*гермиленовых комплексов из *моно*гермиленовых производных.

Строение *ди*гермиленовых комплексов **4.2**, **4.4**, **4.6**, **4.8**, **4.10**, **4.12**, **4.14**, **4.16** установлено на основании данных спектроскопии ЯМР и ИК спектроскопии, состав подтвержден элементным анализом. Структура соединений **4.2**, **4.8** и **4.12** в твердой фазе исследована методом РСА (см. ниже). Все *ди*гермиленовые комплексы за исключением **4.2** имеют *цис*-расположение гермиленовых лигандов в координационной сфере атома M (M = Mo, W). В спектре ЯМР ^{13}C соединения **4.2** присутствует только один сигнал CO групп, что соответствует структуре *транс*-изомера (C_s-симметрия). В спектрах остальных *ди*гермиленовых комплексов присутствует два сигнала CO групп с одинаковой интенсивностью (C_2-симметрия), что характерно для *цис*-расположения CO групп. Следует отметить, что в большинстве случаев введение второго гермиленового лиганда в молекулу приводит к сдвигу сигналов CO групп в спектрах ЯМР ^{13}C в слабое поле по сравнению с монозамещенными комплексами. Это соответствует увеличению степени обратного π-донирования для связи M–CO из-за введения к атому M второго сильного σ-донора (гермиленового лиганда). Установлено, что природа гермиленового лиганда определяет строение дигермиленового комплекса металла; так, гермилены на основе *NNN*-лиганда приводят к получению *транс*-комплексов. Напротив, гермилены, полученные с использованием *ONO*-лигандов дают *цис*-изомеры, что соответствует найденному ранее для гермиленов амидного и алкоксидного типа [127, 253]. Такая разница в химическом поведении объясняется бóльшим стерическим объемом заместителей амидного типа.

По данным ИК спектроскопии, *моно*гермиленовые комплексы $[R_2Ge]M(CO)_5$ должны иметь 3 полосы (для октаэдрического комплекса с C_{4v} симметрией, $2A_1$+E полосы). О сильных σ-донорных свойствах гермиленов судят по понижению полосы $A_1^{(1)}$; уменьшение разницы между $A_1^{(2)}$ и E полосами указывает на уменьшение π-акцепторных свойств гермиленов [296]. Так, комплексы W (**4.5**,

4.7, **4.9**, **4.13**) характеризуются полосами $A_1^{(1)}$ 2056-2067, $A_1^{(2)}$ 1928-1942, E 1900-1908 см$^{-1}$ (здесь и далее в вазелиновом масле), комплексы Mo (**4.3**, **4.11**, **4.15**) – $A_1^{(1)}$ 2067-2071, $A_1^{(2)}$ 1942-1950, E 1903-1918 см$^{-1}$, значения которых близки найденным ранее для родственных лигандов (фосфины и гермилены на основе *O*- и *N*-лигандов), которые обладают сильными σ-донорными и слабыми π-акцепторными свойствами [273, 278]. Для комплекса **4.1** характерны те же закономерности, хотя полосы $A_1^{(2)}$ и E сдвинуты в сторону больших частот (1986 и 1945 см$^{-1}$, соответственно; $A_1^{(1)}$ 2056 см$^{-1}$); мы связываем этот факт с влиянием лиганда в гермилене (присутствие сильных электроноакцепторных перфторфенильных групп).

Дигермиленовый комплекс **4.2** в ИК спектре содержит одну полосу 1896 см$^{-1}$, что типично для *транс*-изомера октаэдрического комплекса с D_{4h} симметрией. Предполагается, что *цис*-дигермиленовые комплексы вида $[R_2Ge]_2M(CO)_4$ характеризуются наличием в ИК спектрах 4 полос (C_{2v} симметрия октаэдрического комплекса, $2A_1 + B_1 + B_2$ полосы). При этом сдвиг в сторону меньших частот (в том числе и относительно моногермиленовых комплексов) указывает на сильные σ-донорные/слабые π-акцепторные свойства двух R_2Ge лигандов в координационной сфере M (для комплексов Mo (**4.4**, **4.12**, **4.16**) $A_1^{(1)}$ 2017-2048, $A_1^{(2)}$ 1935-1951, B_1 1910-1930, B_2 1876-1911 см$^{-1}$; для комплексов W (**4.6**, **4.8**, **4.10**, **4.14**) $A_1^{(1)}$ 2018-2046, $A_1^{(2)}$ 1928-1946, B_1 1919-1936, B_2 1882-1916 см$^{-1}$). Слабые π-акцепторные свойства гермиленов обусловлены структурой органического *ONO*- или *NNN*-фрагмента и наличием трансаннулярного N→Ge донирования. Подобные свойства гермиленовых лигандов представляют интерес для получения комплексов поздних переходных металлов (например, Pd; см. ниже).

Как и исходные гермилены **2.9** *[2]*, **2.21** *[134]* (см. выше, Раздел 2), **2.74** [*132*, 147], *ди*гермиленовые комплексы **4.2**, **4.8** и **4.12** в твердой фазе мономерны (Рисунки 4.1-4.3). Необходимо отметить, что родственные димерные (за счет связей Sn–O···Sn) станнилены на основе диэтаноламинов $[RN(CH_2CR'_2O)_2Sn]_2$ (R = Me, *t*-Bu, R' = H [24]; R = $Me_2NCH_2CH_2$, $MeOCH_2CH_2$, R' = Me [138]) сохраняют свою структуру в карбонильных комплексах вольфрама. Поэтому комплексам **4.3**, **4.5** на основе димерного гермилена **2.7** приписана также биметаллическая структура. Комплекс **4.8** получен на основе хирального лиганда (*C222$_1$*, Z = 4; параметр Флэка 0.020(15)).

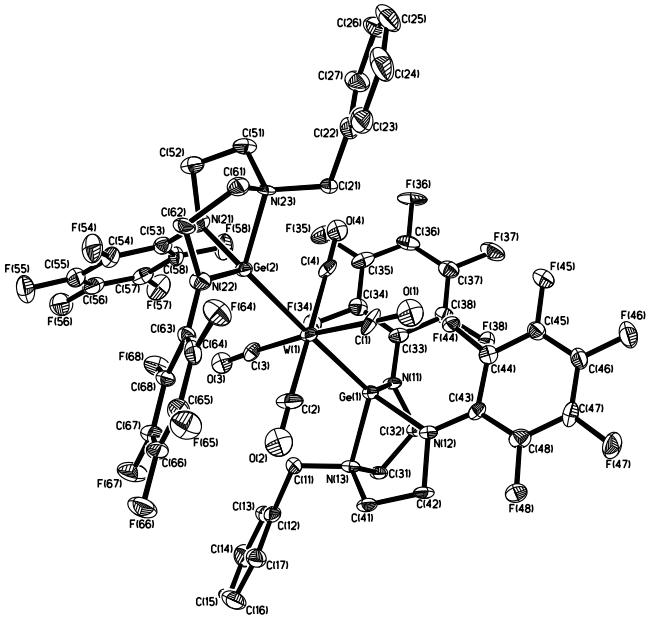


Рисунок 4.1. Молекулярная структура комплекса *транс*-$[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]_2W(CO)_4$ (**4.2**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы толуола не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-W(1) 2.5088(9), Ge(2)-W(1) 2.5118(9), Ge(1)-N(13) 2.074(6), Ge(2)-N(23) 2.128(6), Ge(1)-N(11) 1.868(6), Ge(1)-N(12) 1.945(6), Ge(2)-N(22) 1.881(7), Ge(2)-N(21) 1.893(7), O(1)-C(1) 1.172(10), O(2)-C(2) 1.170(11), O(3)-C(3) 1.150(9), O(4)-C(4) 1.160(10), W-C 2.002(9), 2.010(9), 2.010(8), 2.021(8); Ge(1)-W(1)-Ge(2) 175.84(3), C(1)-W(1)-C(2) 86.4(4), C(1)-W(1)-C(4) 92.1(4), C(1)-W(1)-C(3) 175.9(3), C(1)-W(1)-Ge(1) 86.4(2), C(2)-W(1)-Ge(1) 89.2(2), C(4)-W(1)-Ge(1) 92.7(2), C(3)-W(1)-Ge(1) 90.1(2), N(11)-Ge(1)-N(12) 102.7(3), N(11)-Ge(1)-N(13) 82.3(3), N(12)-Ge(1)-N(13) 83.0(3), N(11)-Ge(1)-W(1) 129.93(19), N(12)-Ge(1)-W(1) 121.2(2), N(13)-Ge(1)-W(1) 123.05(18).

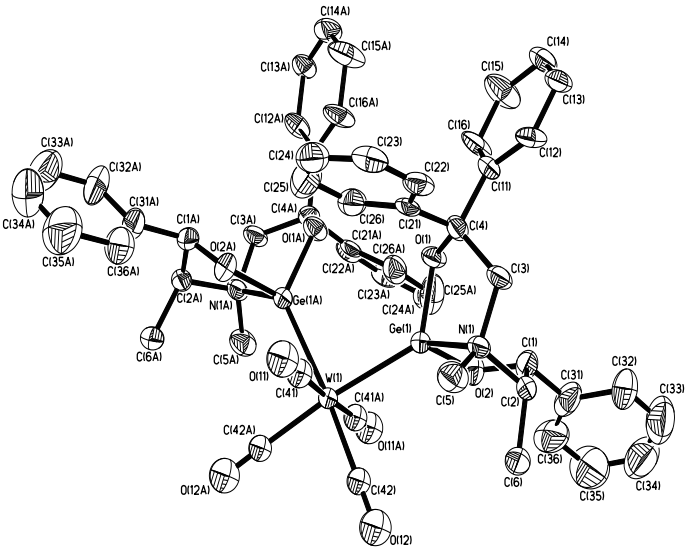


Рисунок 4.2. Молекулярная структура комплекса *цис-(7S,8R)*-[MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge]$_2$W(CO)$_4$ (**4.8**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы толуола не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): W(1)–Ge(1) 2.5501(8), Ge(1)–N(1) 2.081(6), Ge(1)–O(2) 1.804(5), Ge(1)–O(1) 1.824(5), C(41)–O(11) 1.131(10), C(42)–O(12) 1.102(10), W(1)–C(41) 2.024(8), W(1)–C(42) 2.018(8), O(2)–Ge(1)–W(1) 116.69(19), O(1)–Ge(1)–W(1) 127.91(16), N(1)–Ge(1)–W(1) 127.26(19); Ge(1)–W(1)–Ge(1A) 92.02(3), C(41A)–W(1)–C(41) 177.7(5), C(41A)–W(1)–C(42) 92.4(3), C(41A)–W(1)–C(42A) 89.3(3), C(41A)–W(1)–Ge(1) 85.0(2), C(42)–W(1)–Ge(1) 91.4(2), C(42A)–W(1)–Ge(1) 173.5(2), C(41A)–W(1)–Ge(1A) 93.3(2), C(42)–W(1)–Ge(1A) 173.5(2), O(2)–Ge(1)–O(1) 102.1(3), O(2)–Ge(1)–N(1) 87.6(2), O(1)–Ge(1)–N(1) 85.3(2).

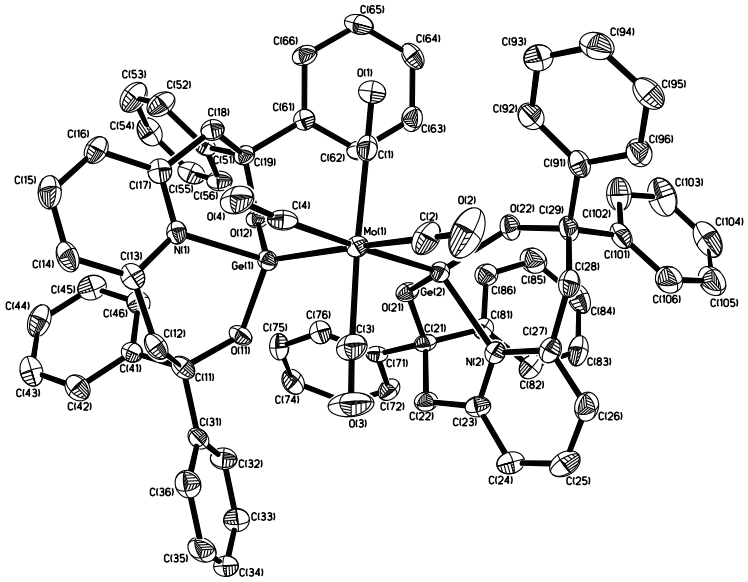


Рисунок 4.3. Молекулярная структура комплекса *цис*-[2,6-Py(CH_2CPh_2O)$_2$Ge]$_2$Mo(CO)$_4$ (**4.12**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы толуола не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Mo(1)-Ge(1) 2.5578(4), Mo(1)-Ge(2) 2.5608(4), Ge(1)-N(1) 2.028(2), Ge(2)-N(2) 2.051(2), Ge(1)-O(11) 1.8056(19), Ge(1)-O(12) 1.820(2), Ge(2)-O(21) 1.8100(19), Ge(2)-O(22) 1.816(2), O(1)-C(1) 1.151(4), O(3)-C(3) 1.146(4), O(2)-C(2) 1.148(4), O(4)-C(4) 1.152(4), Mo(1)-C(2) 1.980(4), Mo(1)-C(4) 1.987(3), Mo(1)-C(1) 2.032(4), Mo(1)-C(3) 2.038(4); C(2)-Mo(1)-C(4) 90.12(13), C(2)-Mo(1)-C(1) 88.53(14), C(4)-Mo(1)-C(1) 85.56(12), C(2)-Mo(1)-C(3) 90.05(15), C(4)-Mo(1)-C(3) 96.79(13), C(2)-Mo(1)-Ge(1) 174.63(10), C(1)-Mo(1)-Ge(1) 94.20(9), C(3)-Mo(1)-Ge(1) 87.40(10), C(2)-Mo(1)-Ge(2) 94.47(9), C(1)-Mo(1)-Ge(2) 91.27(9), C(3)-Mo(1)-Ge(2) 86.50(9), Ge(1)-Mo(1)-Ge(2) 90.094(13), O(11)-Ge(1)-O(12) 95.89(9), O(11)-Ge(1)-N(1) 93.02(9), O(12)-Ge(1)-N(1) 88.84(9), O(11)-Ge(1)-Mo(1) 124.08(7), O(12)-Ge(1)-Mo(1) 129.61(6), N(1)-Ge(1)-Mo(1) 115.16(7).

Ранее методом РСА были исследованы только два комплекса W, содержащие два гермиленовых лиганда (*транс*-[($Me_3SiNC(Ph)NSiMe_3$)$_2$Ge]$_2$W(CO)$_4$ [253], *транс*-[(PhNC(Me)CHC(Me)NPh)GeCl]$_2$W(CO)$_4$ [127]), а также изучены три дигермиленовых комплекса Mo (*транс*-[($Me_3SiNC(Ph)NSiMe_3$)$_2$Ge]$_2$Mo(CO)$_4$ [253], *цис*-((*t*-$BuCH_2(C_6H_4N_2Ge)CH_2CH_2)_2CH_2)_2$Mo(CO)$_4$ [297], *цис*-((*t*-$BuCH_2(C_6H_4N_2Ge)CH_2)_2C(Me)_2)_2$Mo(CO)$_4$ [298]). Таким образом, соединения **4.8** и **4.12** являются первыми представителями карбонильных комплексов металлов 6 группы Периодической системы, которые содержат алкоксигермилены в качестве лигандов.

Координационный полиэдр центрального атома M (M = W (**4.2**, **4.8**), Mo (**4.12**)) представляет собой искаженный октаэдр (OC-6), в котором гермилены занимают *цис*- (**4.8**, **4.12**) или *транс*-положения (**4.2**). Значения углов Ge–M–Ge коррелируют с близкими к идеальными значениям в **4.8**, **4.12** (92.02(3)°; 90.094(13)°, соответственно; 90° в идеальном случае) и в **4.2** (175.84(3)°; 180° для идеального случая). Длины связей Ge-W в **4.2**, **4.8** имеют типичные значения для моно- и дигермиленовых комплексов (2.4984(3)-2.632(2) Å) [106, 107, 127, 251, 253, 299, 300]; в то же время в **4.2** *d*(Ge-W) весьма укорочена (2.5088(9), 2.5118(9) Å). Этот факт можно объяснить повышенными акцепторными свойствами C_6F_5 группы, что приводит к усилению обратного π-донирования от атома W на атом Ge.

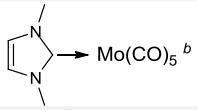
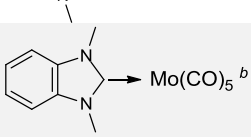
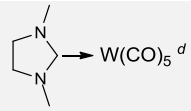
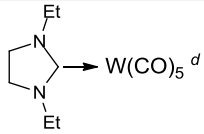
В соединении **4.12** связи Ge–Mo несколько удлинены по сравнению с родственными соединениями (2.5578(4), 2.5608(4) *vs.* 2.49901(19)-2.5576(7) Å [253, 297, 298]), что можно объяснить менее эффективным обратным π-донированием от атома Mo благодаря наличию внутримолекулярного N→Ge взаимодействия. Таким образом, гермилен **4.12** является более сильным σ-донором (и более слабым π-акцептором) по сравнению с гермиленовыми лигандами для известных *цис*-дигермиленовых комплексов молибдена [298].

Координационный полиэдр атома германия в соединениях **4.2**, **4.8** и **4.12** представляет собой искаженную тригональную пирамиду (TMP-4), основание которой образуют атом M и ковалентно связанные атомы O или N. Сравнение длин связей в соответствующих свободных гермиленах и в комплексах (средние значения длин связей Ge-O в **2.9** 1.844(3) Å, в **4.8** 1.814(5) Å, связей Ge←N в **2.9** 2.113(3) Å, в **4.8** 2.081(6) Å; связей Ge-N в **2.74** [147] 1.964(2) Å; в **4.2** 1.897(7) Å; Ge←N в **2.74** 2.112(2) Å, в **4.2** 2.101(6) Å) указывает на некоторое укорочение рассматриваемых связей в комплексах, то есть атом германия ведет себя как классическая кислота Льюиса по отношению к диалканоламину или диэтилентриамину. По отношению же к переходному металлу (Mo, W) гермилен выступает в роли основания (σ-донор), а его π-акцепторная способность весьма низкая. Кроме того, найдено, что укорочение длин связей в большей степени наблюдается для ковалентных взаимодействий Ge-O и Ge-N по сравнению с трансаннулярными взаимодействиями N→Ge.

Сравнительный анализ гермиленов и родственных станниленов [301] как лигандов для комплексов карбонилов переходных металлов с использованием данных ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{13}C представлен в Таблице 4.1. Анализ представленных данных указывает на то, что гермилены являются более сильными σ-донорами и π-акцепторами, чем родственные станнилены. Их донорные свойства практически одинаковы со свойствами таких лигандов как *N*-гетероциклические карбены (NHC).

На основании полученных данных можно утверждать, что изученные нами гермилены являются более сильными σ-донорами по сравнению с CO-лигандом. Гермилены на основе аминоспиртов являются сильными σ-донорами и слабыми π-акцепторами; π-акцепторная способность гермиленов на основе $RN(CH_2CH_2N^{\ominus}C_6F_5)_2$ лигандов увеличивается. Структура органического лиганда, использованного для стабилизации гермилена, влияет на геометрию карбонильного комплекса (*цис*- в случае *ONO*- или *транс*- для *NNN*-лигандов).

Таблица 4.1. Сравнение гермиленов и станниленов как лигандов в карбонильных комплексах металлов. Данные спектроскопии ЯМР, ИК спектроскопии.

комплекс	^{13}C ЯМР, *транс*-CO, δ (м.д.) [a]	ИК полоса (см$^{-1}$)			ссылка
		$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$	E	
$MeN(CH_2CH_2O)_2SnMo(CO)_5$		2069	1954	1954	[301]
t-$BuN(CH_2CH_2O)_2SnMo(CO)_5$	211.0 ($CDCl_3$)	2077	1971	1956	[301]
		2062	1996	1930	[302]
		2066	2000	1934	[302]
$([MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]Mo(CO)_5)_2$ (**4.3**) [c]	211.0	2067	1942	1903	*данная работа, [270]*
$[2,6\text{-}Py(CH_2CPh_2O)_2Ge]Mo(CO)_5$ (**4.11**) [c]	209.9	2071	1950	1918	*данная работа, [270]*
$[2,6\text{-}Py(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]Mo(CO)_5$ (**4.15**) [c]	211.1	2070	1945	1910	*данная работа, [270]*
$MeN(CH_2CH_2O)_2SnW(CO)_5$		2068	1945	1945	[301]
t-$BuN(CH_2CH_2O)_2SnW(CO)_5$	198.6 ($CDCl_3$)	2068	1958	1941	[301]
	206.6	2063	1932	1932	[303]
	205.4	2060	1927	1927	[303]
$([MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]W(CO)_5)_2$ (**4.5**) [c]	199.6	2065	1938	1900	*данная работа, [270]*
(*7S,8R*)-$[MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge]W(CO)_5$ (**4.7**) [c]	199.2	2063	1942	1908	*данная работа, [270]*
$[2,6\text{-}Py(CH_2CPh_2O)_2Ge]W(CO)_5$ (**4.9**) [c]	199.3	2067	1928	1902	*данная работа, [270]*
$[2,6\text{-}Py(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]W(CO)_5$ (**4.13**) [c]	200.0	2063	1941	1908	*данная работа, [270]*

[a] при комнатной температуре в C_6D_6 (если не указано иное); [b] ИК в гексане; [c] ИК в вазелиновом масле; [d] ИК в *н*-гексане

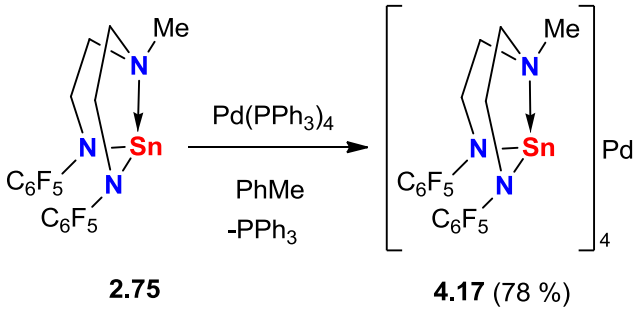
Тетрилены как лиганды в комплексах палладия

При работе с тетриленами и соединениями переходных металлов обращают на себя внимание несколько их важных химических особенностей, вызванных строением производных элементов 14-ой группы. Так, тетрилены могут: а) выступать в роли лигандов (изолобальные аналоги фосфинов); б) проявлять свойства карбенов и внедряться по связи M-Cl (M = Pd, Pt); в) действовать как восстанавливающие агенты для соединений Pd или родственных производных Pt при использовании соединений, в которых атом платины или палладия имеет степень окисления +2 или +4 [304, 305].

Соединения платины с тетриленами исследованы достаточно подробно, в то время как комплексы палладия изучены значительно меньше. Здесь необходимо упомянуть реакцию $[Pt(cod)_2]$ (cod = циклоокта-1,5-диен) с избытком станнилена Лапперта $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$, которая приводит к гомолигандному комплексу трехкоординированной платины(0), $[Pt(Sn[N(SiMe_3)_2]_2)_3]$ [304]. Особого рассмотрения заслуживают несколько родственных комплексов палладия. В частности, это $(R_2PC_2H_4PR_2)Pd[Sn(CH(SiMe_3)_2)_2]$ (R = *i*-Pr, *t*-Bu) [306] и гомолигандный комплекс Pd(0) с *тремя* молекулами станнилена $[Pd(Sn[N(SiMe_3)_2]_2)_3]$ [305], полученные из Pd(0) и Pd(+2) реагентов. В реакции $Pd(PPh_3)_4$ со станниленом Вейта, $Sn(NBu\text{-}t)_2SiMe_2$, в результате обмена лигандов получен $(Ph_3P)Pd[\mu\text{-}Sn(NBu\text{-}t)_2SiMe_2]_3Pd(PPh_3)$ [307]. Что касается реакций Pd(+2) субстратов со станниленами, *Lappert et al.* описали такие взаимодействия лишь для комплекса Pd(+2) $[Pd(cod)Cl_2]$. Было установлено, что в этой реакции амид олова(+2) $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ с одной стороны ведет себя как двухэлектронный σ-донор, то есть как аналог фосфинов, давая комплекс $[Pd(Sn[N(SiMe_3)_2]_2)_3]$ в результате обмена лигандами. С другой стороны станнилен $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ действует как восстановитель, в результате реакция приводит к соединению $[Sn(N(SiMe_3)_2)_2Cl]_2$, в котором атом Sn имеет степень окисления +4. Предполагается, что $[Sn(N(SiMe_3)_2)_2Cl]_2$ образуется из интермедиата $[Pd(cod)(Sn(NR_2)_2Cl)_2]$ при восстановительном элиминировании под действием избытка $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ [305]. В реакциях с $[MCl_2L_2]$ (M = Pd, Pt; L = фосфин) станнилен Лапперта внедряется в M-Cl связь таким же образом, как и для $SnCl_2$ [308, 309]. Интересно отметить, что фосфиновые лиганды также могут выступать в качестве восстановителей для солей Pd(+2), что активно используется в реакциях кросс-сочетания [310, 311].

Далее в работе мы изучали координационные свойства тетриленов $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**) (мономерный станнилен на основе *NNN*-лиганда) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (**2.7**) (димерный гермилен на основе *ONO*-лиганда) при получении комплексов палладия. Помимо структуры тетрилена варьировали соотношение реагентов, изменяли исходные реагенты, содержащие Pd (Pd(0) или Pd(+2)).

При взаимодействии мономерного станнилена **2.75** с $Pd(PPh_3)_4$ (в соотношении 4:1) в результате обмена лигандов в координационной сфере атома Pd получен комплекс палладия **4.17**, содержащий в качестве лигандов четыре станнилена (Схема 4.7).



2.75 **4.17** (78 %)

Схема 4.7. Синтез комплекса палладия **4.17** на основе станнилена **2.75** с использованием реагентов Pd(0).

Комплекс **4.17** выделен в виде бесцветных кристаллов после перекристаллизации. Используя данные спектроскопии ЯМР можно предположить, что побочные соединения синтеза, содержащиеся в маточном растворе, представляют собой продукты последовательного замещения PPh_3 на станнилены, в качестве которых выступают X_nPdY_{4-n} (X = $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$, Y = PPh_3, n= 2, 3). Такие комплексы весьма не стабильны, и легко подвергаются разложению, что наблюдалось ранее

для родственных соединений олова [312, 313] и германия [313]. Наши попытки выделить [[MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Sn]$_2$Pd(PPh_3)$_2$] в индивидуальном состоянии путем перекристаллизации из различных растворителей не привели к успеху. Кроме того, изменение соотношения реагентов (1:1, 2:1, 3:1) приводили к смесям соединений, в которых присутствуют **4.17** и [[MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Sn]$_2$Pd(PPh_3)$_2$] наряду с плохо отделяемыми неидентифицируемыми соединениями. Таким образом, можно утверждать, что станнилены на основе полидентатных лигандов образуют стабильные тетралигандные комплексы палладия, в то время как бис- и трис(станниленовые) производные не стабильны.

Взаимодействие дихлорида палладия (в твердом состоянии он представляет собой полимерные цепи) и станнилена **2.75** не наблюдается даже при длительном нагревании в толуоле, хотя известно, что соединения олова (+2) ($SnCl_2$, $Me_2Si(NBu\text{-}t)_2Sn$) внедряются в M-Cl (M = Pd, Rh, Pt) [308, 314, 315]. Напротив, реакция станнилена **2.75** и [$PdCl_2L_2$] (L = PPh_3, ацетонитрил) протекает достаточно легко. Необходимо отметить, что присоединение $SnCl_2$ к комплексу [Pd(PP_3)Cl]Cl (PP_3 = трис[2-(дифенилфосфино)этил]фосфин) требует присутствия трифенилфосфина, который активирует связь Pd-Cl, способствуя внедрению дихлорида олова; при этом координации трифенилфосфина не происходит [314]. Мы установили, что, реакция станнилена **2.75** с [$PdCl_2L_2$] (L = PPh_3, ацетонитрил) происходит как с замещением лиганда L, так и с восстановлением Pd(+2) в Pd(0). В результате при использовании исходного реагента на основе Pd(+2) образуется комплекс Pd(0) (**4.17**), содержащий четыре станнилена в качестве лиганда (Схема 4.8).

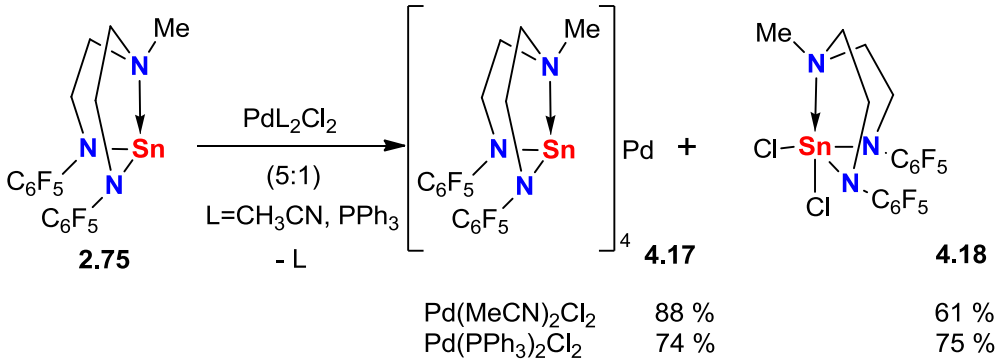
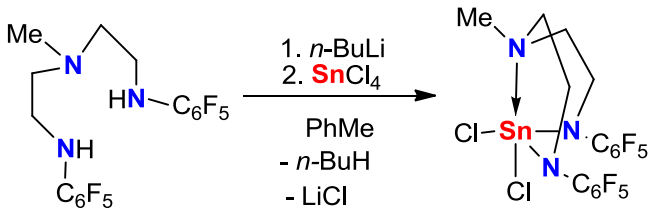


Схема 4.8. Взаимодействие станнилена **2.75** с реагентами Pd(+2).

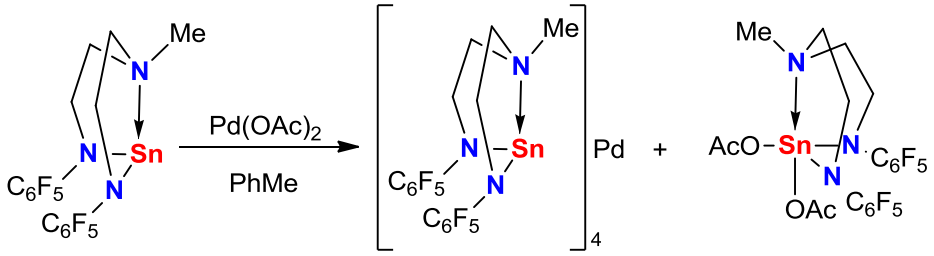
Также нам удалось установить, что сопродуктом реакции является комплекс **4.18**, образующийся в результате окисления станнилена **2.75**. Кроме того, мы обнаружили, что результат реакции зависит от соотношения реагентов; при использовании двух эквивалентов станнилена **2.75** образуется, вероятно, смесь моно- и дистанниленовых комплексов палладия, которые выделить в индивидуальном виде не удалось из-за их низкой стабильности. Напротив, реакция с избытком станнилена (оптимальное соотношение 5:1) протекает чисто, давая ожидаемый тетракоординированный комплекс палладия **4.17**. Структура соединения **4.18** была определена следующим образом. Используя литературные данные [304], мы предположили образование MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2SnCl_2$ (**4.18**) в качестве Sn(+4) продукта. Поэтому соединение **4.18** получено в контрольном синтезе с использованием лиганда MeN($CH_2CH_2N(H)C_6F_5$)$_2$ (**1.34**) и $SnCl_4$ (Схема 4.9). Правильность нашего предположения была подтверждена при сравнении спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{119}Sn обоих образцов. Молекулярные структуры комплексов **4.17** и **4.18** дополнительно подтверждены методом РСА (см. ниже).



1.34 **4.18** (86 %)

Схема 4.9. Синтез соединения **4.18**.

Аналогично реакции станнилена **2.75** с $[PdCl_2L_2]$ (Pd(+2), L = PPh_3, ацетонитрил) взаимодействие станнилена **2.75** с $Pd(OAc)_2$ приводит к получению комплекса палладия(0) (**4.17**) и соединения **4.19**, содержащего атом олова в степени окисления (+4) (Схема 4.10).



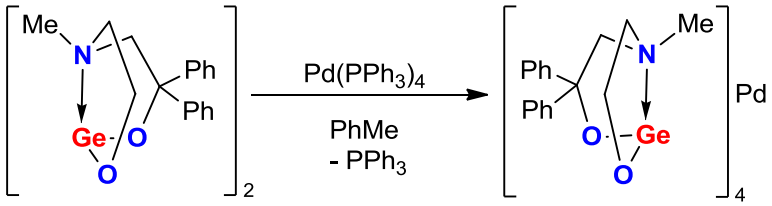
2.75 **4.17** (61 %) **4.19** (86 %)

Схема 4.10. Взаимодействие станнилена **2.87** с ацетатом палладия; синтез **4.17** и **4.19**.

Таким образом, реакционная способность станнилена **2.75** отличается от химического поведения родственных соединений в реакциях как с Pd(0), так и с Pd(+2) реагентами. Мы установили, что комплексы палладия, содержащие менее четырех станниленовых лигандов на основе полидентатных лигандов, легко разлагаются. Такие предположения соответствуют и ранее найденному результату [312]. Так, при взаимодействии $[(RNC)_2PdCl_2]$ (R = бензил, *трет*-бутил, циклогексил, 2,6-диметилфенил) с двумя эквивалентами $[SnB_{11}H_{11}]^{2-}$ были выделены гетерозамещенные продукты, хотя по истечение двух дней в реакционной смеси детектировался только тетразамещенный комплекс палладия $[Et_3MeN]_6[Pd(SnB_{11}H_{11})_4]$ в качестве единственного продукта реакции. Кроме того, родственный комплекс палладия(+2) $[Pd(\eta\text{-}C_3H_5)Cl(Sn[N(SiMe_3)_2]_2)]$ [316] имел низкую термическую стабильность и разлагался в течение 30 минут при комнатной температуре.

К началу настоящей работы было описано только два комплекса палладия, содержащих гермилены в качестве лигандов. *Lappert et al.* получили комплекс палладия (0) с тремя молекулами гермилена в качестве лиганда $Pd[Ge(N(SiMe_3)_2)_2]_3$ [305]. Синтез другого моногермиленового комплекса палладия, $(Ph_3P)_2PdGe[N(SiMe_3)_2]$, посредством обмена лигандов в $(Ph_3P)_4Pd$ был описан в работе [313]. Авторы этого исследования подчеркивают, что дальнейшее замещение трифенилфосфиновых лигандов, которое могло бы привести к образованию бис- или трис(гермиленовых) комплексов палладия, не наблюдается даже при добавлении 10 эквивалентов гермилена. Авторы полагают, что бис(фосфин)-моно(гермиленовый) состав комплексов является наиболее благоприятным, а также существует значительный стерический барьер для присоединения более, чем одного гермиленового лиганда. Кроме того, описан еще один пример восстановительной активности соединений германия (+2) по отношению к соединениям Pd(+2) [317] в реакции стехиометрических количеств $Cl_2Pd(PPh_3)_2$ и бис(гермавинилидена), $[(Me_3SiN{=}PPh_2)_2C{=}Ge{\rightarrow}Ge{=}C(PPh_2{=}NSiMe_3)_2]$, где образуются $Pd(PPh_3)_4$ и $[(Me_3SiN{=}PPh_2)_2C{=}GeCl_2]$.

При исследовании химического поведения гермилена $[Me(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]_2$ (**2.7**) в реакции с $(Ph_3P)_4Pd$ (Pd(0) реагент) мы установили, что реакция протекает аналогично рассмотренной ранее для станнилена **2.75**. В этом случае получен тетракис(гермиленовый) комплекс палладия(0) (**4.20**) (Схема 4.11).

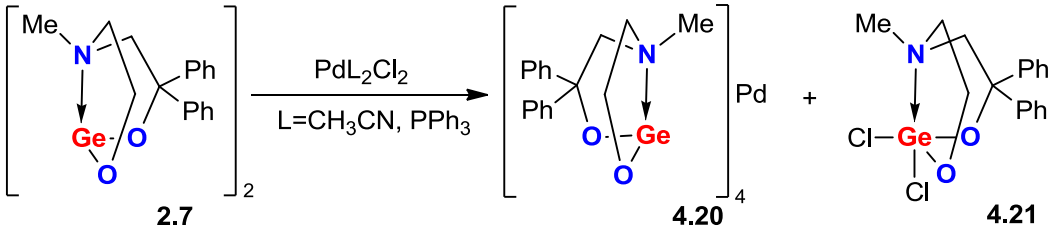


2.7 **4.20** (74 %)

Схема 4.11. Взаимодействие гермилена **2.7** с $Pd(PPh_3)_4$.

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C комплекса **4.20** наблюдаются два набора сигналов, соответствующих двум диастереомерам, так как атом N и атом Ge в гермиленовом лиганде являются стереогенными центрами. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (см. ниже), соединение **4.20** кристаллизуется в виде диастереомера, в котором присутствуют две пары гермиленовых лигандов: $2(S_NS_{Ge})^*$, $2(R_NR_{Ge})^*$. Один из двух наборов сигналов в спектрах ЯМР соответствует этой форме, другой же набор сигналов относится к его диастереомеру ($(S_NS_{Ge})^*$, $3(R_NR_{Ge})^*$).

При взаимодействии димерного гермилена **2.7** с реагентами Pd(+2) получены продукты, родственные синтезированным ранее для мономерного станнилена **2.75** (Схема 4.12; Схема 4.8). Ключевыми здесь являются реакции замещения в координационной сфере атома Pd фосфиновых лигандов более сильными σ-донорами (гермиленами), а также окислительно-восстановительная реакция, включающая превращение Ge(+2)→Ge(+4).

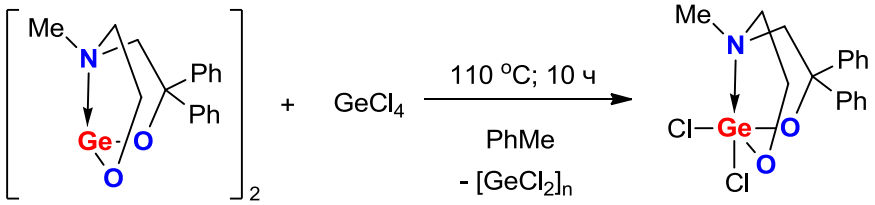


2.7 **4.20** **4.21**

$Pd(MeCN)_2Cl_2$	70 %	75 %
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	75 %	76 %

Схема 4.12. Взаимодействие гермилена **2.7** с реагентами Pd(+2).

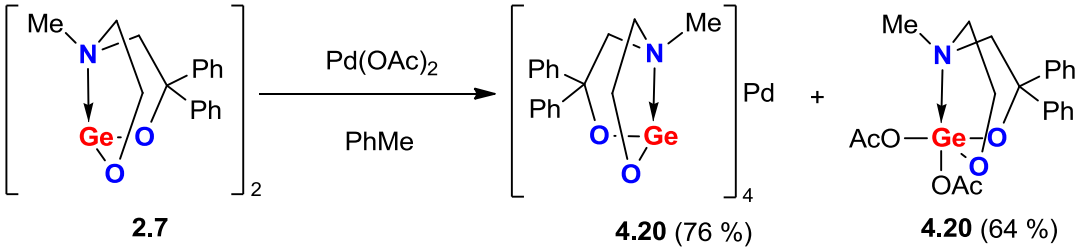
Структура соединения **4.21** подтверждена контрольным синтезом (Схема 4.13) с использованием реакции гермилена **2.7** с $GeCl_4$ (см. выше, галогенирование тетриленов; Раздел 3).



2.7 **4.21** (78 %)

Схема 4.13. Синтез соединения **4.21**.

При взаимодействии гермилена **2.7** с $Pd(OAc)_2$ были получены соединения **4.20** и **4.22** (Схема 4.14).



2.7 **4.20** (76 %) **4.20** (64 %)

Схема 4.14. Взаимодействие гермилена **2.7** с ацетатом палладия.

Комплексы палладия с гермиленовыми лигандами весьма редки. Большинство этих соединений, исследованных методом РСА, содержит фосфиновые лиганды: $[(\mu\text{-dppe})PdGe(N(SiMe_3)_2)_2]_2$ [313] (*d*(Ge–Pd) 2.332, 2.341 Å), $(Et_3P)_2PdGe(N(SiMe_3)_2)_2$ [313] (*d*(Ge–Pd) 2.333 Å), $(Ph_3P)_2PdGe(N(SiMe_3)_2)_2$ [313] (*d*(Ge–Pd) 2.328 Å), $([(SMe_3Si)_2N]_2Ge(S)Pd(PEt_3))_2$ [318] (*d*(Ge–Pd) 2.349 Å), $(OC)_2Fe(Si(OMe)_3))(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})Pd(Me)(Ge(NBu\text{-}t)_2SiMe_2)$ [289] (*d*(Ge–Pd) 2.359 Å), $((Ph_3P)PdGe(N(SiMe_3)PPh_2CPPh_2NSiMe_3)_2$ [317] (*d*(Ge–Pd) 2.476, 2.475 Å). Известно также несколько анионных кластеров, содержащих связь Pd-Ge: $ClPd(PEt_3)(Ph_2P(o\text{-}C_2B_{10}H_2)GeMe_2)$ [319] (*d*(Ge–Pd) 2.368 Å), $([Ge_{18}Pd_2]^{4-})$ [320], $[(Ph_3P)PdGe_9Ni]^{2-}$ (*d*(Ge–Pd) 2.235 Å) [321], $[(H_{11}B_{11}Ge)_4Pd]^{6-}$ (*d*(Ge–Pd) 2.416 Å) [322], $[(Ph_3P)PdGe_9]^{2-}$ (*d*(Ge–Pd) 2.237 Å) [321]. Комплексы Pd со станниленами также не многочисленны: $([C_6H_3(CH_2NMe_2)_2Sn(O\text{-}i\text{-}Pr)]PdCl(C_6H_4CH_2NMe_2)$ ($d(Sn\text{-}Pd)_{av}$ 2.497 Å) [323], $[C_6H_3(CH_2NMe_2)_2SnCl]Pd(Cl)(\eta\text{-All})$ ($d(Sn\text{-}Pd)_{av}$ 2.552 Å) [324], $Pd[Sn(N(SiMe_3)_2)_2]_3$ ($d(Sn\text{-}Pd)_{av}$ 2.530 Å) [305], $([Pd(CO)[Sn(N(SiMe_3)_2)_2]]_3)$ ($d(Sn\text{-}Pd)_{av}$ 2.621 Å) [325] Таким образом, до настоящего времени не было описано ни одного тетракис(тетриленового) комплекса палладия.

Молекулярные структуры тетракис(станниленового) комплекса палладия(0) **4.17** (Рисунок 4.4, Таблица 4.2), соединения **4.18** (Рисунок 4.5, Таблица 4.2), тетракис(гермиленового) комплекса палладия(0) **4.20** (Рисунок 4.6, Таблица 4.3) представлены ниже.

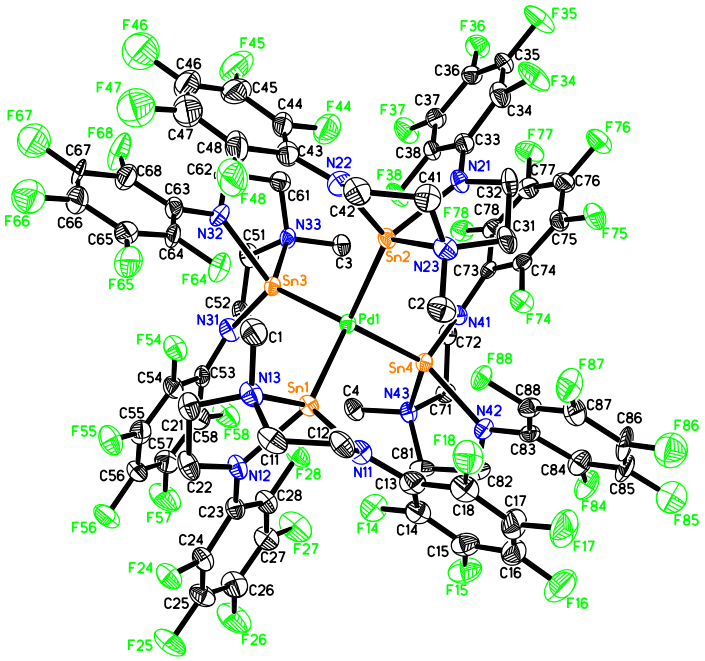


Рисунок 4.4. Молекулярная структура комплекса $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Приведена одна независимая молекула.

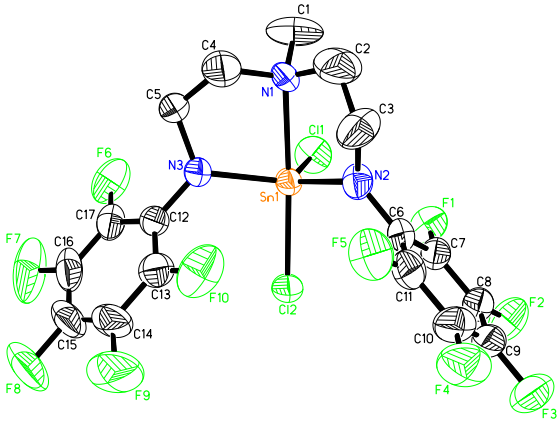


Рисунок 4.5. Молекулярная структура соединения $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2SnCl_2$ (**4.18**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таблица 4.2. Основные структурные параметры станнилена $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**), комплекса палладия $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**), станнана $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2SnCl_2$ (**4.18**) (длины связей приведены в Å, углы – в градусах).

параметр	**2.75** [a]	**4.17** [b]	**4.18**
Sn(1)–N(*экв*)	2.139(1), 2.185(1)	2.142(5), 2.171(5)	2.002(6), 2.009(6)
Sn(1)←N(*акс*)	2.294(1)	2.294(6)	2.325(6)
N(*экв*)–Sn(1)–N(*экв*)	99.35(5)	99.25(2)	123.3(3)
N(*экв*)–Sn(1)–N(*акс*)	76.93(5)	76.82(19)	78.7(2)
N(*экв*)–Sn(1)–N(*акс*)	78.42(5)	77.21(2)	78.6(3)
Sn–Pd		2.579(6)	
Sn–Cl(*акс*)			2.3695(18)
Sn–Cl(*экв*)			2.330(2)
N(*акс*)→Sn–Cl(*акс*)			171.53(18)
N(*акс*)→Sn–Cl(*экв*)			92.69(18)
N(*экв*)→Sn–Cl(*экв*)			118.4(2), 114.0(2)
N(*экв*)→Sn–Cl(*акс*)			97.79(19), 97.23(18)
Cl(*экв*)–Sn–Cl(*акс*)			95.76(8)

[a] данные взяты из [147]; [b] приведены усредненные значения

В кристалле комплекса $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**) содержатся две кристаллографически независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами. Атом палладия, Pd(0), имеет тетраэдрическое окружение (T-4) с углами Sn-Pd-Sn, лежащими в диапазоне 106.13(2) - 111.44(2)°. Координационный полиэдр атомов Sn представляет собой искаженную тригональную пирамиду (TMP-4), основание которой образуют атомы Pd и ковалентно связанные N, что является оптимальным для связывания атомов Pd и Sn (усредненная сумма углов в основании пирамиды $N(C_6F_5)$-Sn-Pd, $N(C_6F_5)$-Sn-$N(C_6F_5)$ 357.2°; 360° в идеальной пирамиде). *Lappert et al.* получили комплекс $[Pd(Sn(N(SiMe_3)_2)_2)_3]$, в котором атомы Pd и Sn имеют плоское тригональное окружение с длиной связи d(Pd-Sn) 2.53(1) Å. Кроме того, параметры свободного станнилена незначительно отличаются от параметров станниленового лиганда в $[Pd(Sn(N(SiMe_3)_2)_2)_3]$ [305]. Для комплекса **4.17** характерны те же закономерности (Таблица 4.1). Координация станниленов с атомом палладия не оказывает влияния на силу внутримолекулярного N→Sn взаимодействия.

Для комплекса $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2SnCl_2$ (**4.18**) координационный полиэдр атома Sn представляет искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5) с атомом азота N_{Me} и одним атомом хлора в аксиальных положениях; второй атом хлора располагается в экваториальной плоскости, что приводит к различным длинам связей Sn-$Cl_{акс}$ и Sn-$Cl_{экв}$. Ковалентные связи Sn-N (2.002(6) и 2.009(6) Å) в **4.18** короче аналогичных связей в свободном станнилене $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**), что можно объяснить увеличением степени окисления атома Sn в **4.18**. Длина связи N→Sn в **4.18** несколько короче, чем в станнилене **2.75**, что связано с наличием атома хлора в *транс*-положении. Хотя родственные дихлоростаннаны на основе диэтилентриаминов были описаны *Bertrand et al.*, молекулярные структуры этих соединений не были изучены методом рентгеноструктурного анализа [169]. В соответствии с правилом Бента [326] для химии элементов главных подгрупп, в соединении $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2SnCl_2$ (**4.18**) углы Cl–Sn–Cl (95.76(8)°) меньше углов N(*экватор*)–Sn–N(*экватор*) (123.3(3)°), что является следствием увеличения *p*-характера орбиталей атома Sn при образовании связей с более электроотрицательными элементами (связи Sn-Cl).

В комплексе $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.20**) (Рисунок 4.6) координационный полиэдр атома палладия (Pd(0)) представляет тетраэдр (T-4); значения углов Ge-Pd-Ge лежат в диапазоне 101.237(14)-115.077(14)°. Усредненная длина связи Pd-Ge (2.361 Å) близка к значению в родственном $(Ph_3P)_2Pd(Ge[N(SiMe_3)_2]_2)$ (2.3281(4) Å) [313]. Кроме того, длины других связей в **4.20** близки к найденным для мономерного гермилена 2,6-Py$(CH_2CPh_2O)(CH_2CMe_2O)Ge$ (**2.22**) (*d*(N→Ge) 2.110(1) Å, *d*(Ge-O) 1.827(1) и 1.881(1) Å) (см. выше) *[134]*. Поэтому можно предположить, что координация гермилена с Pd не вызывает изменения длин связей N→Ge и Ge-O. Длина связи Pd–Ge(+2) (2.328-2.476 Å, см. выше) несколько короче длины связи Pd–Ge(+4) (2.404-2.95 Å) (для сравнения $(Ph_2GeH)_2Pd$(deep) [327] (*d*(Ge–Pd) 2.434, 2.431 Å), $[(Ph_2Ge)Pd(H)(PCy_3)]_2$ [328] (*d*(Ge–Pd) 2.415, 2.440 Å), $(Ph_2GeH)_4Pd$(dppm) [329] (*d*(Ge–Pd)$_{av}$ 2.471 Å), (dmpe)Pd(μ-$GePh_2$)(μ-$Ph_2GeGePh_2$)Pd(dmpe) [329] (*d*(Ge–Pd)$_{av}$ 2.495, 2.436 Å), $(Ph_2Ge)_2Pd$(dmpe) [329] (*d*(Ge–Pd) 2.427, 2.426 Å), $[(Me_3Si)_2N]_2Ge(S)Pd(PEt_3)_2$ [318] (*d*(Ge–Pd) 2.401, 2.409 Å), (dppe)Ge(S)Pd$(PEt_3)_2$ [318] (*d*(Ge–Pd) 2.404 Å), (*t*-BuNC)$_2$Pd($Ge_2Me_2C_4H_6S_2$) [330] (*d*(Ge–Pd) 2.404, 2.427 Å)). Геометрию атома германия в **4.20** можно описать как искаженную тригональную пирамиду (TMP-4) с аксиальным N атомом; усредненная сумма углов Pd-Ge-O, O-Ge-O составляет 351.3 ° (360 ° для идеальной пирамиды).

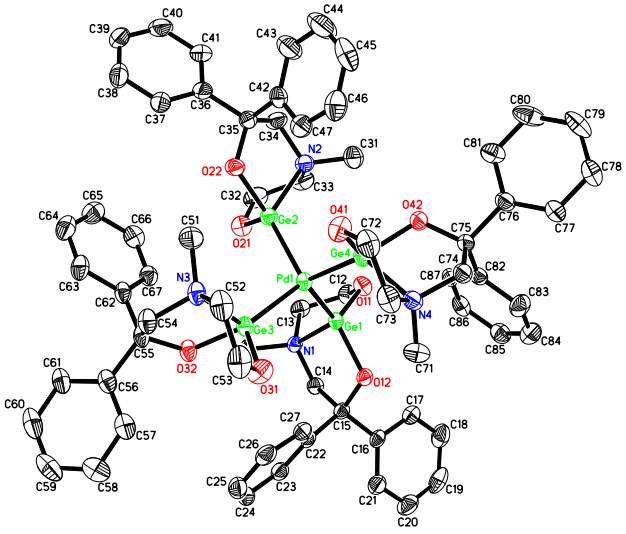


Рисунок 4.6. Молекулярная структура комплекса $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.20**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

В Таблице 4.3 для сравнения также приведены структурные характеристика исходного димерного гермилена $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (**2.7**). Необходимо отметить, что комплексы палладия **4.17** и **4.18** проявили каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания (см. ниже, Раздел 8).

Таблица 4.3. Основные структурные параметры димерного гермилена [MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]$_2$ (**2.7**) и комплекса [MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]$_4$Pd (**4.20**) (длины связей приведены в Å, углы – в градусах).

параметр	**2.7** [a]	**4.20** [b]
Ge(1)–O(*экв*)	1.8653(9), 1.9259(9)	1.840(2), 1.850(2)
Ge(1)–N	2.3822(11)	2.115(2)
O(*экв*)–Ge(1)–O(*экв*)	98.68(4)	103.80(10)
O(*экв*)–Ge(1)–N(*акс*)	78.36(4)	84.02(9)
O(*экв*)–Ge(1)–N(*акс*)	78.01(4)	84.40(10)
Ge–Pd		2.361(5)

[a] димер; [b] приведены усредненные значения

Таким образом, мы установили, что тетрилены, стабилизированные полидентатными лигандами, можно использовать в качестве лигандов для комплексов переходных металлов (Mo, W, Pd). Структура органического лиганда определяет структуру карбонильного комплекса. Тетрилены являются σ-донорными лигандами, а их π-акцепторные свойства весьма слабые. Кроме того, стабилизированные полидентатными лигандами тетрилены обладают восстановительными свойствами по отношению к *d*-переходным металлам в высоких степенях окисления.

Раздел 5. Олигоорганотетреланы

В данной работе для обозначения индивидуальных (молекулярных) соединений элементов 14-ой группы (E = Si, Ge, Sn; формальная степень окисления E(+3)), содержащих E-E фрагмент, а также органические заместители при атомах E, вводится термин «*олигоорганотетреланы*» (от английского «tetrelane», ср. с «methane») как краткое и, на наш взгляд, наиболее полное и точное обозначение подобных соединений.

Соединения элементов 14-ой группы, содержащие связи элемент–элемент [331-336], привлекают особое внимание не только как интересный объект исследования в фундаментальной науке [336, 337] (являются аналогами насыщенных углеводородов, модельными соединениями для полупроводниковых материалов на основе Si или Ge), но и как соединения с уникальными свойствами, имеющими практическую значимость. Делокализация электронов связи E–E (σ-сопряжение) (Схема 5.1) является отличительной особенностью именно «тяжелых» элементов подгруппы углерода. При этом о наличии σ-сопряжения для коротких цепочек можно говорить с учетом вовлечения заместителей при атомах E в сопряжение. Это σ-сопряжение и приводит к нетипичным для алканов свойствам (полупроводниковые свойства *[338]*, люминесценция [337, *339-342*], термохромизм [343-346], нелинейно-оптические свойства [343] и др.), которые характерны для *ненасыщенных* углеводородов [332, 334, 347]. Наличие подобных свойств позволяет рассматривать олигоорганотетреланы как «молекулярные проводники». Известны примеры применения олигоорганотетреланов для производства перспективных материалов или синтеза необычных соединений [119, 348-353]. Основное направление исследований в этой области направлено на установление корреляций «структура – свойство» при изменении структурных особенностей молекул (изменение количества атомов E в цепи, типа атома E, электронных и геометрических характеристик заместителей, конформации [354]), что представляет несомненный научный и практический интерес.

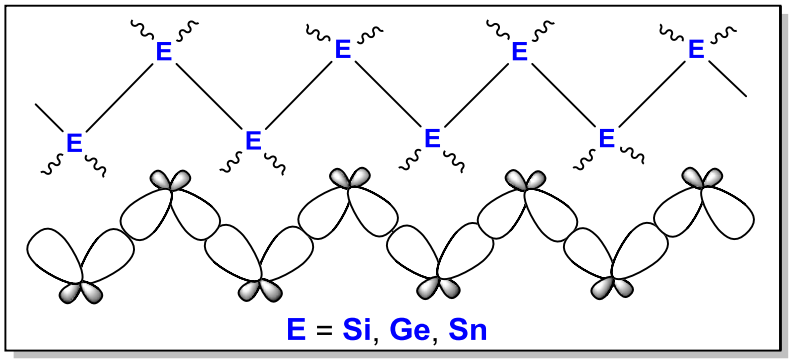


Схема 5.1. Схематичное представление σ-сопряжения в олигоорганотетреланах.

В нашей работе основное внимание было уделено производным германия благодаря уникальным свойствам этого элемента, а также необходимости развития его синтетической и прикладной химии. Мы исследовали *несимметричные* $R_3E\text{-}E'R'_3$ (E = Ge; E' = Si, Ge, Sn) олигоорганотетреланы нескольких типов. *Несимметричность* создавали варьированием монодентатного металлсодержащего лиганда $E'R'_3$, что достигали несколькими способами. Во-первых, при использовании *полидентатных лигандов* в синтезе гиперкоординированных соединений; во-вторых — при изменении типа заместителей при атомах E, E', изменяя их электронные и стерические свойства (*трифлатные* производные; *донорно-акцепторные* соединения; производные, содержащие исключительно *акцепторные* группы; *смешанные* производные (E ≠ E'); *олиготиенильные* производные; комплексы

арильных олигоорганогерманов с *переходными* металлами) (Схема 5.2). Необходимо отметить, что, как мы установили, тип замещения (*терминальный* или *внутренний*) существенно влияет на свойства (Схема 5.2). Далее каждая из этих групп соединений рассмотрена подробнее.

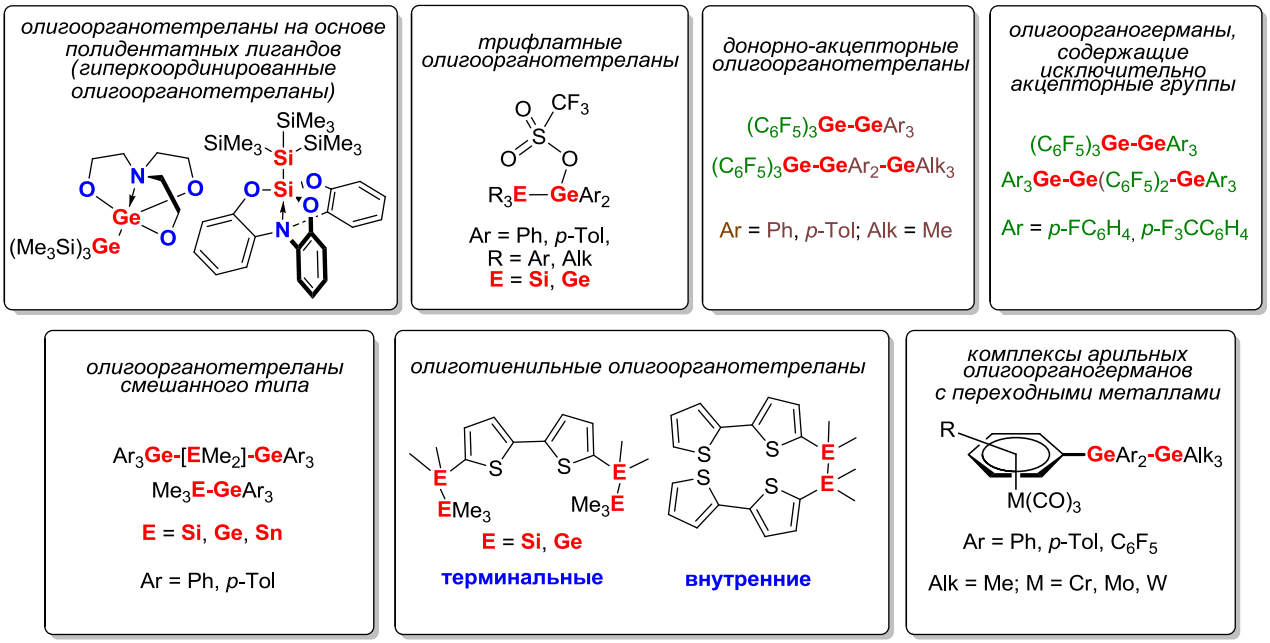


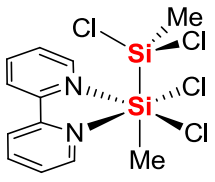
Схема 5.2. Типы исследованных несимметричных олигоорганотетреланов.

При подготовке данного раздела использованы собственные публикации автора *[228, 231, 338-342, 355-359]*.

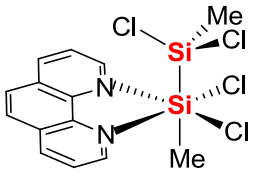
Несимметричные олигоорганотетреланы на основе полидентатных лигандов

Одним из способов придания *несимметричности* молекуле олигоорганотетреланов является использование для их синтеза полидентатных лигандов, т.е. синтез гиперкоординированных производных. Такие несимметричные соединения образуются при дополнительном связывании донорной группы с атомом E (E = Si, Ge, Sn; E(+3); координационное число атома E больше 4). К настоящему времени большинство подобных производных включает соединения Si или Sn [360, 361]. При этом необходимо дополнительно уточнить, что приведенные ниже известные молекулы могут представлять собой симметричные или несимметричные соединения.

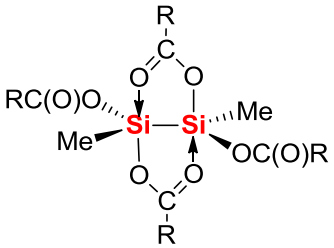
До начала наших работ было получено лишь несколько гиперкоординированных олигоорганосиланов, в основном, хлорсодержащих (**5.A-G**; здесь и далее описанные в литературе соединения) (Схема 5.3) [362-373].



5.A, Schnering *et al.*



5.B, Kummer *et al.*



R = Mes, Xyl
5.C, Kawashima et *al.*

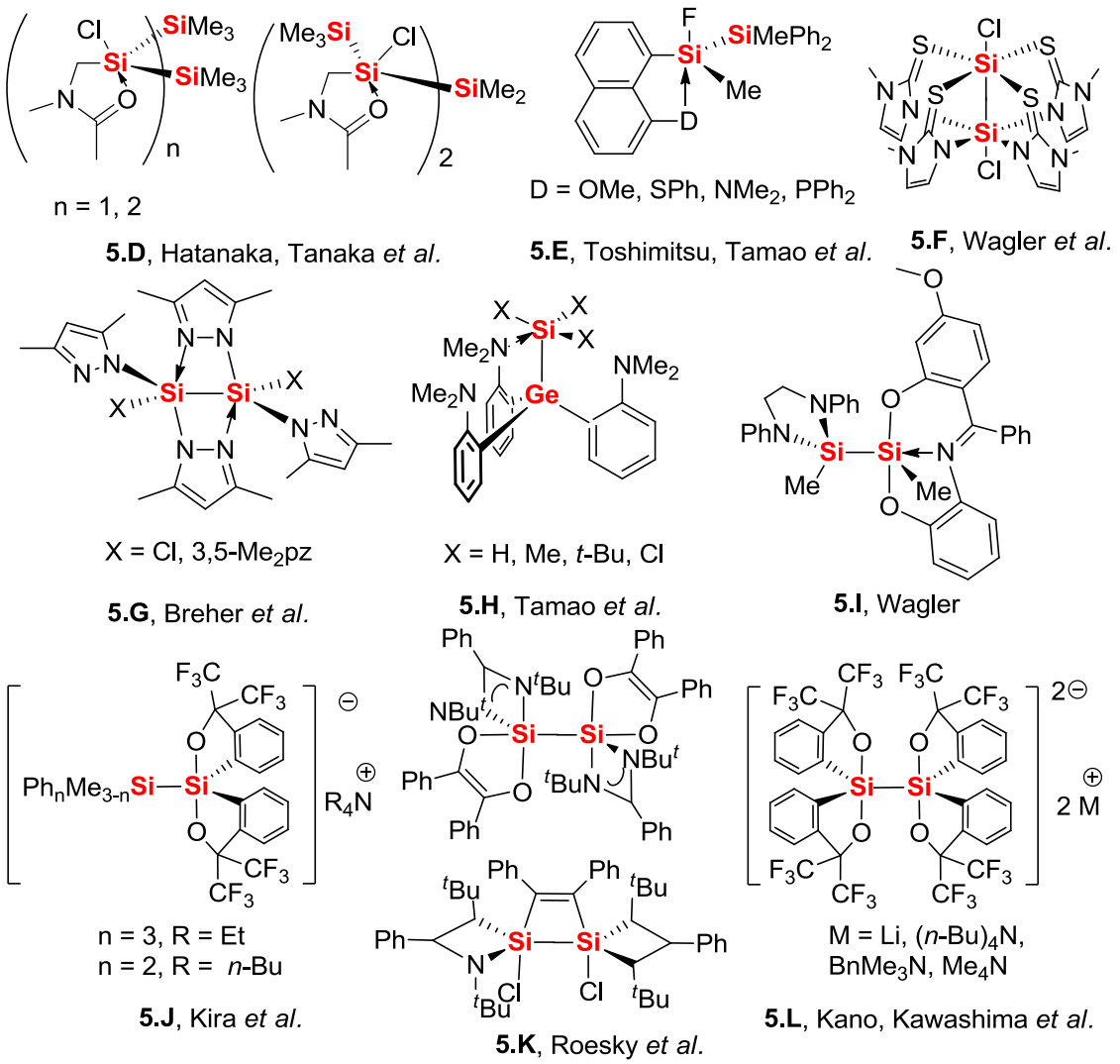
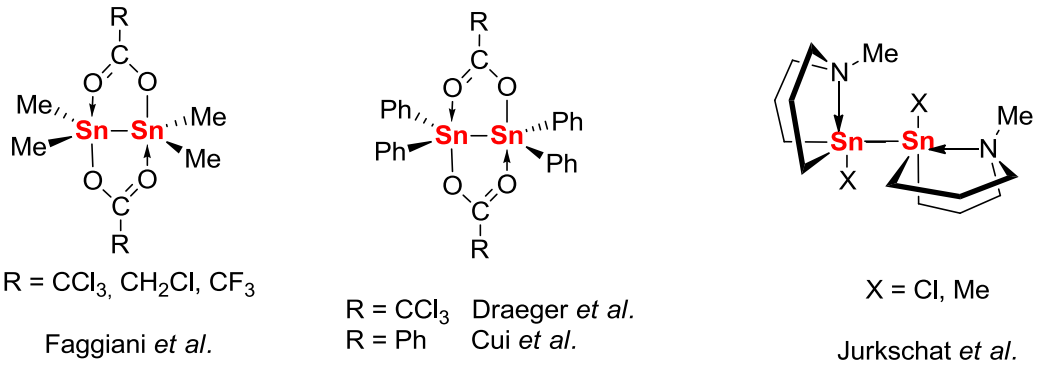


Схема 5.3. Гиперкоординированные олигоорганосиланы, исследованные к началу наших работ

В гиперкоординированных олигоорганосиланах типа **5.D** [374] внутримолекулярная координация приводит к стабилизации такой конформации молекулы, что сопряжение в цепи Si атомов увеличивается (по данным УФ спектроскопии). Аналогично получены моно- (**5.J**) [375] и дианионные (**5.L**) [375, 376] комплексы кремния.

Родственные гиперкоординированные олигоорганостаннаны исследовались также весьма широко (Схема 5.4) [377-385], [331].



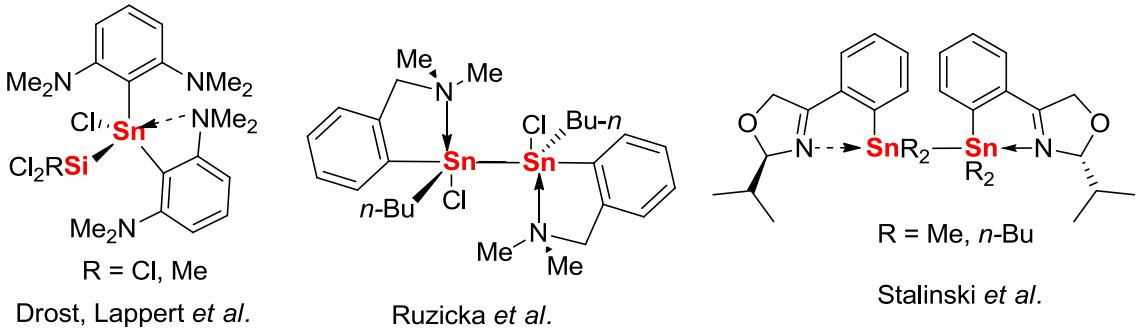


Схема 5.4. Структуры гиперкоординированных олигоорганостаннанов.

Оказалось, что к началу наших работ *несимметричные* гиперкоординированные олигоорган*огерманы* не изучены. Согласно литературным данным, взаимодействие внешнего донора с атомом германия в арильных олигоорганогерманах приводит к реакциям разложения, сопровождающимся разрывом связей Ge–Ge [226]. Таким образом, можно предположить, что в отличие от производных кремния и олова соединения со связью Ge–Ge не стабильны в случае дополнительного связывания с донорным атомом. Известны только несколько дигерманов, в которых наблюдается слабая гиперкоординация (Схема 5.5). В *симметричном* гиперкоординированном дигермане **5.M** [386] связь Ge–Ge сохраняется благодаря мостиковой структуре лиганда. Остальные соединения характеризуются весьма слабыми контактами Ge…F (более 3.05 Å; **5.N** [387], **5.O** [388]) и не могут рассматриваться как гиперкоординированные. Аналогичными являются соединения типа (*o*-$C_6H_4NMe_2)_3GeSi(R)R'_2$ (**5.P**), в которых контакт N→Ge (более 2.88 Å) также очень слабый [389], [390]. Таким образом, гиперкоординированные олигоорганогерманы получены лишь при использовании ограниченного круга заместителей, связанных с атомом германия. Поэтому расширение круга таких производных представляется привлекательной научной задачей. При этом выбор лиганда для образования дополнительной донорной связи с центральным атомом германия становится особенно важным.

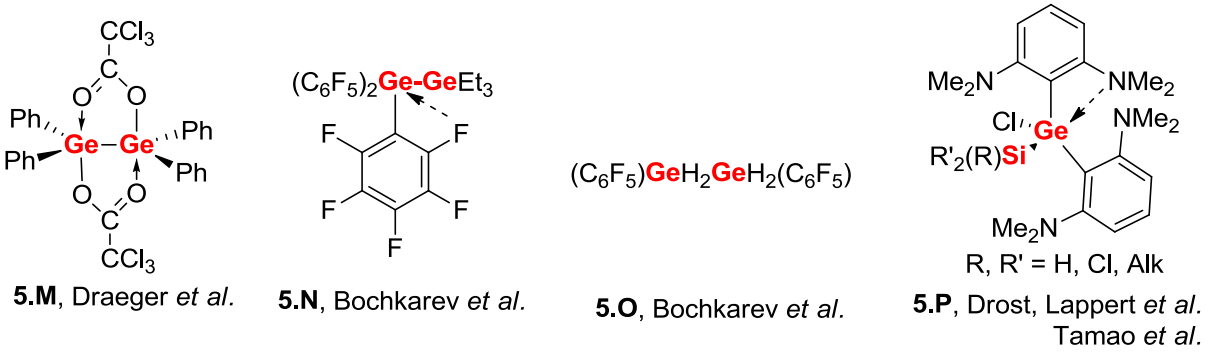


Схема 5.5. Структуры гиперкоординированных олигоорганогерманов и родственных соединений.

В начале исследования мы получали гиперкоординированные олигоорганогерманы с использованием *внешних* оснований. В качестве исходных соединений были выбраны хлорсодержащие донорно-акцепторные (см. ниже) олигоорганотетреланы $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (**5.1**) [391] и $(Me_3Si)_3GeGeCl_2GeCl_2Ge(SiMe_3)_3$ (**5.1a**) [392], полученные по известным методикам (Схема 5.6). Образование неожидаемого **5.1a** можно объяснить металлирующими свойствами гермиллитиевого реагента [$(Me_3Si)_3GeLi$*2.5ТГФ]. Необходимо отметить, что оба соединения стабилизированы присутствием объемных Me_3Si-групп, предотвращающих разложение с образованием гермиленов

и/или полигерманов. Так, мы выяснили, что фенильный аналог соединения **5.1**, дигерман [$Ph_3GeGeCl_3$], является нестабильным и разлагается (по данным спектроскопии ЯМР) при комнатной температуре с образованием смеси Ph_3GeCl и полигерманов [119, 393] $[GeCl_2]_n$ (Схема 5.6).

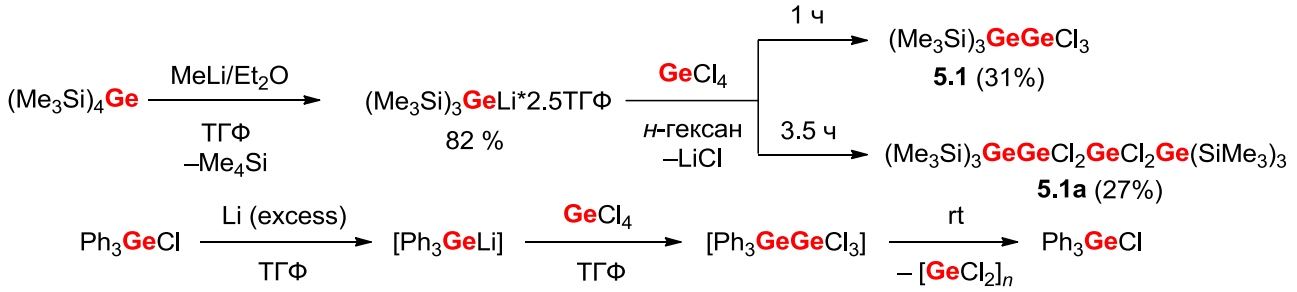


Схема 5.6. Синтез хлорсодержащих олигоорганотетреланов.

Присутствие одновременно электронодонорных и электроноакцепторных групп в терминальном олигоорганогермане $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (**5.1**) делает эту молекулу крайне полярной, а также придает ей свойства кислоты Льюиса. Однако *межмолекулярные* комплексы для **5.1** в реакциях с пиридином, ацетонитрилом, 4-диметиламинопиридином, трифенилфосфином не образуются; вместо этого, при добавлении оснований происходит разложение, приводящее к образованию $[GeCl_2]_n$. Аналогичный результат наблюдается при взаимодействии **5.1** с $Me_3SiOCH_2CONMe_2$, **5.1a** с $Me_3SiOCH_2CONMe_2$ или с $BnN(CH_2CH_2OH)/Et_3N$, что указывает на низкую стабильность гиперкоординированных олигоорганотетреланов и требует тщательного выбора полидентатного ковалентно сязанного лиганда для их стабилизации.

В качестве таких лигандов нами были выбраны триэтаноламин $N(CH_2CH_2OH)_3$ (**1.53**) и родственные фенольные производные $(HOC_6H_4)_3N$ (**1.54**), $(HOC_6H_2Me_2CH_2)_3N$ (**1.55**) (*OONO*-лиганды). Эти лиганды нашли широкое применение для получения гиперкоординированных производных элементов 14-ой группы (металлатраны).

Структурные особенности и химическое поведение металлатранов, $N(CH_2CH_2O)_3E\text{-}X$, циклических производных триэтаноламина, детально исследовались для многих элементов [394-401]. Атраны находят широкое применение в органическом синтезе [402-404], медицине [405-411], гель-золь технологии [412, 413], получении пористых материалов [414, 415]. Такие производные обычно характеризуются повышенной стабильностью, во всех присутствует трансаннулярный контакт N→E.

Большинство предыдущих работ по металлатранам касалось синтеза, исследования структуры и свойств этих производных и было направлено на изучение внутримолекулярного N→E-X взаимодействия (выяснению зависимости влияния природы заместителя X на трансаннулярное связывание; при введении более акцепторных заместителей происходит сокращение этой связи [416-418]). Кроме того, для многих силатранов была обнаружена биологическая активность [398].

В настоящее время для соединений кремния и германия трансаннулярное связывание во фрагменте N→E–X рассматривается как *3c-4e* гиперкоординационное взаимодействие [246, 398]. Наиболее изученными являются соединения, в которых X представляют галогены, органические группы или кислородсодержащие заместители. Соединения с другим типом X практически не исследованы. Так, известно лишь несколько силатранов [419] и станнатранов [420, 421], где в качестве X выступает группировка на основе переходного металла. Тем не менее, до начала наших работ несимметричные гиперкоординированные олигоорганогерманы на основе полидентатных лигандов исследованы не были. Кроме того, с учетом вышесказанного мы предполагали, что атрановый фрагмент является

подходящим для стабилизации гиперкоординированных олигоорганогерманов. В ходе данной работы мы осуществили синтез первого несимметричного олигоорганотетрелана, $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**), содержащего гиперкоординированный атом германия.

Соединение **5.2** получили двумя способами; первый способ включал взаимодействие $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (**5.1**) с триэтаноламином **1.53** в присутствии триэтиламина (Схема 5.7). Низкий выход продукта вызван конкурирующими процессами разложения, протекающими с образованием окрашенных нерастворимых соединений, структура которых не устанавливалась (вероятно, полигерманов). Подобное химическое поведение было обнаружено ранее для родственных соединений кремния в присутствии дополнительных донорных лигандов [393, 422]. Второй метод синтеза **5.2** включал действие [$(Me_3Si)_3GeK$*ТГФ] (генерированного *in situ* при действии *t*-BuOK на $(Me_3Si)_4Ge$ в ТГФ [423]) на герматран $TfOGe(OCH_2CH_2)_3N$ [424] (Схема 5.7).

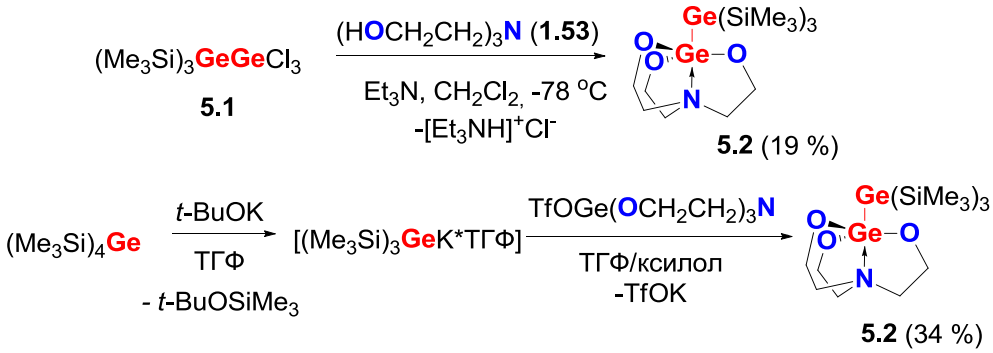


Схема 5.7. Синтез олигоорганогермана **5.2**.

Структура комплекса $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**) установлена на основании спектроскопии ЯМР и РСА (Рисунок 5.1). В спектрах ЯМР ^1H, ^{13}C и ^{29}Si наблюдается один набор сигналов, что соответствует высоко симметричной структуре.

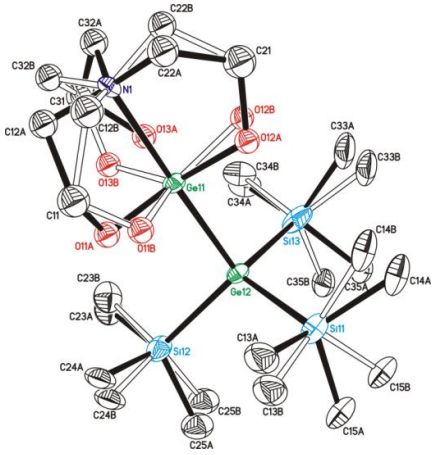


Рисунок 5.1. Молекулярная структура дигермана $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**). Атомы водорода не приведены (три независимые молекулы: A, B, C).

В кристалле $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**) присутствуют три кристаллографически независимые молекулы. Координационный полиэдр пентакоординированного атома германия представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5), в то время как тетракоординированный атом Ge характеризуется тетраэдрической геометрией (T-4). Длина Ge←N связи (Таблица 5.1) является максимальной для герматранов (2.08-2.29 Å [397, 400]). Этот факт согласуется с теорией *3c-4e* связи, согласно которой введение электронодонорной $(Me_3Si)_3Ge$ группы приводит к уменьшению трансаннулярного взаимодействия в атрановом фрагменте. Длина связи Ge–Ge в $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**) (2.41-2.42 Å, Таблица 5.1) близка к значениям, найденным для дигерманов [334]. Необходимо отметить, что, согласно теории *3c-4e* связи, для пентакоординированного атома Ge в TBP-5 апикальная связь (на Рисунке 5.1 Ge(11)–Ge(12), *транс*-положение относительно N атома) должна удлиняться по сравнению с тетракоординированными аналогами (обычная Ge–Ge связь). Однако величина длины связи Ge–Ge в олигоорганотетреланах сильно зависит от стерического объема заместителей при атомах германия и

изменяется в широких пределах: $Ph_3GeGeMe_3$ (2.418(1) Å) [425], $Ph_3GeGeEt_3$ (2.4253(7) Å) [426], (*i*-Pr)$_3$GeGePh_3 (2.4637(7) Å) [427], $(Me_3Si)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (2.4787(7) Å) [428], (*t*-Bu)$_3$GeGe(Bu-*t*)$_3$ (2.714(1), 2.705(1) Å) [429]. Таким образом, относительно слабое трансаннулярное взаимодействие Ge←N не оказывает существенного влияния на величину Ge–Ge связи.

Таблица 5.1. Избранные экспериментальные и рассчитанные длины связей (Å) и углы (градусы) для комплекса $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**) (молекулы A, B, C).

параметр	экспериментальные значения (РСА)			расчет [a]
	молекула A	молекула B	молекула C	
Ge←N	2.357(5)	2.423(7)	2.275(7)	2.570
Ge-Ge	2.4188(9)	2.415(1)	2.412(1)	2.458
Ge-O	1.780(8)-1.837(8)	1.763(8)-1.840(8)	1.801(7)-1.812(8)	1.850
Ge-Si	2.362(2), 2.366(2), 2.369(2)	2.366(2), 2.366(2), 2.368(3)	2.366(3), 2.371(2), 2.371(2)	2.424
Ge-Ge-N	178.4(1)	179.9(2)	177.5(2)	176.5
Ge-Ge-Si	107.26(5), 105.85(5), 106.27(5)	105.97(5), 105.97(5), 104.78(7)	109.01(7), 107.34(5), 107.34(5)	106.0, 104.8, 106.9
Ge-Ge-O	99.8(3)-101.7(3)	101.6(3)-103.0(3)	98.2(3)-101.4(3)	106.6, 102.9, 102.0
C-O-Ge	115.7(6)-118.0(6)	119.9(7)-123.5(14)	119.8(7)-121.5(7)	121.2, 120.2, 121.9

[a] расчет по методу функционала плотности, DFT (B3LYP/DGDZVP)

Отличительной особенностью олигоорганогерманов (особенно в сравнении с «легкими» аналогами – алканами) является интенсивное УФ поглощение ($\varepsilon > 10^4$ $M^{-1}\cdot см^{-1}$). Для $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**) полоса поглощения (λ 221 нм, CH_2Cl_2, σ→σ* переход при учете сопряжения с атомами Si; Рисунок 5.2) наблюдается в характерной для дигерманов области спектра. Наличие гиперкоординации не оказывает существенного влияния на спектры поглощения *[228]*.

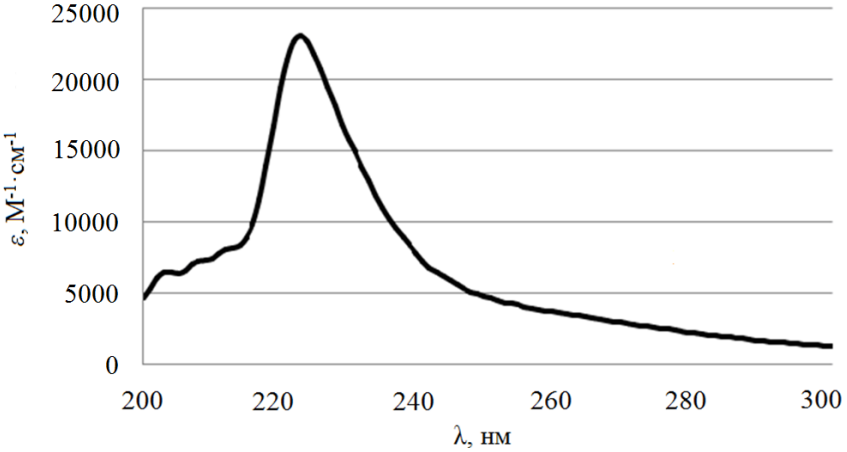


Рисунок 5.2. Спектр поглощения дигермана $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**) (CH_2Cl_2).

Исследование методом функционала плотности (DFT; B3LYP/DGDZVP) соединения $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**) показало хорошую корреляцию с экспериментальными данными (Таблица 5.1). Расчет УФ спектра поглощения (газовая фаза, BP86/TZ2P+) дал полосы λ 234

и 225 нм (сила осциллятора 0.014 и 0.011, соответственно), которые соответствуют σ→σ* переходу (при учете сопряжения с атомами Si). Распределение электронной плотности представлено на Рисунке 5.3; поглощение соответствует переходу с ВЗМО (электронная плотность сосредоточена на $(SiMe_3)_3$ и Ge-Ge) на НСМО+1 и НСМО+2 (антисвязывающие орбитали Ge-Ge связи). При этом атомы кремния вовлечены в сопряжение с атомами германия (σ-сопряжение).

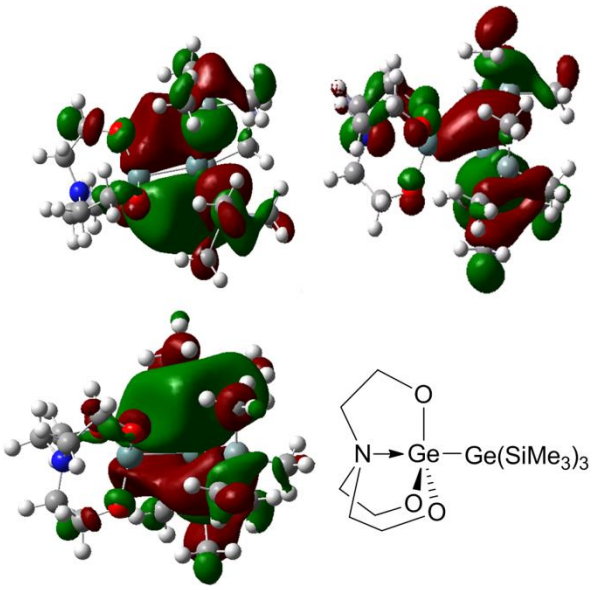


Рисунок 5.3. Молекулярные орбитали соединения $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**) (ВЗМО (вверху слева), НСМО+1 (вверху справа), НСМО+2 (внизу слева)).

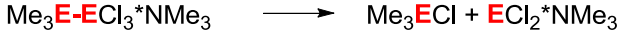
Заселенность орбиталей неподеленных пар атомов O и N меньше 2, что указывает на взаимодействие с антисвязывающими орбиталями связи Ge-O (Таблица 5.2), что подтверждается NBO теорией возмущений (приближение второго порядка). Общая энергия этой делокализации сопоставима с энергией связи Ge-Ge (60 ккал/моль (B3LYP/DGDZVP) или 76 ккал/моль (BP86/TZ2P+)).

Таблица 5.2. NBO анализ для герматрана $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.2**) (B3LYP/DGDZVP).

связь	гибридизация	заселенность, e	взаимодействие [a]	$E_{ij}^{(2)}$, ккал/моль
BD(Ge-Ge)	$sp^{2.4}$	1.860	BD(Ge-Ge)→BD*(Ge-O)	20
BD(Ge-O)	$sp^{3.2}$	1.951	LP(O)→BD*(Ge-O)	38
BD(Ge-Si)	$sp^{2.7}$	1.927	LP(N)→BD*(Ge-O)	17
LP(O)	$sp^{1.2}$	1.949		
LP(O)	p	1.918		
LP(N)	p	1.819		

[a] LP – неподеленная пара; BD – связь

Для оценки стабильности комплексов элементов 14-ой группы, содержащих гиперкоординированный атом E, мы выполнили расчет термодинамических параметров реакции разложения для модельных соединений $Me_3E\text{-}ECl_3{*}NMe_3$ (E = Si, Ge, Sn) (Схема 5.8, Таблица 5.3).



E = Si, Ge, Sn

Схема 5.8. Разложение гиперкоординированных олигоорганотетреланов. Модельная реакция.

Таблица 5.3. Термодинамические параметры реакции разложения гиперкоординированных олигоорганотетреланов.

реакция	ΔG, ккал/моль	ΔE, ккал/моль	E_a (B3LYP/DGDZVP), ккал/моль	E_a (BP86/TZ2P+), ккал/моль
$Me_3Si\text{-}SiCl_3*NMe_3$	-6	-11	38	42
$Me_3Ge\text{-}GeCl_3*NMe_3$	-33	-22	***28***	***22***
$Me_3Sn\text{-}SnCl_3*NMe_3$	-21	-16	83	72

Установлено, что для соединения германия (Схема 5.8) энергия активации разложения минимальна в сравнении с другими производными элементов 14-ой группы. Это соответствует экспериментальному факту, что гиперкоординированные олигоорганотетреланы наименее стабильны.

В дальнейших исследованиях мы изучали производные кремния. Соединения кремния могут рассматриваться как аналоги остальных (германий, олово) элементов 14-ой группы. Производные Si дешевы, коммерчески доступны, а физико-химические особенности (в том числе свойства магнитно активного ядра ^{29}Si) позволяют получать важную информацию об их структуре.

Несмотря на то, что количество гиперкоординированных *моносиланов* на основе различных полидентатных лигандов значительно [430] (включая рассмотренные выше силатраны, а также производные на основе тридентатных иминофенолов [431-434], алканоламинофенолов [435], тетрадентатных саленовых лигандов [436, 437], аминотрис(фенолов) [93, 438], аналогов триалканоламинов [439], аминотрис(алкилфенолов) [94, 440, 441], алканоламинобис(фенолов) [442] и др. [369, 374]), круг исследованных *олигоорганосиланов* весьма ограничен (Схема 5.9) [362], [443-448]. Поэтому изучение новых представителей этого класса *олигоорганосиланов* является весьма актуальным и перспективным.

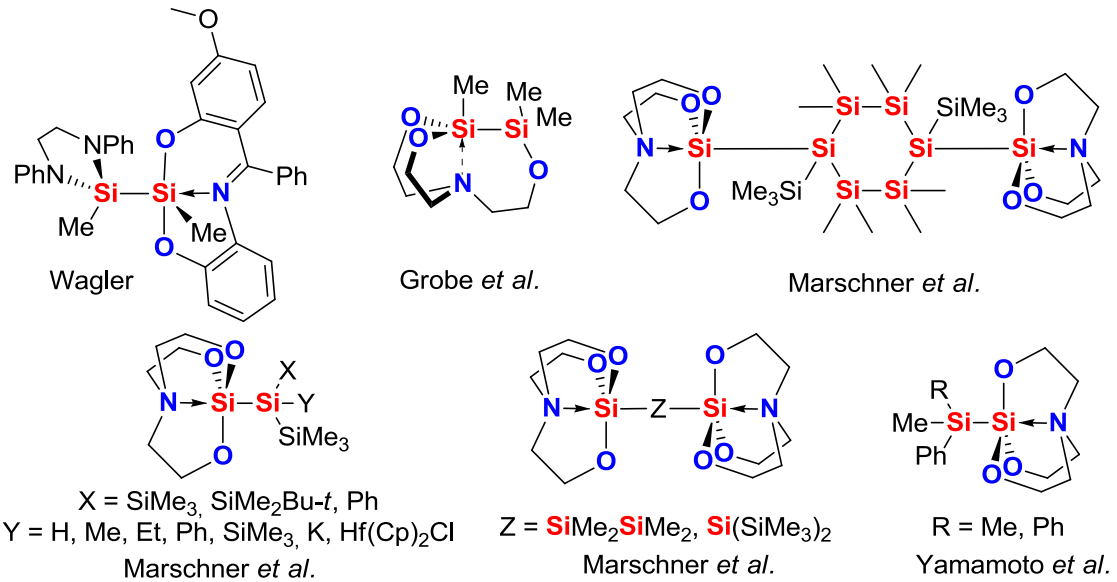


Схема 5.9. Примеры известных гиперкоординированных олигоорганосиланов на основе полидентатных лигандов.

В отличие от рассмотренных выше триалканоламинов, для получения новых олигоорганосиланов мы использовали аминотрис(фенолы) $(HOC_6H_4)_3N$ (**1.54**) и $(HOC_6H_2Me_2CH_2)_3N$ (**1.55**). В этих соединениях в результате комплексообразования получаются 5- или 6-членные хелатные циклы. Кроме того, донорная способность атома азота в лигандах также различается. Эти факты позволяли рассчитывать на существенное изменение физико-химических свойств комплексов.

Согласно предыдущим исследованиям, наиболее эффективным методом введения силатранильного фрагмента в олигосиланильную цепь является взаимодействие силатранильного электрофильного реагента с подходящей уходящей группой с соответствующим нуклеофилом [443], [445]. Поэтому вначале мы получили хлориды **5.3** и **5.4**. Хлорид **5.3** получен по усовершенствованной методике, разработанной *Frye et al.*, при взаимодействии $(HOC_6H_4)_3N$ (**1.54**) с $SiCl_4$ при кипячении в дибутиловом эфире (Схема 5.10) [93]. Удаление газообразного HCl в этих условиях происходит благодаря жестким условиям и низкой основности атома N в **1.54**. Для получения **5.4** использование этого же метода (взаимодействие $N(CH_2C_6H_2Me_2OH)_3$ с $SiCl_4$ в том числе в присутствии Et_3N), а также известные альтернативные способы (взаимодействие $N(CH_2C_6H_2Me_2OSiMe_3)_3$ с $SiCl_4$ при длительном кипячении в толуоле, которое использовалось для получения $ClSi(OCH_2CH_2)_3N$ [445]) не привели к целевому продукту. Соединение **5.4** получено нами при хлорировании [94], [449] метоксида $MeOSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ под действием хлористого тионила (Схема 5.10).

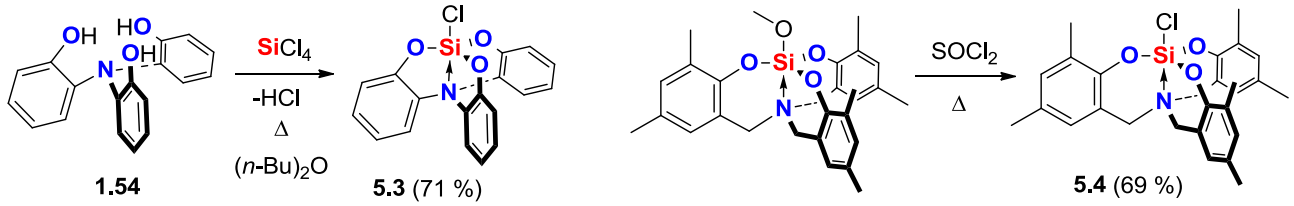
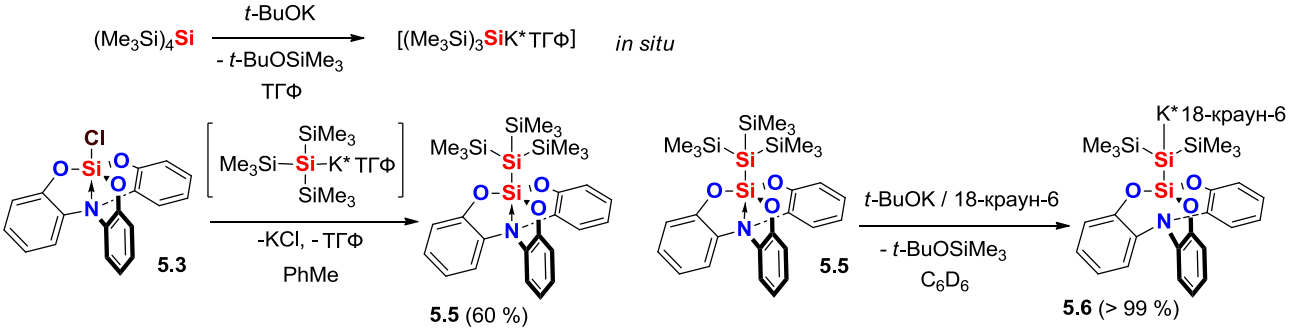


Схема 5.10. Синтез гиперкоординированных хлорсиланов **5.3** и **5.4**.

Для синтеза гиперкоординированных олигоорганосиланов исходные хлориды **5.3** и **5.4** вводили в реакции с силилкалиевыми реагентами, получаемыми *in situ* (Схема 5.11). В случае синтеза **5.5** анализ реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si показал селективное протекание реакции без образования побочных продуктов (например, $(Me_3Si)_3SiH$). Соединение **5.5** также успешно металлируется под действием *t*-BuOK/18-краун-6, давая силанид калия **5.6**, который оказался достаточно стабильным. Он был охарактеризован данными мультиядерной спектроскопии ЯМР. Силанид **5.6** можно использовать для синтеза других производных. Таким путем было получено соединение **5.7** (Схема 5.11).



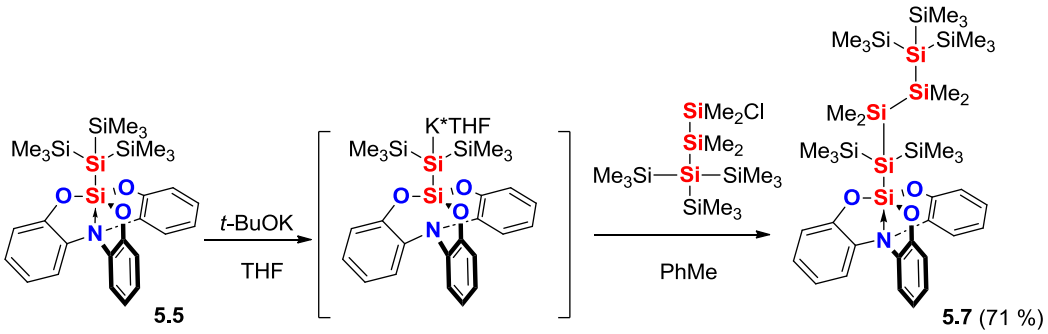


Схема 5.11. Синтез гиперкоординированных олигоорганосиланов **5.5-5.7** с использованием силилкалиевых реагентов.

В отличие от синтеза **5.5** реакция [$(Me_3Si)_3SiK$*ТГФ] с [$N(CH_2C_6H_2Me_2O)_3$]SiCl (**5.4**) приводит к неожиданному продукту — соединению **5.8** (Схема 5.12). В этом случае происходит раскрытие цикла молекулы ТГФ.

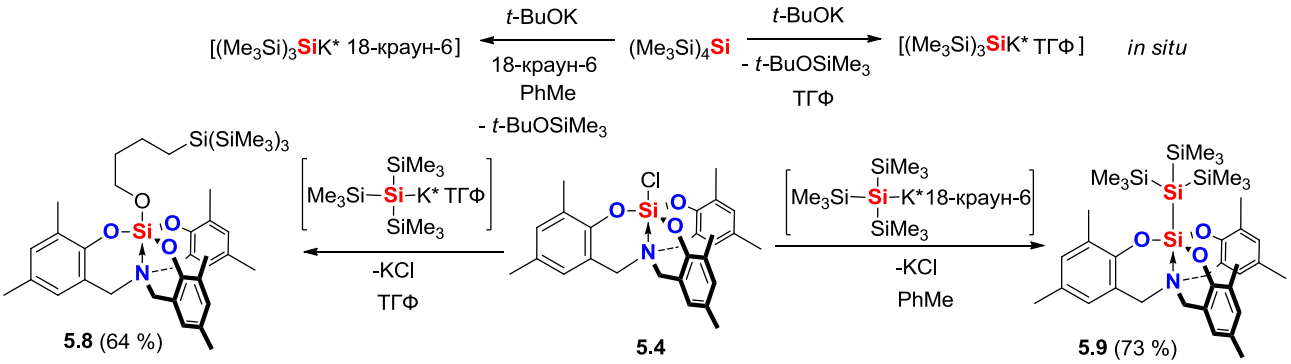


Схема 5.12. Силилкалиевые реагенты в синтезе силанов **5.8** и **5.9**.

Силан **5.8** является типичным продуктом взаимодействия **5.4** с молекулой ТГФ в присутствии сильных кислот Льюиса. Так, например, подобная реакция происходит при взаимодействии силанида [$(Me_3Si)_3SiK$*ТГФ] и аналогичных соединений с $HfCl_4$ [450] или YbI_2 [451]. *Holmes et al.* детально исследовали силаны типа [$N(CH_2C_6H_2Me_2O)_3$]SiX (X = Me, OMe, Ph, CCl_3) [94]; было установлено, что в спектрах ЯМР ^{29}Si при увеличении акцепторных свойств группы X наблюдается сдвиг сигнала в сильное поле; это может указывать на бóльший «кислотный» характер молекулы [398]. Так, для X = Me (в спектре ЯМР ^{29}Si δ −74.5 м.д.) соединение обладает меньшим кислотным характером, чем производное с X = CCl_3 (δ −140.8 м.д. в спектре ЯМР ^{29}Si) [94]. В спектре ЯМР ^{29}Si для [$N(CH_2C_6H_2Me_2O)_3$]SiCl (**5.4**) δ −124.5 м.д., что характеризует данный силан как сильную кислоту. Координация соединения **5.4** с молекулой ТГФ (растворитель) активирует α-положение ТГФ и способствует нуклеофильной атаке его силанидом [$(Me_3Si)_3SiK$], что и приводит к раскрытию цикла тетрагидрофурана.

Для получения гиперкоординированного олигоорганосилана **5.9** потребовалось заменить силилкалиевый реагент (аддукт с ТГФ) на аддукт с 18-краун-6, который однозначно (по данным спектроскопии ЯМР ^{29}Si для реакционной смеси) взаимодействовал с [$N(CH_2C_6H_2Me_2O)_3$]SiCl (**5.4**) (Схема 5.12).

Различие в реакционной способности хлоридов **5.3** и **5.4** по отношению к олигосиланилильным анионам заслуживает дополнительного объяснения. На основе данных спектроскопии ЯМР ^{29}Si

(Таблица 5.5; см. ниже; δ -97.8 *vs.* -124.5 м.д., соответственно) можно предположить, что трансаннулярное взаимодействие между атомами N (основный по Льюису атом; LB) и Si (кислотный по Льюису атом; LA) сильнее в соединении **5.4**. Связывание LB→LA в гиперкоординированных соединениях элементов 14-ой группы приводит к увеличению кислотности Si центра ("spillover effect") [452]. Таким образом, **5.4** может сначала взаимодействовать как LA с молекулой ТГФ и, таким образом, активировать ее для дальнейшего раскрытия цикла под действием [$Si(SiMe_3)_3^-$]; эти стадии менее вероятны для **5.3**, где атом Si имеет меньший кислотный LA характер, что дополнительно подтверждается данными РСА (увеличенный Si-N контакт в **5.3**, см. ниже). Альтернативное объяснение реакционной способности соединения **5.4**, основанное на разрыве контакта N→Si в растворе, протекающее со значительными структурными искажениями окружения атома Si, и, тем самым, приводящее к увеличению кислотности ("strain release Lewis acidity") [453-456], представляется менее вероятным.

Состав новых соединений был подтвержден данными элементного анализа, структура установлена на основании данных мультиядерной спектроскопии ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si) и РСА (**5.3**, Рисунок П4, Приложение; **5.5**, **5.7**, Рисунки 5.4, 5.5; **5.8**, Рисунок П5, Приложение; **5.9**, Рисунок 5.6).

Основной целью при исследовании структур гиперкоординированных соединений является изучение трансаннулярного N→SiO_3-X взаимодействия, его влияния на связь Si-X (и наоборот), установление геометрии атома Si (T-4 *vs.* TBP-5). При этом необходимо отметить, что выявленные ранее закономерности для силатранов (акцепторные заместители X в N→Si-X приводят к укорочению связи Si-N) не являются столь очевидными в случае гиперкоординированных олигоорганосиланов (X= SiR_3). Длина связи Si←N в соединениях с N→SiO_3 координацией варьируется в пределах 1.965 [457] - 2.333 [446] Å (в силатранах), 2.025 [94] - 2.839 [440] Å (в аминотрис(фенолах)), 2.256 - 2.344 Å [438] (в производных на основе лигандов, родственных **1.55**); в последнем случае этот интервал весьма узкий благодаря бóльшему размеру хелатного цикла (6- *vs.* 5-членный) и общей «нежесткости» структуры лиганда. В принципе, в гиперкоординированных соединениях кремния при изменении $OCH_2CH_2N/OC_6H_4N/OC_6H_4CH_2N$ каркаса наблюдается увеличение длины связи Si←N [360].

В хлорсилане $ClSi[(o\text{-}OC_6H_4)_3N]$ (**5.3**) (Рисунок П4, Приложение) атом кремния имеет тригональнобипирамидальную геометрию (TBP-5) (угол Cl(1)-Si(1)-N(1) 179.23(5)°, сумма углов при атоме Si составляет 356.15(9)°), где атомы Cl и N находятся в апикальных положениях; в общем, молекула характеризуется C_3 симметрией. Атом азот имеет тетраэдрическое окружение (сумма углов при атоме N 344.38(9)°). Хелатные циклы хлорсилана **5.3** не такие гибкие (благодаря плоским *o*-феноксидным группам; плоскость каждого C_6H_4 цикла копланарна плоскости 5-членного хелатного цикла), как в силатранах с алкиламиновой группой, $XSi(OCH_2CH_2)_3N$, так что длина связи Si←N в **5.3** (2.2125(17) Å) значительно больше, чем в $ClSi(OCH_2CH_2)_3N$ (2.023 Å) [458] или в $ClSi(OC_6H_2Me(t\text{-}Bu)CH_2)_3N$) (2.046(2) Å) [441]. Другой отличительной чертой является разница в длинах связи Si-Cl в $ClSi[(o\text{-}OC_6H_4)_3N]$ (**5.3**), $ClSi(OCH_2CH_2)_3N$ и $ClSi(OC_6H_2Me(t\text{-}Bu)CH_2)_3N$: 2.0707(8), 2.153 и 2.1794(8) Å, соответственно. В то же время расстояния между атомами Si и O (феноксиды и алкоксиды) почти одинаковы (1.6528(17), 1.649, 1.629(2) Å, соответственно). Эти данные демонстрируют зависимость величин структурных параметров от типа лиганда, причем размер и гибкость хелатных циклов оказывают наибольшее влияние. Анализ теоретической электронной плотности по Бейдеру для $ClSi[(o\text{-}OC_6H_4)_3N]$ (**5.3**) показал присутствие критической точки между атомами кремния и азота; электронная плотность равна 0.056 а.е., что свидетельствует о наличие связи Si←N. Энергия Si←N взаимодействия составляет 43.5 кДж/моль.

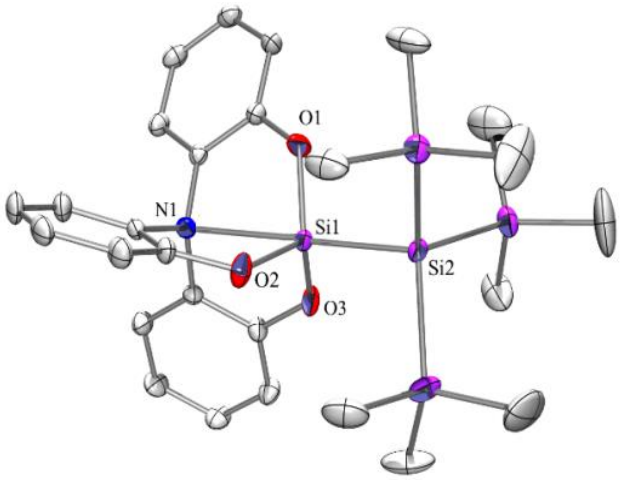


Рисунок 5.4. Молекулярная структура олигоорганосилана $(Me_3Si)_3SiSi(OC_6H_4)_3N$ (**5.5**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Показана одна независимая молекула. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): **молекула 1:** Si(1)-N(1) 2.5090(17), Si(1)-O(1) 1.6500(17), Si(1)-O(2) 1.6583(17), Si(1)-O(3) 1.6487(16), Si(1)-Si(2) 2.3096(9), Si(2)-Si(5) 2.3380(10); Si(2)-Si(1)-N(1) 178.31(10), Si(2)-Si(1)-O(1) 103.30(6), O(1)-Si(1)-O(2) 114.48(10), N(1)-Si(1)-O(1) 76.05(10), C(6)-N(1)-C(14) 118.21(17), C(8)-N(1)-Si(1) 98.05(17); **молекула 2:** Si(6)-N(2) 2.4550(16), Si(6)-O(4) 1.6564(15), Si(6)-O(5) 1.6555(16), Si(6)-O(6) 1.6575(16), Si(6)-Si(7) 2.3245(9), Si(7)-Si(9) 2.3426(9); Si(7)-Si(6)-N(2) 178.40(9), Si(7)-Si(6)-O(4) 102.96(6), O(5)-Si(6)-O(6) 115.61(9), N(2)-Si(6)-O(5) 77.68(9), C(26)-N(2)-C(24) 117.95(16), C(24)-N(2)-Si(6) 99.78(16).

В кристалле олигоорганосилана **5.5** (Рисунок 5.4; C_3 симметрия) содержится две независимые молекулы, структурные параметры которых значительно отличаются. Длина связи Si←N значительно увеличена (2.4550(16) и 2.5090(17) Å *vs.* 2.2125(17) Å в $ClSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.3**) или 2.292(3) Å в $(Me_3Si)_3SiSi(OCH_2CH_2)_3N$ [445]) благодаря жесткой структуре 5-членных хелатных циклов. Напротив, длина связи Si-SiO_3 (2.3096(9) Å и 2.3245(9) Å) уменьшается по сравнению с $(Me_3Si)_3SiSi(OCH_2CH_2)_3N$ (2.3509(18) Å), что можно объяснить акцепторными свойствами феноксидных групп в **5.5**. Координационный полиэдр гиперкоординированного атома кремния Si(1) (Si(6)) представляет собой искаженную TBP-5, где атомы N и Si(2) находятся в апикальных положениях. Молекула имеет *анти*-планарную конформацию (торсионный угол Si-Si(2)-Si(1)-O 65.21(8)/54.78(8)°). Геометрия атома азота сильно искажена (тетраэдр; сумма углов 351.22(9)/353.70(9)°).

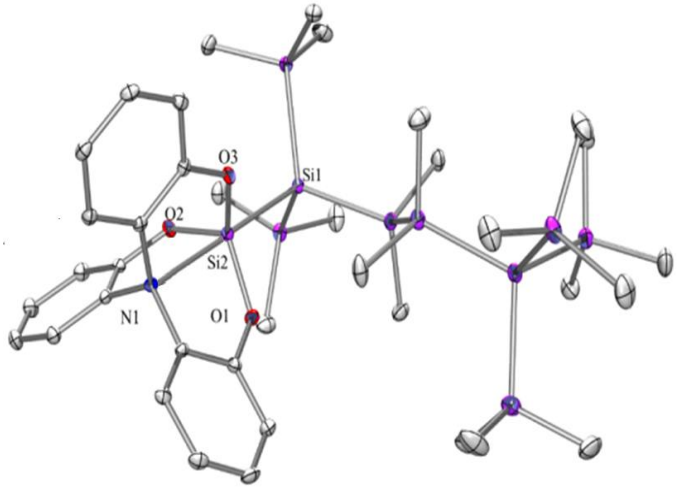


Рисунок 5.5. Молекулярная структура олигоорганосилана $(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(OC_6H_4)_3N$ (**5.7**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Si(2)-O(1) 1.6702(15), Si(2)-O(2) 1.6723(15), Si(2)-O(3) 1.6804(15), Si(2)-N(1) 2.4170(15), Si(1)-Si(2) 2.3191(8), Si(1)-Si(4) 2.3478(8), Si(1)-Si(3) 2.3508(8), Si(1)-Si(5) 2.3575(8), Si(5)-Si(6) 2.3682(9), Si(6)-Si(7) 2.3766(9), Si(7)-Si(9) 2.3533(9), Si(7)-Si(8) 2.3588(9), Si(7)-Si(10) 2.3600(9); N(1)-Si(2)-Si(1) 177.63(19), N(1)-Si(2)-O(1) 78.01(19), O(2)-Si(2)-O(3) 115.26(8), O(1)-Si(2)-Si(1) 102.27(6), C(6)-N(1)-C(12) 116.88(15), C(6)-N(1)-Si(2) 100.47(19), Si(2)-Si(1)-Si(5) 111.20(3), Si(1)-Si(5)-Si(6) 117.59(3), Si(5)-Si(6)-Si(7) 114.46(3), Si(9)-Si(7)-Si(6) 114.12(3).

В соединении **5.7** (Рисунок 5.5) длина связи Si-SiO_3 укорочена (2.3191(8) *vs.* 2.3478(8)-2.3766(9) Å) по сравнению с другими Si-Si связями. Геометрия атома азота представляет сильно искаженный тетраэдр (сумма углов 350.31(8)°). Координационный полиэдр гиперкоординированного атома Si(2) представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5), в которой атомы кислорода

лежат в экваториальной плоскости. Атомы кремния находятся в *анти*-перипланарной конформации, а значения углов вдоль цепи Si-Si атомов (углы Si-Si-Si варьируются в пределах 111-118°; 120° в идеальном случае) указывают на наличие σ-сопряжения. Удлинение цепи сопряженных атомов кремния в **5.7** по сравнению с **5.5** приводит к сокращению длины Si←N связи (2.4170(15) *vs.* 2.5090(17), 2.4550(16) Å).

В кристалле силана $(Me_3Si)_3Si(CH_2)_4OSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.8**) содержится также две независимые молекулы со значительно различающимися структурными параметрами (Рисунок П5, Приложение). Гиперкоординированный атом кремния Si(5) имеет геометрию тригональной бипирамиды (TBP-5), где атомы N и O(1) располагаются в апикальных положениях. Относительные значения длин связей Si←N (2.527(3) и 2.717(3) Å) и O-SiO_3 (1.644(2) и 1.619(3) Å, соответственно) коррелируют с правилом Гордона [418], где меньшие длины связей Si←N соответствуют бóльшим O-SiO_3 связям, и наоборот.

Молекула силана **5.9** (Рисунок 5.6) в кристалле высоко симметрична (C_3 симметрия). Координационный полиэдр гиперкоординированного атома Si(1) представляет собой тригональную бипирамиду (TBP-5) с атомами кислорода в экваториальной плоскости. По стерическим причинам молекула имеет *анти*-перипланарную геометрию (торсионные углы Si-Si-Si-O 56.71(7)/63.36(7)°).

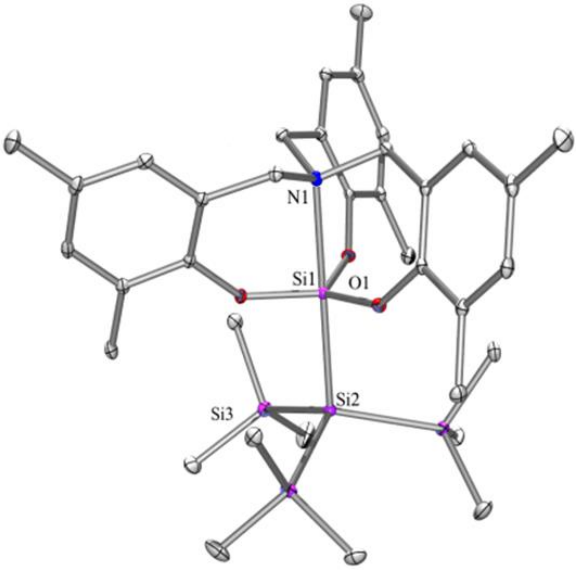


Рисунок 5.6. Молекулярная структура силана $(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.9**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Si(1)-N(1) 2.237(4), Si(1)-O(3) 1.6669(18), Si(1)-Si(2) 2.3770(17), Si(2)-Si(3) 2.3818(9); N(1)-Si(1)-Si(2) 180.00(1), O(1)-Si(1)-N(1) 84.83(7), O(1)-Si(1)-Si(2) 95.17(7), O(1)-Si(1)-O(1) 119.20(2), C(9)-N(1)-C(9) 109.11(17).

При сравнении структурных параметров родственных олигоорганосиланов **5.9**, $(Me_3Si)_3SiSi(OCH_2CH_2)_3N$ [445] и $(Me_3Si)_3SiSi(OC_6H_4)_3N$ (**5.5**) прослеживается удлинение O_3Si←N связи, вызванное увеличением «жесткости» хелатных циклов (2.237(4) Å в **5.9**, 2.292(4) Å в $(Me_3Si)_3SiSi(OCH_2CH_2)_3N$, 2.4550(16)/2.5090(17) Å в **5.5**). При этом наблюдается укорочение O_3Si-Si связей (2.3770(17) *vs.* 2.3509(18) *vs.* 2.3245(9)/2.3096(9) Å, соответственно). В то же время Si-O связи алкоксидного и феноксидного типа (1.6669(18) *vs.* 1.650(3) *vs.* 1.6565(16)/1.6523(17) Å) изменяются не столь заметно.

Интересно, что в родственных олигоорганосиланах на основе триэтаноламина, $N(CH_2CH_2O)_3SiSi(SiMe_3)_2R$ (R = H, Me, Et, Ph, $SiMe_3$, $SiMe_2SiMe_3$, $Si(OCH_2CH_2)_3N$), длина связи Si←N варьируется в пределах 2.15-2.42 Å [445-447]. В олигоорганосиланах $(Me_3Si)_3SiSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.5**) и $(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.7**), полученных на основе фенольного лиганда **1.54**, Si←N связь значительно удлинена (2.41-2.51 Å); в то же время в $(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.9**), полученном на основе аминотрис(фенола), эта связь (2.237(4) Å) имеет типичное значение. Эти данные показывают зависимость структурных параметров гиперкоординированных *несимметричных* олигоорганосиланов от электронных и стерических свойств полидентатного лиганда. Длины связей Si-Si(O)$_3$ в **5.5**, **5.7** и **5.9** изменяются в пределах 2.30-2.39 Å, что коррелирует с обычной Si-Si связью

[335]; связи Si-O в этих соединениях, полученных на основе фенолов, изменяются в узком интервале 1.65-1.68 Å, типичном для родственных олигоорганосиланов [445], что указывает на слабое влияние сопряжения O атома с арильной группой в лиганде. Основные структурные параметры соединений **5.3**, **5.5**, **5.7-5.9** и родственных силанов представлены в Таблице 5.4. Параметр Δ характеризует смещение гиперкоординированного атома Si (TBP-5) по отношению к плоскости, образованной экваториальными атомами O (положительное значение означает смещение из экваториальной плоскости в сторону атома N).

Таблица 5.4. Сравнение основных структурных параметров ряда гиперкоординированных силанов.

соединение	Si←N, Å	Δ, Å	среднее значение торсионного угла O-Si-N-C , градусы	ссылка
$[Me_2OSi(OCH_2CH_2)_3N][BF_4]$	1.965	−0.017	16.4	[457]
$ClSi(OCH_2CH_2)_3N$	2.023	−0.095	9.2	[458]
$(Me_3Si)_3SiSi(OCH_2CH_2)_3N$	2.292	−0.267	9.7	[445]
cyclo-$(Si_6(SiMe_3)_2Me_8)(Si(OCH_2CH_2)_3N)$	2.333	−0.291	8.3	[446]
$Cl_3CSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$	2.025	0.033	39.0	[94]
$ClSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$	2.045	0.013	38.1	[441]
$(Me_3Si)_2Si(H)Si(OCH_2CH_2)_3N$	2.153	−0.202	3.8	[447]
$MeOSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$	2.633	−0.315	17.2	[94]
$(2\text{-Py})CH_2CH_2Si[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$	2.838	−0.439	6.9	[440]
$PhSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$	2.344	−0.287	0	[438]
$ClSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.3**)	2.2125	−0.189	2.6	*данная работа*, *[359]*
$(Me_3Si)_3SiSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.5**)	2.455 2.509	−0.352 −0.391	9.6 15.6	*данная работа*, *[359]*
$(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.7**)	2.417	−0.349	15.2	*данная работа*, *[359]*
$(Me_3Si)_3Si(CH_2)_4OSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.8**)	2.527 2.717	−0.258 −0.361	21.9 11.5	*данная работа*, *[359]*
$(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.9**)	2.236	−0.150	46.3	*данная работа*, *[359]*

Согласно этим данным, введение объемной X группы приводит не только к удлинению связи Si-X в X-Si←N фрагменте, но и к увеличению также Si←N контакта. Гибкость лигандного остова, вызванная нежесткостью и увеличенным размером хелатных циклов, способна компенсировать стерические напряжения (проявляющееся в увеличении величины Δ, расстояния Si←N или торсионного угла O-Si-

N-C) [459]. В то же время, для всех указанных структур влияние на геометрию молекулы могут оказывать кристаллические эффекты упаковки.

Согласно данным спектроскопии ЯМР, структуры соединений **5.3-5.4** и **5.5-5.9** в растворе соответствуют установленным в твердой фазе. Для $(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.9**) в растворе зафиксировано динамическое поведение. Так, при комнатной температуре сигналы NC*H*(H) группы в спектрах ЯМР ^{1}H проявляются в виде синглета (δ 3.67 м.д., 6H; быстрый H-H обмен в шкале времени ЯМР). При охлаждении до −40 °C эти протоны становятся диастереотопными (δ 4.44 и 2.94 м.д., два д, *J* 14.5 Гц, каждый 3H). По-видимому, наблюдаются быстрые конформационные переходы в хелатных 6-членных циклах (псевдовращение с обменом аксиальных-экваториальных протонов [441, 460, 461]; при −40 °C $\Delta G^{\neq}$ 9.2 ккал/моль с $t_{1/2}$ 0.3 мс [94]).

Анализ данных спектроскопии ЯМР ^{29}Si для соединений **5.3-5.4**, **5.5-5.9** и родственных производных (Таблица 5.5) демонстрирует зависимость экспериментальных данных от природы связанного с атомом кремния заместителя. Наличие взаимодействия между атомами Si и N приводит к сдвигу сигнала в спектре ЯМР ^{29}Si для X-*Si*O_3←N в сильное поле [445], что очевидно при сравнении данных для $Si(OPh)_4$ и $(Me_3Si)_3Si(CH_2)_4OSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.8**). Сравнение $ClSi(OCH_2CH_2)_3N$, $ClSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.3**) и $ClSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.4**); а также серии $(Me_3Si)_3SiSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.5**), $(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.7**) и $(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.9**) указывает на сильную зависимость химического сдвига гиперкоординированного атома кремния от структуры лиганда; природа экзоциклического заместителя X [440] производит меньший эффект. Для хлоридов при переходе от производного триалканоламина $(HOCH_2CH_2)_3N$ (**1.53**) к аминотрис(фенолам) $(HOC_6H_4)_3N$ (**1.54**) и $(HOC_6H_2Me_2CH_2)_3N$ (**1.55**) наблюдается сдвиг в сильное поле (δ −86.0 *vs.* −97.8 *vs.* −125.5 м.д.), указывая на усиление электронных взаимодействий атомов O, Si и N. В калиевых производных [445] взаимодействие Si←N сильно ослаблено (или полностью отсутствует), что хорошо видно из сдвига сигнала для $(Me_3Si)_2Si(K)Si(o\text{-}OC_6H_4)_3N$*(18-краун-6) (**5.6**) в слабое поле (δ -9.5 м.д.). Аналогичная корреляция наблюдается для гиперкоординированных олигоорганосиланов $(Me_3Si)_3SiSi(OCH_2CH_2)_3N$, **5.5**, **5.7** и **5.9**. По-видимому, в растворе N→Si взаимодействие в **5.5** и **5.7**, полученных на основе аминотрис(фенола) **1.54**, наиболее слабое (δ −45.9 м.д. **5.5** *vs.* δ −107.7 в **5.9**).

Таблица 5.5. Данные спектроскопии ЯМР ^{29}Si (SiO_3 группа) для избранных силанов.

соединение	хим. сдвиг для SiO_3, δ, м.д.	растворитель	ссылка
$(MeO)_4Si$	-79.91	$CDCl_3$	[462]
$(EtO)_4Si$	-82.24	$CDCl_3$	[462]
$(PhO)_4Si$	-101.89	$CDCl_3$	[462]
$ClSi(OMe)_3$	-66.5	$CDCl_3$	[463]
$ClSi(o\text{-}OC_6H_4Ph)_3$	-84.79	$CDCl_3$	[464]
$MeOSi(OCH_2CH_2)_3N$	-95.4		[457]
$ClSi(OCH_2CH_2)_3N$	−85.2	CP/MAS	[465]
	−85.8	$CDCl_3$	[466]
	−86.1	$CDCl_3$	[467]
	−86.4	CP/MAS	[468]
$ClSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.3**)	−97.8	ДМСО-d6	*данная работа, [359]*

$MeOSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$	−119.0	$CDCl_3$	[94]
$ClSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.4**)	−124.5	$CDCl_3$	*данная работа, [359]*
$(Me_3Si)_2Si(K)Si(OCH_2CH_2)_3N$*(18-краун-6)	−11.8	C_6D_6	[445]
$(Me_3Si)_2Si(K)Si(o\text{-}OC_6H_4)_3N$*(18-краун-6) (**5.6**)	−9.5	C_6D_6	*данная работа, [359]*
$(Me_3Si)_3SiSi(OEt)_3$	−32.2		[447]
$(Me_3Si)_3SiSi(OCH_2CH_2)_3N$	−52.6		[445]
$(Me_3Si)_3SiSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.5**)	−45.9	$CDCl_3$	*данная работа, [359]*
$(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.7**)	−46.3	$CDCl_3$	*данная работа, [359]*
$(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(OCH_2CH_2)_3N$	−53.8	$CDCl_3$	[445]
$(Me_3Si)_3Si(CH_2)_4OSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.8**)	−117.1	$CDCl_3$	*данная работа, [359]*
$(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.9**)	−107.7	$CDCl_3$	*данная работа, [359]*

Более того, уменьшение значения химического сдвига в спектрах ЯМР ^{29}Si можно рассматривать как увеличение кислотности Льюиса кремниевого центра (см. выше).

Спектры УФ гиперкоординированных силанов **5.5** и **5.7-5.9**, а также родственного $(MeO)_3SiSi(SiMe_3)_3$ (**5.9a**) представлены в Таблице 5.6 и на Рисунке 5.7.

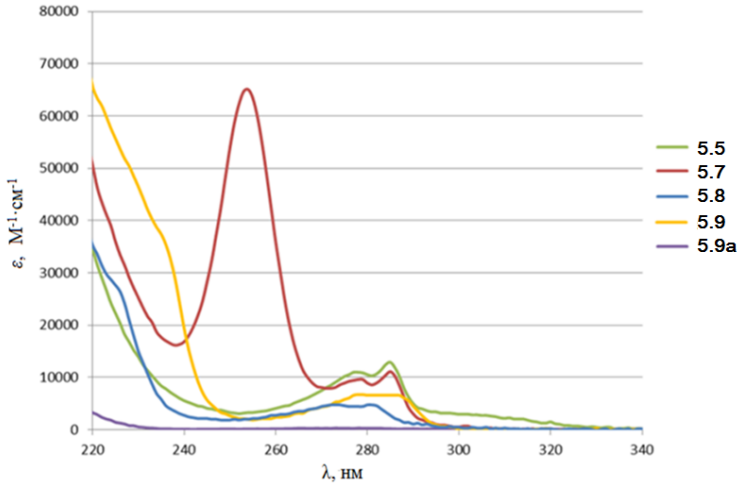


Рисунок 5.7. Спектры поглощения соединений $(Me_3Si)_3SiSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.5**), $(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.7**), $(Me_3Si)_3Si(CH_2)_4OSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.8**), $(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.9**), $(MeO)_3SiSi(SiMe_3)_3$ (**5.9a**).

Известно, что для трисиланов поглощение наблюдается приблизительно при λ 210 нм [332]. Изменение природы лиганда в X-$Si(OR)_3$ фрагменте (OMe *vs.* $(OCH_2CH_2)_3N$ *vs.* $(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ *vs.* $(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N$) влияет на поглощение в УФ области, что вызвано изменением уровней ВЗМО/НСМО. Влияние гиперкоординации слабое; присутствие фенольных групп также слабо влияет на батохромный сдвиг полосы поглощения. Полоса при λ 225 нм для $(Me_3Si)_3Si(CH_2)_4OSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.8**) обусловлена Si-Si фрагментом; в соединении $(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.9**) наблюдается ее красный сдвиг (λ 235 нм), что вызвано усилением σ-сопряжения.

Очевидно, что полосы λ 270-290 нм с низкими значениями молярного поглощения ($0.40\text{-}1.40\times10^4$) в **5.5** и **5.7-5.9** относятся к поглощению ароматических групп лигандного остова (λ 291 нм для $(o\text{-}HOC_6H_4)_3N$ (**1.54**) [469] и λ 286 нм для $(HOC_6H_2Me_2CH_2)_3N$ (**1.55**) [470]). Интенсивная полоса λ 254 нм для $(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.7**) соответствует цепи шести *Si*6 сопряженных

атомов; и в этом соединении слабая гиперкоординация приводит к слабому гипсохромному сдвигу поглощения в сравнении с полностью метилированным гексасиланом (λ 258 нм) [471]. При этом следует отметить, что все рассмотренные гиперкоординированные олигоорганосиланы включают соединения с терминальным типом замещения.

Таблица 5.6. Данные УФ поглощения для избранных силанов.

соединение	λ, нм	молярный коэффициент поглощения, ε, 10^4* M^{-1} $см^{-1}$	растворитель	ссылка
$Me_3SiSiMe_2SiMe_3$	215	0.90	циклогексан	[472]
$(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_3$	258	2.4		[471]
$Me_3SiSiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(OCH_2CH_2)_3N$	223	1.85	*н*-пентан	[445]
$(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(OCH_2CH_2)_3N$	254	5.45	*н*-пентан	[445]
$[N(CH_2CH_2O)_3SiSi(SiMe_3)_2SiMe_2]_2$	252	7.48	Et_2O	[445]
$(Me_3Si)_3SiSi(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.5**)	276 282	1.1 1.4	Et_2O	*данная работа, [359]*
$(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(o\text{-}OC_6H_4)_3N$ (**5.7**)	254 278 285	6.5 1.0 1.1	Et_2O	*данная работа, [359]*
$(Me_3Si)_3Si(CH_2)_4OSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.8**)	225 273 281	2.6 0.4 0.4	Et_2O	*данная работа, [359]*
$(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.9**)	235 278 287	3.7 0.6 0.6	Et_2O	*данная работа, [359]*

Итак, в ходе выполненной работы получены и детально исследованы соединения элементов 14-ой группы (кремния, германия) на основе полидентатных лигандов – гиперкоординированные олигоорганотетреланы. Мы разработали методы синтеза этих соединений. *Несимметричные* гиперкоординированные олигоорганогерманы получены нами впервые; гиперкоординированные олигоорганосиланы на основе фенолов получены впервые. Установлено, что структура лиганда сильно влияет на прочность трансаннулярного взаимодействия N→E (E = Si, Ge) олигоорганотетреланов. В случае «жестких» хелатных циклов (пятичленных) связь N→E удлиняется. Для серии олигоолигосиланов рост цепи сопряжения при увеличении количества атомов Si приводит к укорочению N→Si связи. Введение заместителя, содержащего атом E в атрановый (или его аналог) остов, приводит к удлинению трансаннулярной N→E связи вне зависимости от природы E и типа лиганда, что можно объяснить стерическим влиянием. На основании данных спектроскопии ЯМР ^{29}Si показано, каким образом величина трансаннулярного связывания в $XSi\text{-}SiO_3{\leftarrow}N$ зависит от природы заместителя X; наличие отрицательного заряда на атоме кремния приводит к ослаблению координации. Гиперкоординация оказывает незначительное влияние на УФ поглощение.

Трифлатные производные

Для синтеза соединений, содержащих Ge-E (E = Si, Ge, Sn) связи, в качестве исходных реагентов требуются соответствующие галогениды вида R_3GeHal. Для синтеза таких галогенидов применяются прямые методы (например, получение $(p\text{-Tol})_3GeCl$ из *p*-TolMgCl и $GeCl_4$ [473]), которые применимы лишь для узкого круга соединений. Альтернативный подход основан на селективном удалении одного из заместителей из полностью арилированного (алкилированного) производного R_4Ge (реакция рассиметризации). Например, получение Ph_3GeCl при действии $GeCl_4/AlCl_3$ (кат.) на Ph_4Ge *[228]*; получение Me_3GeBr при действии *i*-PrBr/$AlBr_3$ на Me_4Ge [*339*, 474]; синтез Ph_3GeBr при бромировании Ph_4Ge [475]. В этой части исследования мы хотели показать, что трифторметансульфоновая кислота, HOTf ($HOSO_2CF_3$), является мягким реагентом для селективного удаления арильных групп из арилгерманов, а введение акцепторной трифлатной группы в молекулу олигоорганотетреланов приводит к *несимметричным* соединениям.

В качестве исходных германов мы использовали известные Ph_4Ge (доступное модельное соединение), а также $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**), $Ph_3GeSiMe_3$ (**5.10**), и новые **5.11-5.13**, полученные в результате реакций металлирования (Схема 5.13). Широкий круг заместителей при атоме германия использовали для того, чтобы выявить особенности данного процесса.

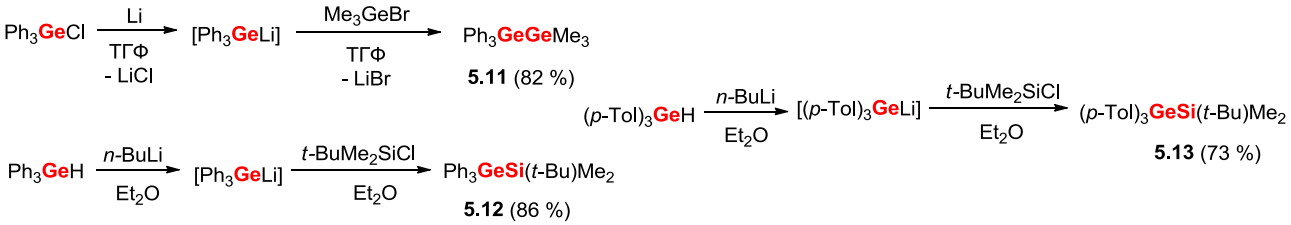
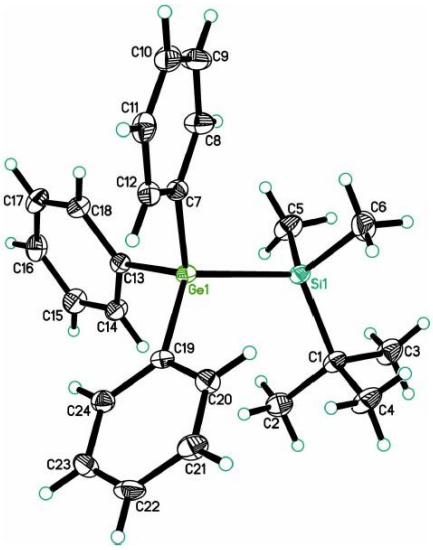


Схема 5.13. Синтез германов **5.11-5.13**.



Молекулярная структура германа *t*-$BuSiMe_2GePh_3$ (**5.12**) исследована методом РСА (Рисунок 5.8).

Рисунок 5.8. Молекулярная структура германа *t*-$BuSiMe_2GePh_3$ (**5.12**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Si(1) 2.4026(4), Ge(1)-C(7) 1.9618(14), Ge(1)-C(13) 1.9648(14), Ge(1)-C(19) 1.9512(13), Si(1)-C(1) 1.9078(15), Si(1)-C(5) 1.8687(15), Si(1)-C(6) 1.8670(17); C(7)-Ge(1)-Si(1) 107.93(4), C(7)-Ge(1)-C(13) 107.92(6), C(13)-Ge(1)-Si(1) 110.34(4), C(19)-Ge(1)-Si(1) 113.92(4), C(19)-Ge(1)-C(7) 106.89(6), C(19)-Ge(1)-C(13) 109.61(6), C(1)-Si(1)-Ge(1) 114.67(5), C(5)-Si(1)-Ge(1) 104.47(5), C(5)-Si(1)-C(1) 109.35(7), C(6)-Si(1)-Ge(1) 109.08(6), C(6)-Si(1)-C(1) 110.26(7), C(6)-Si(1)-C(5) 108.72(9).

В **5.12** координационные полиэдры атомов Si и Ge представляют собой тетраэдры (T-4), углы C-E-C (E = Si, Ge) варьируются в пределах 104.47(5)-111.67(5)°. Молекула находится в искаженной заслоненной конформации (значения C-E-E-C углов меньше 29.5(9)°).

В начале для реакции с HOTf в качестве доступного модельного соединения мы выбрали тетрафенилгерман, Ph_4Ge. При этом особый интерес вызывает синтез моно- и дитрифлатных производных.

Синтез Ph_3GeOTf (**5.14**) взаимодействием эквимолярных количеств HOTf на Ph_4Ge описан в литературе [476, 477]. В нашей работе мы показали универсальность *селективного* синтеза гермилтрифлатов, состоящего в удалении Ar_{Ge} группы в арилгерманах под действием трифторметансульфоновой кислоты HOTf (см. ниже). Структура трифлата **5.14** подтверждена методом РСА (Рисунок П6, Приложение). Хотя получение дитрифлата $Ph_2Ge(OTf)_2$ при действии 2 экв. HOTf на Ph_4Ge описано в литературе [478], однако методы установления его структуры в то время были не вполне надежными. В аналогичных условиях (2 экв.) мы получили исключительно монотрифлат Ph_3GeOTf (**5.14**) (Схема 5.14); увеличение времени реакции не приводит к изменению продукта реакции. По-видимому, присутствие сильной электроноакцепторной трифлатной группы в германах мешает повторной реакции с HOTf. Это дополнительно подтверждается тем фактом, что, как мы установили, донорно-акцепторные олигоорганотетреланы (см. ниже) $(C_6F_5)_3GeGe(p\text{-}Tol)_3$ (**5.24**) или $(C_6F_5)_3GeGePh_3$ (**5.26**) *[355]* не реагируют с HOTf в CH_2Cl_2 даже при кипячении *[357]*. Для синтеза *ди*трифлатов германия в литературе применялась иная стратегия, а именно: $R_2Ge(NR'_2)_2$ обрабатывался двумя эквивалентами HOTf [477].

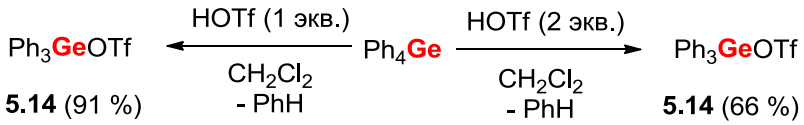


Схема 5.14. Синтез трифлата Ph_3GeOTf (**5.14**).

Координационный полиэдр атома германия в Ph_3GeOTf (**5.14**) представляет собой искаженный тетраэдр (Т-4) (Рисунок П6, Приложение; две независимые молекулы). Длина связи Ge-O значительно увеличена по сравнению с родственными соединениями (1.9225(17), 1.9103(17) *vs.* 1.86(1) Å в $Ph_3GeO_2CCF_3$ [479], 1.767(3) Å в $(Ph_3Ge)_2O$ [480]), что указывает на значительный ионный характер этой связи в **5.14**. Более того, укорочение *d*(Ge-O) в родственном дигермане $Ph_3GeGePh_2(OTf)$ (**5.15**) (1.9169(19) Å; см. ниже) указывает на донорные свойства Ge-Ge фрагмента. Интересно отметить, что увеличение координационного числа атома германия в моногерманах до пяти также приводит к значительному увеличению длины ковалентной связи *d*(Ge-O) (например, в 8-Naph(μ^2-OMe)(Ge(H))(OTf)(8-NaphOMe), 1.988(3) Å [481], 8-Naph – 8-метоксинафтил).

Аналогичное действие 1 эквивалента HOTf на фенилгерманы $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**), $Ph_3GeGeMe_3$ (**5.11**), *t*-$BuSi(Me)_2GePh_3$ (**5.12**) приводит к монотрифлатам **5.15-5.17** (Схема 5.15). Молекулярная структура трифлата $Ph_3GeGePh_2(OTf)$ (**5.15**) исследована методом РСА (Рисунок 5.9).

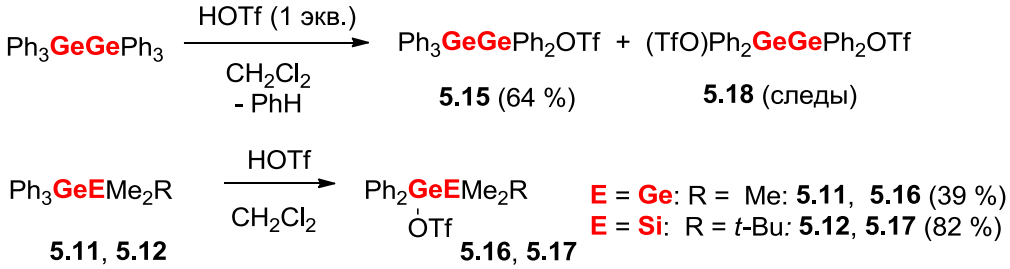


Схема 5.15. Синтез трифлатных производных германов.

На выход продукта оказывает влияние тип заместителей, что вызвано нестабильностью трифлатов, которая приводит к экструзии летучих соединений типа $TfOER_3$ и получению полимерных нерастворимых $[GeR'_2]_n$ (Схема 5.16). Таким образом, для синтеза стабильного трифлата необходимо наличие объемных групп. Подтверждением этому служит тот факт, что при взаимодействии $Ph_3GeSiMe_3$ (**5.10**) с HOTf (1 экв.) получена смесь трудно идентифицируемых соединений. Более того,

при хранении $Ph_2(OTf)GeGeMe_3$ (**5.16**) получены кристаллы $Ph_2(OTf)GeGePh_2GeMe_3$ (**5.16a**) (Рисунок 5.10). В этом случае, по-видимому, после удаления летучего Me_3GeOTf генерируется *нестабилизированный* гермилен $[Ph_2Ge]$, который внедряется в связь Ge-Ge в **5.16** (Схема 5.16); реакция сопровождается также значительным образованием полимерных $[GePh_2]_n$. Данные превращения указывают на существование взаимных связей между тетриленами (Раздел 2) и олигоорганотетреланами (данный раздел).

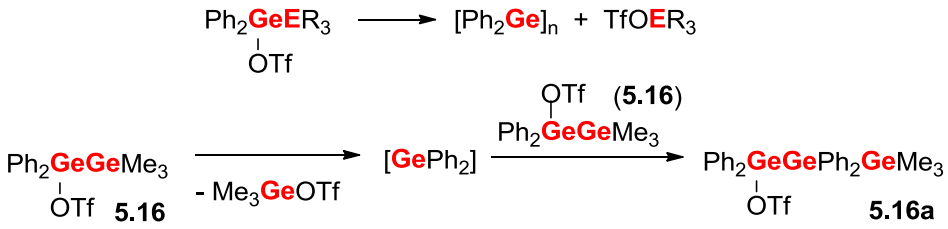


Схема 5.16. Разложение трифлатных производных.

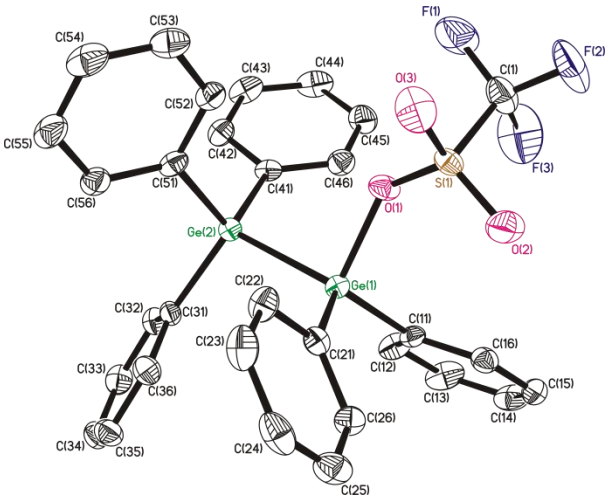


Рисунок 5.9. Молекулярная структура трифлата $Ph_3GeGePh_2(OTf)$ (**5.15**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4181(4), Ge(1)-O(1) 1.9169(19), Ge(1)-C(11) 1.928(3), Ge(1)-C(21) 1.925(3), Ge(2)-C(31) 1.948(3), Ge(2)-C(41) 1.944(3), Ge(2)-C(51) 1.955(3); O(1)-Ge(1)-C(21) 103.12(10), O(1)-Ge(1)-C(11) 105.66(10), C(21)-Ge(1)-C(11) 113.74(11), O(1)-Ge(1)-Ge(2) 94.68(6), C(21)-Ge(1)-Ge(2) 116.82(8), C(11)-Ge(1)-Ge(2) 118.56(8), C(41)-Ge(2)-C(31) 114.80(12), C(41)-Ge(2)-C(51) 110.13(11), C(31)-Ge(2)-C(51) 111.88(12), C(41)-Ge(2)-Ge(1) 109.42(8), C(31)-Ge(2)-Ge(1) 104.78(8), C(51)-Ge(2)-Ge(1) 105.23(8).

Длина связи Ge–Ge в $Ph_3GeGePh_2(OTf)$ (**5.15**) (Рисунок 5.9) находится в пределах, типичных для дигерманов (2.4181(4) *vs.* 2.40-2.50 Å; см. ниже Таблицу 5.8) [334, 336, *355*] и несколько короче, чем в исходном $Ph_3GeGePh_3$ (2.437(2) [482], 2.446(1) Å [483]) или в родственном *cyclo*-$Mes_2GeGeMes_2(OC_6H_3(OH)$-1,2,4) (2.461(5) Å) [484]. Оба атома германия в **5.15** имеют искаженное тетраэдрическое окружение (T-4), но присутствие сильной электроноакцепторной трифлатной группы при Ge(1) приводит к значительному изменению углов (уменьшению до 94.68(12)°) и длин связей (уменьшение *d*(Ge–C), ср. Ge(1)–C_{av} 1.927(3) Å *vs.* Ge(2)–C_{av} 1.949(3) Å). В общем, структурные параметры для Ge(1) в **5.15** близки к найденным для Ph_3GeOTf (**5.14**) (ср. *d*(Ge–O) и $d(Ge–C)_{av}$: 1.9169(19) *vs.* 1.9225(17) и 1.927(3) *vs.* 1.924(2) Å, соответственно). Увеличение *d*(Ge–O) в **5.15** по сравнению с *cyclo*-$Mes_2GeGeMes_2(OC_6H_3(OH)$-1,2,4) (1.9169(19) *vs.* 1.828(2) Å) можно объяснить повышенным ионным характером связи Ge–O в трифлатном производном. Заместители при атомах Ge находятся в близкой к идеальной заторможенной конформации (торсионные углы O–Ge–Ge–C 176.19(12), 58.07(12), 60.25(12)°).

Качество кристаллов $Ph_2(OTf)GeGePh_2GeMe_3$ (**5.16a**) оказалось неудовлетворительным для установления его структурных параметров, однако связанность атомов установлена однозначно (Рисунок 5.10).

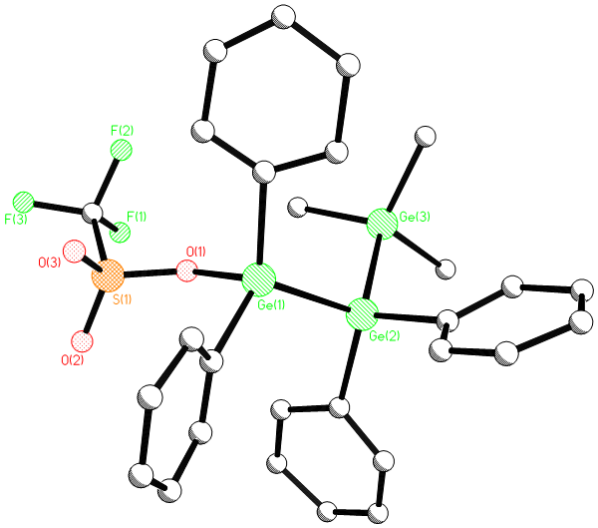


Рисунок 5.10. Молекулярная структура трифлата $Ph_2(OTf)GeGePh_2GeMe_3$ (**5.16a**). Атомы водорода не показаны.

При действии двух эквивалентов HOTf на $Ph_3GeGeMe_3$ (**5.11**) получена смесь трудно идентифицируемых соединений. По-видимому, в этом случае, проходят побочные реакции (разрыв связи Ge-Ge (энергии связей Ge-C (238-255 кДж/моль) *vs.* Ge-Ge (163-188 кДж/моль)); замещение метильных групп, описанное для соединений олова [485]; разложение, родственное представленному на Схеме 5.16). Напротив, реакция HOTf (2 экв.) с $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) протекает весьма гладко, давая $Ph_2Ge(OTf)Ge(OTf)Ph_2$ (**5.18**) с хорошим выходом (Схема 5.17). Подобный результат можно объяснить термодинамической стабильностью соединения **5.18** с двумя гиперкоординированными атомами германия. Необходимо отметить, что $Ph_2Ge(O_2CCCl_3)Ge(O_2CCCl_3)Ph_2$ (**5.18a**) получается при длительном кипячении $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) с трихлоруксусной кислотой в толуоле [386].

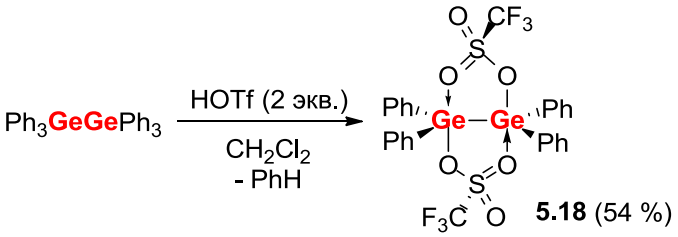


Схема 5.17. Синтез дитрифлатного производного **5.18**.

Молекулярная структура дитрифлата $Ph_2Ge(OTf)Ge(OTf)Ph_2$ (**5.18**) исследована методом РСА (Рисунок 5.11).

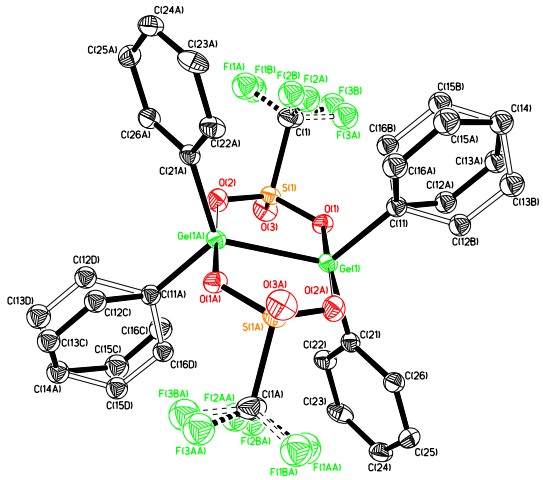


Рисунок 5.11. Молекулярная структура дитрифлата $Ph_2Ge(OTf)Ge(OTf)Ph_2$ (**5.18**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(1A) 2.4635(12), Ge(1)-C(11) 1.934(5), Ge(1)-C(21) 1.934(5), Ge(1)-O(1) 2.065(3), Ge(1)-O(2A) 2.344(4); O(1)-Ge(1)-O(2A) 177.89(13), Ge(1A)-Ge(1)-C(21) 120.29(15), Ge(1A)-Ge(1)-C(11) 121.68(15), C(11)-Ge(1)-C(21) 117.20(20).

В дигермане **5.18** оба атома германия пентакоординированы (TBP-5) благодаря внутримолекулярному контакту Ge←O (2.344(4) Å; ср. с 2.314(3) Å в $Ph_2(O_2CCCl_3)GeGe(O_2CCCl_3)Ph_2$ (**5.18a**) [386]) с соседней TfO группой. Атомы кислорода располагаются в аксиальных позициях, циклический (OSO)GeGe(OSO) фрагмент плоский. Увеличение длины связи Ge-O в $Ph_2(OTf)GeGe(OTf)Ph_2$ (**5.18**) по сравнению с Ph_3GeOTf (**5.14**) и $Ph_3GeGePh_2(OTf)$ (**5.15**) (2.065(3) *vs.* 1.9225(17) и 1.9169(19) (4) Å) можно объяснить увеличением

координационного числа атома Ge (ср. с 2.073(3) Å в $Ph_2(O_2CCCl_3)GeGe(O_2CCCl_3)Ph_2$ (**5.18a**) [386]). По этой же причине длина связи Ge-Ge в **5.18** (2.4635(12) Å) увеличена по сравнению с исходным $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) ($Ph_3GeGePh_3$ (2.437(2) Å) [482], $Ph_3GeGePh_3$*$2C_6H_6$ (2.446(1) Å) [483]) или $Ph_3GeGePh_2(OTf)$ (**5.15**) (2.4181(4) Å). Присутствие несколько более громоздкой сильной акцепторной OTf группы в **5.18** также влияет на расстояние Ge-Ge, приводя к его удлинению (ср. с 2.393(2) Å в $Ph_2(O_2CCCl_3)GeGe(O_2CCCl_3)Ph_2$ (**5.18a**)).

Мы установили, что трифлат в германах **5.15-5.18** замещается под действием слабого нуклеофила Cl (химические свойства гермилтрифлатов). Соответствующие гермилхлориды получены с хорошими выходами в реакции с избытком NH_4Cl (Схема 5.18). Такое превращение можно осуществить без промежуточного выделения трифлата, что показано для **5.13**.

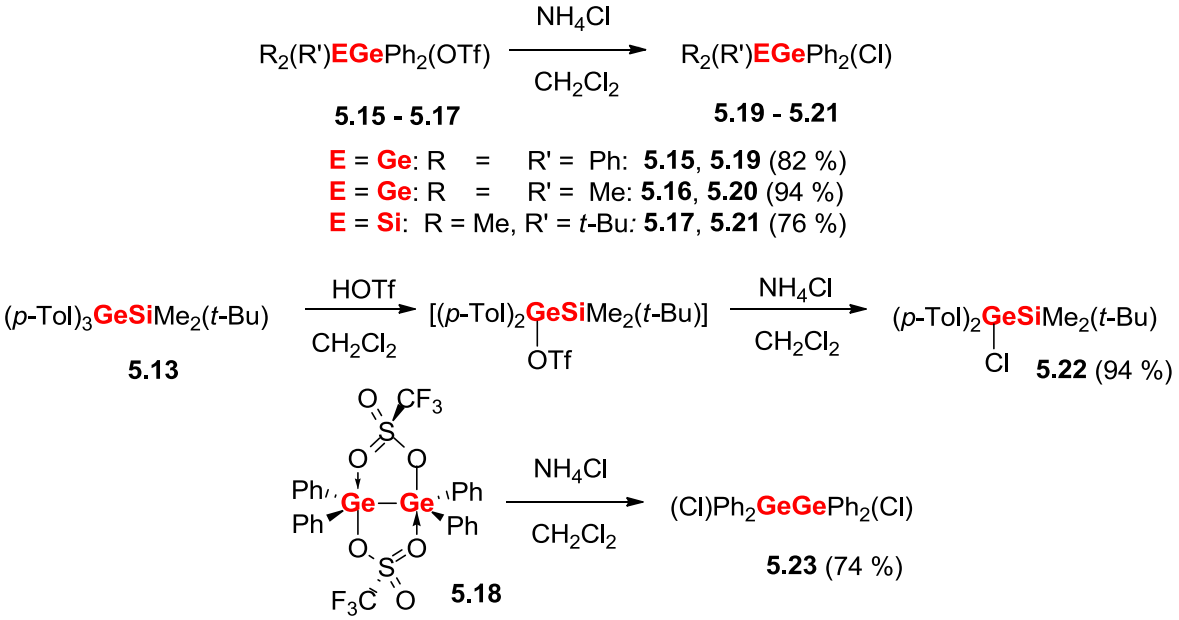


Схема 5.18. Синтез хлоридов **5.19-5.23**.

В то же время действие более сильных нуклеофилов на хлориды приводит к разрыву связи Ge-Ge(Ar)Cl. Так, действие *N*,*N*-диметилэтаноламина на $Ph_2(Cl)GeGeMe_3$ (**5.20**) в присутствии Et_3N приводит к смеси трудно идентифицируемых продуктов. Такой результат мы связываем как с общей низкой стабильностью гиперкоординированных олигоорганогерманов (см. выше **5.2**), так и с разрывом связи Ge-Ge в арильных производных в реакциях нуклеофильного замещения. Этот факт заставляет тщательно подбирать полидентатный лиганд для синтеза гиперкоординированных производных, а также использовать производные с алкильными заместителями у атома германия $R_3Ge(Alk)_2GeCl$ в реакциях удлинения цепочек олигоорганотетреланов (см. ниже синтез $Ph_3GeGeMe_2NMe_2$ (**5.28**)).

Используя данные УФ спектроскопии, представленные в Таблице 5.7, можно утверждать, что введение акцепторных заместителей OTf или Cl в арильные германы приводит к слабому гипсохромному сдвигу полос поглощения. Это связано с увеличением величины ВЗМО-НСМО щели ($\sigma\rightarrow\sigma^*$ переход, при этом в сопряжение с атомами германия также вовлечены арильные группы; σ-π-сопряжение) благодаря стабилизации уровня ВЗМО. Изменение природы заместителя в гиперкоординированных производных (**5.18** и **5.18a**) не влияет на характер спектра поглощения. Необходимо отметить, что все рассмотренные соединения включают *терминальные* производные (наличие акцепторных групп на концах молекул).

Таблица 5.7. Полосы УФ поглощения некоторых олигоорганотетреланов и родственных соединений.

соединение	λ, нм	растворитель	ссылка
$Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**)	238	CH_2Cl_2	*данная работа, [228]*
	240	CH_2Cl_2	[483, 486]
t-BuSi(Me)$_2$GePh$_3$ (**5.12**)	230	CH_2Cl_2	*данная работа, [357]*
t-BuSi(Me)$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (**5.13**)	235	CH_2Cl_2	*данная работа, [357]*
$Ph_3GeGePh_2OTf$ (**5.15**)	236	CH_2Cl_2	*данная работа, [357]*
t-BuSi(Me)$_2$GePh$_2$OTf (**5.17**)	227	CH_2Cl_2	*данная работа, [357]*
(TfO)Ph$_2$GeGePh$_2$(OTf) (**5.18**)	224	CH_2Cl_2	*данная работа, [228]*
(Cl$_3$CCO$_2$)Ph$_2$GeGePh$_2$(O$_2$CCCl$_3$) (**5.18a**)	224	CH_2Cl_2	*данная работа, [228]*
ClPh$_2$GeGePh$_2$Cl	225	циклогексан	[487]
t-BuSi(Me)$_2$GePh$_2$Cl (**5.21**)	220	CH_2Cl_2	*данная работа, [357]*
t-BuSi(Me)$_2$Ge(*p*-Tol)$_2$Cl (**5.22**)	228	CH_2Cl_2	*данная работа, [357]*

Обобщая полученные в этом подразделе работы результаты, отметим, что мы разработали метод синтеза гермилтрифлатов и нашли, что трифторметансульфоновая кислота является эффективным реагентом для синтеза *несимметричных* германов.

Донорно-акцепторные олигоорганогерманы

Олигоорганогерманы, содержащие электроноакцепторные группы, в большинстве своем являются нестабильными соединениями (например, [Ge$_3$Cl$_8$]). Напротив, стабильные олигоорганогерманы содержат только электронодонорные заместители у атома Ge. Поэтому синтез *несимметричных* олигоорганотетреланов, содержащих электроноакцепторные группы, представляется нам привлекательной задачей. Под *донорно-акцепторными* олигоорганотетреланами понимаются соединения, содержащие в одной молекуле как донорные (EDG), так и акцепторные (EWG) группы при разных атомах Ge. При этом важным является и топология молекулы (терминальная или внутренняя) (Схема 5.19). В качестве акцепторных групп мы использовали Cl и C_6F_5; в качестве донорных - Me$_3$Si, Ph, *p*-Tol, Me (электроотрицательность (по Полингу; Allred, Rochow; Boyd, Edgecombe) Ge 1.99-2.02, Si – 1.74-1.916 [488]).



Схема 5.19. Топология донорно-акцепторных олигоорганотетреланов.

В начале для синтеза донорно-акцепторных олигоорганогерманов мы использовали *гермиллитиевые* реагенты. Реакцией сильного нуклеофильного реагента [(*p*-Tol)$_3$GeLi], генерируемого *in situ*, с (C$_6$F$_5$)$_3$GeCl после хроматографического разделения получены *тригерман* **5.25** (основной

продукт) и дигерман **5.24** (Схема 5.20). Низкие выходы продуктов (15 % и 8 %, соответственно) обусловлены протеканием побочных реакций с участием фторидов перфторфенильных групп. Подобные побочные процессы, приводящие к малорастворимым полимерным соединениям, были изучены ранее *Бочкаревым и сотр.* для $(C_6F_5)_3GeH$ и родственных соединений [489-491]. Образование второй Ge–Ge связи в **5.25** проходит при нуклеофильном замещении C_6F_5 группы под действием сильного нуклеофила, что является первым примером такой реакции для германийорганических соединений. В общем, подобный тип нуклеофильного замещения встречается довольно редко [492], [493].

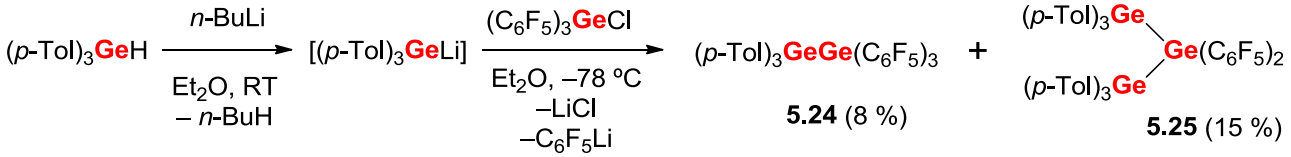


Схема 5.20. Синтез олигоорганотетреланов **5.24** и **5.25** с использованием гермиллитиевых соединений.

Разрыв Ge-Ge связей в арилгерманах под действием гермиллитиевых реагентов описан в работах *Draeger et al.* [494, 495] (Схема 5.21).

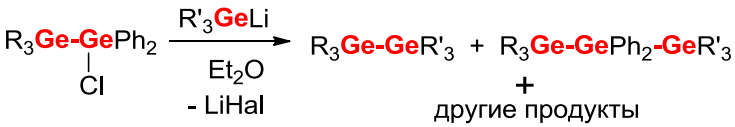
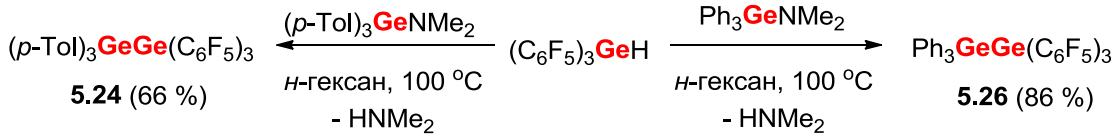


Схема 5.21. Побочные реакции в синтезе олигоорганотетреланов с использованием литийорганических соединений.

Таким образом, использование гермиллитиевых реагентов (сильных нуклеофилов) в синтезе олигоорганотетреланов, содержащих акцепторные заместители, имеет серьезные ограничения. Вместо нуклеофильного замещения для синтеза донорно-акцепторных олигоорганотетреланов мы использовали альтернативный метод, состоящий во взаимодействии амидов и гидридов германия (*реакция гидрогермолиза*). Реакция протекает при нагревании, единственным сопродуктом является газообразный амин; выходы продуктов обычно хорошие. Впервые этот метод был описан в работах *Вязанкина, Бочкарева и сотр.* для получения $(C_6F_5)_3GeGeEt_3$ [234]. В последнее время *Weinert et al.* активно применяли гидрогермолиз для получения широкого круга линейных и разветвленных олигоорганотетреланов [426, 427, 496-500].

Подбор оптимальных условий для реакций гидрогермолиза (растворитель и время реакции) определяется структурой исходных соединений [501], [234]. Несимметричные донорно-акцепторные олигоорганотетреланы **5.24-5.26** были селективно получены в реакциях гидрогермолиза в *н*-гексане (Схема 5.22). Легкое протекание реакции в данном случае (2–3 ч при 100 °C) объясняется повышенной кислотностью Ge-H связи в $(C_6F_5)_3GeH$, содержащем акцепторные заместители. Для родственных соединений, содержащих донорные заместители, обычно используются более жесткие условия (40–50 ч при кипячении в MeCN с образованием интермедиатов из амидов [334]).



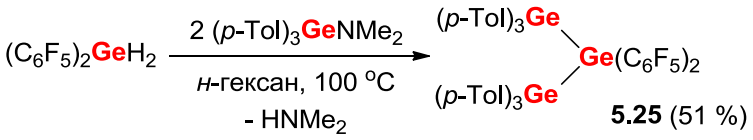


Схема 5.22. Синтез олигоорганотетреланов **5.24-5.26** в реакции гидрогермолиза.

Спектры ЯМР ^{19}F олигоорганотетреланов **5.24-5.26** содержат три мультиплета в соотношении 2:2:1, что указывает на магнитную эквивалентность C_6F_5 групп и свободное вращение вокруг Ge–Ge связей.

Молекулярные структуры донорно-акцепторных олигоорганотетреланов **5.1**, **5.24-5.26** исследованы методом РСА (Рисунки 5.12-5.15). Для сравнения в Таблицах 5.8 и 5.9 приведены данные РСА для известных ди- и тригерманов.

Таблица 5.8. Дигерманы, исследованные методом РСА.

соединение	*d*(Ge-Ge), Å	ссылка	соединение	*d*(Ge-Ge), Å	ссылка
[$Cl_3CCO_2GePh_2$-]$_2$ (**5.18a**)	2.393(2)	[386]	[3,5-$(F_3C)_2C_6H_3GeH_2$-]$_2$	2.4352(3)	[230]
[$(C_6F_5)GeH_2$-]$_2$	2.394(1)	[388]	$(C_6F_5)_3GeGeEt_3$	2.436(7)	[387]
([2,6-(*i*-Pr)$_2C_6H_3$-]$GeH_2)_2$	2.402(1)	[502]	$Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**)	2.437(2)	[482]
(*p*-Tol)$_3GeGePh_3$	2.408(1)	[486]	(*i*-Bu)$_3GeGePh_3$	2.4410(5), 2.4409(5)	[353]
$(PhGeCl_2$-$)_2$	2.413(1)	[503]	$Ph_3GeGePh_3 \times 2C_6H_6$	2.446(1)	[483]
$Ph_3GeGeMe_3$ (**5.11**)	2.418(1)	[425]	[(*t*-Bu)$_2$MeSi$GeCl_2$-]$_2$	2.448(2)	[473]
[(*p*-Tol)$_3$Ge-]$_2$	2.419(1)	[504]	$([(CO)_5Cr]I_2Ge$-$)_2$	2.448(1)	[505]
$Ph_3GeGeMe_2Ph$	2.4216(4)	[506]	$([(CO)_5W]I_2Ge$-$)_2$	2.456(2)	[505]
$(Me_2Ge(Cl)$-$)_2$	2.421(1)	[507]	$(Ph_3P)_2PtHGeHMesGeH_2Mes$	2.457(1)	[508]
$Ph_3GeGe(Bu$-*n*$)_3$	2.421(8)	[426]	(*i*-Pr)$_3GeGePh_3$	2.4637(7)	[427]
$Ph_3GeGeEt_3$	2.4253(7)	[426]	[2,6-(*i*-Pr)$_2C_6H_3]_2GeHGe(N_3)$[2,6-(*i*-Pr)$_2C_6H_3]_2$	2.4637(4)	[509]
$((Me_3Si)_3SiGeCl_2)_2$ (**5.1a**)	2.421(13)	[510]	([$(Et_3P)_2PtH$][2,6-(*i*-Pr)$_2C_6H_3]_2$Ge-$)_2$	2.466(1)	[511]
(*t*-Bu)$Me_2GeGePh_3$	2.4255(3)	[353]	$((Me_3Si)_3$Ge-$)_2$	2.4787(7)	[428]
$([(Me_3Si)NC(Ph)]_2Ge(SiMe_3))_2$	2.4340(5)	[512]	[(*t*-Bu)$_3$Ge-]$_2$	2.714(1), 2.705(1)	[429]

Далее при исследовании структур олигоорганотетреланов основное внимание уделяется выяснению влияния заместителей, их электронных и стерических свойств на параметры Ge–Ge связи. Анализ Кембриджского банка структурных данных для исследованных ди- и тригерманов показал, что до начала наших работ большинство соединений, исследованных методом РСА, включает *симметричные* производные, содержащие в основном донорные заместители. Длина связи Ge–Ge варьируется в пределах 2.393-2.714 Å в дигерманах (Таблица 5.8) и 2.413-2.660 Å в тригерманах (Таблица 5.9). Очевидно, что длина этой связи зависит не только от стерического размера

заместителей при атомах Ge (увеличение размера приводит к увеличению длины связи), но и от их электронных свойств. Электронодонорные группы, такие как Alk, Ar или Me_3Si, приводят к некоторому увеличению расстояния между атомами германия, в то время как электроноакцепторные (C_6F_5 или $(CF_3)_2Ar$) – к его сокращению.

Таблица 5.9. Тригерманы, исследованные методом РСА.

тригерман [a]	*d*(Ge-Ge)	*d*(Ge-C)$_{av}$	угол Ge-Ge-Ge	угол C-Ge(центр)-C$_{av}$	ссылка
$[Ph_3Ge]_2GePh_2$	2.438(2), 2.441(2)	1.96(1)	121.3(1)	108.7(4)	[513]
$[Ph_3Ge]_2GeMe_2$	2.429(1)	1.951(6)	120.3(1)	109.2(2)	[495]
$[ClPh_2Ge]_2GePh_2$	2.413(2), 2.419(2), 2.423(2), 2.437(2)	1.950(2)	116.7(1), 110.4(1)	111.82(13)	[226]
$[Me(t\text{-}Bu)_2Ge]_2Ge(t\text{-}Bu)_2$	2.620(1)	2.027(7)	118.6(1)	110.31(15)	[514]
$[Br(t\text{-}Bu)_2Ge]_2Ge(t\text{-}Bu)_2$	2.623(1), 2.595(1)	2.050(6)	113.5(1)	109.25(12)	[514]
$[I(t\text{-}Bu)_2Ge]_2Ge(t\text{-}Bu)_2$	2.660(1), 2.622(1)	2.054(1)	115.4(1)	109.36(12)	[515]
$[(p\text{-}Tol)_3Ge]_2GePh_2$	2.4318(5), 2.4338(4)	1.955(3)	114.80(2)	106.2(1)	[486]
$[(p\text{-}Tol)_3Ge]_2Ge(p\text{-}Tol)_2$	2.4450(4), 2.4359(5)	1.954(2)	117.54(1)	106.45(9)	[486]
$[(Me_3Si)_3Ge]_2GeMe_2$	2.4616(8)	1.979(6)	125.00(4)	105.35(4)	[516]

[a] длины связей приведены в Å, углы – в градусах

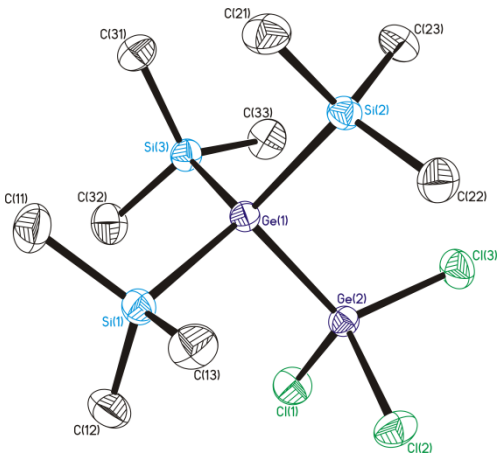


Рисунок 5.12. Молекулярная структура дигермана $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (**5.1**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4083(2), Ge(1)-Si(2) 2.3853(5), Ge(1)-Si(1) 2.3878(5), Ge(1)-Si(3) 2.3887(5), Ge(2)-Cl(2) 2.1635(4), Ge(2)-Cl(1) 2.1658(4), Ge(2)-Cl(3) 2.1671(4); Si(2)-Ge(1)-Si(1) 114.495(16), Si(1)-Ge(1)-Si(3) 115.667(18), Si(2)-Ge(1)-Si(3) 113.605(16), Si(2)-Ge(1)-Ge(2) 102.926(14), Si(1)-Ge(1)-Ge(2) 104.061(13), Si(3)-Ge(1)-Ge(2) 104.033(13), Cl(2)-Ge(2)-Cl(1) 103.131(19), Cl(2)-Ge(2)-Cl(3) 102.287(19), Cl(1)-Ge(2)-Cl(3) 103.306(19), Cl(2)-Ge(2)-Ge(1) 115.559(14), Cl(1)-Ge(2)-Ge(1) 115.093(15), Cl(3)-Ge(2)-Ge(1) 115.643(14).

В дигермане **5.1** (терминальное замещение) оба атома германия имеют геометрию искаженного тетраэдра (T-4); молекула находится в заторможенной конформации (торсионные углы Si–Ge–Ge–Cl варьируются в пределах 42.01-43.72°). Несмотря на присутствие объемных Me_3Si групп связь Ge–Ge весьма короткая (2.4083(2) Å; ср. с Таблицей 5.8). Длины Ge–Cl связей (усредненное значение 2.1655(4) Å) также укорочены по сравнению с родственными соединениями $[(Me_3Si)_3SiGeCl_2]_2$ (**5.1a**) (2.288(28) и 2.158(30) Å) [510] или $[(t\text{-}Bu)_2MeSiGeCl_2]_2$ (2.205(3) и 2.186(3) Å) [473]. Связи Ge–Si (усредненное значение 2.3873(5) Å) имеют типичное значение (2.38–2.41 Å [517],[428]), но несколько меньше, чем в $[(Me_3Si)_3SiGeCl_2]_2$ (**5.1a**) (2.421(13) Å) и в $[(t\text{-}Bu)_2MeSiGeCl_2]_2$ (2.447(3) Å). Наблюдаемое укорочение длин связей в **5.1** по сравнению с родственными соединениями вызвано изменением типа замещения

(терминальный в **5.1**), что сопровождается уменьшением стерических отталкиваний между объемистыми заместителями.

В молекуле (*p*-Tol)$_3$GeGe(C$_6$F$_5$)$_3$ (**5.24**) (Рисунок 5.13) оба атома германия имеют тетраэдрическое (T-4) окружение. Длина связи Ge–Ge значительно увеличена (2.4652(11) Å) по сравнению с (*p*-Tol)$_3$GeGe(*p*-Tol)$_3$ (2.419(1) Å, Таблица 5.8) [504], хотя стерический объем заместителей в обоих соединениях весьма близок. Этот факт можно объяснить присутствием сильных электроноакцепторных C$_6$F$_5$ групп и *терминальным* типом замещения. Расстояние Ge–Ge в **5.24** также больше, чем в родственном *несимметричном* донорно-акцепторном дигермане (C$_6$F$_5$)$_3$GeGeEt$_3$ (2.436(7) Å) [387].

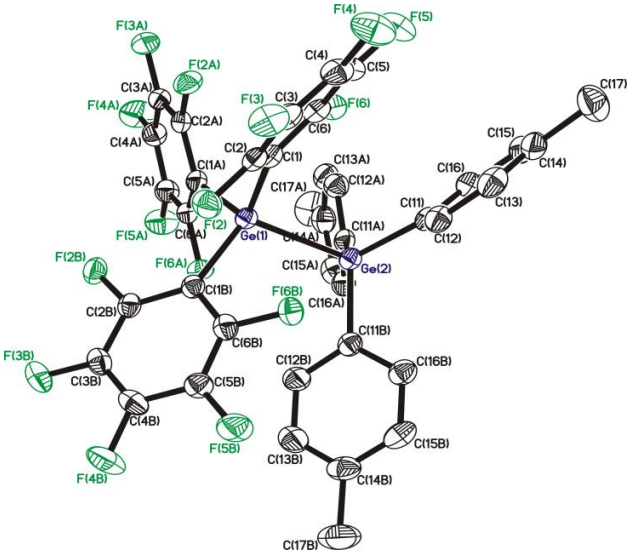


Рисунок 5.13. Молекулярная структура дигермана (C$_6$F$_5$)$_3$GeGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.24**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4652(11), Ge(1)-C(1) 1.963(4), Ge(2)-C(11) 1.944(4); C(11)-Ge(2)-C(11A) 112.27(11), C(1)-Ge(1)-Ge(2) 108.38(12), C(11)-Ge(2)-Ge(1) 106.50(12), C(1)-Ge(1)-C(1A) 110.54(11).

В кристалле молекула **5.24** находится в необычной [507] *заслоненной* конформации (торсионный угол C(1)-Ge(1)-Ge(2)-C(11) -0.87(17)°). Аналогично соединению **5.26** (см. ниже) заслоненные арильные кольца в **5.24** ориентированы таким образом, что расстояния между Ar уменьшены (кратчайшее Ar$_F$…Ar$_H$ 3.285(6) Å).

Молекула тригермана [(*p*-Tol)$_3$Ge]$_2$Ge(C$_6$F$_5$)$_2$ (**5.25**) в кристалле высоко симметрична (Рисунок 5.14). Координационный полиэдр каждого атома германия представляет собой тетраэдр (T-4). Значение угла Ge(2)-Ge(1)-Ge(2) (124.10(3)°) близко 120°, что указывает на эффективное σ-сопряжение между атомами германия. Различие в величинах углов Ge(2)-Ge(1)-Ge(2) (124.10(3)°) и C(11)-Ge(1)-C(11A) (108.0(2)°) объяснимо на основании правила Бента [518]. Ароматические кольца находятся в заторможенной конформации вдоль Ge-Ge связи (торсионные углы C-Ge-Ge-C лежат в пределах 38.81-44.52°).

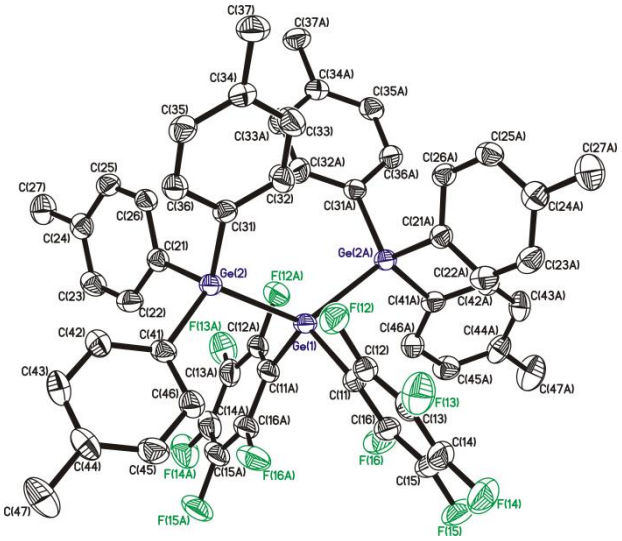


Рисунок 5.14. Молекулярная структура тригермана [(*p*-Tol)$_3$Ge]$_2$Ge(C$_6$F$_5$)$_2$ (**5.25**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.459(5), Ge(1)-C(11) 1.992(4), Ge(2)-C(31) 1.949(3), Ge(2)-C(21) 1.957(4), Ge(2)-C(41) 1.961(3); Ge(2)-Ge(1)-Ge(2) 124.10(3), C(11)-Ge(1)-C(11A) 108.0(2), C(11)-Ge(1)-Ge(2A) 113.34(10), C(11)-Ge(1)-Ge(2) 98.91(10), C(31)-Ge(2)-C(41) 110.58(14), C(31)-Ge(2)-C(21) 108.17(15), C(21)-Ge(2)-C(41) 105.09(16), C(31)-Ge(2)-Ge(1) 112.19(11), C(21)-Ge(2)-Ge(1) 108.51(10), C(41)-Ge(2)-Ge(1) 111.96(10).

В тригермане **5.25** длина связи Ge–Ge (2.459(5) Å) увеличена по сравнению с *p*-толильными аналогами [(*p*-Tol)$_3$Ge]$_2$GePh$_2$ (2.4318(5) и 2.4338(4) Å) и [(*p*-Tol)$_3$Ge]$_2$Ge(*p*-Tol)$_2$ (2.4450(4) и 2.4359(5) Å) [486] (Таблица 5.9). Аналогично соединению **5.24** это удлинение вызвано присутствием сильных электроноакцепторных C_6F_5 групп.

В дигермане **5.26** (Рисунок 5.15) атомы германия имеют геометрию тетраэдра (T-4); молекула находится в заслоненной конформации (торсионный угол C-Ge-Ge-C менее 2°). В молекуле наблюдается слабое взаимодействие между донорными и акцепторными ароматическими заместителями (C_6F_5 и Ph, соответственно; кратчайшее расстояние $Ar_F…Ar_H$ 3.246(3) Å).

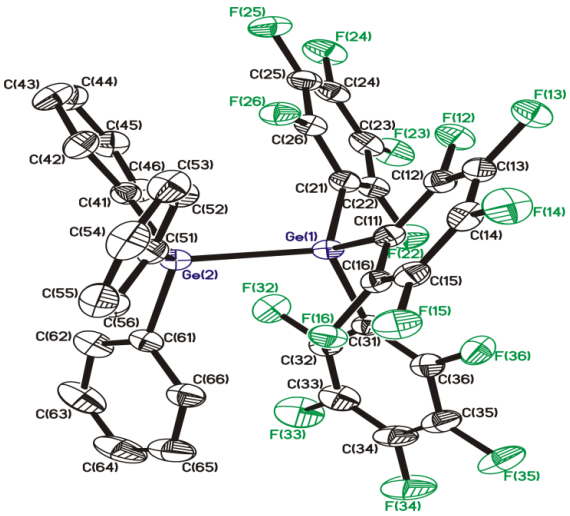


Рисунок 5.15. Молекулярная структура дигермана (C_6F_5)$_3$GeGePh$_3$ (**5.26**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4623(4), Ge(1)-C(21) 1.9624(18), Ge(1)-C(11) 1.9634(18), Ge(1)-C(31) 1.9636(18), Ge(2)-C(41) 1.9445(18), Ge(2)-C(51) 1.9447(18), Ge(2)-C(61) 1.9454(18); C(21)-Ge(1)-C(11) 111.40(8), C(21)-Ge(1)-C(31) 109.49(8), C(11)-Ge(1)-C(31) 109.30(8), C(21)-Ge(1)-Ge(2) 108.51(6), C(11)-Ge(1)-Ge(2) 109.15(5), C(31)-Ge(1)-Ge(2) 108.95(5), C(41)-Ge(2)-C(51) 111.85(8), C(41)-Ge(2)-C(61) 112.19(8), C(51)-Ge(2)-C(61) 113.19(8), C(41)-Ge(2)-Ge(1) 106.44(6), C(51)-Ge(2)-Ge(1) 106.41(6), C(61)-Ge(2)-Ge(1) 106.17(6).

Расстояния Ge…F в **5.24-5.26** больше 3.0 Å, так что внутримолекулярные взаимодействия такого типа весьма слабые или отсутствуют вовсе [230].

Оптические свойства органоолигогерманов обусловлены энергией молекулярных орбителей, а полоса УФ поглощения соответствует размеру ВЗМО-НСМО щели. В соответствие с теоретическими расчетами, полученными *Weinert et al.* [334] и нами *[355]* в ходе представленной работы, величина ВЗМО-НСМО щели в олигоорганогерманах зависит от типа заместителя при атомах Ge (алкильный или арильный) и количества сопряженных атомов. Увеличение числа атомов Ge приводит к сокращению щели, что сопровождается батохромным [519] сдвигом полосы УФ-поглощения (Рисунок 5.16). Присутствие ароматических заместителей у атома германия вместо алкильных уменьшает величину ВЗМО-НСМО щели, что обусловлено взаимодействием молекулярных орбиталей связи Ge–Ge и арильных заместителей [497],[496] (σ-π-сопряжение) (Рисунок 5.17).

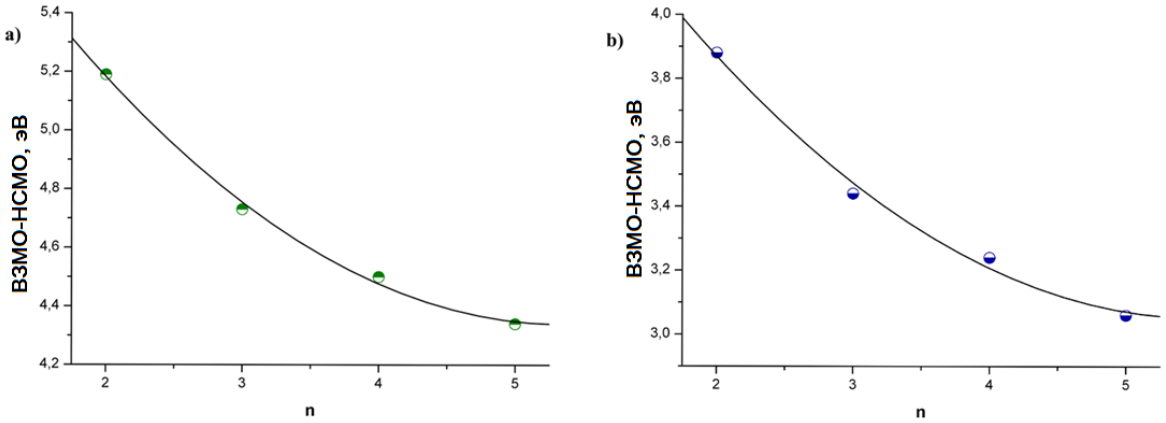


Рисунок 5.16. Зависимость величины ВЗМО-НСМО щели от количества атомов германия в Ge_nPh_{2n+2}: a) GAUSSIAN; b) ADF.

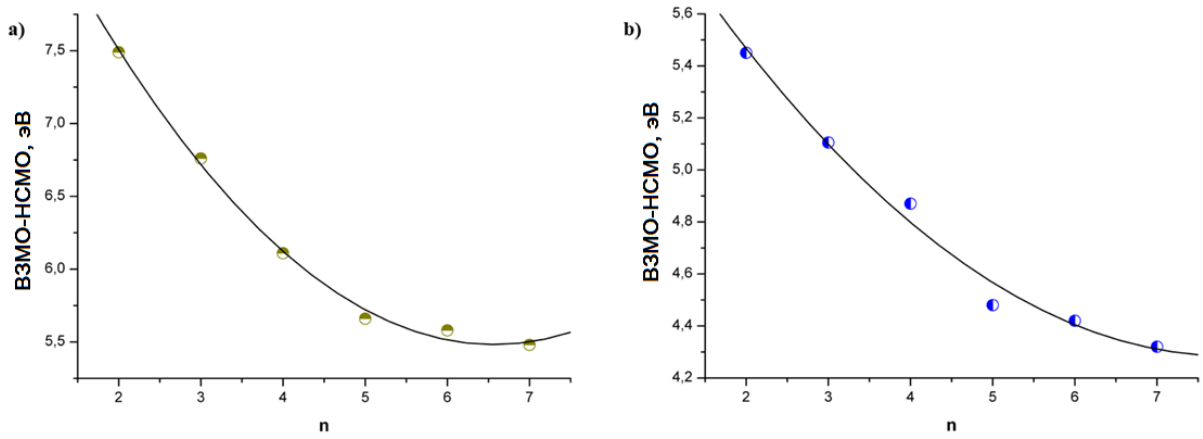


Рисунок 5.17. Зависимость величины ВЗМО-НСМО щели от количества атомов германия в Ge_nMe_{2n+2}: a) GAUSSIAN; b) ADF.

Weinert et al. установили, что размер ВЗМО-НСМО щели уменьшается при введении электронодонорных заместителей к атомам германия в олигоорганогерманах [498],[496] благодаря дестабилизации ВЗМО [353]. Мы установили *[355]*, что для модельных дигерманов введение электроноакцепторных заместителей (Таблица 5.10) приводит к уменьшению этой щели аналогично.

Таблица 5.10. Полоса УФ поглощения и величина ВЗМО-НСМО щели для некоторых модельных дигерманов (по данным DFT).

дигерман	λ рассчит., нм	$\Delta E_{HOMO–LUMO}$, эВ	
		GAUSSIAN [a]	ADF [b]
$Cl_3GeGeCl_3$	184	5.12	3.74
H_3GeGeH_3	146, 125	8.13	6.19
$(F_3C)_3GeGe(CF_3)_3$	152, 134	7.84	6.18
$H_3GeGeCl_3$	171, 146, 129	6.00	4.58
$Me_3GeGe(CF_3)_3$	132	7.68	6.25
$Me_3GeGeCl_3$	174, 150	5.90	4.48
$Me_3GeGeMe_3$	137, 158	7.49	5.45
$Me_3GeGePh_3$	204, 165	5.72	4.36
$Ph_3GeGePh_3$	210, 206	5.19	3.88
$Me_3GeGe(C_6F_5)_3$	—	5.65	4.18
$(C_6F_5)_3GeGe(C_6F_5)_3$	—	4.94	3.47

[a] B3LYP функционал; [b] BP86 функционал

Минимальная величина ВЗМО-НСМО щели установлена для дигерманов, содержащих исключительно акцепторные заместители. Это вызвано в основном стабилизацией НСМО. Как известно, синтез олигоорганотетреланов, содержащих только акцепторные группы, весьма проблематичен; например, $[Ge_3Cl_8]$ нельзя выделить в свободном состоянии [520]. Поэтому успешное

введение C_6F_5 групп может рассматриваться как альтернатива введению атома Cl и является важным для исследования свойств *несимметричных* производных элементов 14-ой группы.

Анализ молекулярных орбиталей олигоорганогерманов показал, что ВЗМО симметричных ди- и тригерманов $Me_3GeGeMe_2GeMe_3$, $Ph_3GeGePh_3$ (фенильные кольца участвуют в сопряжении с атомами германия), $Ph_3GeGePh_2GePh_3$ и $(C_6F_5)_3GeGe(C_6F_5)_3$ *[355]* (Рисунок 5.18) локализована между атомами германия вдоль Ge–Ge связей, что соответствует другим производным (*σ*-связывающая орбиталь) [332]. В арильных производных НСМО распределена по ароматическим кольцам (π*-разрыхляющая орбиталь; вклад связи Ge-Ge увеличивается для более высоких по энергии орбиталей (НСМО+1 и т.д.; σ*-антисвязывающая орбиталь)); для алкильных производных ($Me_3GeGeMe_2GeMe_3$) и дигерманов, содержащих арильные акцепторные группы – на Ge–Ge связях (σ*-антисвязывающая орбиталь). Поскольку σ→π* переходы запрещены по симметрии, такие переходы мало интенсивны. Поэтому поглощение в УФ области для *арильных* олигоорганогерманов можно интерпретировать как σ→σ* переход.

Методом натуральных орбиталей (NBO) установлено, что все атомы германия в донорно-акцепторных олигоорганотетреланах имеют sp^3 гибридизацию, индекс Виберга равен 0.9 и заселенность связывающей Ge–Ge орбитали составляет 1.85 е *[355]*.

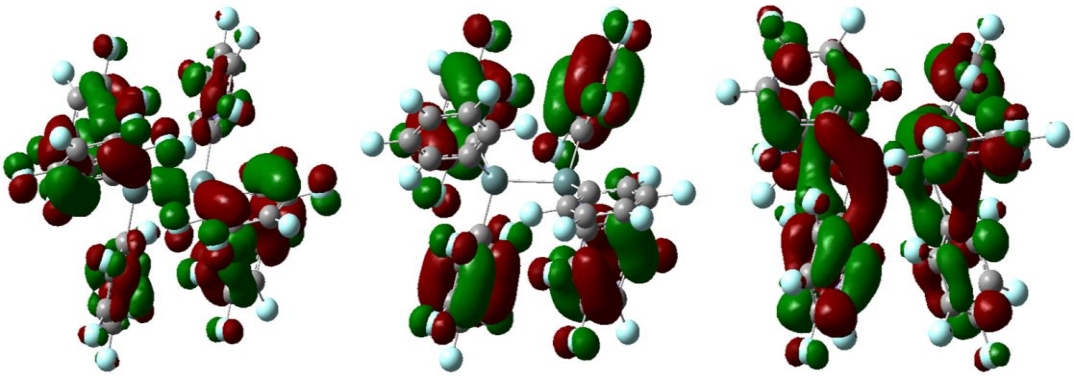


Рисунок 5.18. Молекулярные орбитали $(C_6F_5)_3GeGe(C_6F_5)_3$: ВЗМО (слева), ВЗМО-1 (в центре), НСМО (справа).

До начала наших работ спектры УФ поглощения были исследованы в основном для *симметричных* олигоорганотетреланов. Спектры УФ соединений $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (**5.1**), $(Me_3Si)_3GeGeCl_2GeCl_2Ge(SiMe_3)_3$ (**5.1a**), $(p\text{-Tol})_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.24**), $[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.25**), $Ph_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.26**) и $(p\text{-Tol})_3GeGe(p\text{-Tol})_3$ представлены на Рисунке 5.19 и в Таблице 5.11. Основные полосы поглощения соответствуют Ge–Ge хромофору; это наиболее показательно для соединений **5.1** и **5.1a**, не содержащих других *типичных* хромоформных групп. Полосы, соответствующие π→π* переходу для арильных производных, относительно слабые (проявляются в виде плеча у более интенсивных полос). При этом для всех представленных соединений Ge-Ge фрагмент сопряжен с соседней группой (арильный или силильный заместитель).

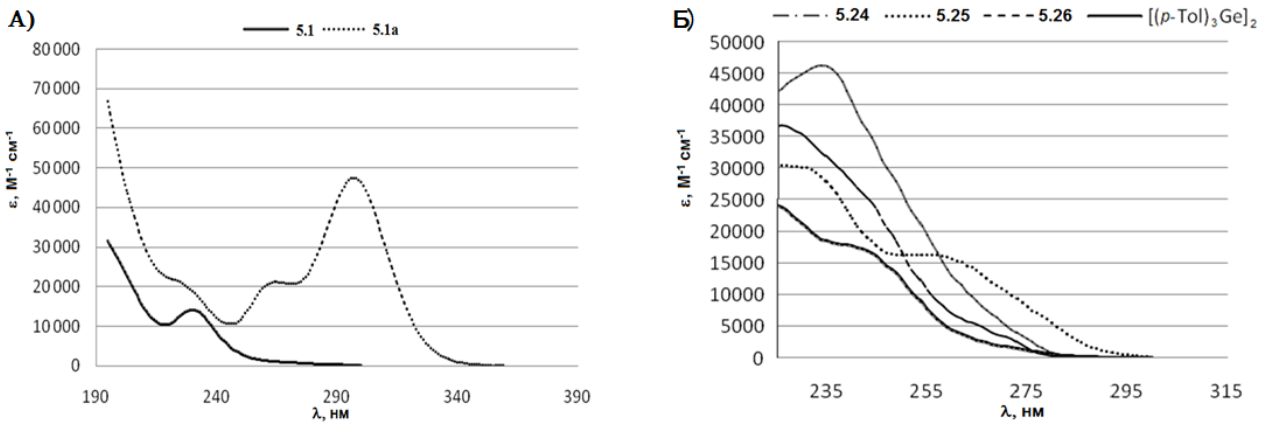


Рисунок 5.19. Спектры УФ соединений: А) $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (**5.1**) и $(Me_3Si)_3GeGeCl_2GeCl_2Ge(SiMe_3)_3$ (**5.1a**) в *н*-гексане; Б) $(p\text{-Tol})_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.24**), $[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.25**), $Ph_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.26**) и $(p\text{-Tol})_3GeGe(p\text{-Tol})_3$ в CH_2Cl_2.

В соответствие с полученными данными введение электроноакцепторных C_6F_5 групп в *дигерманы* приводит к слабому гипсохромному сдвигу поглощения по сравнению с родственными соединениями, содержащими донорные фенильные или толильные группы. Отметим, что эти соединения относятся к *терминальному* типу. Для *тригерманов* (в случае *внутреннего* **5.25**) присутствие C_6F_5 групп сопровождается батохромным сдвигом. Примечательно, что увеличение количества сопряженных атомов германия приводит к заметному сдвигу полосы поглощения в красную область.

Таблица 5.11. Данные УФ спектроскопии для донорно-акцепторных олигоорганогерманов и родственных соединений.

соединение	λ, нм	ссылка
$Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**)	240	[486]
$(p\text{-Tol})_3GeGe(p\text{-Tol})_3$	241	[486], *данная работа, [355]*
$Ph_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.26**)	226	*данная работа, [355]*
$(p\text{-Tol})_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.24**)	234	*данная работа, [355]*
$(Me_3Si)_3GeGe(SiMe_3)_3$	209	[428]
$(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (**5.1**)	231	*данная работа, [355]*
$[(p\text{-Tol})_3Ge]_2GePh_2$	251	[486]
$[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(p\text{-Tol})_2$	253	[486]
$[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.25**)	258	*данная работа, [355]*
$((Me_3Si)_3GeGeCl_2)_2$ (**5.1a**)	265, 297	*данная работа, [355]*

Для расширения серии донорно-акцепторных олигоорганогерманов, необходимых для решения поставленной задачи синтеза *несимметричных* соединений, мы разработали новый способ получения амидов олигоорганогерманов, применимых для проведения гидрогермолиза. Обычно амиды германия получают прямым способом при обработке R_3GeHal амидом $LiNMe_2$ [*355*, 426]. Чтобы избежать возможного разрыва связи Ge-Ge под действием сильного литиевого реагента, лабильную связь

германий-германий мы создавали на завершающем этапе синтеза. На первой стадии был получен $Me_2Ge(Cl)NMe_2$ (**5.27**) (Схема 5.23).

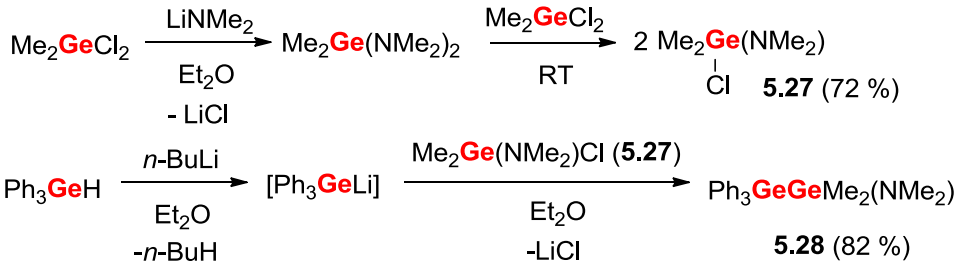


Схема 5.23. Стратегия синтеза амидов олигоорганогерманов.

Соединение **5.27** ранее было получено при обработке Me_2GeCl_2 газообразным Me_2NH [521, 522]. Разработанная нами методика позволяет применять доступные реагенты и является более удобной для лабораторного использования. Так, амид **5.27** получен с высоким выходом при симметризации $Me_2Ge(NMe_2)_2$ под действием диметилдихлогермана. При действии $[Ph_3GeLi]$, генерируемого *in situ*, на **5.27** получен новый амид **5.28**, который является первым примером линейного амида олигоорганогермана.

В реакции гидрогермолиза при взаимодействии амида **5.28** с германами $(C_6F_5)_3GeH$ и $(C_6F_5)_2GeH_2$ получены три- и пентагерман **5.29**, **5.30** (Схема 5.24). Реакция проходит в *н*-гексане; использование MeCN [427] в качестве растворителя привело к неразделимым смесям соединений.

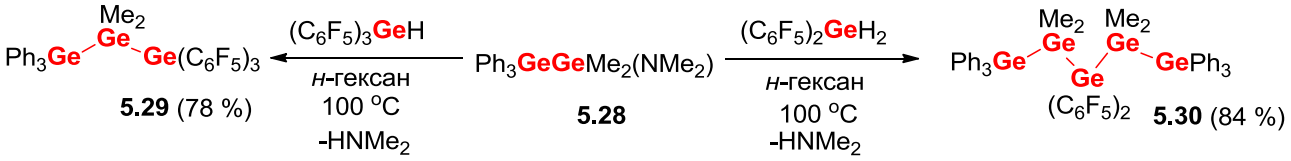
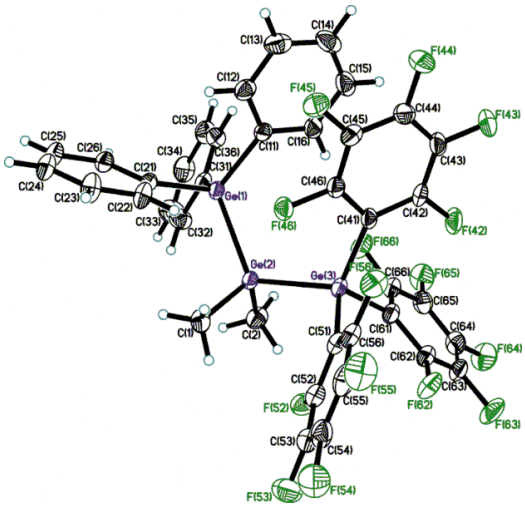


Схема 5.24. Синтез олигоорганогерманов **5.29**, **5.30**.



Молекулярные структуры тригермана $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**) и пентагермана $[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**) (Рисунки 5.20-5.22) исследованы методом РСА. Атомы германия в обеих структурах имеют геометрию искаженного тетраэдра (Т-4).

Рисунок 5.20. Молекулярная структура дигермана $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**). Сольватная молекула *н*-гексана не приведена. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4475(4), Ge(2)-Ge(3) 2.4522(4), Ge(1)-C_{av} 1.950(2), Ge(2)-C_{av} 1.958(3), Ge(3)-C_{av} 1.969(2); Ge(1)-Ge(2)-Ge(3) 115.780(14), C-Ge(1)-C_{av} 107.84(10), Ge(2)-Ge(1)-C_{av} 110.04(7), C(2)-Ge(2)-C(1) 107.99(12), C-Ge(3)-C_{av} 107.30(10).

В тригерманах длина связи Ge-Ge (см. Таблицу 5.9; *[340]*) изменяется в пределах 2.413-2.622 Å; углы Ge-Ge-Ge варьируются в интервале 110.4-125.0°. В тригермане **5.29** наличие различных по своим электронным свойствам арильных групп (донорная Ph *vs.* акцепторная C_6F_5) слабо влияет на величину Ge-Ge связи (2.4475(4) *vs.* 2.4522(4) Å), где увеличенное значение характерно для атома германия, связанного с акцепторными группами. Усредненное значение *d*(Ge-Ge) в **5.29** (2.4499(4) Å) несколько

больше, чем в $Ph_3GeGeMe_2GePh_3$ (2.429(1) Å) [495]), что вызвано увеличением стерического объема C_6F_5, но меньше, чем в родственных донорно-акцепторных дигерманах $Ph_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.26**) (2.4623(4) Å) и $(p\text{-Tol})_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.24**) (2.4652(11) Å) *[355]*, также содержащих терминальные перфторфенильные группы. Такое изменение вызвано уменьшением объема метильных групп в **5.29** (Me *vs.* Ph или *p*-Tol) и удлинением цепи σ-сопряженных атомов. При сравнении донорно-акцепторных тригермана **5.29** (терминальные C_6F_5 группы) с $[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.25**) *[355]* (внутренние C_6F_5) видно, что *d*(Ge-Ge(C_6F_5)) (2.4522(4) *vs.* 2.459(5) Å) и центральный C-Ge-C углы (C(2)-Ge(2)-C(1) 107.99(12) *vs.* 108.0(2)°) весьма близки, но Ge-Ge-Ge углы значительно отличаются (115.780(14) *vs.* 124.10(3)°); это указывает на влияние типа замещения (терминальное или внутреннее) на сопряжение между атомами германия. В случае тригерманов с *внутренним* типом замещения это сопряжение выше.

В $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**) плоскости арильных колец (Ph, C(11)-C(16), и C_6F_5, C(41)-C(46)) почти параллельны; значение торсионного угла между этими плоскостями составляет 2.6°. При этом наблюдается внутримолекулярный π..π стэкинг, где Ph_{cent}…C(45) расстояние составляет 3.28 Å. Более того, заместители находятся в *син*-конформации вдоль Ge-Ge связей (*син-син* конформация; усредненные значения торсионных углов для Ge(2)-Ge(1) 1.38(14)° и для Ge(2)-Ge(3) 10.96(14)°).

В кристалле $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**) сольватные молекулы *н*-гексана локализованы в широких каналах, образованных упаковкой **5.29** (Рисунок 5.21). Весьма необычным и привлекающем внимание является тот факт, что молекулы *н*-гексана полностью упорядочены, при этом не наблюдается межмолекулярных контактов растворителя с тригерманом. Более того, попытки удалить молекулы *н*-гексана (в высоком вакууме в течение 24 ч даже при слабом нагревании, 40 °C) не привели к изменению кристалла. Поэтому можно утверждать, что донорно-акцепторные олигоорганогерманы в кристалле способны связывать инертные растворители, выступая в роли MOF (metal-organic frameworks).

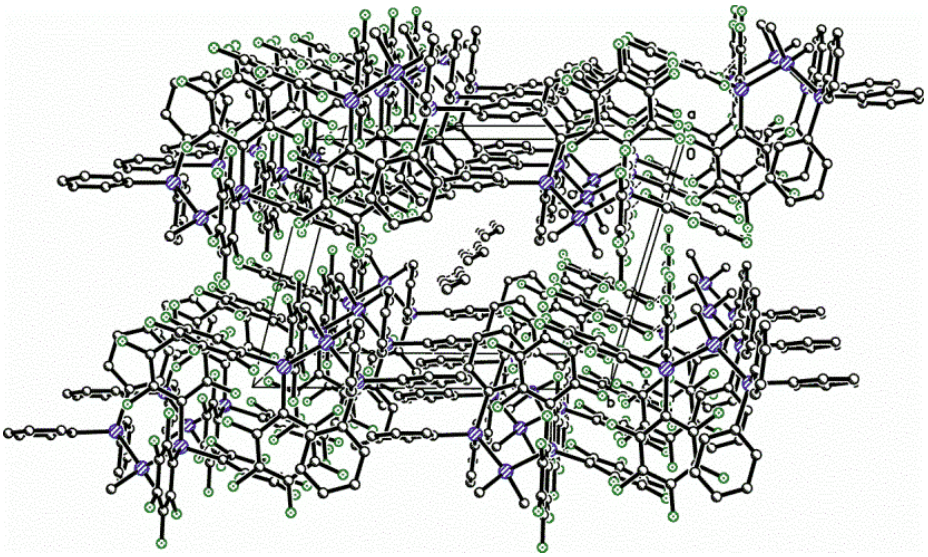


Рисунок 5.21. Расположение сольватной молекулы *н*-гексана в кристалле $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**).

Кристаллы олигоорганогерманов с сольватирующими молекулами растворителей известны, но включают молекулы бензола или толуола ($Ph_3Ge_3GePh_3$*$2C_6H_6$ [483], (p-Tol)$_3$GeGe(Tol-p)$_3$*C_6H_6 [504], (p-Tol)$_3$GeGePh_3*C_6H_6, [(p-Tol)$_3$Ge]$_2$GePh$_2$*PhMe, [(p-Tol)$_3$Ge]$_2$Ge(Tol-p)$_2$*PhMe [486], Ge_4Ph_{10}*$2C_6H_6$ [513]).

К настоящему времени методом РСА исследованы структуры только 3 линейных пентагерманов (Ph[GePh$_2$]$_5$Ph, при 295 K d(Ge-Ge)$_{av}$ 2.460(4) Å, Ge-Ge-Ge$_{av}$ 115.6(2)^o; при 100 K d(Ge-Ge)$_{av}$ 2.4502(6) Å, Ge-Ge-Ge$_{av}$ 115.52(2)^o [494, 499]); (Me$_3$Ge)$_3$GeGeMe$_2$Ge(GeMe$_3$)$_3$, d(Ge-Ge)$_{av}$ 2.4425(9) Å, Ge-Ge-Ge$_{av}$ 111.68(4)^o [523]; (i-Pr)$_3$Ge[GePh$_2$]$_3$Ge(i-Pr)$_3$, d(Ge-Ge)$_{av}$ 2.4710(8) Å, Ge-Ge-Ge$_{av}$ 117.01(3)^o [524]). В пентагермане внутреннего типа [Ph$_3$GeGeMe$_2$]$_2$Ge(C_6F_5)$_2$ (**5.30**) (Рисунок 5.22) четыре Ge-Ge связи слегка отличаются по длине, причем наибольшая и наименьшая из длин связей характерны для одних и тех же терминальных атомов (Ge(1)-Ge(2) и Ge(4)-Ge(5), соответственно); среднее значение составляет 2.4362(8) Å. Это наименьшая величина для пентагерманов, что вызвано акцепторными эффектами и *внутренним* типом топологии. Такое влияние является значительным и сильно отличается от терминальных производных типа Ph$_3$GeGeMe$_2$Ge(C_6F_5)$_3$ (**5.29**).

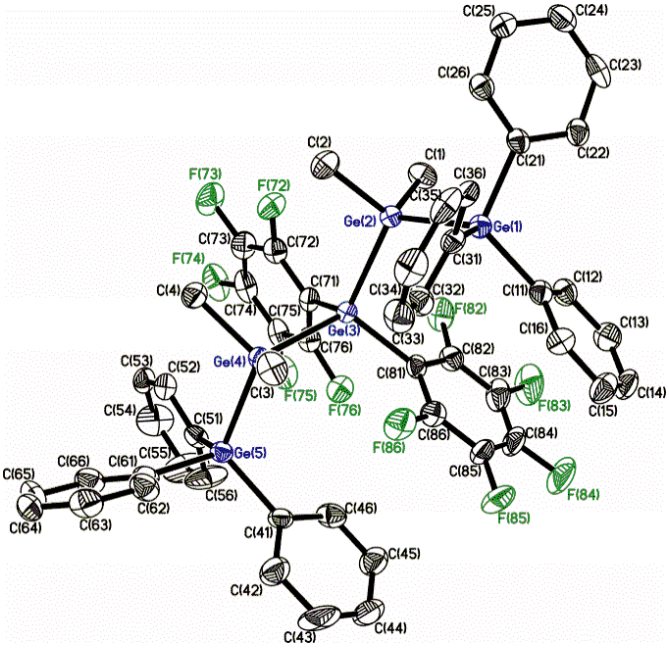


Рисунок 5.22. Молекулярная структура пентагермана [Ph$_3$GeGeMe$_2$]$_2$Ge(C_6F_5)$_2$ (**5.30**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4441(8), Ge(2)-Ge(3) 2.4333(8), Ge(3)-Ge(4) 2.4352(7), Ge(4)-Ge(5) 2.4320(8), Ge(1)-C$_{av}$ 1.953(5), Ge(2)-C$_{av}$ 1.960(5), Ge(3)-C$_{av}$ 1.987(5), Ge(4)-C$_{av}$ 1.956(5), Ge(5)-C$_{av}$ 1.954(5); Ge(3)-Ge(2)-Ge(1) 115.50(3), Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) 117.65(3), Ge(5)-Ge(4)-Ge(3) 115.04(3), C(81)-Ge(3)-C(71) 105.6(2), C(4)-Ge(4)-C(3) 105.0(2), C-Ge(5)-C$_{av}$ 108.7(2).

В известном линейном пентагермане Ge_5Ph_{12} связи Ge-Ge в центре молекулы длиннее, чем на концах по стерическим причинам (2.4359(6), 2.4397(6) Å для концевых и 2.4549(6), 2.47001(6) Å для центральных) [499], но в [Ph$_3$GeGeMe$_2$]$_2$Ge(C_6F_5)$_2$ (**5.30**) этот эффект почти отсутствует, по-видимому, благодаря наличию меньших по размеру метильных групп вместо фенильных.

В **5.30** только четыре атома Ge (Ge(2), Ge(3), Ge(4) и Ge(5)) находятся в одной плоскости (максимальное отклонение 0.006 Å), в то время как Ge(1) отклоняется от этой плоскости на 2.217 Å. Аналогичная ситуация наблюдается для пентагермана Ge_5Ph_{12} [494, 499]. Более того, в гексагермане (i-Pr)$_3$Ge[GePh$_2$]$_4$Ge(i-Pr)$_3$ [337, 500] наблюдается тот же эффект; поэтому можно утверждать, что в высших олигоорганогерманах (более 4 атомов германия в цепи) терминальные атомы отклонены от плоскости, образованной центральными атомами Ge. Кроме того, в **5.30** в отличие от Ge_5Ph_{12} d(Ge-Ge) с концевым Ge(1), расположенным вне плоскости, является наибольшей.

При сравнении структурных параметров германов Ph$_3$GeGeMe$_2$Ge(C_6F_5)$_3$ (**5.29**) и [Ph$_3$GeGeMe$_2$]$_2$Ge(C_6F_5)$_2$ (**5.30**) видно, что увеличение количества σ-сопряженных атомов германия приводит к уменьшению длин связей Ge-Ge (Ge$_{Me}$-Ge$_{Ph}$ 2.4475(4) *vs.* 2.4320(8) Å, соответственно). В

5.30 наблюдается заметное отклонение углов от тетраэдрических (C(21)-Ge(1)-Ge(2) 99.73(15), C(71)-Ge(3)-Ge(4) 100.09(14), C(4)-Ge(4)-Ge(3) 103.54(16)), по-видимому, из-за эффектов упаковки и внутримолекулярных взаимодействий. Арильные группы (донорные фенильные и акцепторные перфторфенильные) лежат в параллельных плоскостях благодаря стэкингу, аналогичному в $Ph_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.26**) *[355]*.

Спектры поглощения **5.29** и **5.30** представлены на Рисунке 5.23 и в Таблице 5.12; для сравнения приведены данные также для тетрагерманов.

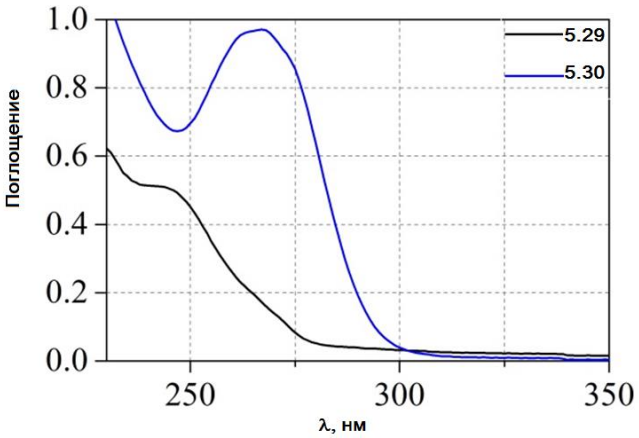


Рисунок 5.23. УФ Спектры германов $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**) и $[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**) (CH_2Cl_2, RT).

Таблица 5.12. УФ Спектры три-, тетра- и пентагерманов.

$[Ge]_n$	соединение	λ, нм	$\varepsilon*10^4$, M^{-1} $см^{-1}$	растворитель	ссылка
тригерман	$[Ph_3Ge]_2GeMe_2$	245	2.8	циклогексан	[487]
	$[Ph_3Ge]_2GeMePh$	250	3.6	циклогексан	[487]
	$[Ph_3Ge]_2GeEt_2$	247	2.7	циклогексан	[487]
	$Ph[GeEt_2]_3Ph$	241	2.0	циклогексан	[487]
	$[Ph_3Ge]_2GePh_2$	250	2.6	циклогексан	[487]
		249	3.2	CH_2Cl_2	[513]
	$[Me_3Ge]_2GeMe_2$	218	0.9	циклогексан	[519]
	$[(p\text{-Tol})_3Ge]_2GeMe_2$ (**5.49**)	251	4.0	CH_2Cl_2	*данная работа, [338]*
	$[(p\text{-Tol})_3Ge]_2GePh_2$	251	n.g. [a]	CH_2Cl_2	[486]
	$[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(p\text{-Tol})_2$	253	n.g. [a]	CH_2Cl_2	[486]
	$[(i\text{-Pr})_3Ge]_2GePh_2$	242	2.1	CH_2Cl_2	[524]
	$[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.25**)	258	1.4	CH_2Cl_2	*данная работа, [355]*
	$[(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.41**)	264	2.4	CH_2Cl_2	*данная работа, [340]*
	$Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**)	246	2.1	CH_2Cl_2	*данная работа, [342]*
тетрагерман	$Ph[GeEt_2]_4Ph$	248	2.7	циклогексан	[487]
	$Ph_3Ge[GeEt_2]_2GePh_3$	256	4.0	циклогексан	[487]
	$Ph[GePh_2]_4Ph$	282	3.1	CH_2Cl_2	[513]
	$Me[GeMe_2]_4Me$	233	1.6	циклогексан	[519]
	$[(p\text{-Tol})_3GeGePh_2]_2$	285	n.g. [a]	CH_2Cl_2	[486]
	$[(i\text{-Pr})_3GeGePh_2]_2$	273	4.6	CH_2Cl_2	[524]

пентагерман	$Ph[GeEt_2]_5Ph$	256	3.2	циклогексан	[487]
	$Ph_3Ge[GeEt_2]_3GePh_3$	269	3.9	циклогексан	[487]
	$Me_3Ge[GeMe_2]_3GeMe_3$	246	2.1	циклогексан	[519]
	$Ph_3Ge[GePh_2]_3GePh_3$	293	6.3	CH_2Cl_2	[494]
		295	4.5	CH_2Cl_2	[499]
	$[(i\text{-}Pr)_3GeGePh_2]_2GePh_2$	300	5.7	CH_2Cl_2	[524]
	$[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**)	267	4.5	CH_2Cl_2	*данная работа, [342]*

[a] не приведено

Согласно данным Таблицы 5.12, изменение природы заместителей в центральной части (введение арильных групп) молекул (*внутреннее* замещение) оказывает более сильное влияние, чем варьирование концевых групп; в этом случае наблюдается бóльший батохромный сдвиг.

Спектры люминесценции германов **5.29** и **5.30** в растворе и в твердой фазе представлены на Рисунке 5.24 и в Таблице 5.13. В литературе описано всего несколько примеров изучения люминесцентных свойств олигогерманов (включая полигерманы), поэтому представленные нами результаты являются существенным вкладом в изучение оптических свойств производных элементов 14-ой группы.

В твердой фазе люминесценция наблюдается при бóльших длинах волн по сравнению с раствором, что вызвано большей упорядоченностью в конденсированной фазе. Спектры люминесценции в растворе для $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**) и $[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**) весьма похожи, что объясняется присутствием близких структурных фрагментов и их свободным вращением. Для олигоорганогерманов **5.29** и **5.30** квантовый выход люминесценции составляет менее 6 %. Необходимо отметить, что простое удлинение цепи сопряженных атомов германия не оказывает значительного влияния на величину ожидаемого сдвига спектра люминесценции в сторону бóльших длин волн. По-видимому, критическую роль для эффективности люминесценции (Стоксов сдвиг и квантовый выход) играют конформационные особенности (копланарное *транс*-расположение атомов германия в цепи) и электронные свойства заместителей (определяют ВЗМО/НСМО уровни основного и возбужденных состояний). Возникновение люминесценции для олигоорганогерманов вызвано высоким уровнем сопряжения как между атомами германия Ge-Ge, так и между Ge и органическим заместителем, что, в общем, приводит к увеличению «жесткости» молекулы. Подобная «жесткость» исключает возможность полной или частичной безызлучательной потери энергии в результате вращений или колебаний фрагментов молекулы. Кроме того, введение различных по природе заместителей (донорных и акцепторных) может стабилизировать формы с разделенными зарядами, что также влияет на люминесценцию.

Таблица 5.13. Люминесцентные свойства олигогерманов.

тип	соединение	порошок	раствор [a]			ссылка
		λ_{em}, нм [b]	λ_{em}, нм	Стоксов сдвиг, нм	Φ_f (%) [c]	
полимер	$[(Me_3SiOC_6H_4\text{-}p)MeGe]_n$	367 (пленка)	369 (332) (ТГФ)	39	n.g. [d]	[525]
олигоорганогерман	*cyclo*-Ge_6Me_{12}		293 (250); (циклогексан, 293 K)			[526]

$(i\text{-Pr})_3Ge[GePh_2]_4Ge(i\text{-Pr})_3$	n.g. [d]	370 (312)	60	n.g. [d]	[500], [337]
$(i\text{-Pr})_3Ge[GePh_2]_3Ge(i\text{-Pr})_3$	n.g. [d]	380 (302)	80	n.g. [d]	[524]
$Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**)	379 (325), 373 (270)	351 (290)	107	6	*данная работа, [342]*
$[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**)	382 (345), 400 (345)	350 (295)	84	2	*данная работа, [342]*

[a] в CH_2Cl_2 (если не указано иное); волна возбуждения, λ_{ex} (в скобках)
[b] волна возбуждения, λ_{ex} (в скобках)
[c] квантовый выход
[d] не приведено

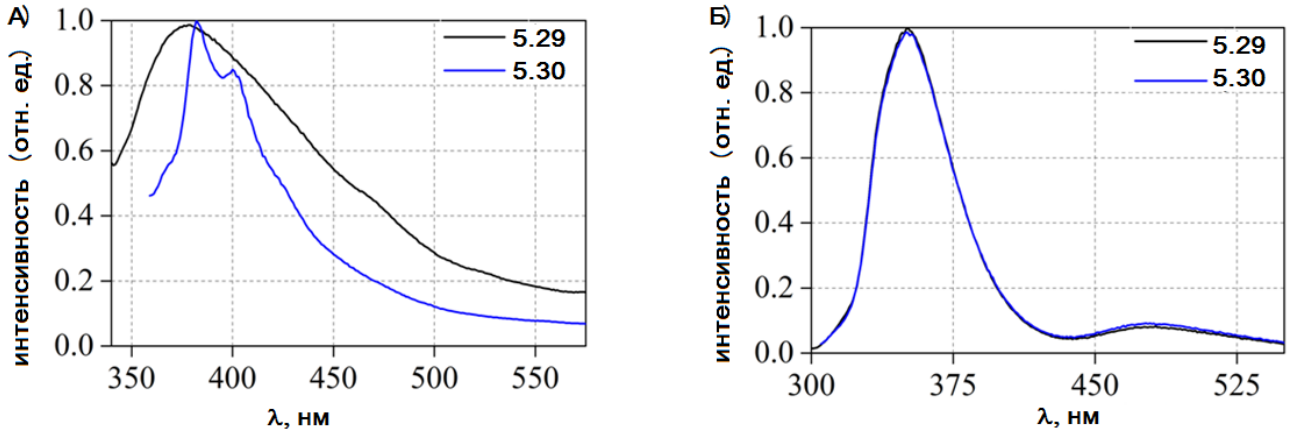


Рисунок 5.24. Спектры люминесценции германов $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**) и $[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**) при комнатной температуре: А) в твердой фазе; Б) в растворе (CH_2Cl_2).

Окислительно-восстановительные свойства олигоорганогерманов **5.29** и **5.30** исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) (Рисунок 5.25). Электрохимические данные для родственных германов представлены в Таблице 5.14.

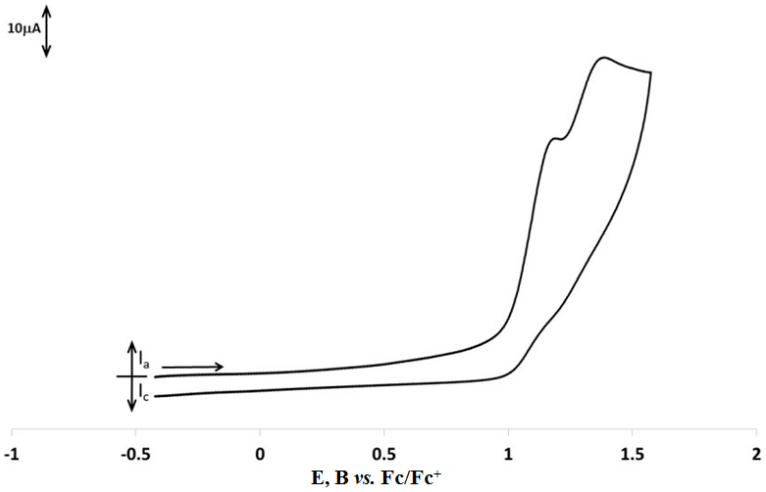


Рисунок 5.25. Циклическая вольтамперограмма для пентагермана $[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**) (CH_2Cl_2, 0.1 M $[N(n\text{-Bu})_4][PF_6]$). Скорость развертки 200 мВ/с, RT.

Таблица 5.14. Электрохимические данные для три-, тетра- и пентагерманов, полученные с использованием ЦВА.

$[Ge]_n$	соединение	E, В [a]	стандарт	условия	ссылка
тригерман	$[Me_3Ge]_2GeMe_2$ [b]	0.93 (1.42) [c]	Fc^+/Fc	MeCN, 0.1 M $[Bu_4N][ClO_4]$	[519]
	$[(EtOCH_2CH_2)Et_2Ge]_2GePh_2$	1.577	Ag/AgCl	MeCN, 1.0 M $[Bu_4N][PF_6]$	[496]
	$[(EtOCH_2CH_2)Bu_2Ge]_2GePh_2$	1.500	Ag/AgCl	MeCN, 1.0 M $[Bu_4N][PF_6]$	[496]
	$[(EtOCH_2CH_2)Ph_2Ge]_2GePh_2$	1.609	Ag/AgCl	MeCN, 1.0 M $[Bu_4N][PF_6]$	[496]
	$Ph_3Ge[GeBu_2]_2(CH_2CH_2OEt)$	1.546	Ag/AgCl	MeCN, 1.0 M $[Bu_4N][PF_6]$	[496]
	$Ph_3GeGeBu_2GePh_2(CH_2CH_2OEt)$	1.525	Ag/AgCl	MeCN, 1.0 M $[Bu_4N][PF_6]$	[496]
	$[Ph_3Ge]_2GePh_2$	1.696, 2.052	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[486]
	$[(p\text{-Tol})_3Ge]_2GePh_2$	1.498, 1.860	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[486]
	$[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(p\text{-Tol})_2$	1.542, 1.865	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[486]
	$[(i\text{-Pr})_3Ge]_2GePh_2$	1.555	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[524]
	$[(n\text{-Bu})_3Ge]_2GePh_2$	1.540	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[353]
	$[(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.41**)	1.27 (1.76), 1.63 (2.12)	Fc^+/Fc	CH_2Cl_2, 0.05 M $[NBu_4][B(C_6F_5)_4]$	*данная работа, [340]*
	$Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**)	1.53 (2.02)	Fc^+/Fc	CH_2Cl_2, 0.1 M $[NBu_4][PF_6]$	*данная работа, [342]*
тетрагерман	$[Me_3GeGeMe_2]_2$ [d]	0.72 (1.21) [c]	Fc^+/Fc	MeCN, 0.1 M $[Bu_4N][ClO_4]$	[519]
	$[Ph_3GeGePh_2]_2$	1.644, 2.060, 2.450	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[486]
	$[(p\text{-Tol})_3GeGePh_2]_2$	1.398, 1.718, 2.242	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[486]
	$[(i\text{-Pr})_3GeGePh_2]_2$	1.525, 1.860, 2.055	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[524]
пентагерман	$[Me_3GeGeMe_2]_2GeMe_2$ [e]	0.61 (1.10) [c]	Fc^+/Fc	MeCN, 0.1 M $[Bu_4N][ClO_4]$	[519]
	$[Ph_3GeGePh_2]_2GePh_2$	1.385, 1.605, 1.777, 1.998	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[499]
	$[(i\text{-Pr})_3GeGePh_2]_2GePh_2$	1.560, 1.695, 1.875, 2.095	Ag/AgCl	CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$	[524]
	$[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**)	1.18 (1.67), 1.38 (1.87)	Fc^+/Fc	CH_2Cl_2, 0.1 M $[NBu_4][PF_6]$	*данная работа, [342]*

[a] значения относительно Ag/AgCl приведены в скобках; [b] при $E_{p/2}$ = -0.56 В наблюдается восстановление; [c] $E_{1/2}$; [d] при $E_{p/2}$ = -0.53 В наблюдается восстановление; [e] при $E_{p/2}$ = -0.48 В наблюдается восстановление

Для олигоорганогерманов, содержащих только алкильные группы, наблюдается *единственный* электрохимический процесс [519]. Напротив, для полностью арилированных производных, содержащих *n* атомов германия, наблюдается *n-1 необратимый* процесс [486]. Благодаря σ-π-сопряжению *[355]* в этом случае потенциал окисления уменьшается (ВЗМО дестабилизируется); падает потенциал окисления и при увеличении количества σ-сопряженных атомов. Для

олигоорганогерманов, содержащих алкильные и арильные группы (как в **5.29** и **5.30**), предсказать количество окислительных процессов представляется весьма проблематичным.

Для тригермана $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**) наблюдается один окислительный процесс при 1.53 В *vs.* Fc^+/Fc (2.02 В *vs.* Ag/AgCl). Увеличение количества сопряженных Ge атомов по сравнению с дигерманом $Ph_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.26**) *[338]* приводит к ожидаемому падению потенциала окисления (1.53 *vs.* 1.62 В). Для пентагермана $[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**) наблюдаются два окислительных процесса при E_{pa} = 1.18 и 1.38 В *vs.* Fc^+/Fc (1.67 и 1.87 В *vs.* Ag/AgCl). В этом случае увеличение цепи атомов Ge значительно дестабилизирует ВЗМО молекулы даже несмотря на присутствие сильных акцепторных C_6F_5 групп. Для обоих соединений **5.29**, **5.30** процессы *необратимы*.

Возможный механизм электрохимического окисления олигоорганотетреланов представлен на Схеме 5.25. Первое окисление происходит по σ-связывающей орбитали Ge-Ge связи [527]; затем получившийся высоко нестабильный катион-радикал быстро разлагается. Из двух возможных путей разложения (*экструзия* гермилена с образованием нового катион-радикала или *разрыв* связи Ge-Ge с образованием катиона и радикала) *[339]*, наиболее вероятным представляется второй. Образовавшиеся катион и радикал в дальнейшем реагируют с молекулой растворителя; подобные реакции с растворителем наблюдали мы *[339]* и *Weinert et al.* [528]. Окисление катион-радикала, полученного на первой стадии, также представляется маловероятным. Дальнейшее окисление продуктов этих превращений обусловлено их стабильностью, структурой и условиями процесса.

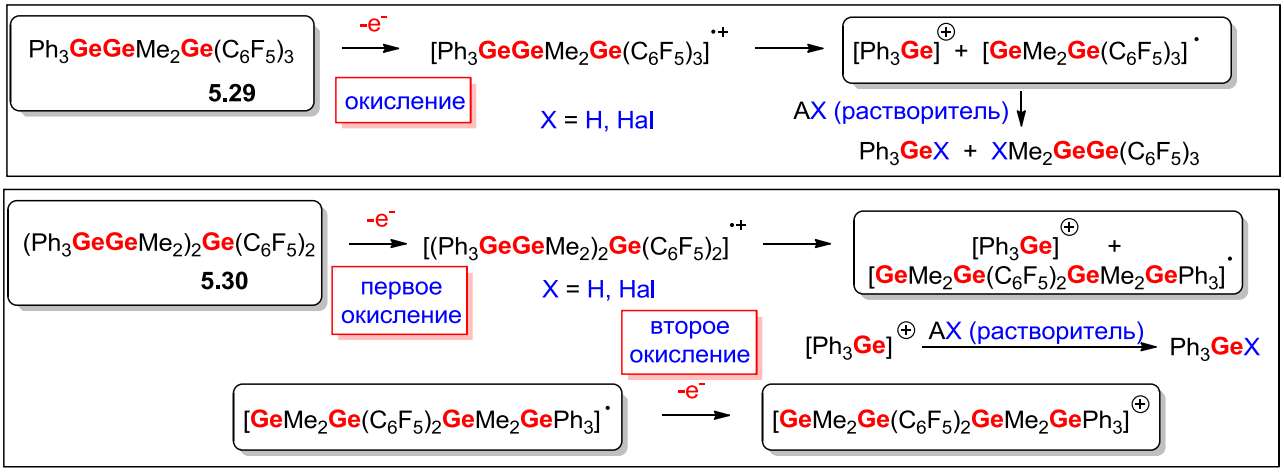


Схема 5.25. Предполагаемый механизм необратимого электрохимического окисления олигоорганогерманов.

Таким образом, реакция гидрогермолиза является оптимальной для синтеза *несимметричных* олигоорганогерманов, содержащих акцепторные группы. Мы установили, что присутствие в одной молекуле как донорных, так и акцепторных заместителей значительно изменяет физико-химические свойства соединений. Помимо этого тип замещения также оказывает заметное влияние; введение акцепторных групп в середину молекулы (внутреннее замещение) оказывает бóльшее влияние, чем терминальное. Конформация молекулы определяется внутримолекулярными контактами между донорной и акцепторной частями (Ar и C_6F_5). В кристалле олигоорганотетреланы могут формировать каналы, в которых способны удерживаться органические молекулы. Электрохимическое поведение олигоорганотетреланов определяется электронными свойствами заместителей и количеством атомов германия в молекуле. В твердой фазе спектры люминесценции *несимметричных* донорно-акцепторных олигоорганотетреланов сильнее сдвинуты в красную область, чем в растворе.

Олигоорганогерманы, содержащие исключительно акцепторные группы

Олигоорганогерманы, содержащие исключительно акцепторные группы, весьма не многочисленны. Линейные производного такого типа, например, $Cl_3GeGeCl_3$ и его высшие аналоги, не стабильны [520, 529, 530] из-за низкой энергии связи Ge-Ge и высокой термодинамической стабильности продукта разложения, $[GeCl_2]_n$. Мы предположили, что использование органических арильных акцепторных заместителей для создания линейных олигоорганогерманов должно быть успешным благодаря σ-π-сопряжению.

В литературе описан единственный пример такого соединения, $(C_6F_5)_3GeGe(C_6F_5)_3$ [234]. В нашей работе мы существенно расширили круг акцепторных олигоорганогерманов, получив соединения, содержащие *p*-FC_6H_4 и *p*-$F_3CC_6H_4$ группы.

Как мы установили ранее *[355]* (см. выше), для направленного синтеза олигоорганогерманов, содержащих акцепторные группы, необходимо использовать реакцию гидрогермолиза (взаимодействие амида R_3GeNR_2 и германа R_3GeH; см. выше; ср. с литиевым методом) [353, 426, 497, 499]. Поэтому на данном этапе работы для получения акцепторных производных потребовалось разработать методики синтеза соответствующих галогенидов Ar_3GeHal (Ar = *p*-FC_6H_4, *p*-$F_3CC_6H_4$).

Для их получения существует несколько синтетических подходов, включая нуклеофильное (взаимодействие реактивов Гриньяра [ArMgBr] или литийорганических соединений [ArLi] с $GeCl_4$) или электрофильное (рассимметризация Ar_4Ge под действием $GeCl_4$ в присутствии кислот Льюиса) *[228]* замещение. Необходимо отметить, что $GeCl_4$ является более доступным реагентом, чем $GeBr_4$.

Реакция реактива Гриньяра [*p*-XC_6H_4MgBr] (X = CF_3, F), полученного *in situ*, и $GeCl_4$ (молярное соотношение 3:1) привела к образованию смесей соответствующих хлоридов и бромидов (**5.31/5.32** и **5.33/5.34**) (Схема 5.26). В качестве минорных продуктов образуются соответствующие моноарил-, диарил- и тетраарилгерманы. Подобное неселективное образование соединений в реакциях с реактивами Гриньяра наблюдается во многих случаях [531]. Согласно литературным данным, известно всего несколько примеров селективного получения триарилгалогеногерманов в одну стадию из $GeCl_4$ (Mes_3GeCl [532, 533], (*p*-Tol)$_3GeCl$ [473], $(C_6F_5)_3GeCl$ *[355]*, (*o*-$Ph_2PC_6H_4)_3GeCl$ [534]).

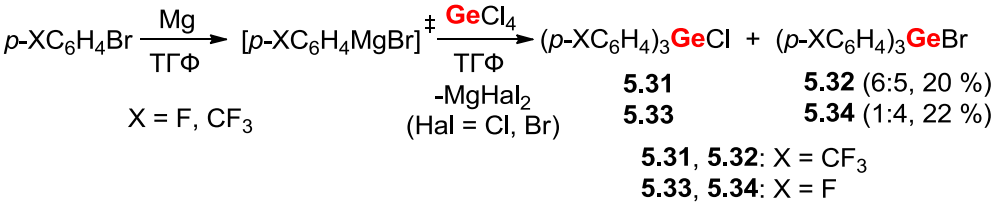


Схема 5.26. Синтез галогенидов **5.31/5.32** и **5.33/5.34** с использованием реактивов Гриньяра.

Образование хлоридов и бромидов можно объяснить обменом галогенидов во время реакции. Такой обмен облегчен в присутствии $MgHal_2$, который образуется *in situ*. Хотя смеси **5.31/5.32** и **5.33/5.34** удается отделить от сопродуктов (путем фракционирования или перекристаллизации; см. Экспериментальную часть), разделить хлориды и бромиды не представляется возможным из-за близости их физических свойств. Соотношение хлорида и бромида в **5.31/5.32** и **5.33/5.34** определено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{19}F для индивидуальных соединений (см. ниже) и составляет 6:5 и 1:4, соответственно. В дальнейших превращениях (восстановление под действием избытка $LiAlH_4$ [486] или замещение Cl/Br при реакции с избытком нуклеофила $LiNMe_2$ [486, 535,

536]) можно использовать такие смеси без дополнительных сложностей; ожидаемые германы **5.35**, **5.36** и амиды **5.37**, **5.38** получены с высокими выходами (Схема 5.27).

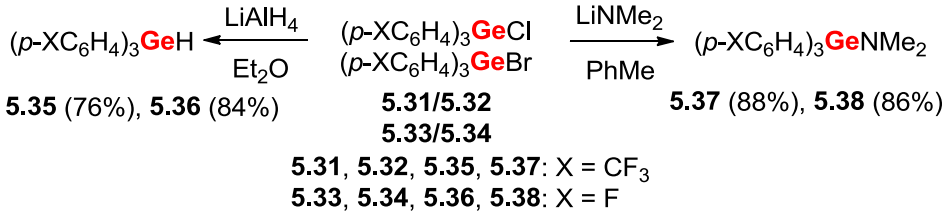


Схема 5.27. Синтез германов GeH **5.35**, **5.36** и амидов **5.37**, **5.38**.

Молекулярная структура германа (*p*-$F_3CC_6H_4)_3$GeH (**5.35**) исследована методом РСА (Рисунок 5.26; Таблица 5.15). К началу наших работ методом РСА было исследовано 11 триарилгерманов, причем большинство из них составляют *o*-замещенные производные ((*o*-$(MeSCH_2)C_6H_4)_3$GeH [537], (*o*-(*t*-$BuOCH_2)C_6H_4)_3$GeH [537], (*o*-$(Me_2NCH_2)C_6H_4)_3$GeH [538], (*o*-$(EtO)C_6H_4)_3$GeH [539], (*o*-$(Ph_2P)C_6H_4)_3$GeH [534, 540], (*o*-$(Me_2N)C_6H_4)_3$GeH [541], (*o*-(*t*-Bu)$C_6H_4)_3$GeH [542], а также другие: Ph_3GeH [543], Mes_3GeH [544], $(C_6F_5)_3$GeH *[355]*). Германы с *p*-замещенными арилами изучены не были. Длины связей Ge-H (1.33-2.05 Å) и Ge-C (1.93-2.06 Å) варьируются в широких пределах. В германе **5.35** эти расстояния близки к наименьшим значениям (что наблюдается для незамещенного Ph).

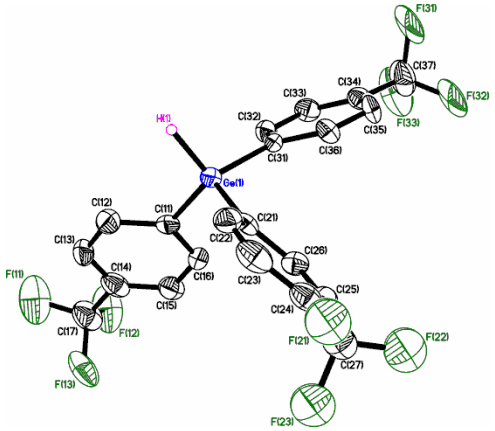


Рисунок 5.26. Молекулярная структура германа (*p*-$F_3CC_6H_4)_3$GeH (**5.35**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода за исключением H(1) не показаны.

Таблица 5.15. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы) для соединений Ar_3GeX **5.32-5.35**.

соединение	**5.33**	**5.34**	**5.32**	**5.35**
Ar	*p*-FC_6H_4		*p*-$F_3CC_6H_4$	
X	Cl	Br	Br	H
Ge(1)-X	2.1873(6)	2.3126(8)	2.3095(8)	1.48
Ge(1)-C_{av}	1.930(2)	1.936(5)	1.941(4)	1.942(5)
C-Ge(1)-C_{av}	112.86(8)	112.69(19)	111.71(19)	109.0(2)
X-Ge(1)-C_{av}	105.81(6)	106.01(19)	107.11(14)	109.9

Для того чтобы полностью охарактеризовать соединения **5.31-5.34**, они были получены в индивидуальном состоянии с высокими выходами из соответствующих германов GeH в реакциях радикального галогенирования под действием CCl_4 и NBS (Схема 5.28). Подобные методики хлорирования [532, 545, 546] или бромирования [547] просты в исполнении, проводятся с использованием доступных реактивов (ср. с $CuCl_2$/CuI [542, 548], AcCl/$FeCl_3$ [549] для хлорирования; бром в CCl_4 [550], аллил бромид/$PdCl_2$ [551] для бромирования) и дают продукты с высокими выходами.

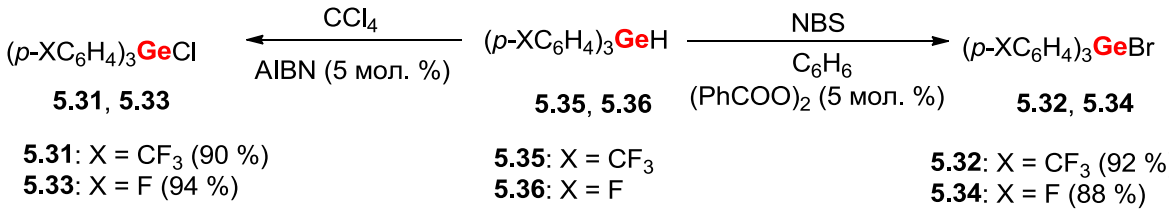


Схема 5.28. Селективный синтез хлоридов, **5.31**, **5.33**, и бромидов, **5.32**, **5.34**.

При попытке синтеза $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeCl$ (**5.31**) путем взаимодействия литийорганического производного $[(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeLi]$ (полученного *in situ* при реакции $p\text{-}F_3CC_6H_4Br$ с эквимолярным количеством *n*-BuLi при -30 °C) с $GeCl_4$ (в молярном соотношении 3:1) нами получена *[355]* смесь моно-, ди-, тетра- и целевого триарилгермана, причем $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_4Ge$ являлся основным соединением (согласно данным спектроскопии ЯМР ^{19}F). В этом случае в отличие от использования реактивов Гриньяра (см. выше) разделить эту смесь не удалось. Более того, взаимодействие гиперкоординированных алкоксидов германия, $K_2[Ge(OCH(Me)CH(Me)O)_3]$, с $[p\text{-}F_3CC_6H_4MgBr]$ с последующим восстановлением [353, 552] также привело к неразделимой смеси соединений, где целевой $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeH$ получался в минорном количестве. Попытки провести реакцию рассимметризации (реакция Кочешкова) с участием $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_4Ge$ [539] в реакции с $GeCl_4$ в присутствии $AlCl_3$ не удались; были выделены только исходные соединения. Реакция не прошла при действии HOTf *[228]* или Br_2 [537] на $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_4Ge$. Отсутствие реакции электрофильного ароматического замещения в этих случаях вызвано присутствием сильных акцепторных групп, $p\text{-}F_3CC_6H_4$, у атома Ge.

Таким образом, оптимальным методом для селективного синтеза триарилгерманов, содержащих акцепторные группы, остается взаимодействие реактивов Гриньяра с галогенидами германия.

Молекулярные структуры хлорида $(p\text{-}FC_6H_4)_3GeCl$ (**5.33**) (Рисунок 5.27), бромидов $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.32**) и $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.34**) (Рисунки П7, П8, Приложение) исследованы методом РСА (Таблица 5.15) для того, чтобы оценить влияние заместителя в арильном кольце на строение германов.

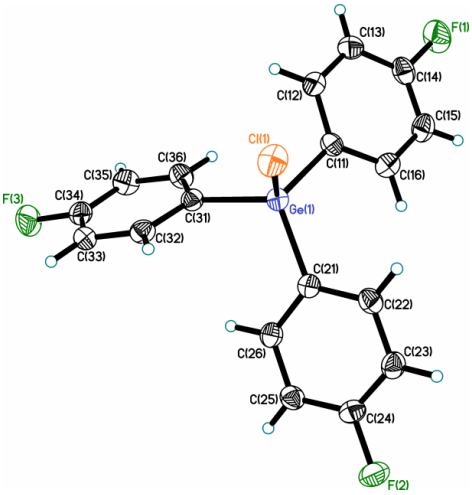


Рисунок 5.27. Молекулярная структура германа $(p\text{-}FC_6H_4)_3GeCl$ (**5.33**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью.

В хлориде $(p\text{-}FC_6H_4)_3GeCl$ (**5.33**) арильные заместители находятся в конформации типа пропеллера (торсионные углы Cl-Ge-C-C 54.24(8), 60.09(8), 66.97(8)°), что является типичным для родственных хлоридов (Ph_3GeCl [553, 554], $(o\text{-}(MeOCH_2)C_6H_4)_3GeCl$ [545], $(o\text{-}EtOC_6H_4)_3GeCl$ [539], $(o\text{-}(t\text{-}Bu)C_6H_4)_3GeCl$ [542], $(C_6Cl_5)_3GeCl$ [550], $(C_6F_5)_3GeCl$ *[355]*). Основные структурные параметры в **5.33**,

в том числе *d*(Ge-Cl) и *d*(Ge-C), близки к параметрам незамещенного Ph_3GeCl (2.1873(6) *vs.* 2.187(2) [553] и 1.930(2) *vs.* 1.933(5) Å [554], соответственно).

Структуры бромгерманов, исследованные методом РСА, весьма не многочисленны. Введение акцепторных F или CF_3 групп в *p*-положение фенильных групп приводит к уменьшению длины связи Ge-Br по сравнению с остальными бромидами (2.3095(8) Å в (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.32**) и 2.3126(8) Å в (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.34**) *vs.* 2.319(3) Å в Ph_3GeBr [555], 2.3618(5) Å в [*o*-$(MeOCH_2(C_6H_4)_3GeBr]$ [545], 2.3791(6) Å в [$(2,6\text{-}(t\text{-}BuO)_2C_6H_3)_3GeBr$] [556], 2.362(1) Å в [$(o\text{-}(t\text{-}Bu)C_6H_4)_3GeBr$] [542]). В **5.32** конформации арильных групп аналогичны (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeH$ (**5.35**), где один Ar почти перпендикулярен связи Ge-X (X = Br, торсионные углы Br-Ge-C-C 29.87(19), 40.75(19) и 77.20(19)°). Напротив, в **5.34** арильные кольца находятся в типичной конформации пропеллера (торсионные углы Br-Ge-C-C 51.72(19), 58.91(19), 65.12(19)°). Остальные структурные параметры **5.32**, **5.34** близки к аналогичным в незамещенном Ph_3GeBr, указывая, что при изменении заместителя в *p*-положении фенильного кольца изменяются длины связей при атоме германия и конформации арильных колец.

При синтезе олигоорганотетреланов реакцией гидрогермолиза с участием $(C_6F_5)_3GeH$ и диамидов $Me_2Ge(NMe_2)_2$ и $Ph_2Ge(NMe_2)_2$ в *н*-гексане или MeCN были получены только смеси исходных соединений даже в жестких условиях (100 ч при 90 °C). Более того, $(Me_2N)_4Ge$ также не реагировал с Ph_3GeH или $(C_6F_5)_3GeH$ в MeCN. Таким образом, мы установили, что полиамиды не могут быть использованы в реакциях гидрогермолиза.

Симметричные олигоорганогерманы **5.39** и **5.40** получены при гидрогермолизе в ацетонитриле (Схема 5.29); проведение реакции в *н*-гексане *[355]* привело к смесям исходных соединений. Таким образом, успешное протекание реакции гидрогермолиза зависит не только от структуры исходных амида и германа R_nGeH_{4-n}, но и растворителя. В случае ацетонитрила из амида образуются промежуточные продукты, R_3GeCH_2CN, которые способствуют протеканию реакции [334, 557].

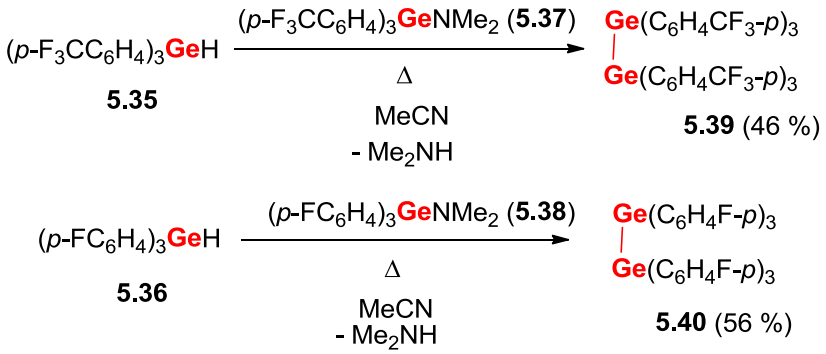


Схема 5.29. Синтез олигоорганогерманов **5.39** и **5.40**.

Неожиданные результаты получены при попытках синтеза *несимметричных* акцепторных олигоорганогерманов. Реакции (*p*-$FC_6H_4)_3GeNMe_2$ (**5.38**) с (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeH$ (**5.35**) или (*p*-$FC_6H_4)_3GeH$ (**5.36**) с (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeNMe_2$ (**5.37**) приводили к неразделимым смесям симметричных олигоорганотетреланов (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4CF_3\text{-}p)_3$ (**5.39**) и (*p*-$FC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4F\text{-}p)_3$ (**5.40**). Взаимодействие **5.38** с $(C_6F_5)_3GeH$ привело к смеси, в которой идентифицирован симметричный **5.40** (согласно данным спектроскопии ЯМР). В этих случаях происходят реакции переаминирования; $(C_6F_5)_3GeH$ действует как переносчик протона. Напротив, $(C_6F_5)_2GeH_2$ успешно реагирует в реакции гидрогермолиза (Схема 5.30).

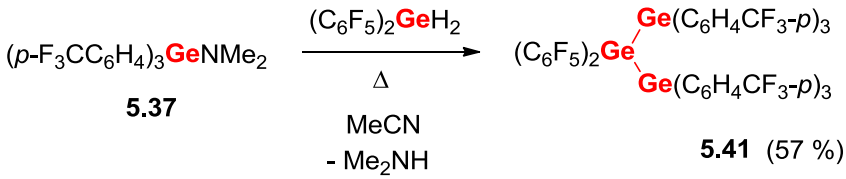


Схема 5.30. Синтез олигоорганогермана **5.41**.

Молекулярные структуры арилированных дигерманов $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4CF_3\text{-}p)_3$ (**5.39**), $(p\text{-}FC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4F\text{-}p)_3$ (**5.40**) и тригермана $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6F_5)_2Ge(C_6H_4CF_3\text{-}p)_3$ (**5.41**) (Рисунки 5.28-5.30, Таблица 5.16) исследованы методом РСА. Эти соединения представляют собой первые примеры акцепторных олигоорганогерманов, исследованных методом РСА.

Согласно литературным данным (см. выше, Таблица 5.8), длина связи Ge-Ge в дигерманах варьируется в пределах 2.393 ($Ph_2(O_2CCCl_3)GeGe(O_2CCCl_3)Ph_2$ [386]) - 2.713 ($(t\text{-}Bu)_6Ge_2$ [429]) Å.

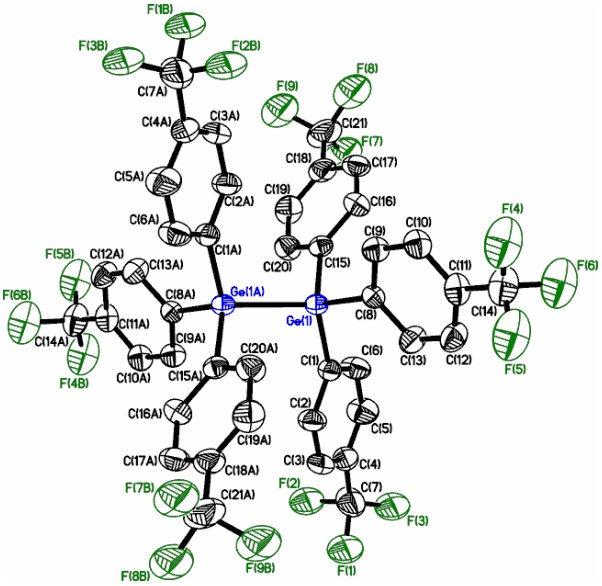
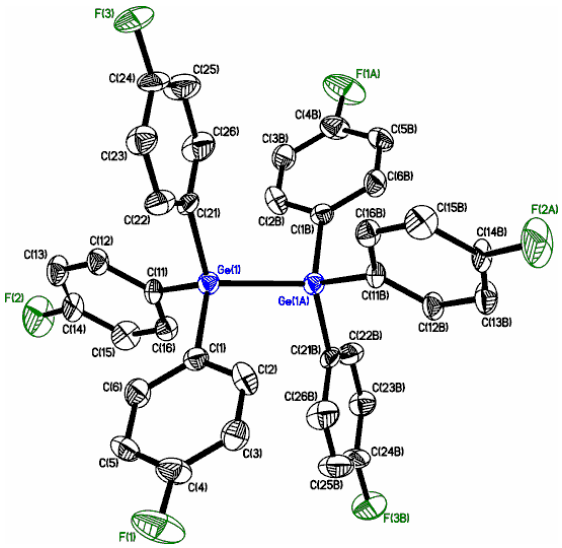


Рисунок 5.28. Молекулярная структура дигермана $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4CF_3\text{-}p)_3$ (**5.39**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таблица 5.16. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы) в $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4CF_3\text{-}p)_3$ (**5.39**) и $(p\text{-}FC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4F\text{-}p)_3$ (**5.40**).

	5.39	**5.40**
Ge-Ge	2.433(8)	2.4209(8)
$Ge\text{-}C_{av}$	1.96(4)	1.966(8)
$C\text{-}Ge\text{-}Ge_{av}$	109.5(1)	110.3(4)
$C\text{-}Ge\text{-}C_{av}$	109.4(2)	108.6(6)



Атомы германия в **5.39** и **5.40** имеют искаженное тетраэдрическое окружение (Т-4). Длины связей *d*(Ge-Ge) близки наиболее коротким значениям. Таким образом, введение только акцепторных групп в *дигерманы* приводит к сокращению *d*(Ge-Ge) за счет смещения электронной плотности от атомов германия к заместителям. В **5.39** и **5.40** вдоль связи Ge-Ge заместители находятся в почти идеальной скошенной (*гош*-) конформации [558] (торсионные углы $C\text{-}Ge\text{-}Ge\text{-}C_{av}$ 60.0(2)° и 60.7(8)°, соответственно).

Рисунок 5.29. Молекулярная структура дигермана $(p\text{-}FC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4F\text{-}p)_3$ (**5.40**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

В акцепторном же тригермане [(*p*-$F_3CC_6H_4)_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.41**) длина связи Ge-Ge (2.4641(9) Å) является наибольшей из найденных для октаарилтригерманов (см. Таблице 5.9). Итак, присутствие только акцепторных групп в *тригерманах* приводит к удлинению связей. Величина угла Ge(2)-Ge(1)-Ge(2A) (122.05(6)º) указывает на эффективное σ-сопряжение в Ge-Ge-Ge цепи. В отличие от **5.39** и **5.40** заместители в **5.41** при соседних атомах Ge находятся в искаженной скошенной конформации (средние значения торсионного угла C-Ge(1)-Ge(2)-C 20.74(14)º), что может приводить к некоторому удлинению Ge-Ge связи. Значения углов у центрального атома германия сильно отличаются (Ge-Ge(1)-Ge и C-Ge(1)-C 122.05(6) и 110.8(3)º, соответственно).

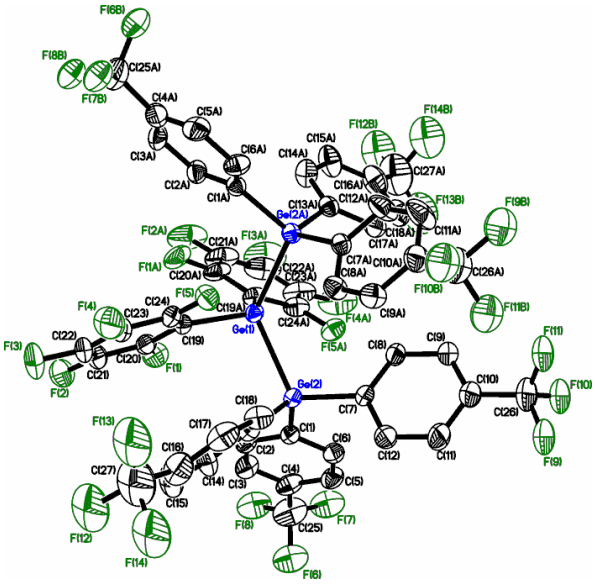


Рисунок 5.30. Молекулярная структура тригермана [(*p*-$F_3CC_6H_4)_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.41**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4641(9), Ge(1)-C(19) 1.996(4), Ge(2)-C_{av} 1.958(4); Ge(2)-Ge(1)-Ge(2A) 122.05(6), C(19)-Ge(1)-C(19A) 110.8(3), C(19)-Ge(1)-Ge(2) 101.06(14), C(19A)-Ge(1)-Ge(2) 111.00(14), C-Ge(2)-C_{av} 109.9(2), C-Ge(2)-Ge_{av} 109.07(14).

Оптические характеристики (УФ спектры и спектры люминесценции) олигоорганогерманов **5.39-5.41** представлены на Рисунках 5.31, 5.32 и в Таблице 5.17.

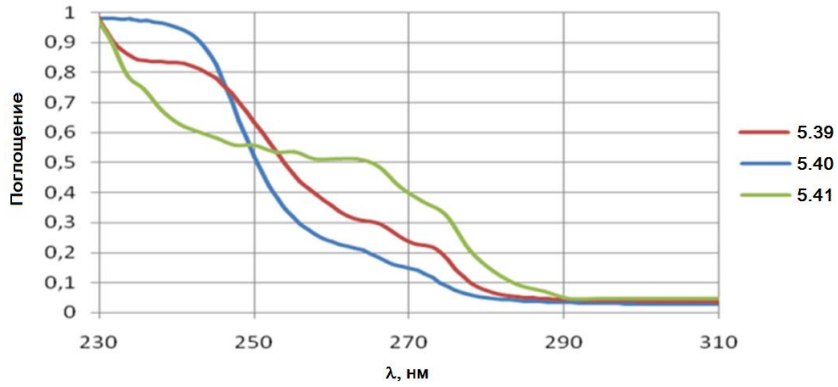


Рисунок 5.31. УФ Спектры олигоорганогерманов (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4CF_3$-*p*)$_3$ (**5.39**), (*p*-$FC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4F$-*p*)$_3$ (**5.40**), (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6F_5)_2Ge(C_6H_4CF_3$-*p*)$_3$ (**5.41**) (CH_2Cl_2, RT).

Для соединений **5.39-5.41** увеличение количества атомов германия в цепи приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения в УФ спектре (для дигерманов λ 237 нм в **5.40**, λ 239 нм в **5.39** *vs.* для тригермана λ 264 нм в **5.41**). Для арилированных акцепторных дигерманов **5.39** и **5.40** наблюдается слабый гипсохромный сдвиг УФ полосы по сравнению с донорными дигерманами (обычно λ 238 [513] - 240 [486] нм), что вызвано стабилизацией уровня ВЗМО (σ-π-сопряжение). Напротив, для акцепторного тригермана **5.41** поглощение (λ 264 нм) значительно сдвинуто в красную область (ср. с Ph_8Ge_3, λ 238 нм; (*p*-Tol)$_8Ge_3$, λ 253 нм; (*p*-Tol)$_3GeGePh_2Ge$(Tol-*p*)$_3$, λ 251 нм) [486], что обусловлено значительной стабилизацией НСМО в присутствии акцепторных групп. Более того, из сравнения тригермана (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6F_5)_2Ge(C_6H_4CF_3$-*p*)$_3$ (**5.41**) с тригерманом $[(Me_3Si)_3SiGeMe_2]_2GeMe_2$ (λ 253 нм) [516] или даже гексагерманом $Me(Me_2Ge)_6Me$ (λ 255 нм) [519] следует, что арильные акцепторные группы оказывают бóльший эффект на уменьшение размера

ВЗМО/НСМО щели, чем увеличение количества сопряженных атомов германия. Аналогичное влияние акцепторных групп (Cl, NO_2) установлено и для олигоорганосиланов [559, 560].

Таблица 5.17. Данные люминесценции для олигоорганогерманов **5.39-5.41**.

соединение	твердая фаза	раствор [a]		
	λ_{em}, нм [b]	λ_{em}, нм	Стоксов сдвиг, нм	Φ_f, % [c]
(p-$F_3CC_6H_4$)$_3$GeGe($C_6H_4CF_3$-p)$_3$ (**5.39**)	437	335, 345 (пл)	96, 106	12
(p-FC_6H_4)$_3$GeGe(C_6H_4F-p)$_3$ (**5.40**)	378	350, 364 (пл)	113, 127	4
(p-$F_3CC_6H_4$)$_3$GeGe(C_6F_5)$_2$Ge($C_6H_4CF_3$-p)$_3$ (**5.41**)	476	376	112	12

[a] в CH_2Cl_2, волна возбуждения λ_{ex} 290 нм; [b] волна возбуждения λ_{ex} 320 нм; [c] квантовый выход

Из сравнения данных Таблиц 5.13, 5.17 видно, что введение акцепторных групп в олигоорганогерманы приводит к увеличению эффективности люминесценции (квантовый выход возрастает). Люминесценция для олигоорганогерманов по некоторым характеристикам превосходит данные для полимеров (ср. с λ_{em} 367 нм (пленка), 369 нм (в ТГФ) для [($Me_3SiOC_6H_4$)$_2$Ge]$_n$ [525]), что вызвано неупорядоченной структурой полимеров. Полученные результаты очень важны для увеличения количества люминесцентных соединений германия и установления корреляций между структурой и свойствами.

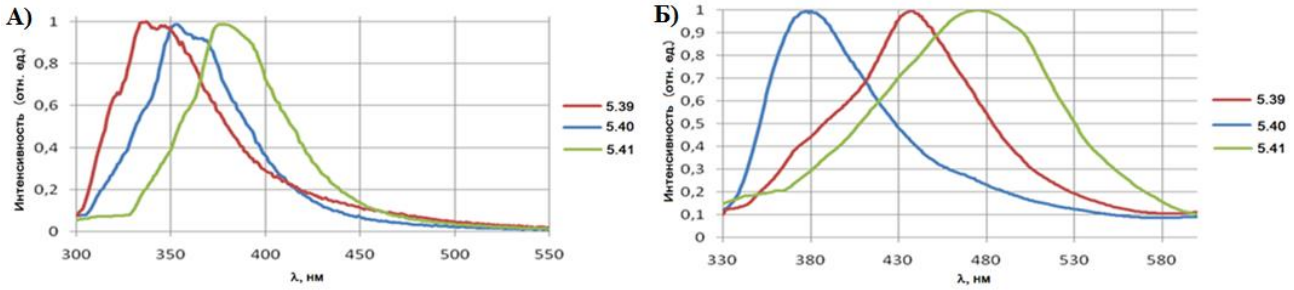


Рисунок 5.32. Спектры люминесценции олигоорганогерманов (p-$F_3CC_6H_4$)$_3$GeGe($C_6H_4CF_3$-p)$_3$ (**5.39**), (p-FC_6H_4)$_3$GeGe(C_6H_4F-p)$_3$ (**5.40**), (p-$F_3CC_6H_4$)$_3$GeGe(C_6F_5)$_2$Ge($C_6H_4CF_3$-p)$_3$ (**5.41**): А) в растворе (CH_2Cl_2, RT) (λ_{ex} 290 нм); Б) в твердой фазе (RT) (λ_{ex} 320 нм).

Исследование электрохимического поведения дигермана (p-FC_6H_4)$_3$GeGe(C_6H_4F-p)$_3$ (**5.40**) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показало, что в CH_2Cl_2 (0.10 M [NBu_4][PF_6]) происходит необратимое окисление при E_{pa} = 1.20 В *vs.* Fc/Fc^+ (1.69 В *vs.* Ag/AgCl). Данное значение близко к типичным для дигерманов (1.48 В для $Ph_3GeGe(Tol\text{-}p)_3$, 1.76 В для (p-Tol)$_6Ge_2$, 1.96 В для Ph_6Ge_2 *vs.* Ag/AgCl [486]). При использовании электролита [NBu_4][$B(C_6F_5)_4$] (0.05 M), содержащего слабый координирующий анион [561], мы надеялись стабилизировать продукты окисления. Однако даже при бóльшей скорости развертки (1000 В/с) и низких температурах (-50 °C) не удалось обнаружить промежуточные продукты. В этом случае необратимое окисление наблюдается при E_{pa} = 1.41 В *vs.* Fc/Fc^+ (1.90 V *vs.* Ag/AgCl).

При электрохимическом окислении (ЦВА) акцепторного тригермана **5.41** наблюдается две волны с E_{pa} = 1.27 и 1.63 В *vs.* Fc/Fc^+ (1.76 и 2.09 В *vs.* Ag/AgCl). Эти значения выше, чем для родственных донорных тригерманов [486] (1.696 и 2.052 В для Ph_8Ge_3, 1.498 и 1.860 В для (p-Tol)$_3$GeGePh_2Ge($Tol\text{-}p$)$_3$, 1.542 и 1.865 В для (p-Tol)$_8Ge_3$ *vs.* Ag/AgCl), что свидетельствует о стабилизации ВЗМО в **5.41** благодаря присутствию акцепторных групп.

Таким образом, в ходе выполнения этой работы значительно расширена серия *стабильных* олигоорганогерманов, содержащих исключительно акцепторные группы. Установлено, что такие соединения характеризуются батохромным сдвигом в спектрах поглощения и люминесценции по сравнению с родственными соединениями на основе донорных групп.

Олигоорганотетреланы смешанной природы

В качестве возможного способа получения *несимметричных* производных элементов 14-ой группы можно рассматривать синтез олигоорганотетреланов, содержащих *различные* элементы E = Si, Ge, Sn в цепи σ-связанных атомов. Кроме того, с учетом синтетических сложностей получения олигоорганогерманов (низкие выходы, смеси с сопродуктами, низкая селективность) [334] замена атома германия в цепи олигоорганотетреланов его аналогами, Si и Sn, представляется весьма перспективной благодаря их бóльшей доступности.

Следует отметить, что в литературе описан весьма ограниченный круг подобных *смешанных* производных, для которых детально исследовались свойства (Схема 5.31) [225, 391, 392, 423, 428, 516, 562-568].

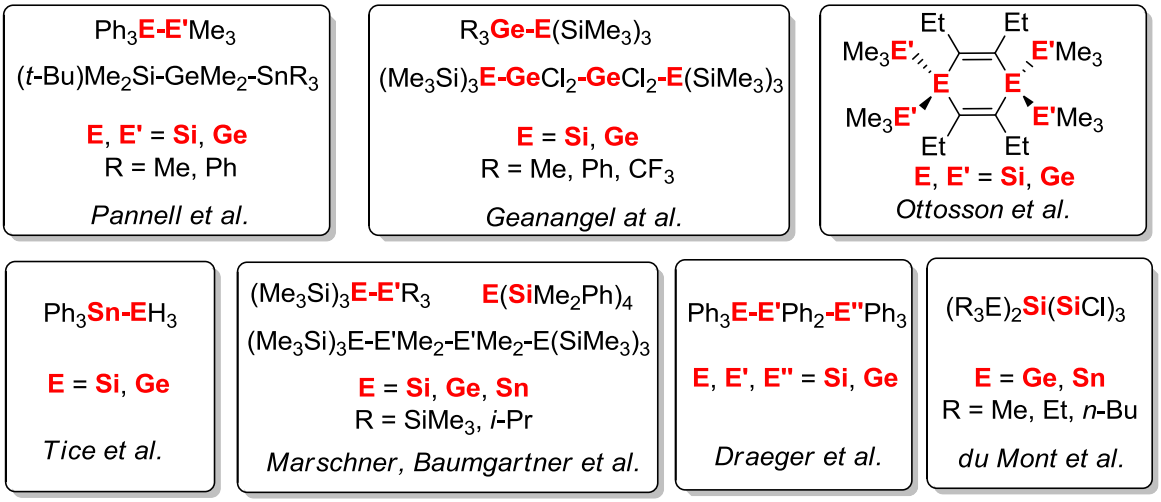


Схема 5.31. Структуры изученных олигоорганотетреланов смешанной природы.

Для получения *несимметричных* олигоорганотетреланов *смешанной* природы мы использовали литиевый метод, который состоит в реакции генерируемых *in situ* гермиллитиевых соединений с соответствующими электрофилами (галогенидами производных элементов 14-ой группы). Так, были получены несколько серий олигоорганотетреланов.

В качестве модельных соединений мы получили германы **5.42-5.44**, в которых в сопряжение с атомами элементов 14-ой группы вовлечены ароматические группы (Схема 5.32).

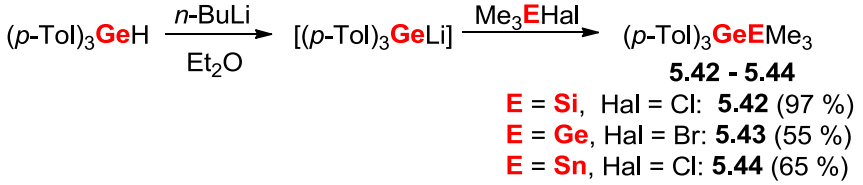


Схема 5.32. Синтез германов **5.42-5.44** с использованием гермиллитиевых реагентов.

Для получения *несимметричных* олигоорганотетреланов **5.45**, **5.47** использовали гермилкалиевые реагенты; в нашей работе мы впервые применили эти реагенты в реакциях с арильными производными элементов 14-ой группы (Схема 5.33).

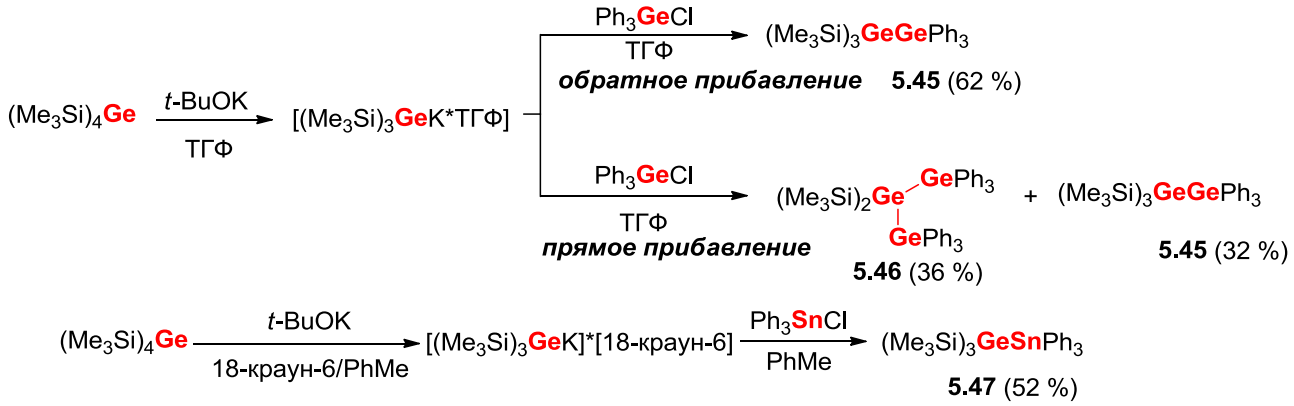


Схема 5.33. Синтез германов **5.45-5.47** с использованием гермилкалиевых реагентов.

Мы установили, что *порядок смешения* калиевых реагентов определяет селективность протекания реакции. При *прямом прибавлении* (Ph_3GeCl в разбавленном растворе в ТГФ к калиевому реагенту) получена смесь $Ph_3GeGe(SiMe_3)_2GePh_3$ (**5.46**) и $(Me_3Si)_3GeGePh_3$ (**5.45**), которую можно разделить хроматографически. Напротив, при *обратном прибавлении* селективно получен **5.45**. Очевидно, что **5.46** получается при переметаллировании **5.45** локальным избытком гермилкалиевого реагента (Схема 5.34).

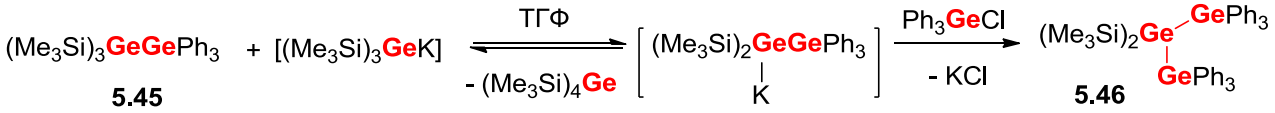


Схема 5.34. Предполагаемый механизм синтеза **5.46** (реакции переметаллирования).

Молекулярные структуры германов **5.42**, **5.43**, **5.46** исследованы методом РСА (Рисунки 5.33-5.35).

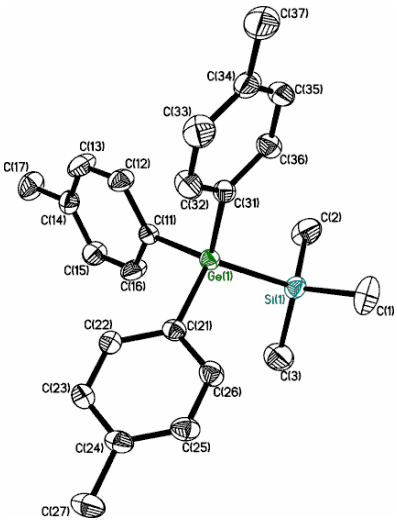


Рисунок 5.33. Молекулярная структура германа (p-Tol)$_3$GeSiMe$_3$ (**5.42**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Si(1) 2.3892(5), Ge(1)-C_{av} 1.9559(7), Si(1)-C_{av} 1.867(2); C-Ge(1)-C_{av} 107.41(7), C-Ge(1)-Si(1)$_{av}$ 111.41(5), C-Si(1)-C_{av} 109.03(12), C-Si(1)-Ge(1) 109.91(7).

В общем, структурные параметры германа **5.42** близки к найденным в $Ph_3GeSiMe_3$ [569]; таким образом, геометрия подобных германов зависит от изменения заместителей в арильных группах не значительно. Молекула находится в скошенной (*гош*-) конформации вдоль Ge-Si связи (торсионный угол C-Ge-Si-C 75.50(12)°).

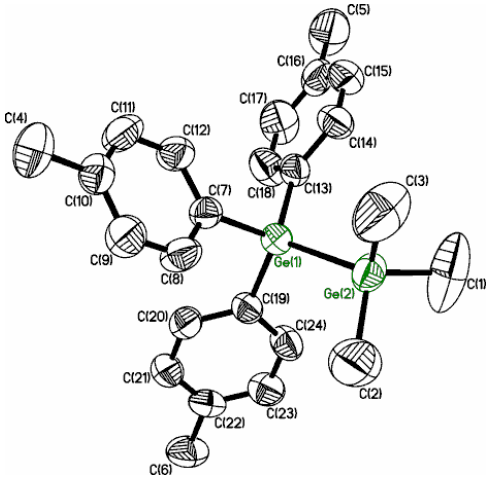


Рисунок 5.34. Молекулярная структура дигермана (*p*-Tol)$_3$GeGeMe$_3$ (**5.43**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4292(7), Ge(1)-C$_{av}$ 1.948(4), Ge(2)-C$_{av}$ 1.936(7); C-Ge(1)-C$_{av}$ 107.97(17), C-Ge(1)-Ge(2)$_{av}$ 110.90(12), C-Ge(2)-C$_{av}$ 107.2(4), C-Ge(2)-Ge(1)$_{av}$ 115.6(2).

В (*p*-Tol)$_3$GeGeMe$_3$ (**5.43**) (Рисунок 5.34) длина связи Ge-C$_{Tol}$ несколько увеличена по сравнению с алифатическим заместителем Ge-C$_{Me}$ (1.948(4) *vs.* 1.936(7) Å). Связь Ge-Ge в **5.43** отчасти удлинена по сравнению с полностью арилированными производными (2.4292(7) Å *vs.* 2.408(1) Å [486] в (*p*-Tol)$_3$GeGePh$_3$ и *vs.* 2.419(1) Å [504] в (*p*-Tol)$_3$GeGe(*p*-Tol)$_3$), указывая на сопряжение атома германия с арильными заместителями (σ-π-сопряжение). Вдоль связи Ge-Ge заместители находятся в *гош*-конформации (торсионный угол C-Ge-Ge-C$_{av}$ 79.46(4)°). Из сравнения структурных параметров германов **5.42** и **5.43** следует, что изменение природы атома E (Si, Ge; GeMe$_3$ *vs.* SiMe$_3$) слабо влияет на геометрию Ge(*p*-Tol)$_3$ фрагмента и молекулу в целом.

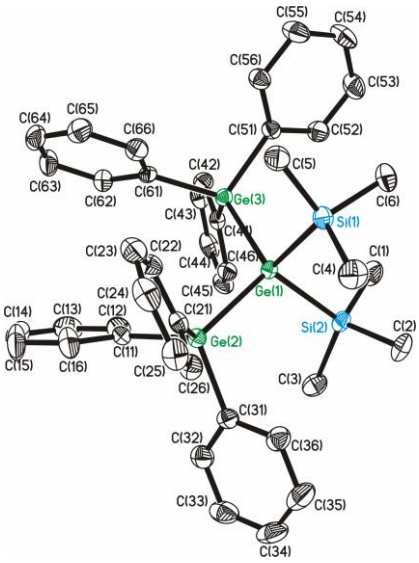


Рисунок 5.35. Молекулярная структура тригермана [Ph$_3$Ge]$_2$Ge(SiMe$_3$)$_2$ (**5.46**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Si(1) 2.4037(6), Ge(1)-Si(2) 2.4184(6), Ge(1)-Ge(2) 2.4494(3), Ge(1)-Ge(3) 2.4526(3), Ge(2)-C$_{av}$ 1.958(2), Ge(3)-C$_{av}$ 1.962(2), Si(1)-C$_{av}$ 1.871(2), Si(2)-C$_{av}$ 1.870(2); Si(1)-Ge(1)-Si(2) 104.78(2), Si(1)-Ge(1)-Ge(2) 109.456(17), Si(2)-Ge(1)-Ge(2) 110.610(17), Si(1)-Ge(1)-Ge(3) 107.039(17), Si(2)-Ge(1)-Ge(3) 112.654(16), Ge(2)-Ge(1)-Ge(3) 111.949(10), C-Ge(2)-C$_{av}$ 106.97(9), C-Ge(2)-Ge(1)$_{av}$ 111.89(6), C-Ge(3)-C$_{av}$ 106.56(8), C-Ge(3)-Ge(1)$_{av}$ 112.21(6).

Отличительной особенностью **5.46** (Рисунок 5.35) является увеличенное значение угла Ge-Ge-Ge по сравнению с Si-Ge-Si (111.949(10) *vs.* 104.78(2) °), что связано со стерическими затруднениями. Это указывает на то, что атомы кремния слабо вовлечены в σ-сопряжение с атомами германия в этом «разветвленном» (не линейном) фрагменте (см. ниже данные УФ спектроскопии). Кроме того, присутствие объемных Me$_3$Si групп в **5.46** приводит (см. Таблицу 5.9) к уменьшению Ge-Ge-Ge угла (111.95(17)°) и некоторому удлинению Ge-Ge связи по сравнению с тригерманами [Ph$_3$Ge]$_2$GeMe$_2$ и [Ph$_3$Ge]$_2$GePh$_2$ (2.4494(3), 2.4526(3) *vs.* 2.429(1) *vs.* 2.438(1), 2.441(2) Å).

УФ Спектры соединений **5.42**-**5.47** представлены на Рисунках 5.36, 5.37 и в Таблице 5.18. Изменение природы растворителя (CH_2Cl_2 *vs. н*-гексан) слабо влияет на вид спектров; в *н*-гексане молярное поглощение ε несколько выше. Привлекает к себе внимание наблюдаемый батохромный сдвиг полос поглощения при переходе в ряду *Si*-Ge, *Ge*-Ge, *Sn*-Ge (Рисунок 5.36; см. также Рисунок 5.37А); наибольший красный сдвиг характерен для производных олова. Это указывает на эффективное σ-сопряжение между атомами олова и германия с учетом π-сопряжения с арильными группами. Увеличение количества сопряженных атомов (Рисунок 5.37) также сопровождается батохромным сдвигом при сравнении данных для ди- и тригерманов (Рисунок 5.37Б).

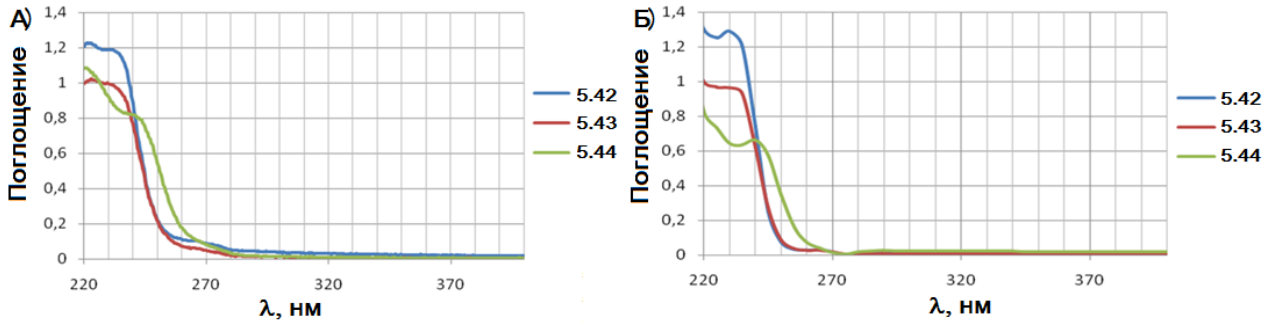


Рисунок 5.36. УФ Спектры германов (*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_3$ (**5.42**), (*p*-Tol)$_3$GeGeMe$_3$ (**5.43**), (*p*-Tol)$_3$GeSnMe$_3$ (**5.44**): А) в CH_2Cl_2; Б) в *н*-гексане.

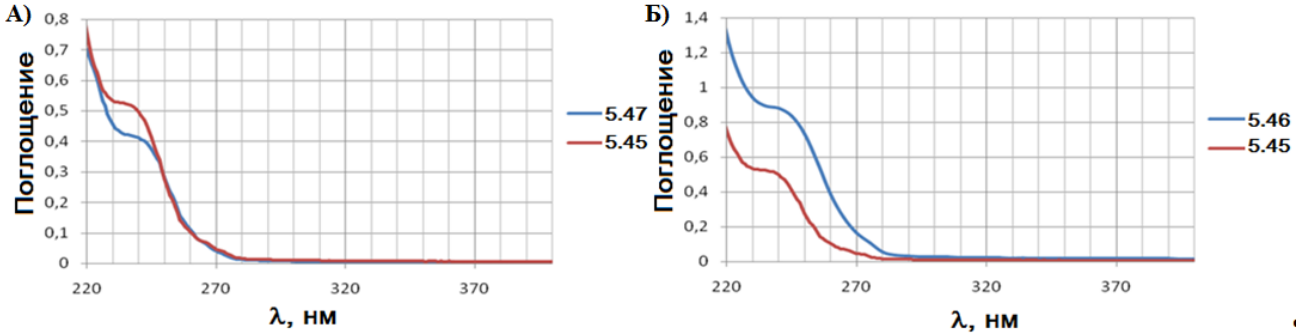


Рисунок 5.37. Спектры УФ поглощения в *н*-гексане для: А) (Me$_3$Si)$_3$GeGePh$_3$ (**5.45**), (Me$_3$Si)$_3$GeSnPh$_3$ (**5.47**); Б) (Me$_3$Si)$_3$GeGePh$_3$ (**5.45**), Ph$_3$GeGe(SiMe$_3$)$_2$GePh$_3$ (**5.46**).

Таблица 5.18. Данные УФ спектроскопии для германов **5.42-5.47** (в *н*-гексане) и для родственных соединений.

соединение	λ, нм (ε×10^{-4}, M^{-1}см$^{-1}$)	ссылка
Me$_3$SiGePh$_3$	224 (2.2)	*данная работа*, *[357]*
t-BuMe$_2$SiGePh$_3$	229 (3.6)	*данная работа*, *[357]*
Me$_3$SiGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.42**)	230 (3.3)	*данная работа*, *[339]*
Me$_3$GeGePh$_3$	230	[353]
Me$_3$GeGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.43**)	234 (3.7)	*данная работа*, *[339]*
Me$_3$SnGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.44**)	240 (3.1)	*данная работа*, *[339]*
(*p*-Tol)$_3$GeGePh$_3$	240	[486]
(Me$_3$Si)$_3$GeSiPh$_3$	240 (4.4)	[516]
(Me$_3$Si)$_3$GeGePh$_3$ (**5.45**)	234 (2.7)	*данная работа*, *[339]*
(Me$_3$Si)$_3$GeSnPh$_3$ (**5.47**)	242 (2.9)	*данная работа*, *[339]*
(Me$_3$Si)$_3$GeSn(SiMe$_3$)$_3$	214 (4.3)	[428]
Ph$_3$GeGe(SiMe$_3$)$_2$GePh$_3$ (**5.46**)	245 (8.4)	*данная работа*, *[339]*
Ph$_3$GeGeMe$_2$GePh$_3$	245 (4.48)	[487]
Ph$_3$GeGePh$_2$GePh$_3$	249 (4.5)	[513]

В смешанных олигоорганотетреланах увеличение донорных свойств заместителей как у атома германия, так и у атома кремния приводит к батохромному сдвигу полос поглощения (дестабилизация уровня ВЗМО). При этом увеличение количества связанных атомов Е (как в **5.46**) в разветвленных олигоорганотетреланах практически не влияет на поглощение.

При исследовании электрохимических свойств германов **5.42-5.44** методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) мы установили, что для этих соединений наблюдается необратимое одноэлектронное окисление, причем понижение потенциала окисления наблюдается при переходе *Si*-Ge, *Ge*-Ge, *Sn*-Ge (ВЗМО дестабилизация) (Таблица 5.19). Подобная необратимость соответствует как литературным данным для олигоорганотетреланов [496, 498, 499, 519, 527], так и нашим результатам (см. выше).

Таблица 5.19. Электрохимические данные (ЦВА) для **5.42-5.44** и родственных германов.

соединение [a]	E_{ox}, мВ	ссылка
$Me_3SiGe(p\text{-Tol})_3$ (**5.42**)	1790	*данная работа*, *[339]*
$Me_3GeGe(p\text{-Tol})_3$ (**5.43**)	1650	*данная работа*, *[339]*
$Me_3SnGe(p\text{-Tol})_3$ (**5.44**)	1520	*данная работа*, *[339]*
$Me_3GeGePh_3$	1795	[353]
$(n\text{-Bu})_3GeGePh_3$	1550	[353]
$(n\text{-Hex})_3GeGePh_3$	1515	[353]

[a] CH_2Cl_2, 0.1 M $[Bu_4N][BF_4]$, 100 мВ/с, Pt

Так как процесс электрохимического окисления необратим, после переноса электрона происходит химический разрыв связей. По-видимому, разрывается наиболее слабая терминальная [570] связь Ge-*E* (Схема 5.35, уравнение 1), в результате получаются катион и радикал. Реакционноспособный радикал реагирует с молекулой растворителя с образованием летучего H*E*Me_3. Аналогичная реакция с растворителем может иметь место при реакции катиона. Цепочка превращений, представленная ниже, является наиболее вероятной.

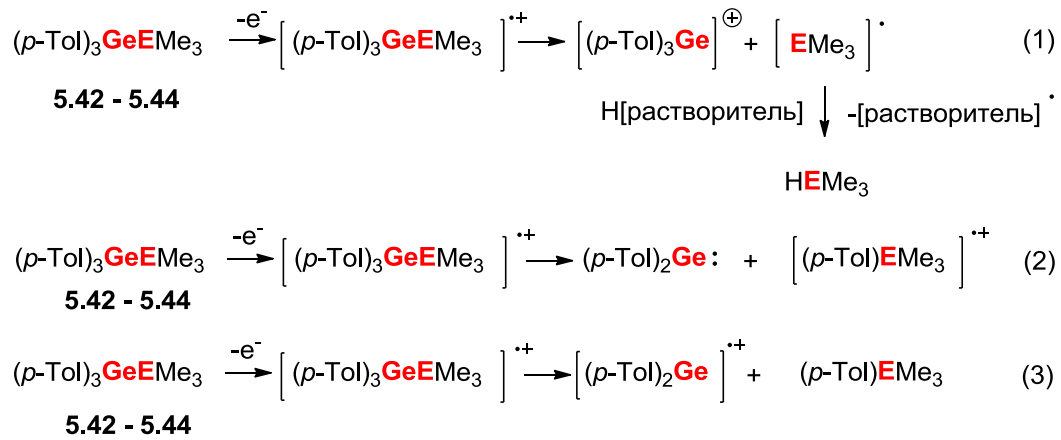


Схема 5.35. Предполагаемый механизм необратимого электрохимического окисления германов **5.42-5.44**.

Альтернативное окисление с образованием гермилена было постулировано *Weinert et al.* [486] (Схема 5.35, уравнение 2). Однако катион-радикал, потенциально образующийся в этой реакции, должен окислять гермилен (уравнение 3). Более того, об отсутствии гермилена в продуктах электрохимического окисления германов **5.42-5.44** можно судить по отсутствию продуктов взаимодействия с 1,3-диметилбутадиеном при окислении родственных соединений [353].

Люминесцентные свойства германов (*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_3$ (**5.42**), (*p*-Tol)$_3$GeGeMe$_3$ (**5.43**), (*p*-Tol)$_3$GeSnMe$_3$ (**5.44**) также зависят от природы атома E (Si, Ge, Sn) (Рисунок 5.38; Таблица 5.20).

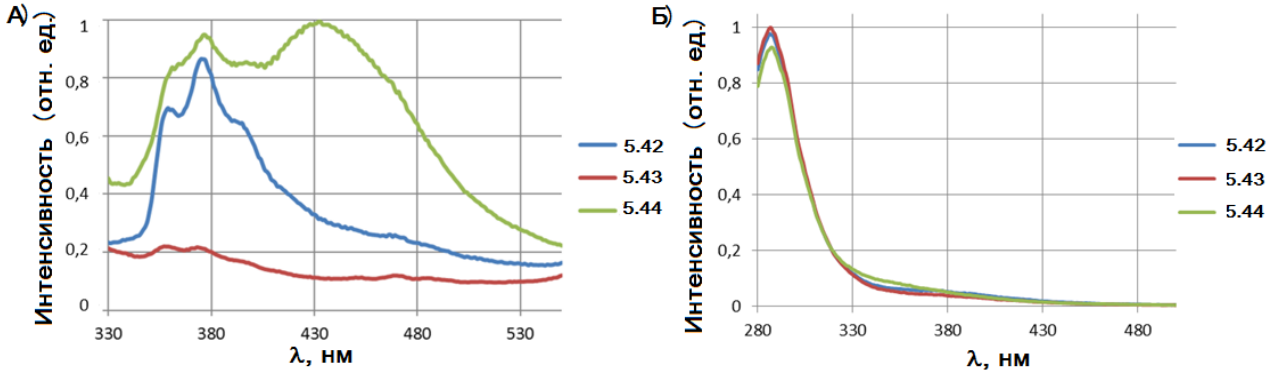


Рисунок 5.38. Спектры люминесценции (флуоресценции) германов **5.42**, **5.43** (λ_{ex} 300 нм) и **5.44** (λ_{ex} 315 нм) при комнатной температуре: А) в растворе в CH_2Cl_2; Б) в твердой фазе.

Таблица 5.20. Данные люминесценции для германов **5.42-5.44**.

соединение	твердая фаза	раствор [a]	
	λ_{em}, нм [b]	λ_{em}, нм [b]	Φ_f, % [c]
Me$_3$SiGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.42**)	357, 373, 393 (300)	284 (270)	6
Me$_3$GeGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.43**)	357, 373, 393 (300)	286 (270)	4
Me$_3$SnGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.44**)	361, 377, 397, 433 (315)	286 (270)	3

[a] спектры в CH_2Cl_2; [b] волна возбуждения (λ_{ex}, нм) в скобках; [c] квантовый выход

Для люминесценции **5.42-5.44** в твердой фазе наблюдается три полосы, указывая на несколько электронных переходов. Для производного олова **5.44** проявляется сдвиг этих полос в сторону больших длин волн. В растворе эти соединения имеют почти одинаковую люминесценцию (интенсивность и λ_{em}). Квантовый выход уменьшается в ряду Si-Ge-Sn (Таблица 5.20).

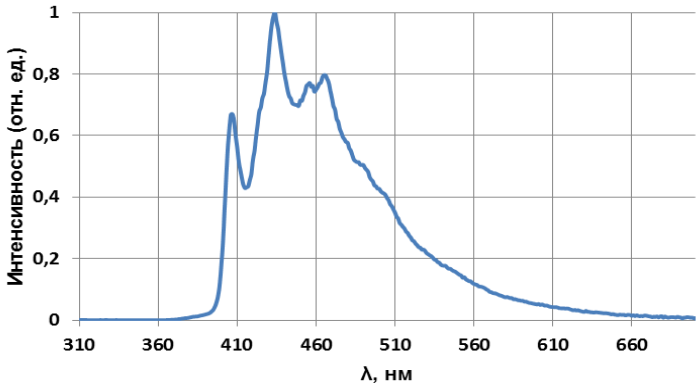


Рисунок 5.39. Спектр фосфоресценции соединения Me$_3$SnGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.44**) (λ_{ex} 300 нм, -196 °C, твердая фаза).

В случае оловосодержащего германа $Me_3SnGe(p\text{-}Tol)_3$ (**5.44**) в спектре флуоресценции в твердой фазе наблюдается дополнительный интенсивный пик (λ_{em} 433 нм) в красной области. При более детальном изучении мы установили, что это излучение вызвано *фосфоресценцией*. Спектр фосфоресценции для **5.44** (Рисунок 5.39) содержит несколько полос; отличительной чертой фосфоресценции соединения **5.44** является довольно большое время жизни (4.58 мс). Мы предполагаем, что фосфоресценция вызвана агрегацией Ge-Sn хромофоров в твердой фазе. Это первый пример фосфоресценции для молекулярных германийорганических соединений.

Таким образом, мы установили, что условия проведения синтеза определяют селективность получения *несимметричных* смешанных олигоорганотетреланов. Изменение природы атома E, связанного с атомом германия, критически влияет на физические свойства молекулы. В ряду соединений, содержащих связи *Si*-Ge, *Ge*-Ge, *Sn*-Ge, наблюдается батохромный сдвиг в спектре УФ, уменьшение потенциала окисления, сдвиг полос люминесценции в сторону больших длин волн, что вызвано ростом σ-сопряжения (с учетом сопряжения с арильными заместителями). Следует ожидать, что этот эффект будет более ярко выраженным при росте количества сопряженных атомов, что является предметом дальнейших исследований.

Особого внимания заслуживает исследование полупроводниковых свойств смешанных олигоорганотетреланов.

Полупроводниковые свойства *полимерных* производных элементов 14-ой группы, содержащих связи E-E, наблюдаются обычно после окислительного допирования при действии SbF_5 или AsF_5 [571, 572]. В этом случае частичное окисление приводит к образованию катион-радикалов, аналогичных дыркам, обычно ответственным за полупроводниковые свойства элементарных Si или Ge. Этот процесс значительно зависит от природы и размера боковых цепей [573-576]. Разработка полупроводниковых устройств на основе полимерных материалов такого рода [577] (полисиланы, полигерманы, полистаннаны) основывается на специальных методиках, таких как создание допированных тонких пленок [578-582]. При этом большинство исследований полупроводниковых свойств таких материалов используют методы с разрешением по времени (FP-TRMC/СВЧ проводимость с мгновенным фотолизом). Эти методы позволяют измерять внутримолекулярную подвижность носителей зарядов и проводимость без изучения явления переноса зарядов в объеме, поэтому такие методы имеют небольшое значение.

Необходимо отметить, что ширина запрещенной зоны в металлическом германии ниже, чем в кремнии (0.78 *vs.* 1.21 эВ). Олигоорганотетреланы можно рассматривать как модели объемных образцов кремния или германия. В связи с этим синтез и исследование полупроводниковых свойств простых (коротких) олигоорганотетреланов, содержащих атомы германия, можно рассматривать как важное направление современной химии элементоорганических соединений. Механизм проводимости в олигоорганотетреланах значительно отличается от рассмотренных выше благодаря наличию σ-сопряжения между атомами E (E = Si, Ge, Sn) [583]. Методы исследования проводимости некоторых олигоорганотетреланов описаны, однако требуют использования трудно доступной техники break-junction (scanning tunneling microscope-based break-junction, STM-BJ) [348, 584, 585]. При этом такие методики позволяют оценить перенос заряда внутри *одной* молекулы и не позволяют охарактеризовать объемный материал в целом.

Для исследования полупроводниковых свойств мы использовали как полученные нами ранее $(C_6F_5)_3GeGePh_3$ (**5.26**), $(p\text{-}Tol)_3GeGeMe_3$ (**5.43**) (см. выше), так и новые производные **5.48-5.50**. Соединения **5.48-5.50** получены при взаимодействии [$(p\text{-}Tol)_3GeLi$], генерируемого *in situ*, с соответствующими электрофильными реагентами (Схема 5.36).

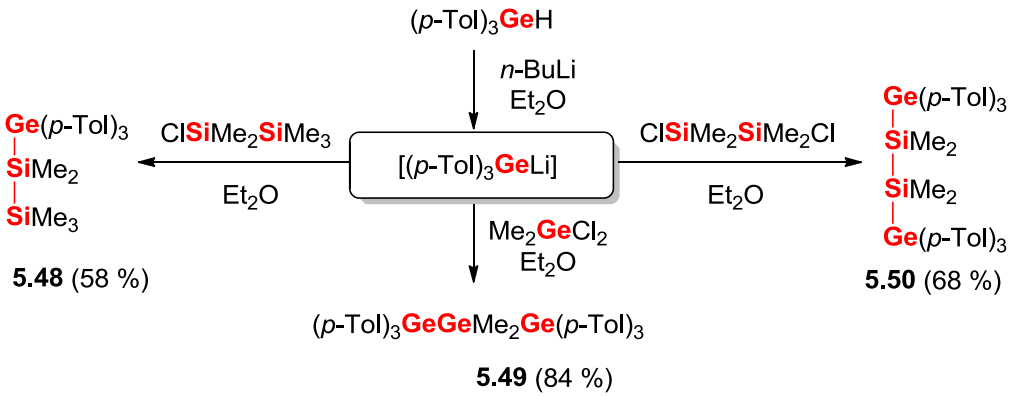


Схема 5.36. Синтез германов **5.48-5.50**.

Молекулярные структуры германов **5.49** и **5.50** исследованы методом РСА (Рисунки 5.40, 5.41).

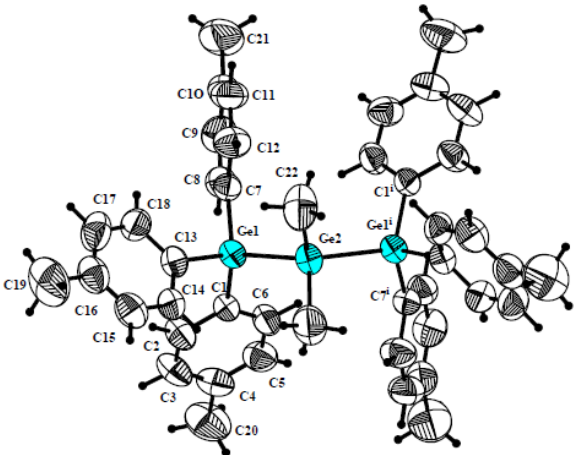


Рисунок 5.40. Молекулярная структура тригермана (*p*-Tol)$_3$GeGeMe$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (**5.49**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge-Ge 2.4219(6), Ge(1)-C$_{av}$ 1.949(4), Ge(2)-C(22) 1.941(5); C-Ge(1)-C$_{av}$ 108.39(19), C-Ge(1)-Ge(2)$_{av}$ 110.46(12), C(22)-Ge(2)-C(22i) 106.5(4), C-Ge(2)-Ge(1)$_{av}$ 107.32(17), Ge(1)-Ge(2)-Ge(1i) 120.37(4).

Молекула **5.49** в кристалле высоко симметрична (общая симметрия C_{2v}). Заместители при соседних атомах германия находятся в *анти*-перипланарной конформации (усредненные значения торсионных углов C-Ge(1)-Ge(2)-C 175.76(19)°). Величина угла Ge(1)-Ge(2)-Ge(1i) (120.37(4)°) близка 120° [354, 501], что указывает на эффективное σ-сопряжение между атомами германия. В общем, структурные параметры **5.49** весьма близки к найденным для (*p*-Tol)$_3$GeGeMe$_3$ (**5.43**) *[339]* (см. выше, Рисунок 5.34). В то же время в **5.49** наблюдается одна из самых коротких Ge-Ge связей (2.4219(6) Å; см. Таблица 5.9) среди всех изученных тригерманов.

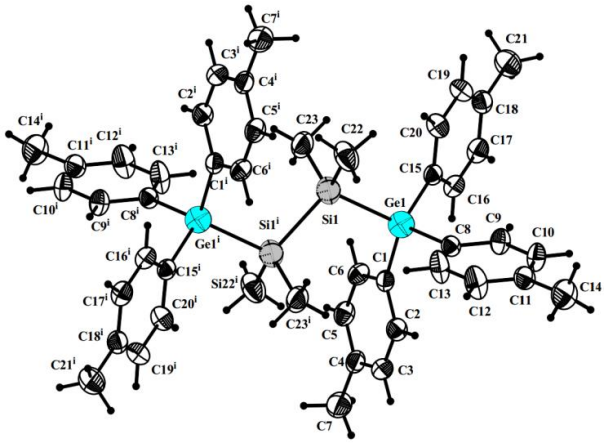


Рисунок 5.41. Молекулярная структура германа (*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_2$SiMe$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (**5.50**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Si(1) 2.3972(10), Si(1)-Si(1i) 2.3486(18), Ge(1)-C$_{av}$ 1.952(3), Si(1)-C$_{av}$ 1.871(3); C-Ge(1)-C$_{av}$ 107.29(13), C-Ge(1)-Si(1)$_{av}$ 111.56(9), C(22)-Si(1)-C(23) 108.6(2), C-Si(1)-C$_{av}$ 109.77(14), C(22)-Si(1)-Ge(1) 108.51(14), Si(1i)-Si(1)-Ge(1) 110.31(5).

Молекула (*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_2$SiMe$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (**5.50**) в кристалле центросимметрична (*P-1*, Z = 1); структурные параметры весьма близки к (*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_3$ (**5.42**) *[339]* (см. выше, Рисунок 5.33). В **5.50** заместители располагаются вдоль Ge-Si связи в (*p*-Tol)$_3$**Ge-Si**Me$_2$ в скошенной конформации [354] (торсионный угол C-Ge-Si-C 86.58(14)°). В то же время Me$_2$**Si-Si**Me$_2$ фрагмент имеет идеальную *анти*-конформацию (торсионный угол Ge-Si-Si-

Ge 180.00(5)°). Подобная конформация является эффективной для σ-сопряжения. При сравнении структурных параметров **5.50** с родственными соединениями (Таблица 5.21) видно, что основное влияние на геометрию **5.50** оказывает стерический фактор (размер заместителей). Введение объемных заместителей даже в концы молекулы приводит к увеличению длин связей E-E.

Таблица 5.21. Основные структурные параметры для соединений с Ge-Si-Si-Ge фрагментом.

соединение [a]	d(Ge-Si)$_{av}$	d(Si-Si)	угол Ge-Si-Si	торсионный угол Ge-Si-Si-Ge	ссылка
[K(Me$_3$Si)$_2$Ge-SiMe$_2$-]$_2$*2(18-краун-6)	2.429(2)	2.378(3)	116.05(10)	180	[423]
[(Me$_3$Si)$_3$Ge-SiMe$_2$-]$_2$	2.407(2)	2.379(2)	116.23(8)	180	[586]
[(Me$_3$Ge)$_3$Ge-SiMe$_2$-]$_2$	2.410(2)	2.349(3)	114.81(5)	180	[516]
[(*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_2$-]$_2$ (**5.50**)	2.397(1)	2.349(2)	110.31(5)	180	*данная работа, [338]*

[a] длины связей в Å, углы – в градусах

Оптическую ширину запрещенной зоны E_g для исследованных образцов соединений **5.26**, **5.43**, **5.48-5.50** определяли с помощью метода установления края собственного поглощения. Для этого существует несколько способов. Первый включает приблизительную оценку E_g по коэффициенту поглощения α в твердой фазе с использованием спектров рассеяния (α варьируется 10^{-2} - 10^5 см$^{-1}$). Для нахождения края собственного поглощения из спектров рассеянного излучения применяют теорию Кубелки-Мунка (для деталей см. *[338]*). Установлено, что соединения **5.26**, **5.43**, **5.48-5.50** имеют запрещенную зону (3.3 ± 0.1 эВ), характерную для полупроводников. В соответствие с данными DFT расчетов полупроводниковых полимеров [Ph$_2$Ge]$_n$ ширина запрещенной зоны составляет 2.13 эВ [587]. Для протонных аналогов, [Ph(H)Ge]$_n$ и [H$_2$Ge]$_n$, получены значения 2.72 и 3.03 эВ, что указывает на существенное влияние ароматических заместителей при атомах E (σ-π-сопряжение) на проводниковые свойства. Сравнение германиевых соединений с аналогами на основе кремния, [Ph$_m$(H)$_{2-m}$Si]$_n$ (3.61 (m = 2), 3.72 (m = 1), 4.53 (m = 0) эВ [588]) и [MePhSi]$_n$ (3.5 эВ) [583], указывает на зависимость ширины запрещенной зоны от природы атома E *[339]*. Таким образом, олигоорганотетреланы *смешанного* типа и олигоорганогерманы в частности являются перспективными соединениями для дальнейших исследований их полупроводниковых свойств.

Таким образом, мы показали, что олигоорганотетреланы имеют ширину запрещенной зоны, типичную для полупроводников. Дальнейшие исследования по увеличению количества сопряженных атомов E, допированию, введению заместителей, способных связываться с электродами, в том числе включающие синтез новых *несимметричных* олигоорганотетреланов *смешанного* типа, позволят улучшить проводящие свойства таких соединений, в том числе для производства специальных устройств.

Олиготиенильные олигоорганотетреланы

Органические π-сопряженные линейные соединения, такие как олиготиенильные производные [Th]$_n$ (Th, тиенил = 2-тиофенил) [589, 590], обладают уникальными физическими свойствами (оптическими и проводниковыми [591-595]-[596-598]). Тиенильные заместители

обладают электронодонорными свойствами и часто используются для синтеза донорно-акцепторных соединений [590].

К настоящему времени описано лишь несколько примеров сопряженных молекулярных [599-603] и полимерных [604-607] олиготиенильных соединений, содержащих один или несколько атомов Si; на наш взгляд, зависимость их свойств от структуры исследована не достаточно. Родственные соединения германия не исследовались вообще, поэтому мы считаем важным провести сравнительный анализ олиготетрелановых тиенильных производных кремния и германия в рамках концепции «структура – свойство». Мы полагаем, что крайне важным является изучение именно наименьшего структурного блока, ответственного за появление конкретных свойств. Молекулярные олигомерные соединения могут рассматриваться как модели полимеров благодаря однозначно установленной структуре и высокой растворимости.

Основной целью этого подраздела нашего исследования было проведение систематического изучения серии молекулярных олиготиенильных соединений, содержащих олигоорганотетрелановые заместители. Были получены две группы соединений (терминальные и внутренние) (Схема 5.37), которые отличаются типом замещения. Использовали соединения с 2 (Th_2) и 3 (Th_3) сопряженными тиенильными кольцами как наиболее доступные.

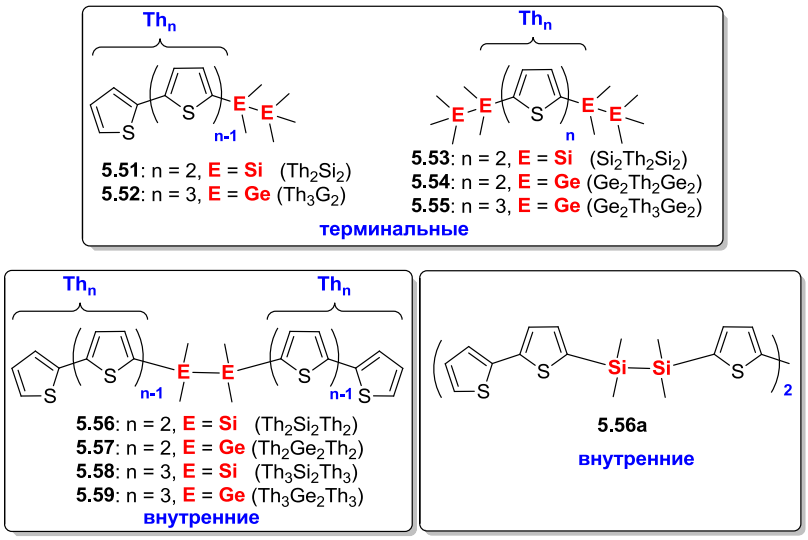


Схема 5.37. Типы исследованных соединений.

Синтез целевых олиготиенильных производных проводили в две стадии. На первой стадии литировали би- или тертиофен под действием *n*-BuLi (1 или 2 экв.), используя повышенную кислотность α-протона Th кольца. Таким образом, *in situ* генерировали монолитиевые, 5-$LiTh_2$, 5-$LiTh_3$, или дилитиевые, 5,5'-Li_2Th_2, 5,5''-Li_2Th_3, производные. Затем добавляли соответствующий электрофил, $ClEMe_2EMe_2Cl$ или $ClEMe_2EMe_3$ (E = Si, Ge) (Схемы 5.38, 5.39).

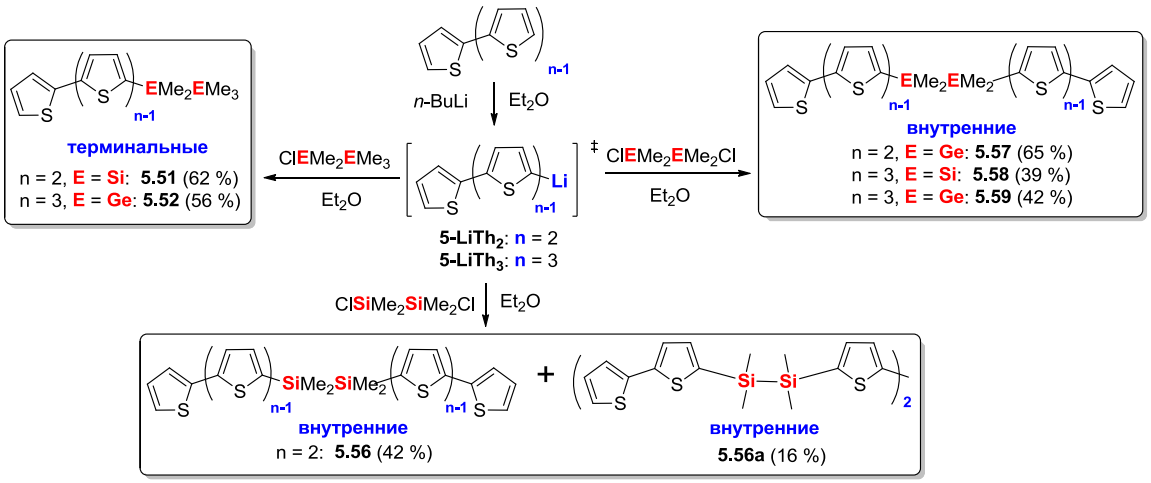


Схема 5.38. Синтез монозамещенных олиготиенильных производных.

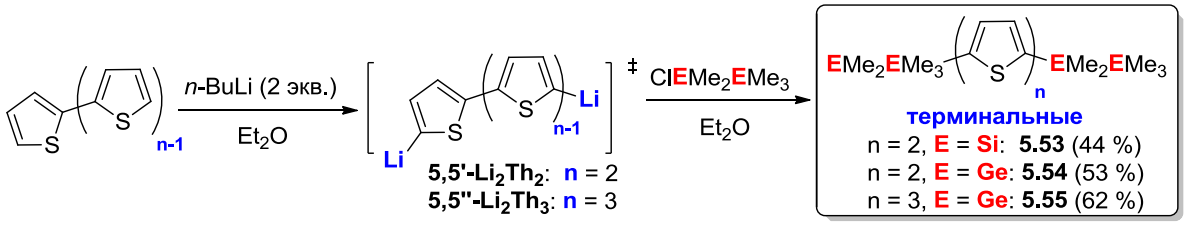


Схема 5.39. Синтез дизамещенных олиготиенильных производных.

Прямое [608] литирование олиготиенильных производных, использованное в данной работе, является особым преимуществом по сравнению с методикой переметаллирования [602], использованной ранее для получения литиевых соединений. Так, нами были получены *терминальные* олигоорганотетреланы **5.51**-**5.55** и *внутренние* олигоорганотетреланы **5.56**-**5.59** с хорошими выходами.

При получении соединения **5.56** выделили с выходом 16 % неожиданный продукт, **5.56a**, $[Th_2Si_2Th]_2$ (Схема 5.38). Возможный механизм образования соединения **5.56a** включает межмолекулярное переметаллирование (Схема 5.40; ср. со Схемой 5.34 при получении $Ph_3GeGe(SiMe_3)_2GePh_3$ (**5.46**) и $(Me_3Si)_3GeGePh_3$ (**5.45**)).

1) $Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2$ (**5.56**) + 5-$LiTh_2$ ⇌ Th_2 + $LiTh_2SiMe_2SiMe_2Th_2$

2) 5-$LiTh_2$ + 5-$LiTh_2$ ⇌ 5,5'-Li_2Th_2 + Th_2

3) $LiTh_2SiMe_2SiMe_2Th_2$ + $ClSiMe_2SiMe_2Th_2$ ⇌ $Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2$ (**5.56a**)

4) 5,5'-Li_2Th_2 + 2 $ClSiMe_2SiMe_2Th_2$ ⇌ $Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2$ (**5.56a**)

Схема 5.40. Предполагаемый механизм образования соединения **5.56a** при синтезе **5.56**.

Большинство полученных соединений являются новыми; только силаны $Th_2Si_2Me_5$ (**5.51**) [604] и $Me_5Si_2Th_2Si_2Me_5$ (**5.53**) [607] были описаны ранее, но охарактеризованы не полностью. В этой работе мы получали эти описанные производные для сравнения с нашими олигоорганотетреланами.

Молекулярные структуры соединений **5.53**, **5.54**, **5.56** и **5.57** исследованы методом РСА (Рисунки 5.43-5.46). До начала наших работ методом РСА были исследованы структуры только 7 олиготиенильных силанов (Схема 5.41; **5.Q** [609], **5.R** [606], **5.S** [600], **5.T-V** [610], **5.W** [611]).

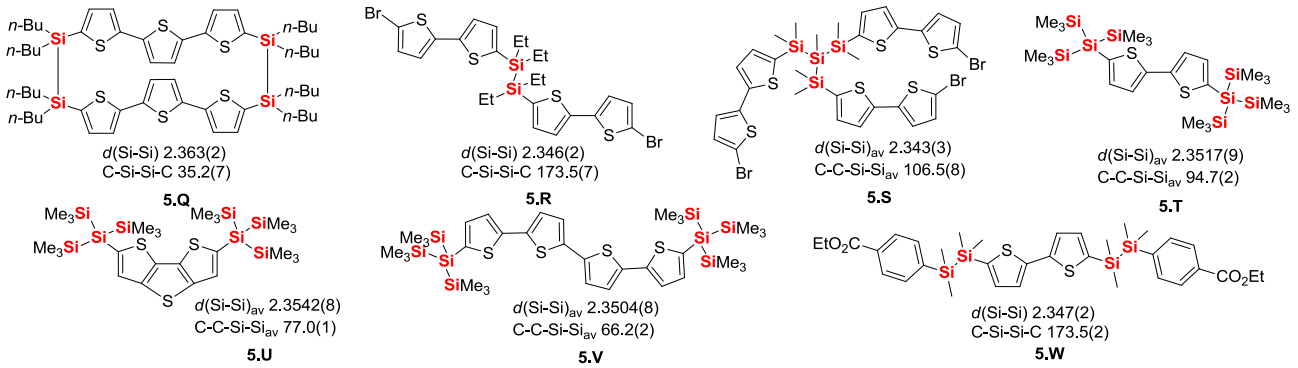


Схема 5.41. Исследованные методом РСА структуры олигоорганосиланов, содержащих олиготиенильный фрагмент.

Молекулярные структуры *терминальных* производных $Me_3SiSiMe_2Th_2SiMe_2SiMe_3$ (**5.53**) и $Me_3GeGeMe_2Th_2GeMe_2GeMe_3$ (**5.54**) (Рисунки 5.42, 5.43) похожи; обе молекулы центросимметричны. Плоскости сопряженных тиенильных колец копланарны и находятся в *трансоидной* конформации (торсионный угол S-C-C-S 180(17)°). Аналогичная ситуация наблюдается в родственных соединениях (**5.T**, Схема 5.41). Фрагменты E_2Me_5 также находятся в *транс*-положениях по отношению к плоскости Th_2 и почти перпендикулярны к ней (торсионные углы C_{Th}-C_{Th}-Si-Si 92.95(17)° в **5.53** и 94.9(3)° в **5.54**), указывая на эффективное сопряжение между олиготиенильным и терминальным олигоорганотетрелановыми фрагментами. Для производных Si этот эффект более выражен, чем для Ge.

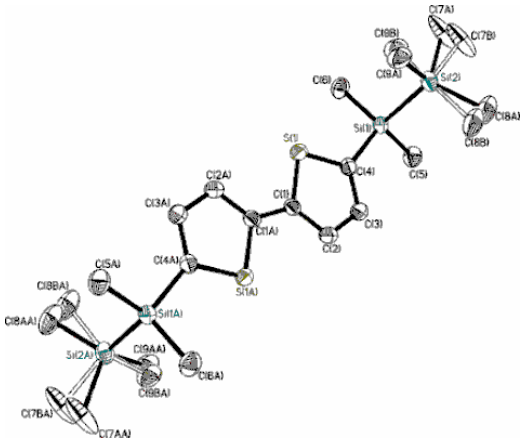


Рисунок 5.42. Молекулярная структура $Me_3SiSiMe_2Th_2SiMe_2SiMe_3$ (**5.53**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Si(1)-Si(2) 2.3388(5), Si(1)-C(4) 1.8723(13), C(1)-C(1A) 1.455(2), Si(1)-C(5) 1.8724(14), Si(1)-C(6) 1.8726(14), Si(2)-C_{av} 1.876(4); C(4)-Si(1)-Si(2) 108.54(4), C(5)-Si(1)-C(6) 111.71(7), C-Si-C_{av} 109.00(3).

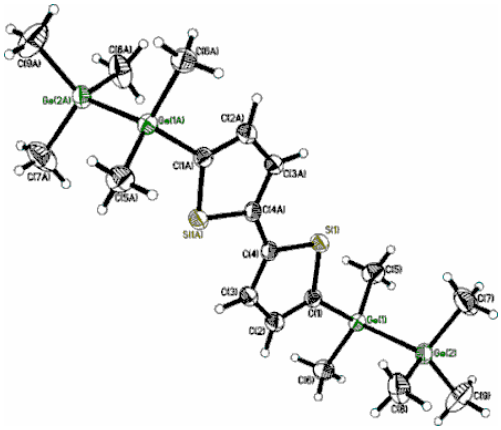


Рисунок 5.43. Молекулярная структура $Me_3GeGeMe_2Th_2GeMe_2GeMe_3$ (**5.54**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4141(5), Ge(1)-C(1) 1.950(2), Ge(1)-C(5) 1.949(3), Ge(1)-C(6) 1.957(3), Ge(2)-C_{av} 1.944(3), C(4)-C(4A) 1.452(5); C(1)-Ge(1)-Ge(2) 105.24(7), C(5)-Ge(1)-C(6) 111.09(13), C-Ge(2)-C_{av} 109.39(17).

Структуры *внутренних* производных $Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2$ (**5.56**) и $Th_2GeMe_2GeMe_2Th_2$ (**5.57**) также похожи (Рисунки 5.44, 5.45); обе молекулы центросимметричны. В отличие от терминальных **5.53**, **5.54**, в **5.56** и **5.57** сопряженные тиенильные кольца не копланарны (торсионные углы между Th кольцами S-C-C-S 160.60(8)° в **5.56** и 159.06(9)° в **5.57**); они находятся в *трансоидной*-конформации. Такое расположение не способствует эффективному π-π-сопряжению. Отличительной особенностью внутренних производных **5.56**, **5.57** является идеальная *трансоидная* конформация каждого из Th колец вдоль E_2Me_4 цепи (торсионный угол C_{Th}-M-M-C_{Th} 180(8)°). В то же время значения торсионных углов E-E-C-C_{Th} (92.02(14)° в **5.56** и 89.15(15)° в **5.57**) указывают на эффективное σ-π-сопряжение между E_2 и *ближайшим* Th кольцом. Из сравнения со структурой **5.R** (Схема 5.41) видно, что введение менее объемных групп (Me *vs.* Et) приводит к более эффективному сопряжению.

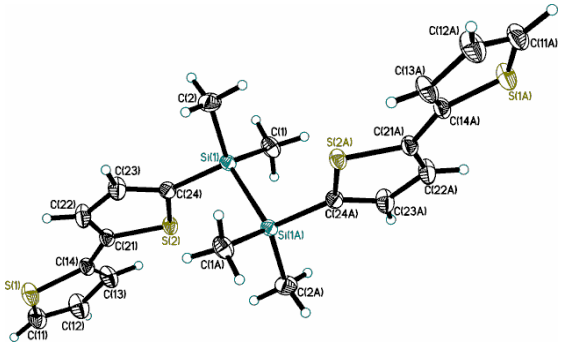


Рисунок 5.44. Молекулярная структура $Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2$ (**5.56**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Si(1)-Si(1) 2.3409(7), Si(1)-C(2) 1.8673(14), Si(1)-C(24) 1.8730(13), Si(1)-C(1) 1.8741(15), C(14)-C(21) 1.4564(18); C(24)-Si(1)-Si(1) 108.75(5), C(2)-Si(1)-C(1) 112.61(7), C(2)-Si(1)-C(24) 107.91(7), C(24)-Si(1)-C(1) 108.04(6).

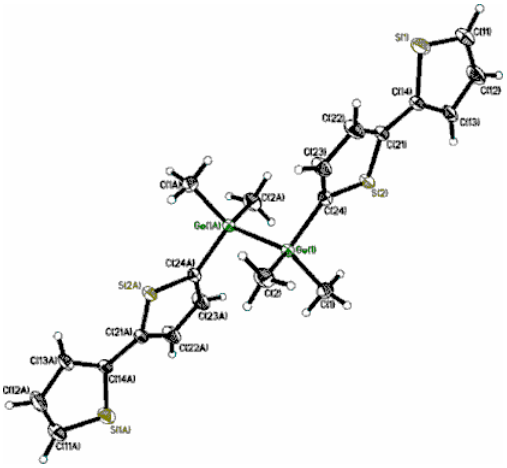


Рисунок 5.45. Молекулярная структура $Th_2GeMe_2GeMe_2Th_2$ (**5.57**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(1A) 2.4075(3), Ge(1)-C(24) 1.9484(14), Ge(1)-C(2) 1.9448(16), Ge(1)-C(1) 1.9505(16), C(14)-C(21) 1.454(2); C(24)-Ge(1)-Ge(1) 108.27(4), C(2)-Ge(1)-C(1) 112.64(8), C(2)-Ge(1)-C(24) 107.39(7), C(24)-Ge(1)-C(1) 107.69(6).

Анализ полученных данных позволяет заключить, что наличие олигоорганотетрелановых заместителей в положениях 2 и 5' Th_2 фрагмента (*терминальное* замещение) приводит к увеличению сопряжения между ними (уплощению тиенильных колец). Другими словами, для увеличения сопряжения между E_2 и Th_n фрагментами необходимо вводить E заместители в конец цепочек; при атомах E должны присутствовать меньшие по размеру группы.

Спектры УФ поглощения изученных соединений представлены в Таблице 5.22. Все соединения характеризуются полосами поглощения при λ 316-372 нм; увеличение количества сопряженных Th групп приводит к увеличению молярного поглощения.

Таблица 5.22. Оптические свойства исследованных соединений.

соединение	УФ поглощение [a]		люминесценция [b]			
	λ, нм	ε*10^4, M^{-1}*см$^{-1}$	твердая фаза	раствор		
			λ_{em}, нм	λ_{em}, нм	Стоксов сдвиг, нм	Ф, % [c]
Th_2	244 301	2.10 2.80	389, 418, 467, 491 (310)	365 (310)	64	3
Th_3	250 355	1.70 2.60	487, 511, 537 (465)	413 (350)	58	8
$Me_3SiSiMe_3$ [d]	202	0.34	- [f]	334 (240) 348 (240)	132 146	5
$Me_3GeGeMe_3$ [e]	202	-	- [f]	287 (220)	83	2
Th_2Si_2 (**5.51**)	240 316	0.46 1.60	- [f]	380 (300)	64	9
Th_3Ge_2 (**5.52**)	246 366	0.87 2.10	465 (290)	432 (350)	66	13
$Si_2Th_2Si_2$ (**5.53**)	246 332	0.39 2.10	403 (280) 429 (280)	394 (320)	62	49
$Ge_2Th_2Ge_2$ (**5.54**)	235 325	1.60 3.90	394 (285)	391 (310)	66	10
$Ge_2Th_3Ge_2$ (**5.55**)	240 372	1.40 3.70	467 (300)	431 (360) 455 (360)	59 83	15
$Th_2Si_2Th_2$ (**5.56**)	248 321	0.76 2.00	406 (275)	382 (340)	61	26
$[Th_2Si_2Th]_2$ (**5.56a**)	233 327	2.40 5.70	413 (280)	393 (300)	66	76
$Th_2Ge_2Th_2$ (**5.57**)	235 319	0.84 1.80	397 (275)	378 (310)	59	10
$Th_3Si_2Th_3$ (**5.58**)	250 366	2.00 5.40	481 (290) 533 (290) 563 (290)	425 (400) 445 (400)	59 79	17
$Th_3Ge_2Th_3$ (**5.59**)	246 319	1.80 4.70	485 (275) 533 (275)	379 (340)	60	19

[a] в CH_2Cl_2
[b] определена по спектру возбуждения; волна возбуждения, λ_{ex}, в скобках
[c] квантовый выход
[d] данные из работы [472]
[e] данные из работы [487]
[f] масло

Для дигерманов введение полициклических ароматических групп приводит к заметному батохромному сдвигу поглощения (олиготиенил *vs.* арил; в $Ar_3GeGeAr_3$, λ 238-240 нм *[340]*). Для свободных Th_2 и Th_3 в спектрах УФ наблюдаются две полосы; после введения Si_2 или Ge_2 фрагментов первая полоса (локальная полоса возбуждения, λ 244 и 250 нм, соответственно, π-π* переход [612]) остаются почти неизменными (уменьшается их молярное поглощение). Вторая полоса (полоса переноса заряда, λ 250 и 355 нм) батохромно сдвинута за исключением

соединения $Th_3Ge_2Th_3$ (**5.59**). Этот сдвиг более значителен для производных кремния, чем германия.

Данные люминесценции для исследованных олиготиенильных соединений в твердой фазе и в растворе (CH_2Cl_2) при комнатной температуре представлены в Таблице 5.22. Флуоресценция наблюдается при λ_{em} 394-563 нм (твердая фаза) и λ_{em} 378-455 нм (в CH_2Cl_2), значения Стоксова сдвига (59-83 нм) несколько ниже, чем для Me_3EEMe_3 (83-146 нм).

Для большинства соединений кремния наблюдается одна полоса в спектрах люминесценции; для соединений германия – их несколько, что объясняется более низкими энергетическими уровнями основного и возбужденного состояний для соединений германия. Аналогично родственным соединениям, исследованных нами *[339, 340, 342],* для всех олиготиенильных производных люминесценция в твердой фазе сдвинута в красную область по сравнению с раствором (λ_{em} 394-563 *vs.* λ_{em} 380-455 нм). Квантовые выходы новых олигоорганотетреланов (10-19 %) выше, чем для изученных ранее дигерманов (обычно менее 12 %; см. выше), что может быть вызвано более упорядоченной структурой олиготиенильного фрагмента; для силана $[Th_2Si_2Th]_2$ (**5.56a**) определено максимальное значение (76 %).

В общем, сопряжение E_2 и Th_n значительно изменяет оптические характеристики (батохромный сдвиг, увеличение молярного поглощения и квантового выхода, заметный Стоксов сдвиг) по сравнению с изолированными фрагментами (эффективное σ-π-сопряжение). На поглощение битиенильных производных кремния основное влияние оказывает тип замещения Th_2 (терминальный или внутренний) и количество Si_2 хромофоров. Так, увеличение числа Si_2 (Th_2Si_2, **5.51**, *vs.* $Si_2Th_2Si_2$, **5.53**) и Th_2 (**5.51** *vs.* **5.56**) (Таблица 5.22) приводит к батохромному сдвигу. Влияние Si_2 более выражено (ср. $Si_2Th_2Si_2$, **5.53**, и $Th_2Si_2Th_2$, **5.56**). Для тертиенильных германов красный сдвиг возрастает при увеличении количества Ge_2 групп (Th_3Ge_2, **5.52**, *vs.* $Ge_2Th_3Ge_2$, **5.55**). Дигерман *внутреннего* типа **5.59**, $Th_3Ge_2Th_3$, характеризуется значительным гипсохромным сдвигом, что указывает на отсутствие сопряжения внутри Th_3 (некопланарные тиенильные кольца). Очевидно, что простое увеличение количества тиенильных колец в цепи не является эффективным, особенно для соединений тяжелых элементов 14-ой группы. В общем, для соединений кремния поглощение несколько сильнее сдвинуто в красную область, чем для производных германия. Терминальная модификация тиенильных групп оказывает более существенное влияние, чем внутренняя.

Сравнение оптических характеристик для **5.51**, **5.53**, **5.56**, **5.56a** с данными для известных дисиланов внутреннего типа $[(p\text{-}XC_6H_4)SiMe_2SiMe_2]_2Ar$ (X = OMe, NMe_2, OPh; CN, CO_2Et; Ar = бензотиадиазол, Th, Th_2) [611] (λ_{em} 391-504 нм в твердой фазе; λ_{em} 380-398 нм, Ф 0-40 % в CH_2Cl_2), звездообразных $R(SiMe_2[Th_2Si_2Me_4]_mTh_2)_n$ (R = MeSi, m = 0-2; n = 3; R = C_6H_3, m = 1-2; n = 3; R = C_6H_2, m = 1-2; n = 4) (λ 321-337 нм, λ_{em} 380-398 нм, Ф 23-75 %) [599], $C_3N_3(Th_2Si_2)_3/C_3N_3(Th_2Si_2Th_2)_3$ (λ_{em} 451-452 нм, Ф 67-96 %) [603] или $MeSi[SiMe_2T_nSiMe_2(t\text{-}Bu)]_3$[600] ($\lambda_{em}$ 374-529 нм, Ф 20-61 %, n = 2-6), моносилильных $[C_6H_{13}Th_2]_2SiMe_2$ [613] (λ 325 нм, λ_{em} 382 нм, Ф 9 %) или $[Me_3SiTh]_2$ (λ_{abs} 322 нм, λ_{em} 381 нм, Ф 6 %) и полимерных $[SiEt_2SiEt_2Th_2]_n$ (λ 343 нм, λ_{em} 383-397 нм, Ф 33 % в ТГФ) [614, 615], $[SiEt_2SiEt_2Th_3]_n$ [606] (λ_{em} 434 нм) показывает, что незамещенные олигоорганотетреланы, полученные в нашей работе и содержащие минимальное количество хромофоров, имеют идентичные или даже улучшенные оптические характеристики. Это свидетельствует о том, что при синтезе более сложных соединений (см. выше) молекулярная структура (конформации, молекулярные контакты)

играют значительную роль и существенно изменяют свойства молекул, что следует принимать во внимание при планировании их синтеза.

Таким образом, мы разработали удобный метод синтез олиготиенильных олигоорганогерманов с использованием реакции металлирования олиготиенильных производных. Помимо этого мы показали, что модификация структуры тиенилсодержащих олигоорганотетреланов (Si *vs.* Ge, варьирование количества Th групп, *терминальный* или *внутренний* тип замещения) определяет оптические свойства молекул. Основное влияние оказывает σ-π-сопряжение между E_2 и Th_n фрагментами. При сравнении производных германия с соединениями кремния мы наблюдали слабый батохромный сдвиг полос поглощения и люминесценции. σ-π-Сопряжение более выражено для соединений с Th_2 по сравнению с производными, содержащими Th_3.

Комплексы арильных олигоорганогерманов с переходными металлами

Одним из способов придания *несимметричности* молекуле олигоорганотетреланов является получение их комплексов с переходными металлами M. Наличие атомов переходных металлов в структуре должно значительным образом влиять на σ-сопряжение, а тем самым на свойства молекулы в целом [616]. Существует несколько способов связывания между атомом M и олигоорганотетрелановой группой. Соединения, содержащие ковалентные связи между E-E группой (E = Si, Ge, Sn) и переходным металлом, достаточно подробно описаны в литературе (основные ссылки для соединений **Si** с M = редкоземельные металлы [451, 617], Ti, Zr, Hf [618], Ta [619], Cr, Mo, W [620-623], Fe [624, 625], Pd [626, 627], Pt [628, 629], Au [630, 631]; для соединений **Ge** с M = Hf, Zr [618], W, Cr [505, 632], Pt [508, 629, 633-636], Pd [329], Au [637]; для соединений **Sn** с M = Ti [618, 638], Mo, W [639], Fe [640-642] и др.). В отличие от этого производные, содержащие атом M, связанный с олигоорганотетрелановым фрагментом посредством органической группы (η^n-координация), менее исследованы. К настоящему времени изучены *олигоорганосилановые* производные [643] (комплексы Fe с замещенным η^4-бутадиеном [644], η^5-полусэндвичевые комплексы [622, 645-648], ферроценильные [649-652] и другие Cp комплексы [653-660], производные (η^6-арен)$M(CO)_3$ [661-665], сэндвичевые комплексы хрома [666, 667], η^7-производные V [668]); *олигоорганостаннановые* (Cp [351, 669, 670] производные) или соединения на основе *полисиланильных* ферроценов [671]. Производные германия практически не изучены. В литературе описаны *олигоорганогерманы* с η^5-C_5R_5 лигандами для Fe [672-676], а также бензольные соединения $Cr[\eta^6\text{-}C_6H_5GeMe_2]_2$ [677]. Мы считаем, что комплексы олигоорганогерманов с переходными металлами заслуживают особого внимания.

Комплексы аренов с хромтрикарбонильной группой, (η^6-Ar)$Cr(CO)_3$, применяются в различных областях химии: в органическом синтезе и катализе [678-682], для получения материалов с нелинейно-оптическими свойствами [683-685] и др. В общем, группа $Cr(CO)_3$, η^6-координированная с арильным кольцом, действует как сильный электроноакцепторный заместитель, сравнимый с нитро-группой [686]. В комплексах (η^6-C_6H_5Y)$Cr(CO)_3$ распределение электронной плотности в значительной степени зависит от электронных свойств заместителя Y. В данной части нашего исследования мы изучали комплексы арильных олигоорганогерманов с группой $M(CO)_3$ (Схема 5.42). В качестве олигоорганогерманов использовали $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**), $Me_3GeGe(p\text{-Tol})_3$ (**5.43**), $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**), $(C_6F_5)_3GeGePh_3$ (**5.26**) и $[Ph_3Ge]_2GeMe_2$ (**5.60**) (Схема 5.42) как доступные модельные соединения, отличающиеся количеством атомов германия, стерическими и электронными

свойствами заместителей, что особенно важно для установления корреляций «структура – свойство». Соединение **5.60** получено по типичной методике с использованием гермиллитиевого реагента (Схема 5.43).

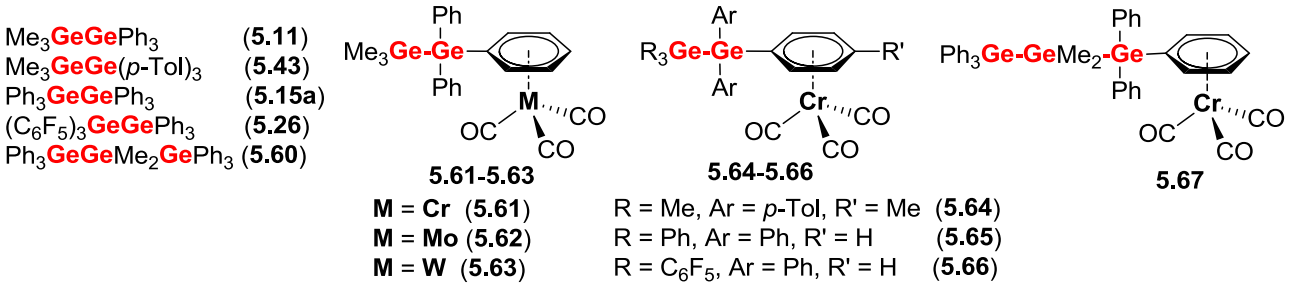


Схема 5.42. Типы исследованных соединений.

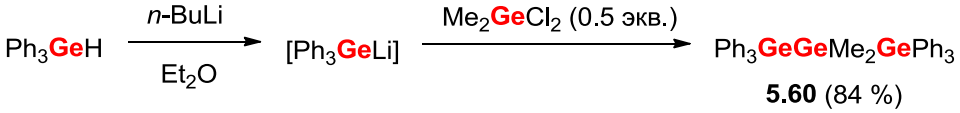


Схема 5.43. Синтез олигоорганогермана **5.60**.

Синтез новых металлоорганических комплексов мы проводили при взаимодействии арильных олигоорганогерманов с различными исходными соединениями переходных металлов, $Cr(CO)_6$, $M(CO)_3(NCMe)_3$ (M = Cr, Mo, W). Вначале мы использовали метод термического замещения карбонильных групп в $Cr(CO)_6$, проводимый в высоко кипящем растворителе (декалине) [687], [688-690] (Схема 5.44). Диметилсукцинат применяется в качестве дополнительного донорного лиганда, облегчающего замещение карбонильных групп.

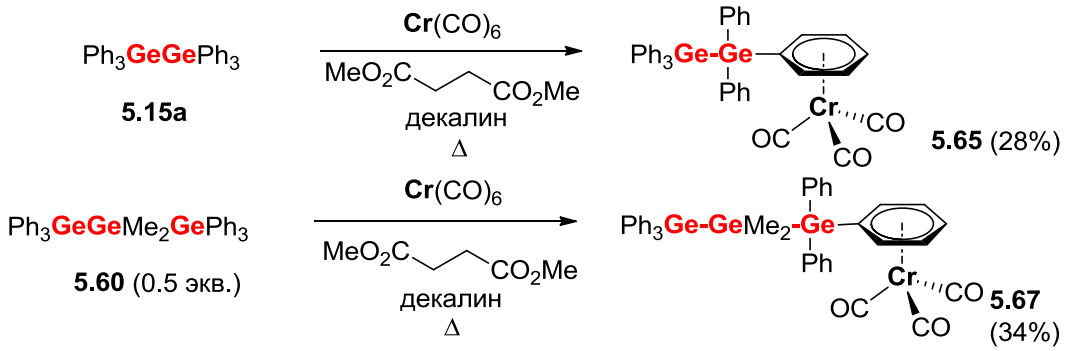


Схема 5.44. Синтез комплексов **5.65** и **5.67** с использованием $Cr(CO)_6$ в декалине.

Как оказалось, хроматографически из реакции можно выделить значительное количество исходного германа (конверсия 29-33 %); выходы продуктов **5.65** и **5.67** низкие. Увеличение времени реакции (до 12 ч) или применение избытка $Cr(CO)_6$ не позволяет улучшить выход и конверсию. Поэтому метод термолиза для синтеза комплексов олигоорганогерманов не следует рассматривать как оптимальный.

В качестве альтернативного метода мы использовали реакцию $Cr(CO)_6$ с германами $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) и $(C_6F_5)_3GeGePh_3$ (**5.26**) в смеси эфирных растворителей *n*-Bu_2O/ТГФ (10:1) при кипячении [687, 691] (Схема 5.45). В случае несимметричного донорно-акцепторного дигермана **5.26** селективно получается комплекс, в котором $Cr(CO)_3$ координируется по донорному Ph кольцу, а не по акцепторному C_6F_5. Выходы комплексов зависят не только от методики проведения реакции, но и от структуры олигоорганогермана. Введение акцепторных заместителей к атому германия приводит к

уменьшению выхода комплекса. *Эфирный* метод также позволяет получать целевые комплексы только с низкими выходами. Более того, при реакции $W(CO)_6$ с $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**) в аналогичных стандартных условиях происходит разложение целевого комплекса, $Me_3GeGePh_2(\eta^6\text{-Ph})Cr(CO)_3$ (**5.63**), из-за жестких условий проведения реакции.

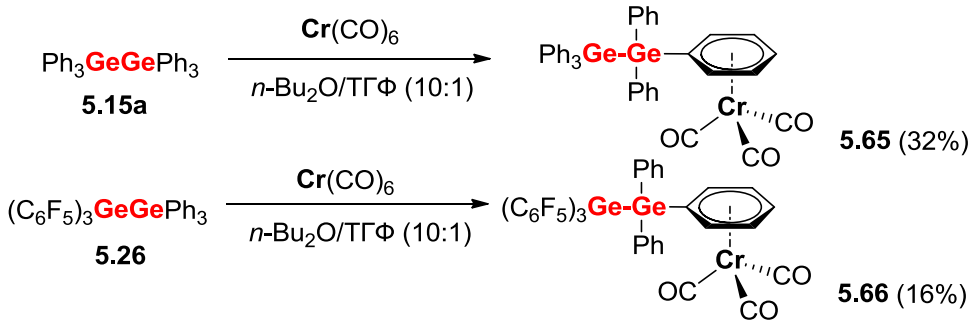


Схема 5.45. Синтез комплексов **5.65** и **5.66** с использованием $Cr(CO)_6$ в *n*-Bu_2O.

Для того чтобы проводить реакцию при более низких температурах, вместо $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) мы использовали более реакционноспособные $M(CO)_3(NCMe)_3$, в которых карбонильные лиганды замещены на лабильные ацетонитрильные (описанные ранее в [689, 692-696]). Это изменение методики позволило нам получить целевые комплексы в ТГФ с высокими конверсией (54-68 %) и умеренными выходами (27-44 %) (Схема 5.46). Увеличение времени реакции до 3 ч кипячения сопровождалось падением выходов из-за низкой термической стабильности комплексов.

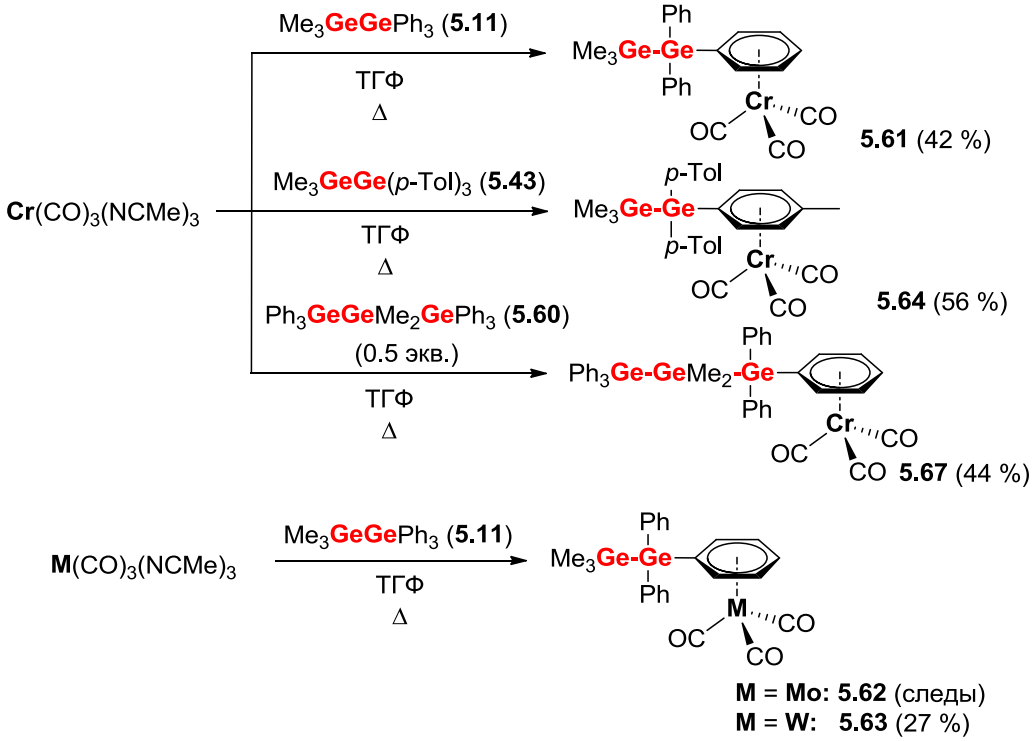


Схема 5.46. Синтез комплексов **5.61-5.64**, **5.67** с использованием $M(CO)_3(NCMe)_3$.

Использование избытка $Cr(CO)_3(NCMe)_3$ (2 экв.) селективно приводит к *моно*хромовому комплексу $Ph_3GeGeMe_2GePh_2(\eta^6\text{-Ph})Cr(CO)_3$ (**5.67**); следы соответствующего *ди*хромового комплекса (согласно данным спектроскопии ЯМР) не обнаружены. Мы установили, что комплекс Mo

$Me_3GeGePh_2(\eta^6\text{-}Ph)Mo(CO)_3$ (**5.62**) весьма не стабилен и разлагается при попытках его выделения. При использовании других реагентов для получения комплекса молибдена, $M(CO)_3(Py)_3$ [689], в аналогичных условиях также зафиксированы только следы целевого соединения. Известно, что комплексы молибдена действительно обладают пониженной стабильностью [697].

Таким образом, сравнение трех методов синтеза комплексов олигоорганотетреланов с карбонилами металлов: термолиз $M(CO)_6$ в смеси декалин/диметилсукцинат, кипячение $M(CO)_6$ в смеси *n*-Bu_2O/ТГФ, кипячение $M(CO)_3(NCMe)_3$ в ТГФ, - указывает на то, что последний является оптимальным, давая целевое соединение с бóльшими выходами и конверсией.

Молекулярные структуры комплексов $Me_3GeGePh_2(\eta^6\text{-}Ph)W(CO)_3$ (**5.63**), $Me_3GeGe(p\text{-}Tol)_2(\eta^6\text{-}Tol\text{-}p)Cr(CO)_3$ (**5.64**) и $Ph_3GeGePh_2(\eta^6\text{-}Ph)Cr(CO)_3$ (**5.65**) исследованы методом РСА (Рисунки 5.46-5.48). Во всех комплексах координацию металла M по арильной группе можно описать как “piano stool” геометрию [698].

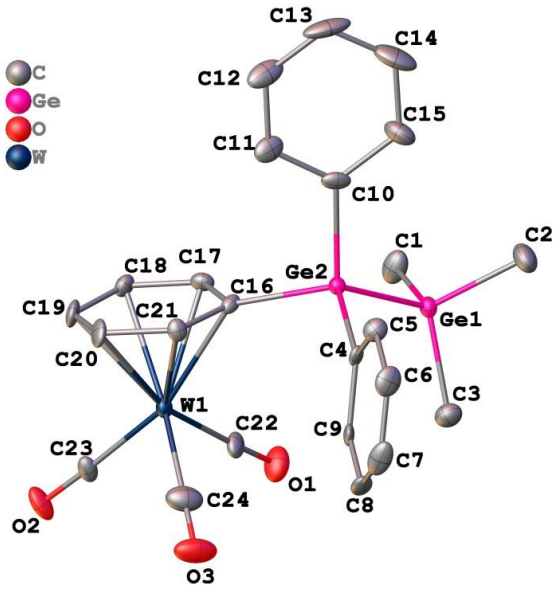


Рисунок 5.46. Молекулярная структура комплекса $Me_3GeGePh_2(\eta^6\text{-}Ph)W(CO)_3$ (**5.63**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4266(9), W-C_{av}(arene) 2.341(6), W-C_{av}(centroid) 1.867(6), W-CO_{av} 1.967(7), Ge(1)-C_{av} 1.949(6), Ge(2)-C_{av} 1.957(6), Ge(2)-C(16) 1.972(6), C-O_{av} 1.155(8); C-W-C_{av}(CO) 87.4(3), C-Ge(1)-$Ge(2)_{av}$ 110.8(2), C-Ge(1)-C_{av} 108.1(3), C-Ge(2)-$Ge(1)_{av}$ 112.64(19), C-Ge(2)-C_{av} 106.2(2).

В комплексе **5.63** группа $W(CO)_3$ находится в *анти-заслоненной* конформации по отношению к координированному C_6H_5 кольцу (Схема 5.47; торсионные углы C_{Ge}-$C_{centroid}$-W-C_O 55.4(3), 71.1(3)°; 60° для идеальной *анти-* и 0° для идеальной *син-*), что можно объяснить взаимодействием *d* орбиталей атома Cr с σ-орбиталью связи Ge-Ph. Вдоль связи Ge-Ge заместители находятся в заторможенной конформации (торсионные углы C-Ge-Ge-C_{av} 78.3(3)/41.7(3)°).

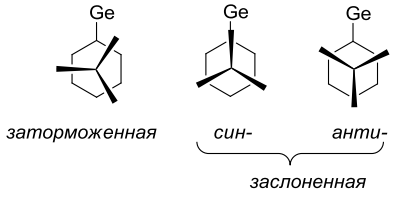


Схема 5.47. Конформации заместителей по отношению к $\eta^6\text{-}C_6H_5GeR_3$.

В комплексе **5.64** (Рисунок 5.47) группа $Cr(CO)_3$ также находится в *анти-заслоненной* конформации (торсионные углы C_{ArGe}-$C_{centroid}$-Cr-C_O 52.9(3), 68.7(3)°). Конформация вдоль Ge-Ge связи является заторможенной (торсионные углы C-Ge-Ge-C_{av} 70.5(3)/49.5(3)°).

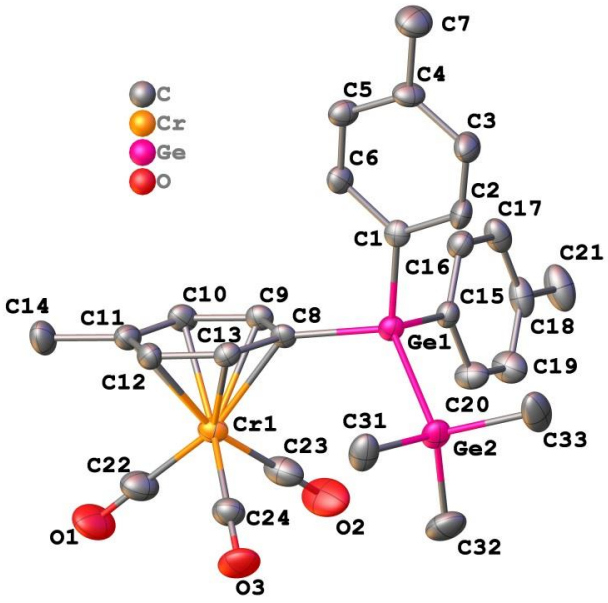


Рисунок 5.47. Молекулярная структура комплекса $Me_3GeGe(p\text{-Tol})_2(\eta^6\text{-Tol-}p)Cr(CO)_3$ (**5.64**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4284(6), Ge(1)-C_{av} 1.952(5), Ge(1)-C(8) 1.970(4), Ge(2)-C_{av} 1.932(7), Cr(1)-CO_{av} 1.828(9), Cr(1)-C_{av}(arene) 2.212(5), Cr-C_{av}(centroid) 1.715(5), C-O_{av} 1.163(8); C-Cr-C_{av}(CO) 88.2(3), C-Ge(1)-$Ge(2)_{av}$ 112.66(13), C-Ge(1)-C_{av} 106.1(2), C-Ge(2)-$Ge(1)_{av}$ 110.49(19), C-Ge(2)-C_{av} 108.5(3).

Молекулярная структура комплекса **5.65** (Рисунок 5.48) отличается от структур комплексов **5.63** и **5.64**. В **5.65** группа $Cr(CO)_3$ находится в искаженной *заторможенной* конформации относительно координированного фенильного кольца (торсионные углы C_{ArGe}-$C_{centroid}$-Cr-C_O 27.6(5), 95.6(5)°). Значение торсионного угла Cr-C_{ArGe}-Ge-Ge 159.7(5)° указывает на взаимодействие между Cr, η^6-Ph и Ge_2 фрагментами молекулы. В случае **5.65**, содержащего при атомах германия фенильные заместители, степень такого взаимодействия должна быть максимальной по причине сопряжения между Ge и ароматическими группами [496, 497, 506], *[355]*. Вдоль Ge-Ge связи молекула находится в типичной заторможенной конформации (торсионные углы C-Ge-Ge-C_{av} 59.6(5)/60.4(5)°).

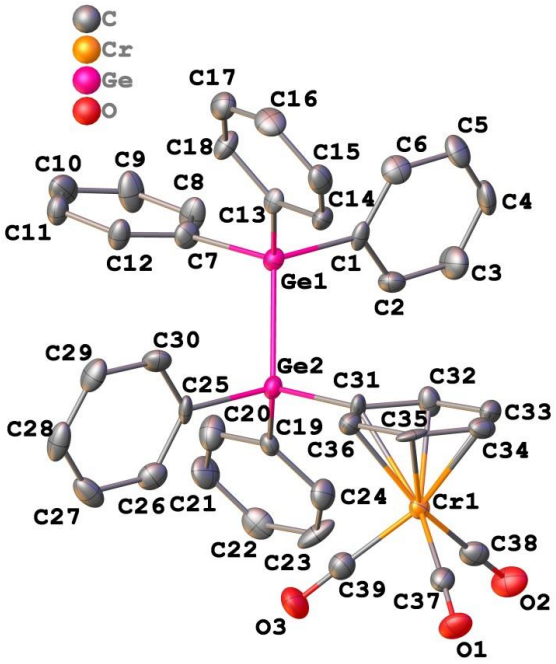


Рисунок 5.48. Молекулярная структура комплекса $Ph_3GeGePh_2(\eta^6\text{-Ph})Cr(CO)_3$ (**5.65**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-Ge(2) 2.4316(13), Ge(1)-C_{av} 1.955(9), Ge(2)-C_{av} 1.953(10), Ge(2)-C(31) 1.974(9), Cr(1)-C_{av}(arene) 2.209(11), Cr-C_{av}(centroid) 1.698(11), Cr-CO_{av} 1.842(11), C-O_{av} 1.157(13); C-Cr-C_{av}(CO) 88.1(5), C-Ge(1)-$Ge(2)_{av}$ 110.0(3), C-Ge(1)-C_{av} 108.9(4), C-Ge(2)-$Ge(1)_{av}$ 109.0(3), C-Ge(2)-C_{av} 109.9(4).

Во всех исследованных молекулах, **5.63**, **5.64**, **5.65**, η^6-координированное кольцо плоское (максимальное отклонение составляет 0.022 Å в **5.63** (C(19)-*пара* к атому Ge в сторону W), 0.008 Å в **5.64** (C(8)-*инсо* и C(9)-*орто* к атому Ge в сторону от Cr) и 0.012 Å в **5.65** (C(35)-*мета* к атому Ge в сторону от Cr). Ближайший к η^6-кольцу атом Ge сдвинут в сторону над $M(CO)_3$ от этого кольца (0.228 Å в **5.63**, 0.131 Å в **5.64**, 0.101 Å в **5.65**; угол отклонения α составляет 6.4, 3.7, 3.0°, соответственно) (Схема 5.48) [698], что типично для π-донорных заместителей. Метильные группы толильного заместителя в **5.64** лежат в плоскости *p*-Tol кольца (отклонение 0.001 Å).

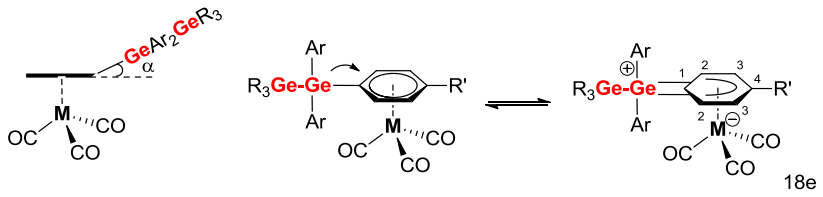


Схема 5.48. Донорный эффект олигоорганогермильного заместителя.

Значения торсионных углов Ge-Ge-C_{Ar}-C_{Ar} и Ge-Ge-C_{Ar}-M (-39.2(3)/55.2(3)^o в **5.63**; 45.9(3)/-46.5(3)^o в **5.64**; -67.1(5)/-159.7(5)^o в **5.65**) указывают на σ-π-сопряжение между Ge-Ge и η^6-Ar фрагментами (90^o для идеального сопряжения).

В комплексах **5.63**, **5.64**, **5.65** *d*(C-O) весьма близки (1.155(8) *vs.* 1.163(8) *vs.* 1.157(13) Å). Величина *d*(Cr-C_O) в **5.64** и **5.65** почти одинаковы (1.828(9) *vs.* 1.842(11) Å). Изменение природы заместителя при атомах германия или природы M приводит только к незначительным изменениям основных структурных параметров олигоорганогермана, например, длины Ge-Ge (2.4266(9) *vs.* 2.4284(6) *vs.* 2.4316(13) Å в **5.63**, **5.64**, **5.65**, соответственно) и Ge-C связей (например, Ge-C_{ArM} 1.972(6) *vs.* 1.970(6) *vs.* 1.974(9) Å). Более того, *d*(Ge-C_{ArM}) несколько больше, чем другие Ge-C связи, что можно объяснить влиянием объемных заместителей (введение объемного $M(CO)_3$ заместителя) и электронными эффектами (ср. с установленными нами ранее для донорно-акцепторных олигогерманов *[340, 355]*; см. выше).

Сравнение основных структурных параметров комплексов $Me_3GeGePh_2(\eta^6\text{-}Ph)W(CO)_3$ (**5.63**), $Me_3GeGe(p\text{-}Tol)_2(\eta^6\text{-}Tol\text{-}p)Cr(CO)_3$ (**5.64**), $Ph_3GeGePh_2(\eta^6\text{-}Ph)Cr(CO)_3$ (**5.65**) с исходными олигоорганогерманами $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**) [425], $Me_3GeGe(Tol\text{-}p)_3$ (**5.43**) (см. выше) *[339]* и $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) [482] (Таблица 5.23) выявило минимальные различия, что указывает на сильное взаимное влияние Ge_2, η^6-арена и $M(CO)_3$ фрагментов в молекуле, при этом влияние акцепторного $M(CO)_3$ нивелируется донорным Ge_2.

Таблица 5.23. Сравнение структурных параметров комплексов **5.63**, **5.64**, **5.65** с параметрами исходных олигоорганогерманов **5.11**, **5.43**, **5.15a**.

соединение [a]	*d*(Ge-Ge)	*d*(Ge-C)	*d*(Ge$_M$-C)	C-Ge-Ge$_M$	C-Ge-C	C-Ge$_M$-Ge	C-Ge$_M$-C
$Me_3GeGePh_3$ (**5.11**)	2.418(1)	1.943(4)	1.957(2)	110.2(1)	108.7(1)	110.3(1)	108.6(1)
$Me_3GeGePh_2(\eta^6\text{-}Ph)W(CO)_3$ (**5.63**)	2.4266(9)	1.949(6)	1.972(6)	110.8(2)	108.1(3)	112.64(19)	106.2(2)
$Me_3GeGe(Tol\text{-}p)_3$ (**5.43**)	2.4292(7)	1.936(7)	1.948(4)	115.6(2)	107.2(4)	110.90(12)	107.97(17)
$Me_3GeGe(p\text{-}Tol)_2(\eta^6\text{-}Tol\text{-}p)Cr(CO)_3$ (**5.64**)	2.4284(6)	1.932(7)	1.970(4)	110.49(19)	108.5(3)	112.66(13)	106.1(2)
$Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**)	2.437	1.959	1.959	110.80	108.10	110.80	108.10
$Ph_3GeGePh_2(\eta^6\text{-}Ph)Cr(CO)_3$ (**5.65**)	2.4316(13)	1.955(9)	1.974(9)	110.0(3)	108.9(4)	109.0(3)	109.9(4)

[a] длины связей (Å) и углы (градусы); Ge$_M$ – ближайший к η^6-Ar$M(CO)_3$ атом германия; приведены усредненные значения

Согласно литературным данным, $(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3$ [663, 699-703] имеет три полосы в спектрах УФ поглощения, соответствующие $\pi\text{-}\pi^*$ переходу (λ~ 220 нм с ε~1-3x10^4 M^{-1} $см^{-1}$), M→ArH переносу заряда (λ~250 нм с ε<10^4 M^{-1} $см^{-1}$) и M→π^*(CO) переносу заряда (λ~ 315 нм м ε~10^4 M^{-1} $см^{-1}$) [701,

704]. Данные УФ спектроскопии исследованных соединений представлены в Таблице 5.24. Переход σ-σ* для Ge-Ge связи, сопряженной с Ar, обычно наблюдается при λ 230-250 нм для ди- и тригерманов с высокой интенсивностью (ε~2-5x10^4 M^{-1} см$^{-1}$). Все УФ спектры зарегистрированы в CH_2Cl_2, для которого краевое поглощение λ_{end} составляет 230 нм. В УФ спектрах соединений **5.61**, **5.63-5.67** наблюдается три основные полосы поглощения.

Таблица 5.24. Данные УФ спектроскопии комплексов **5.61-5.67** и родственных соединений.

соединение [a]	λ (нм), σ→σ* [b]	λ (нм), ILCT [b]	λ (нм), MACT [b]	λ (нм), MCCT [b]	ссылка
(η^6-$EtO_2CC_6H_5$)$Cr(CO)_3$		223 (2.23)	255 (0.82)	323 (1.00)	[702]
(η^6-C_6H_6)$Cr(CO)_3$		213 (3.00)	256 (0.75)	317 (1.06)	[702]
(η^6-MeC_6H_5)$Cr(CO)_3$		220 (1.74)	253 (0.76)	317 (0.95)	[702]
(η^6-$Et_3SiC_6H_5$)$Cr(CO)_3$		212 (2.17)	256 (0.71)	317 (1.03)	[702]
$Me_3SiSiMe_2$(η^6-C_6H_5)$Cr(CO)_3$		231 (1.9)	256	318 (1.1)	[663]
$Me_3SiSiMe_2$(η^6-C_6H_5)$Mo(CO)_3$		232 (1.9)	286 (4.1)	326 (2.1)	[663]
$Me_3SiSiMe_2$(η^6-C_6H_5)$W(CO)_3$		232 (2.1)	278 (5.1)	321 (1.9)	[663]
$PhSiMe_2SiMe_2$(η^6-C_6H_5)$Mo(CO)_3$ [c]		213 (2.87)		327 (1.56)	[703]
$Me_3GeGePh_3$ (**5.11**)	230				[353]
$Me_3GeGePh_2$(η^6-C_6H_5)$Cr(CO)_3$ (**5.61**)		232 (2.5)	263 (0.5)	320 (0.7)	*данная работа*, *[358]*
$Me_3GeGePh_2$(η^6-C_6H_5)$W(CO)_3$ (**5.63**)		233 (2.0)	291 (0.4)	322 (0.5)	*данная работа*
Me_3GeGe(Tol-*p*)$_3$ (**5.43**)	232 (2.3)		-	-	*данная работа*, *[339]*
$Me_3GeGePh_2$(η^6-C_6H_5)$Cr(CO)_3$ (**5.64**)		233 (4.6)	267 (0.8)	321 (0.9)	*данная работа*, *[358]*
$Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**)	241		-	-	[*228*, 486]
$Ph_3GeGePh_2$(η^6-C_6H_5)$Cr(CO)_3$ (**5.65**)		238 (3.6)	267 (1.6) (пл.)	322 (0.6)	*данная работа*, *[358]*
$(C_6F_5)_3GeGePh_3$ (**5.26**)	226 (3.7)		-	-	*данная работа*, *[355]*
$(C_6F_5)_3GeGePh_2$(η^6-C_6H_5)$Cr(CO)_3$ (**5.66**)		234 (2.2)	261 (0.8)	322 (0.4)	*данная работа*, *[358]*
$Ph_3GeGeMe_2GePh_3$ (**5.60**) [d]	245 (3.02)		-	-	[487]
$Ph_3GeGeMe_2GePh_2$(η^6-C_6H_5)$Cr(CO)_3$ (**5.67**)		244 (3.6)	261 (2.1) (пл.)	321 (0.4)	*данная работа*, *[358]*

[a] в CH_2Cl_2 (если не указано иное); [b] ε (10^4 M^{-1} см$^{-1}$) в скобках; [c] в ТГФ; [d] в циклогексане

Введение $M(CO)_3$ группы, содержащей переходный металл, в сопряжение с арильными олигоорганогерманами привело к заметному изменению спектров поглощения по сравнению с исходными соединениями германия. Сопряжение осуществляется между фрагментом Ge_2, η^6-ареном и $M(CO)_3$. Основная полоса поглощения соответствует внутрилигандному переносу плотности заряда (λ 232-244 нм, ILCT для η^6-Ar); две другие соответствуют передаче энергии между лигандом ($ArGe_2$) и переходным металлом M (λ 261-291 нм, LMCT – ligand to metal charge transfer; λ 320-322 нм, MLCT –

metal to ligand charge transfer). Полоса $\sigma\rightarrow\sigma^*$ перехода, типичная для арильных олигоорганогерманов, не проявляется благодаря смешению молекулярных орбиталей. Полосы ILCT и MACT батохромно значительно сдвинуты по сравнению с родственными комплексами хрома без олигоорганогерманиевых заместителей. Полоса λ 320-322 нм (MCCT) слабо сдвигается, что указывает на донорный эффект олигоорганогерманового заместителя по отношению к η^6-Ar лиганду. Влияние природы металла M (Cr, **5.61** *vs.* W, **5.63**) выражено слабо; только MACT [705] полоса сдвигается в красную область при переходе от Cr к W.

В ИК спектрах исследованных комплексов **5.61-5.67** (локальная C_{3v} симметрия) присутствует 2 полосы [706-710] (A_1, ν_{CO} ~1904-1894 $см^{-1}$; E, ν_{CO} ~1980-1972 $см^{-1}$) (Таблица 5.25). По уменьшению частоты ИК колебания (в основном, A_1) судят о донорных свойствах лиганда. Так, сравнение данных для **5.61-5.67** и $(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3$ указывает, что введение олигоорганогерманиевых заместителей приводит к увеличению σ-донорных и ослаблению π-акцепторных свойств η^6-арильного лиганда. Анализ литературных данных (Таблица 5.25) позволяет выстроить следующий ряд лигандов по увеличению их π-акцепторных свойств: $[Py]_3$ < $[MeCN]_3$ < $[NH_3]_3$ < $[PMe_3]_3$ < $[P(OMe)_3]_3$ < **$ArGeAr_2GeR_3$** < $[CO]_3$ < $[PF_3]_3$. Донорные свойства следующих X групп в η^6–C_6H_5X уменьшаются в ряду: X = $-NMe_2$ > **$-Ge(Ar_2)GeR_2GeR_3$** > **$-Ge(Ar_2)GeGeR_3$** ≥ $-SiR_2SiR_2SiR'_3$ > -OMe > $-SiR_2SiR'_3$ > $-Ge(Ar)Me_2$ > -Me > -H > $-SnMe_3$ > $-GeMe_3$ > $-SiMe_3$ > $-CO_2Me$ > -F> -Cl. Таким образом, гермильные заместители проявляют бóльшие донорные свойства, чем кремниевые. Увеличение количества сопряженных атомов Ge приводит к усилению донорных свойств, т.е. Ge2 фрагменты обладают σ- и π-донорными свойствами.

Таблица 5.25. Данные ИК спектроскопии для арильных $M(CO)_3$ комплексов.

соединение	ν_{CO}, $см^{-1}$	растворитель	ссылка
$Cr(CO)_6$	1987	вазелиновое масло	[711]
fac-$Cr(CO)_3(PF_3)_3$	2062, 1998	не приведено	[712]
fac-$Cr(CO)_3[(MeO)_3P]_3$	1962, 1875	CS_2	[713]
	1966, 1888/1879	гексадекан	[714]
fac-$Cr(CO)_3[Me_3P]_3$	1939, 1849	не приведено	[715]
	1935, 1842	гексадекан	[714]
fac-$Cr(CO)_3[NH_3]_3$	1911, 1887	MeCN	[716]
fac-$Cr(CO)_3[NCMe]_3$	1910, 1782	вазелиновое масло	[717]
fac-$Cr(CO)_3[Py]_3$	1910, 1778	не приведено	[718]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5CH_3)$	1983, 1914	циклогексан	[700]
	1962, 1893	вазелиновое масло	[719]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5OCH_3)$	1980, 1908	циклогексан	[687]
	1975/1945, 1903/1857	вазелиновое масло	[720]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_6)$	1982, 1915	циклогексан	[687]
	1978, 1910	вазелиновое масло	[721]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5F)$	1990, 1929, 1926	циклогексан	[687]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5Cl)$	1991, 1929,	циклогексан	[687]

	1925		
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5NMe_2)$	1969, 1894, 1888	циклогексан	[687]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5COOMe)$	1990, 1927	циклогексан	[687]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5COOMe)$	1992, 1929	гептан	[722]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}PhSiMe_3)$	1987, 1911	циклогексан	[723]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}PhGeMe_3)$	1985, 1910	циклогексан	[723]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)GeMe_2Ph$	1980, 1915/1870	вазелиновое масло	[724]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}PhSnMe_3)$	1984, 1908	циклогексан	[723]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)SiMe_2SiMe_3$	1977, 1911	изооктан	[663]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)SiMe_2SiMe_2C{\equiv}CPh$	1972, 1906	гексан	[664]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)SiMe_2SiMe_2SiMe_2C{\equiv}CPh$	1975, 1909	гексан	[664]
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)GePh_2GeMe_3$ (**5.61**)	1974, 1897	вазелиновое масло	*данная работа*, *[358]*
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}p\text{-}Tol)Ge(p\text{-}Tol)_2GeMe_3$ (**5.64**)	1970, 1894	вазелиновое масло	*данная работа*, *[358]*
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)GePh_2GePh_3$ (**5.65**)	1975, 1900	вазелиновое масло	*данная работа*, *[358]*
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)GePh_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.66**)	1976, 1901	вазелиновое масло	*данная работа*, *[358]*
$Cr(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)GePh_2GeMe_2GePh_3$ (**5.67**)	1972, 1896	вазелиновое масло	*данная работа*, *[358]*
fac-$Mo(CO)_3(NCMe)_3$	1915, 1783	вазелиновое масло	[717], [725]
fac-$Mo(CO)_3(PMe_3)_3$	1927, 1828	не приведено	[726]
$Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_6)$	1987, 1916	гептан	[727]
	1985, 1912	вазелиновое масло	[728]
$Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5Me)$	1980, 1910	вазелиновое масло	[728]
$Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5SiMe_3)$	1986/1944, 1916/1874	вазелиновое масло	[728]
	1983, 1913	петролейный эфир	[703]
$Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)SiMe_2SiMe_3$	1981, 1912	изооктан	[663]
$Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)SiMe_2SiMe_2Ph$	1953, 1871	KBr	[703]
$Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5GeMe_3)$	1986/1958, 1909/1867	вазелиновое масло	[728]
$Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_5SnMe_3)$	1979/1951, 1909/1862	вазелиновое масло	[728]
$Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)GePh_2GeMe_3$ (**5.62**)	1978, 1900	вазелиновое масло	*данная работа*, *[358]*
fac-$W(CO)_3(NCMe)_3$	1885, 1778	вазелиновое масло	[717]
fac-$W(CO)_3[(MeO)_3P]_3$	1973, 1894/1880	гексадекан	[714]
fac-$W(CO)_3[Me_3P]_3$	1940, 1845	гексадекан	[714]
$W(CO)_3(\eta^6\text{-}C_6H_6)$	1968, 1886	CH_2Cl_2	[729]
$W(CO)_3(\eta^6\text{-}MeC_6H_5)$	1985, 1910	гептан	[730]
$W(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)SiMe_2SiMe_3$	1980, 1909	изооктан	[663]
$W(CO)_3(\eta^6\text{-}Ph)GePh_2GeMe_3$ (**5.63**)	1980, 1904	вазелиновое масло	*данная работа*, *[358]*

Электрохимическое поведение комплекса **5.64** как типичного представителя изученных соединений исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) (Рисунок 5.49). В этом случае происходит *обратимое* одноэлектронное окисление, $E_{1/2}$ = 0.32 V *vs.* Fc/Fc^+, связанное с процессом Cr(0)→Cr(+1) [731-733], что приводит к образованию стабильного катион-радикала [734]. По-видимому, присутствие донорной Ge-Ge группы дополнительно стабилизирует продукт окисления *[341]*; дальнейших окислений не наблюдается. Это драматическим образом отличается от исходного олигоорганогермана $Me_3GeGe(p\text{-Tol})_3$ (**5.43**) (см. выше *[339]*; E_{ox} 1.65 В *vs.* Ag/AgCl (1.20 В *vs.* Fc/Fc^+)), где происходит *необратимое* окисление Ge-Ge фрагмента при значительно большем потенциале. Электрохимическое окисление $(\eta^6\text{-}MeC_6H_5)Cr(CO)_3$ наблюдается при $E_{1/2}$ = 0.38 V *vs.* Fc/Fc^+ [700, 732, 735], указывая, что присутствие в $Me_3GeGe(p\text{-Tol})_2(\eta^6\text{-Tol-}p)Cr(CO)_3$ (**5.64**) донорного фрагмента Ge_2, сопряженного с $(\eta^6\text{-}MeC_6H_5)Cr(CO)_3$, приводит к дестабилизации ВЗМО, локализованной на $Cr(CO)_3$ [736]. Введение Ge_2 фрагмента приводит к более эффективному сопряжению, чем моногермильного (ср. с $E_{1/2}$ 0.827 В *vs.* Ag/AgCl (0.377 В *vs.* Fc/Fc^+) для $Me_2Ge[(\eta^6\text{-}Ph)Cr(CO)_3]$) [731]).

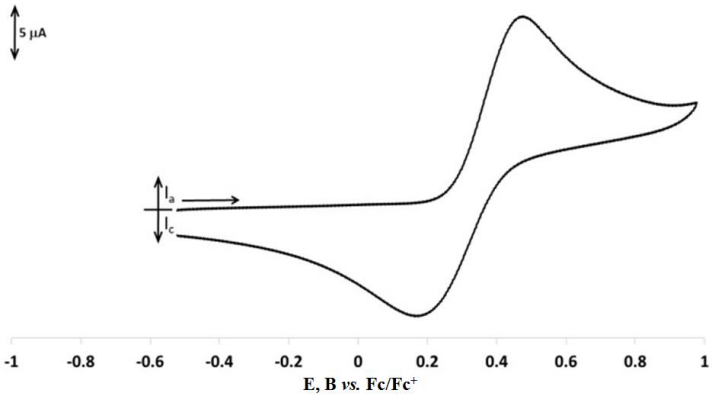


Рисунок 5.49. Циклическая вольтамперограмма комплекса $Me_3GeGe(p\text{-Tol})_2(\eta^6\text{-Tol-}p)Cr(CO)_3$ (**5.64**) (0.10 М раствор $[(n\text{-Bu})_4N][PF_6]$ в CH_2Cl_2; 250 мВ/с).

В заключение, можно сказать, что мы впервые получили комплексы арильных олигоорганогерманов с карбонилами переходных металлов, $R_3GeGeAr_2(R'C_6H_4\text{-}\eta^6)M(CO)_3$, для чего использовали ряд методов. Из них наиболее подходящим для синтеза таких производных является взаимодействие олигоорганогерманов с $M(CO)_3(NCMe)_3$. Анализ полученных данных показал, что для комплексов $(\eta^6\text{-Ar})M(CO)_3$ на основе арильных олигоорганогерманов наблюдается сопряжение (π-, d- и σ-) между всеми частями молекулы (Ge-Ge, арен, $M(CO)_3$); они оказывает влияние на свойства и структуру молекулы в целом. Олигоорганогерманоый заместитель в η^6-арильном кольце является донорным, так что комплексы $R_3GeGeAr_2(R'C_6H_4\text{-}\eta^6)M(CO)_3$ являются донорно-акцепторными. Введение Ge заместителей приводит к батохромному сдвигу полос УФ поглощения. Электрохимическое окисление $(\eta^6\text{-}ArGe_2R_5)M(CO)_3$ является обратимым, включает окисление M, а связи Ge-Ge при этом не затрагиваются.

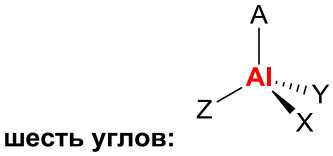
Раздел 6. Комплексы алюминия

Особый интерес к соединениям алюминия вызван их доступностью, а сам алюминий является третьим по распространенности элементом. Производные алюминия представляют неисчерпаемый источник для широкого спектра применений в различных областях деятельности человека.

Структурные особенности

К настоящему моменту изучено множество комплексов алюминия (Al^{+3}) на основе лигандов различной дентатности. Координация атома алюминия в таких комплексах может варьироваться от трех до восьми (КЧ – координационное число) в зависимости от количества лигандов, их дентатности и объема [737]; типичными являются КЧ 4-6. Наибольший интерес представляют комплексы алюминия с тетра- и пентакоординированным центром, поскольку они являются наиболее распространенными и используемыми в катализе благодаря наличию свободной позиции в координационном окружении. Заместители как у атома алюминия, так и в лиганде оказывают значительное влияние на параметры длин связей и углов в координационном окружении атома алюминия.

Геометрия *тетра*координированного атома алюминия может быть описана как тетраэдр (Т-4) или как тригональная пирамида (ТМР-4). Для различия этих полиэдров введен параметр *FCGP* («four coordinate geometric parameter», *FCGP* = ([максимальная сумма углов для одной грани] – [сумма трех оставшихся углов]*5.61+1516.15)/360; *FCGP* = 0 для идеального Т-4; *FCGP* = 1 для идеальной ТМР-4) [738] (Схема 1). При этом важно определить именно максимальную сумму углов для одной грани, которая представляет собой основание пирамиды. Из-за наличия стерически доступного положения в координационной сфере атома Al в ТМР-4 комплексы такой геометрии рассматриваются как более активные в катализе, где соединения алюминия участвуют как кислоты Льюиса.



шесть углов:
A-Al-X
A-Al-Y
A-Al-Z
X-Al-Z
X-Al-Y
Y-Al-Z

четыре грани:
(A-Al-X)+(X-Al-Z)+(A-Al-Z)
(A-Al-Z)+(Y-Al-Z)+(A-Al-Y)
(A-Al-Y)+(X-Al-Y)+(A-Al-X)
(X-Al-Y)+(Y-Al-Z)+(X-Al-Z)

Схема 6.1. Определение параметра *FCGP* для тетракоординированного атома алюминия.

Для комплексов, содержащих *пента*координированный атом Al, может реализовываться как геометрия тетрагональной пирамиды (SP-5), так и геометрия тригональной бипирамиды (TBP-5). Структура лиганда (природа и количество донорных атомов, размер хелатных циклов), электронные эффекты и стерический объем заместителей как в лиганде, так и при атоме алюминия определяют геометрию центрального атома. Степень искажения геометрического окружения атома алюминия в случае пентакоординированного атома может быть определена на основании данных РСА с применением параметра τ, $\tau = (\beta - \alpha)/60$ [739] (Схема 6.2). В этом уравнении β и α представляют собой максимальные углы между заместителями ($\beta > \alpha$). Величина τ может варьироваться от 0 (SP-5, идеальная тетрагональная пирамида) до 1 (TBP-5, идеальная тригональная бипирамида).



Схема 6.2. Типы окружения *пента*координированного атома алюминия.

Известно, что химический сдвиг ядра ^{27}Al в спектрах ЯМР зависит от координационного числа атома алюминия [95, 740-748]. Было охарактеризовано большое количество комплексных соединений алюминия с различной координацией центрального атома. Обнаружено, что органические соединения, содержащие *трехкоординированный* атом алюминия, характеризуются сигналами в области 280-210 м.д. Для *тетракоординированного* атома алюминия характерны сигналы в области 190-90 м.д., для *пентакоординированного* – 90 – 20 м.д., для *гексакоординированного* – 10 – (-10) м.д. Сигналы атомов любой координации характеризуются большим уширением ($\omega_{1/2}$ от 700 до 9000 Гц). Использование данных спектроскопии ЯМР ^{27}Al, подкрепленных данными спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, позволяет с большой степенью достоверности установить структуру комплексов алюминия в растворе.

Синтез комплексов алюминия

Исследование строения и структуры комплексов алюминия (олигомерность, геометрия центрального атома, зависимость свойств от структурных особенностей) является актуальной задачей. Кроме того, комплексы алюминия привлекательны с точки зрения использования их в качестве инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров, протекающей с раскрытием цикла (здесь и далее «ROP» от англ. «ring-opening polymerization») [749, 750] благодаря низкой стоимости и контролируемому характеру полимеризации (контролируемая молекулярная масса полимеров M_n и их полидисперсность). В последнее время у исследователей появились сомнения в малой токсичности производных данного металла [751, 752], однако использование инициаторов на основе алюминия для синтеза полимеров немедицинского назначения представляется весьма перспективным.

В качестве инициатора ROP удобны производные, содержащие при атоме алюминия алкоксидную или алкильную группу. В последнем случае полимеризация проводится в присутствии внешнего нуклеофила, в качестве которого обычно используется бензиловый спирт.

Среди лигандов, синтезированных нами, наиболее подходящими для получения комплексов алюминия являются:

- *ONO*-лиганды (диалканоламины, 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридины и аминобис(фенолы));
- *ONNO*-лиганды (6,6’-бис(гидроксиалкил)-2,2’-бипиридин);
- *NNN*-лиганды (диалкилентриамины);
- *NNO*-лиганды.

Кроме того, для разработки синтеза макромономеров на основе комплексов алюминия были использованы иминофенольные и саленовые лиганды (*ON*- и *ONNO*-лиганды).

Основной метод синтеза рассматриваемых комплексов алюминия включает обработку стехиометрических количеств доступного AlR_3 соответствующими лигандами. В качестве основного алюминийсодержащего реагента использовали раствор триметилалюминия в толуоле (2.0 М); хотя

хорошо известно, что $AlMe_3$ имеет димерное строение (мостиковые метильные группы), для простоты здесь и далее он фигурирует в виде $AlMe_3$. Кроме того, мы применяли триизопропоксид алюминия или генерируемые *in situ* алкоксиды алюминия.

При написании этого раздела использованы собственные публикации автора *[3, 4, 6, 8, 753, 754]*.

Комплексы алюминия на основе диалканоламинов (ONO-лигандов)

Необходимо отметить, что производные алюминия на основе диалканоламинов являются малоизученными соединениями. Известно, что в комплексах титана диалканоламины являются лигандами, изменяя структуру которых, можно управлять строением и степенью олигомерности комплекса *[28, 29, 755]*. Учитывая этот факт, нами были синтезированы три представителя этого класса соединений **6.1**–**6.3** (Схема 6.3). Основным методом синтеза была реакция алкоксидеалкилирования триметилалюминия соответствующими лигандами **1.10**, **1.12** и **1.7**. Для успешного прохождения реакции требуется обратный порядок прибавления реагентов (добавлять раствор лиганда к $AlMe_3$; см. Экспериментальную часть); в противном случае получается соединение (по-видимому, полимерной структуры), нерастворимое в обычных органических растворителях (хлороформ, диметилсульфоксид, ТГФ). Мы установили, что тетрилены на основе диалканоламинов (синтезированные нами ранее; см. Раздел 2) могут являться исходными соединениями в реакции *переметаллирования*, причем выход продуктов в этом случае выше (74-92 *vs.* 63-72 %).

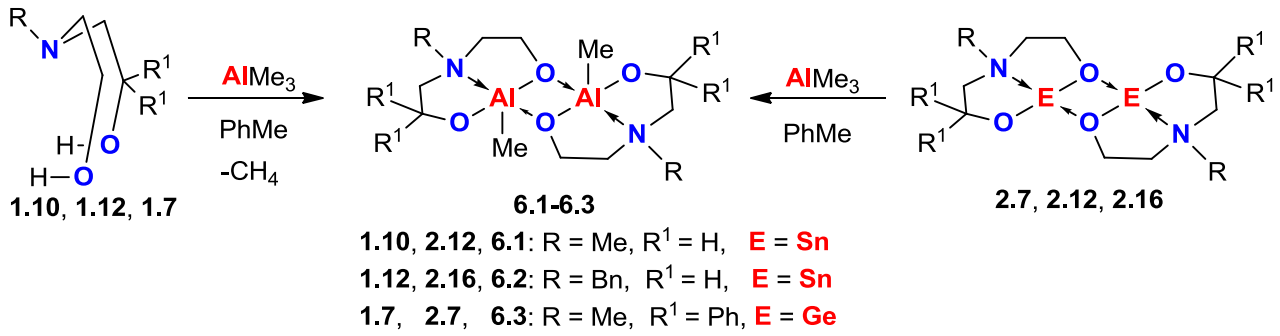


Схема 6.3. Синтез комплексов алюминия на основе диалканоламинов.

Структура полученных соединений **6.1**–**6.3** установлена на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C, состав подтвержден элементным анализом. В случае соединения **6.1** удалось зарегистрировать спектр ЯМР ^{27}Al (химический сдвиг δ 50 м.д. в $CDCl_3$); величина δ дает возможность однозначно утверждать, что КЧ атома алюминия в соединении **6.1** равно 5, т.е. наблюдается димеризация. Эти комплексы получены в виде смеси диастереомеров, образование которых вызвано димерной структурой.

Итак, метильные комплексы алюминия на основе диалканоламинов легко синтезировать в реакциях алкоксидеметилирования или переметаллирования стабилизированных тетриленов. В случае реакции со спиртами порядок прибавления реагентов оказывает влияние на выход продукта. Все комплексы димерны.

Комплексы на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов (ONO-лигандов)

Комплексы алюминия на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов представляют интерес благодаря особым стерическим и электронным свойствам Py лиганда. В работе основное внимание было уделено лигандам, содержащим объемные заместители, что представлялось нам особенно важным для стабилизации мономерных структур. Для синтеза метильных комплексов алюминия **6.5-6.9** мы использовали реакцию Me_3Al с соответствующими лигандами **1.15-1.19**; выходы продуктов высокие (59-97 %; см. Эксперимент) (Схема 6.4). Было установлено, что структура лиганда (наличие метиленовых групп между Py и OCR_2 координационными фрагментами, X/X', влияющее на потенциальное образование 5-7-членного хелатного цикла) определяет направление реакции. Так, в случае лиганда **1.14**, *не содержащего* метиленовых групп (X = X' = -), при взаимодействии с 1 эквивалентом $AlMe_3$ выделен принципиально иной продукт, комплекс **6.4**, образование которого объясняется жесткой структурой лиганда.

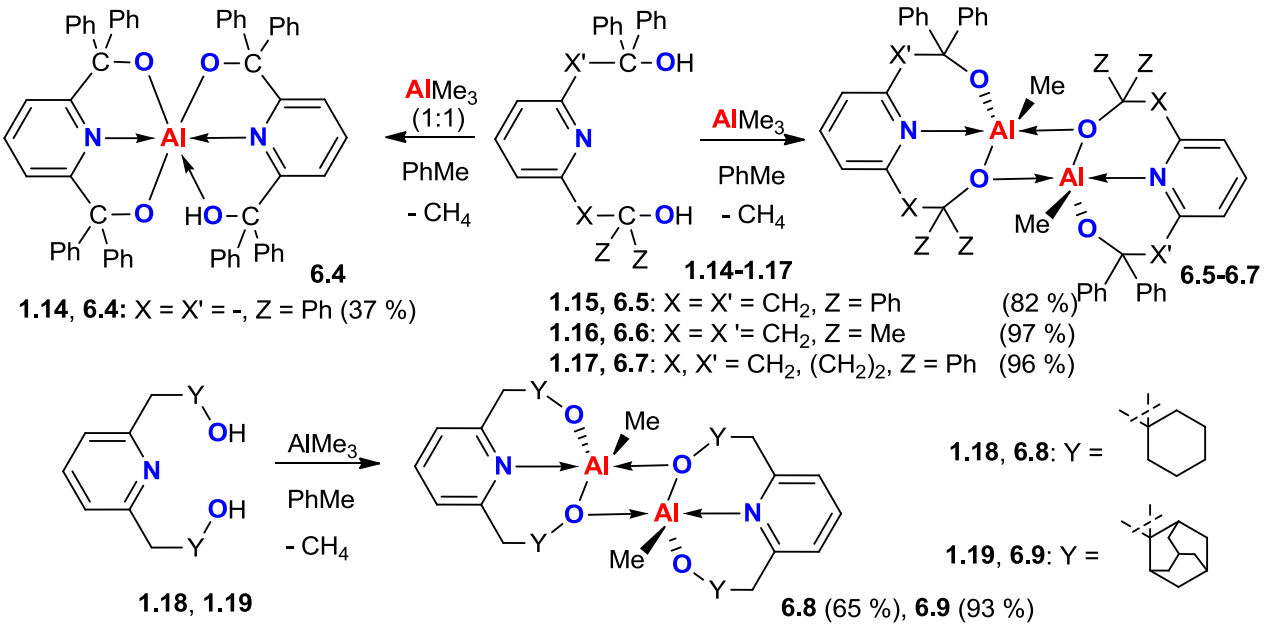


Схема 6.4. Синтез комплексов алюминия на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов из лигандов.

Интересно отметить, что порядок прибавления реагентов при синтезе метильных комплексов на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов влияет на выход продуктов. Так, например, для **6.5** выход падает с 82 до 59 % при переходе к обратному прибавлению (лиганд добавляется к раствору $AlMe_3$). Этот факт в сравнении с данными, полученными для диалканоламинов (см. выше), указывает на определяющее влияние природы лиганда на характер протекания реакции.

Метильные комплексы алюминия могут быть получены с высокими выходами в реакциях переметаллирования тетриленов под действием триметилалюминия (ср. для **6.5** 90 %, Схема 6.5, *vs.* 82 %, Схема 6.5).

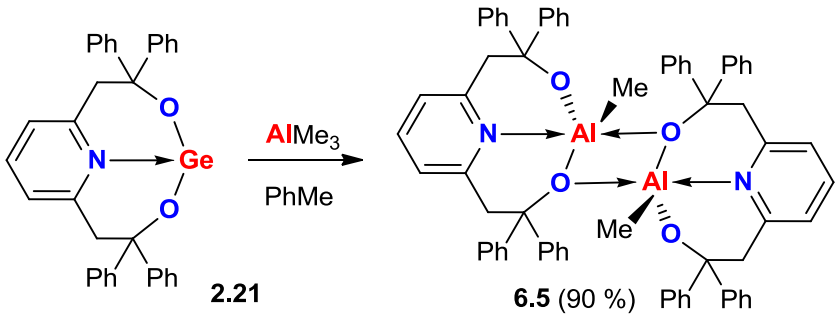


Схема 6.5. Синтез *метильных* комплексов алюминия на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов в реакциях *переметаллирования*.

Структура соединений **6.4**-**6.9** установлена с использованием методов спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, состав подтвержден данными элементного анализа. Для соединений ([2,6-Py($CH_2CPh_2O)_2$]AlMe)$_2$ (**6.5**) и ([2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2O$)(CH_2CPh_2O)]AlMe)$_2$ (**6.7**) удалось зарегистрировать спектры ЯМР ^{27}Al ($CDCl_3$ δ 40 и 90 м.д., соответственно), что характерно для КЧ 5 атома алюминия (димерная структура). Кроме того, в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C комплексов **6.5**, **6.8** и **6.9** на основе стерически громоздких лигандов наблюдается только один набор сигналов, что указывает на быстрое равновесие мономер-димер в растворе. На примере комплекса (2,6-Py(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)AlMe)$_2$ (**6.6**), полученного на основе *несимметричного* лиганда 2,6-Py(CH_2CMe_2OH)(CH_2CPh_2OH) (**1.16**), было проведено детальное исследование степени его олигомерности в растворе. Показано, что в смеси растворителей $CDCl_3$ – ДМСО-d_6 присутствуют два комплекса. Для того чтобы определить структуры этих комплексов (мономер, димер, комплекс с ДМСО-d_6), был проведен эксперимент ЯМР DOSY [187, 756-758]. Установлено, что молекулярные массы этих частиц (для раствора в $CDCl_3$ M = 820.0 Да, D = 1.74×10^{-10} м^2 с$^{-1}$; для раствора в смеси $CDCl_3$ – ДМСО-d_6 M = 497.1 Да, D = 2.19×10^{-10} м^2 с$^{-1}$) коррелируют с молекулярной массой, соответствующей димеру (M = 774.9 Да) и мономерному аддукту с молекулой ДМСО-d_6 (M = 465.6 Да), соответственно. Таким образом, в растворе метильного комплекса **6.6** наблюдается равновесие мономер–димер (как в ДМСО, так и в хлороформе). По-видимому, наличие такого равновесия характерно для всех метильных комплексов алюминия на основе подобных полидентатных лигандов. В случае комплекса ([2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2O$)(CH_2CPh_2O)]AlMe)$_2$ (**6.7**), полученного на основе несимметричного лиганды **1.17**, можно предположить, что димеризация осуществляется с участием большей мостиковой $CH_2CH_2CPh_2$*O* группы как более гибкой.

Структура соединений (2,6-Py($CPh_2O)_2$)(2,6Py(CPh_2O)(CPh_2OH)])Al (**6.4**), ([2,6-Py(CH_2CPh_2O)(CH_2CMe_2O)]AlMe)$_2$ (**6.6**) и ([2,6-Py(CH_2[Cy]O)$_2$]AlMe)$_2$ (**6.8**) исследована методом РСА (Рисунки 6.1-6.3).

Координационное число атома алюминия в **6.4** равно шести. Координационный полиэдр центрального атома представляет собой искаженный октаэдр (OC-6) с *транс*-расположением двух атомов азота и атомов кислорода одного лиганда (осевой или *mer*-изомер). Следует отметить, что самой длинной связью алюминий-кислород в этом соединении ожидаемо является координационная связь Al←*O*H, а самой короткой – связь, находящаяся в *транс*-положении по отношению к ней. Связи Al–N в **6.4** короче аналогичных в **6.6** благодаря большему количеству акцепторных заместителей.

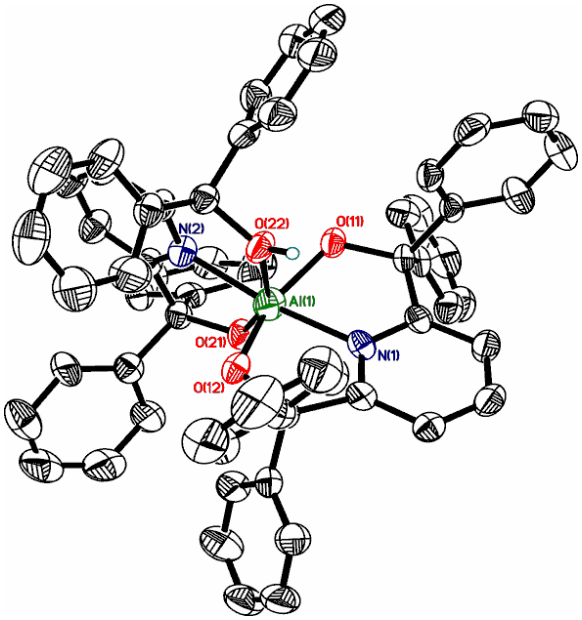


Рисунок 6.1. Молекулярная структура комплекса (2,6-Py(CPh$_2$O)$_2$)(2,6Py(CPh$_2$O)(CPh$_2$OH)])Al (**6.4**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(21) 1.754(5), Al(1)-O(12) 1.920(6), Al(1)-O(11) 1.929(6), Al(1)-O(22) 2.177(5), Al(1)-N(1) 1.983(6), Al(1)-N(2) 2.013(6); O(12)-Al(1)-O(11) 155.5(2), O(12)-Al(1)-N(1) 79.5(2), O(11)-Al(1)-N(1) 80.7(2), N(1)-Al(1)-N(2) 169.3(3), O(21)-Al(1)-O(22) 155.4(2).

Координационное число атома алюминия в комплексе **6.6** (Рисунок 6.2) равно пяти, соединение существует в твердой фазе в виде димера, причем димеризация осуществляется за счет образования дополнительной связи атома алюминия с атомом кислорода группы *O*CMe$_2$ второго лигандного фрагмента (наиболее стерически доступный атом кислорода); в результате получается четырехчленный цикл Al$_2$O$_2$. Координационный полиэдр центрального атома представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5, τ = 0.69), с атомами азота и кислорода второго лигандного фрагмента в аксиальных положениях (O(2A)-Al(1)-N(1) 166.13(8)^o). Длина связи N→Al (2.1850(19) Å) ожидаемо больше, чем длины аналогичной связи в *мономерных* комплексах алюминия **6.24**, **6.25** или **6.27** (см. ниже) на основе родственных диалкилентриаминов. В соединении (2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)AlMe)$_2$ (**6.6**) две метильные группы находятся в *цис*-положении относительно Al$_2$O$_2$ цикла; возможный диастереомерный комплекс (*транс*-диастереомер) не образуется даже в растворе (по данным спектроскопии ЯМР).

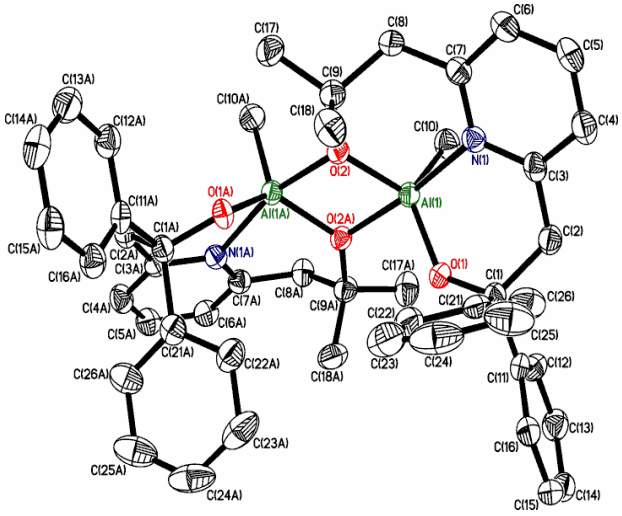


Рисунок 6.2. Молекулярная структура комплекса ([2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CMe$_2$O)]AlMe)$_2$ (**6.6**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(1) 1.7594(16), Al(1)-O(2) 1.8272(17), Al(1)-O(2A) 1.9413(15), Al(1)-C(10) 1.977(2), Al(1)-N(1) 2.1850(19); O(1)-Al(1)-O(2) 124.67(8), O(1)-Al(1)-C(10) 121.94(10), O(2)-Al(1)-C(10) 113.39(9).

В комплексе **6.8** (Рисунок 6.3) содержатся две независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами (Таблица 6.1); основное различие наблюдается в конформациях циклогексановых циклов. В общем, геометрия комплекса **6.8** весьма близка к геометрии **6.6** (димер, *цис*-расположение метильных групп, TBP-5, τ = 0.70-0.75). Таким образом, образуется димер несмотря на стерически громоздкий лиганд 2,6-Py(CH$_2$[Cy]OH)$_2$ (**1.18**).

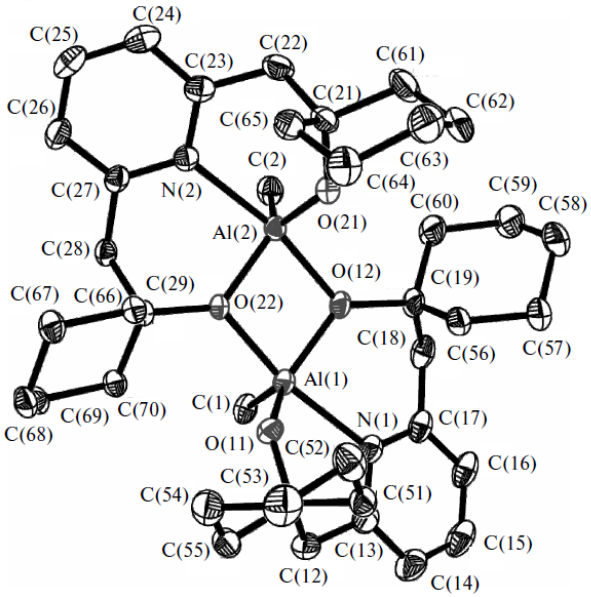


Рисунок 6.3. Молекулярная структура комплекса ([2,6-Py(CH_2[Cy]O)$_2$]AlMe)$_2$ (**6.8**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватная молекула толуола не приведены.

Таблица 6.1. Основные структурные параметры комплекса ([2,6-Py(CH_2[Cy]O)$_2$]AlMe)$_2$ (**6.8**) (две независимые молекулы **A** и **B**). Избранные длины связей (Å) и углы (градусы).

	A	B
Al-N	2.1584(15), 2.1732(14)	2.1620(14), 2.1655(15)
Al-C	2.0196(17), 1.9897(19)	2.0182(17), 1.9841(18)
Al-O	1.7457(12), 1.7552(12)	1.7479(12), 1.7429(13)
Al-O(мостиковый)	1.8239(12), 1.9276(11), 1.8347(12), 1.9422(12)	1.8225(12), 1.9426(12), 1.8284(12), 1.9366(12)
O-Al-O	122.10(6), 93.82(5), 77.69(5), 121.54(6), 93.26(5), 77.07(5)	123.60(6), 92.82(5), 77.74(5), 121.68(6), 90.74(5), 77.76(5)
O-Al-C	124.17(7), 113.69(7), 99.90(6), 124.67(7), 113.77(7), 100.30(7)	124.00(7), 112.39(6), 99.92(6), 125.17(7), 113.15(7), 101.39(7)
O-Al-N	89.96(6), 91.42(6), 168.86(6), 89.33(5), 90.53(5), 166.79(6)	90.05(6), 91.11(5), 168.16(6), 89.03(6), 91.23(5), 166.88(6)
C-Al-N	86.55(6), 88.79(7)	87.94(6), 89.42(7)

Комплексы алюминия с алкоксидными инициирующими группами более эффективны в ROP, чем каталитическая система на основе метильный комплекс/соинициатор (спирт). Поэтому в данной работе мы целенаправленно получали также алкоксидные комплексы алюминия на основе полидентатных лигандов. При этом мы установили, что прямой алкоголиз метильных комплексов **6.5**–**6.7** под действием MeOH или BnOH не приводит к желаемым соединениям. В этом случае получается трудно разделимая смесь соединений, содержащая в том числе свободный лиганд (согласно данным спектроскопии ЯМР). Поэтому для синтеза целевых алкоксидных комплексов в качестве исходных соединений алюминия мы использовали генерируемые *in situ* [$Me_2Al(OMe)]_n$, [$Al(OMe)_3]_n$ или [$Me_2Al(OBn)]_n$.

Мы нашли, что структура лиганда определяет тип продукта. Так, *метильный* комплекс (2,6-

Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)AlMe)$_2$ (**6.6**) получается при взаимодействии лиганда 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.16**) с [Me$_2$Al(OMe)]$_n$, генерируемым *in situ* (Схема 6.6); при этом комплекс, содержащий фрагмент MeO–Al не был обнаружен в реакционной смеси (по данным спектроскопии ЯМР). Таким образом, лиганд **1.16** *ONO*-типа ведет себя в этой реакции аналогично BnN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.35**), лиганду *NNN*-типа (см. ниже; Схема 6.11).

Напротив, при взаимодействии 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH)$_2$ (**1.15**) с генерируемым *in situ* [Me$_2$Al(OMe)]$_n$ образуется *метоксидное* производное алюминия ([2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$]AlOMe)$_2$ (**6.10**). Состав соединения **6.10** подтвержден данными элементного анализа, а структура доказана как данными спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, так и контрольным синтезом при взаимодействии генерируемого *in situ* [(MeO)$_3$Al]$_n$ с лигандом **1.15**. Алкоксидные комплексы **6.11-6.13** были получены в аналогичных условиях (Схема 6.6). При этом в случае димерного комплекса ([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlOMe)$_2$ (**6.12**), полученного на основе *несимметричного* лиганда 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.17**) (два разных гидроксиалкильных заместителя), возможно образование двух диастереомеров, *цис-*/*транс-*, что и наблюдается в действительности (соотношение 1.1:1; см. Эксперимент; Схема 6.7). Согласно данным спектроскопии ЯМР (CDCl$_3$, 50 °C), соотношение между этими изомерами в растворе не изменяется.

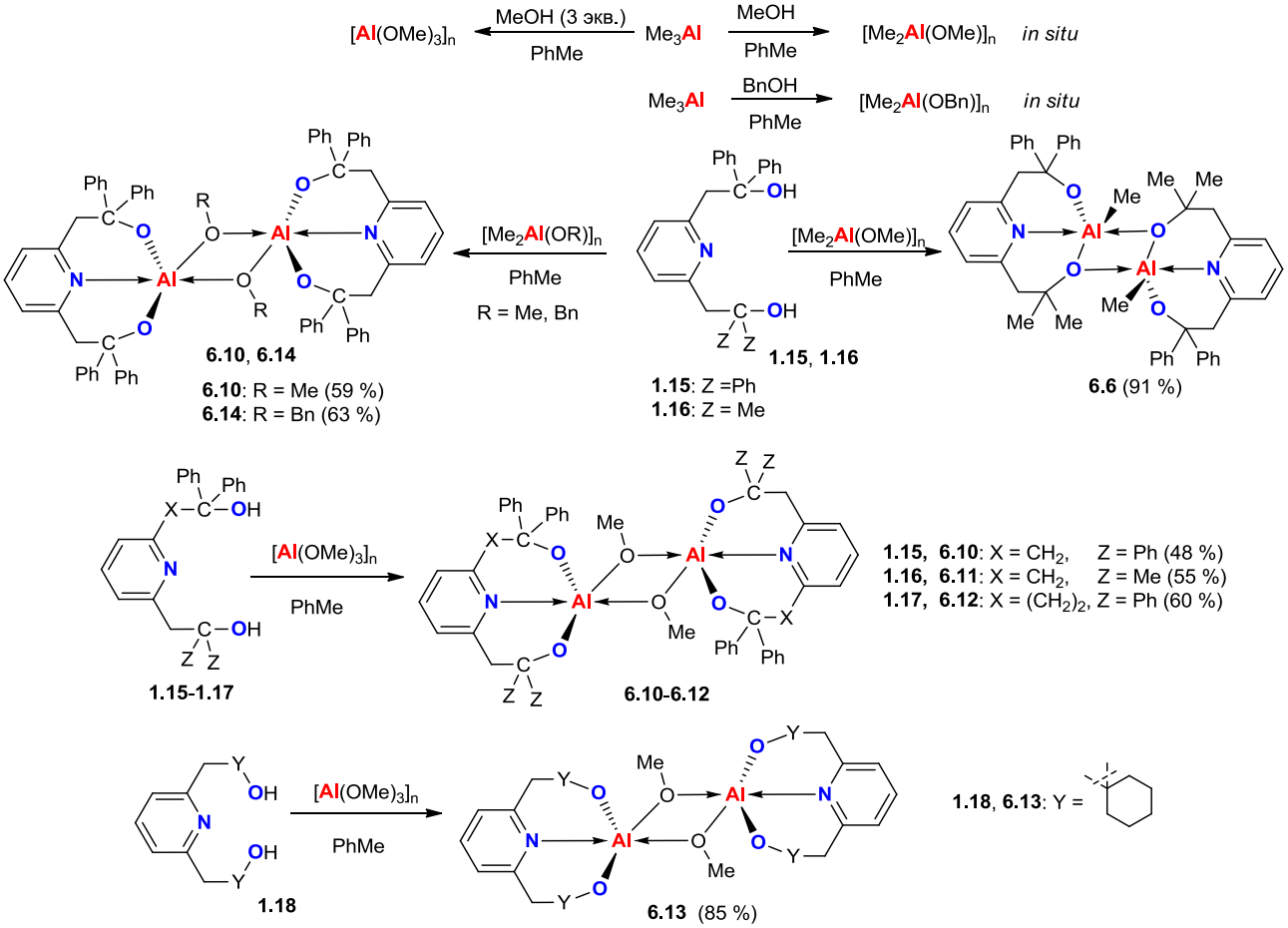


Схема 6.6. Взаимодействие 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов (*ONO*-лиганды) с алкоксидами Al.

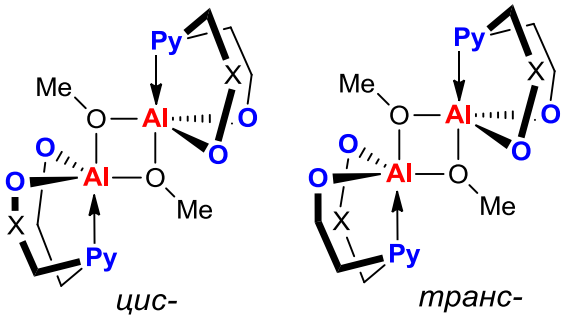
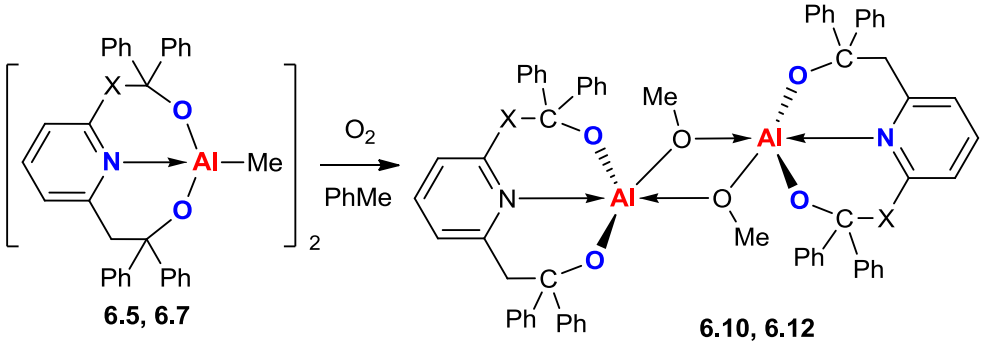


Схема 6.7. Схематичное представление *цис*- и *транс*-изомеров для димерного комплекса ([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlOMe)$_2$ (**6.12**), полученного на основе несимметричного лиганда.

Кроме того, *метоксидный* комплекс ([2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$]Al*OMe*)$_2$ (**6.10**) получается при выдерживании на воздухе *метильного* комплекса ([2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$]Al*Me*)$_2$ (**6.5**). Комплекс ([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlMe)$_2$ (**6.7**) ведет себя на воздухе аналогично, давая метоксидное производное ([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlOMe)$_2$ (**6.12**) (Схема 6.8).



6.5, 6.10: X = CH$_2$ (92 %)
6.7, 6.12: X = (CH$_2$)$_2$ (94 %)

Схема 6.8. Синтез алкоксидных комплексов алюминия при окислении метильных производных.

Необходимо отметить, что высокая эффективность реакции окисления (выходы 92-94 %) привлекательна для дальнейшего практического применения. Хорошо известно, что окисление алюминийорганических соединений используется для синтеза жирных спиртов (реакция Циглера) [759].

Молекулярные структуры комплексов ([2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$]AlOMe)$_2$ (**6.10**) (Рисунок П9, Приложение) и ([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlOMe)$_2$ (**6.12**) (Рисунок 6.4) установлены на основании РСА; для соединения **6.10** качество рентгеноструктурного эксперимента оказалось неудовлетворительным, однако связи между атомами установлены однозначно.

Комплексы **6.10** и **6.12** в твердой фазе димерны, координационное число атома алюминия равно пяти, геометрия может быть описана как тригональная бипирамида (TBP-5, τ = 0.81). Димеризация осуществляется за счет образования дополнительной связи атома алюминия с атомом кислорода группы *O*Me второй метоксидной группы (наиболее стерически доступный атом кислорода), приводя в случае несимметричного **6.12** к *транс*-изомеру. В аксиальных положениях находятся атомы азота и кислорода мостиковой OMe. В комплексе ([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlOMe)$_2$ (**6.12**) длина связи Al–N (2.103(3) Å) короче, чем длина аналогичной связи в (2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)AlMe)$_2$ (**6.6**) (2.1850(19) Å, см. выше; Рисунок 6.2), что объясняется присутствием в **6.12** метоксидной вместо донорной метильной группы, связанной с атомом алюминия.

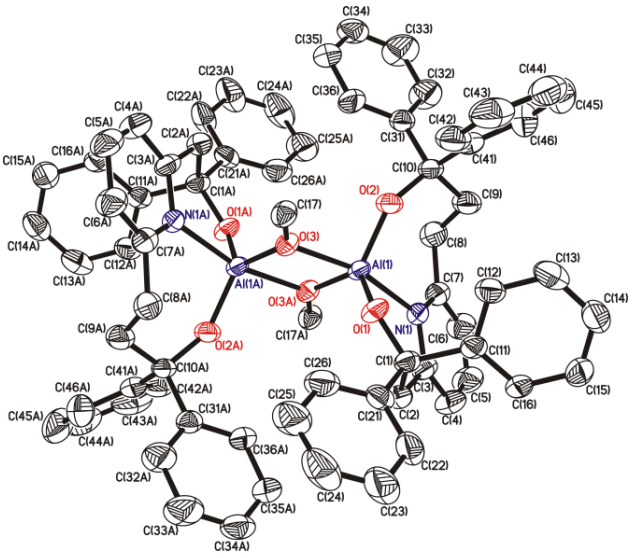


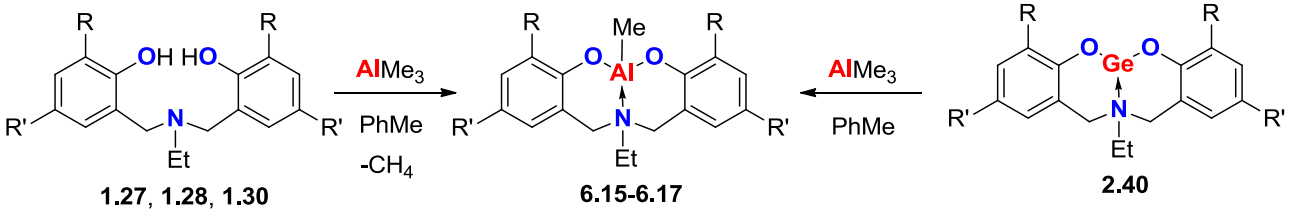
Рисунок 6.4. Молекулярная структура комплекса ([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlOMe)$_2$ (**6.12**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(1) 1.739(3), Al(1)-O(2) 1.732(3), Al(1)-O(3A) 1.823(3), Al(1)-O(3) 1.915(3), Al(1)-N(1) 2.100(3); O(1)-Al(1)-O(2) 113.24(16), O(1)-Al(1)-O(3A) 122.99(14), O(2)-Al(1)-O(3) 94.00(13), O(3A)-Al(1)-O(3) 75.69(13).

Итак, мы разработали методы синтеза метильных и алкоксидных комплексов алюминия на основе 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов (реакции алкоксидеметилирования, переметаллирования, переалкоксилирования). Мы впервые показали, что длина хелатной цепи *ONO*-лиганда определяет тип получаемого комплекса. Метоксидные комплексы Al на основе этих лигандов получаются из метильных при окислении сухим воздухом. Комплексы алюминия этого типа димерны, причем димеризация осуществляется с участием мостиковых алкоксидных групп.

Комплексы алюминия на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов))

Хотя комплексы алюминия на основе аминобис(фенолов) известны [43, 49, 760-764], в данной работе мы использовали лиганды с объемными заместителями прежде всего для стабилизации мономерной структуры и исследования влияния стерического эффекта на свойства всей молекулы.

При взаимодействии аминобис(фенолов) **1.27**, **1.28**, **1.30** с AlMe$_3$ в результате реакции феноксидеметилирования с высокими выходами были получены метильные комплексы алюминия **6.15**–**6.17** (Схема 6.9).



1.27, **6.15**: R = *t*-Bu, R' = Me (82%)
1.28, **6.16**: R = *t*-Bu, R' = *t*-Bu (84%)
1.29, **6.17**: R = CPhMe$_2$, R' = Me (75%)

2.40, **6.15**: R = *t*-Bu, R' = Me (82%)

Схема 6.9. Синтез комплексов алюминия **6.15**–**6.17**.

Комплекс **6.15** также получили в реакции переметаллирования при взаимодействии гермилена **2.40** с триметилалюминием.

Структура комплексов **6.15-6.17** установлена на основании данных спектроскопии ЯМР, состав подтвержден элементным анализом. В спектрах ЯМР наблюдается один набор сигналов, что указывает на мономерное строение данных производных в растворе (или быстрое в шкале времени

ЯМР равновесие мономер-димер). Кроме того, структура комплекса EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$AlMe (**6.15**) исследована методом РСА (Рисунок 6.5).

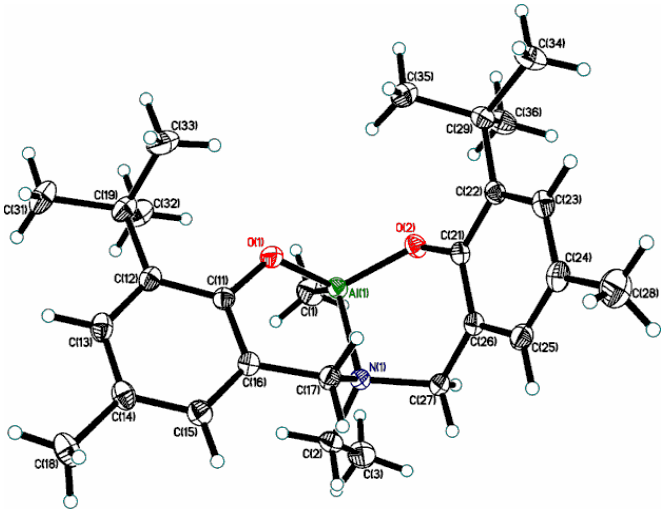


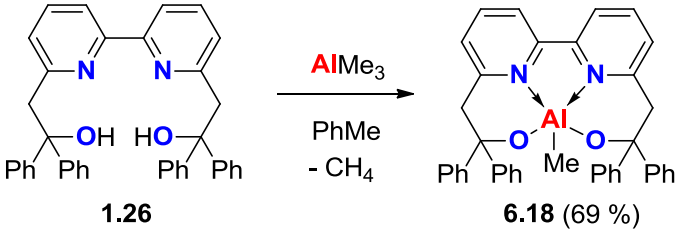
Рисунок 6.5. Молекулярная структура EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$AlMe (**6.15**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-C(1) 1.9465(11), Al(1)-N(1) 2.0101(8), Al(1)-O(1) 1.7493(7), Al(1)-O(2) 1.7459(7); O(1)-Al(1)-O(2) 112.43(3), O(2)-Al(1)-C(1) 113.85(4), O(1)-Al(1)-C(1) 113.75(4), O(2)-Al(1)-N(1) 98.22(3), O(1)-Al(1)-N(1) 98.96(3), C(1)-Al(1)-N(1) 117.89(4).

В твердой фазе соединение **6.15** мономерно, координационное число атома алюминия равно четырем, а координационный полиэдр атома Al представляет собой сильно искаженный тетраэдр (T-4); значение параметра *FCGP* составляет 0.25 (см. выше; *FCGP* = 0 в тетраэдре; *FCGP* = 1 в тригональной пирамиде) [738]. Длины связей Al–O, Al←N и Al–C в комплексе **6.15** близки к найденным ранее [43] для родственных аминобис(фенолятных) комплексов, содержащих координационный узел $C(O)_2$Al←N.

Таким образом, изменение типа полидентатного лиганда при переходе от спиртового к фенольному приводит к мономерным метильным комплексам алюминия.

Комплекс алюминия на основе ONNO-лиганда (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридина)

Новый метильный комплекс алюминия [(2,6-Py(CH_2CPh_2O))$_2$]AlMe (**6.18**) на основе бипиридильного лиганда (2,6-Py(CH_2CPh_2OH))$_2$ (**1.26**) получен при его взаимодействии с $AlMe_3$ (Схема 6.10). Необходимо отметить, что дентатность лиганда **1.26** увеличена до четырех по сравнению с ранее рассмотренными *ONO*-лигандами **1.15**-**1.19**.



1.26 **6.18** (69 %)

Схема 6.10. Синтез комплекса алюминия **6.18**.

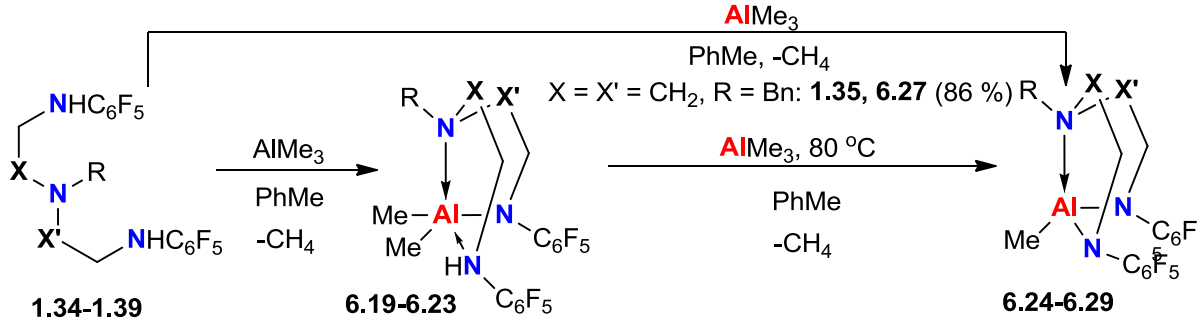
Наличие только одного набора сигналов в спектрах ЯМР комплекса **6.18** указывает на мономерную структуру соединения, причем оба атома азота координированы с атомом алюминия.

Таким образом, установлено, что структура полидентатного аминоспирта, выступающего в качестве лиганда, определяет структуру и даже тип получаемого комплекса алюминия. Комплексы на основе алкильных спиртов в значительной мере ассоциированы; увеличение дентатности лиганда приводит к мономерному комплексу.

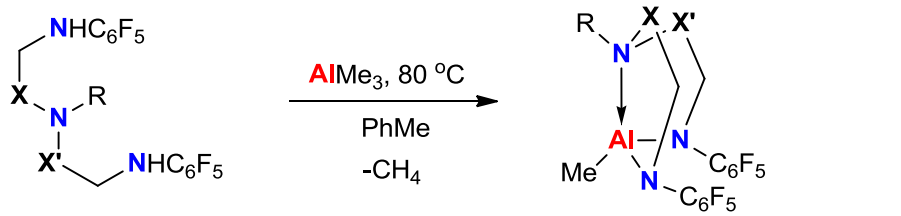
Комплексы на основе NNN-лигандов (диалкилентриаминов)

Мы предполагали, что применение тридентатных диалкилентриаминов, R***N***(CH$_2$(CH$_2$)$_n$***N***(H)R')(CH$_2$(CH$_2$)$_m$***N***(H)R'), как лигандов для синтеза комплексов алюминия представляется перспективным по нескольким причинам. Такие тридентатные лиганды достаточно вариативны по своей структуре, так как в них можно изменять природу заместителей при ковалентно связанных с атомом E концевых атомах азота (R'), то есть практически непосредственно оказывать влияние на электронные свойства атома металла E. Кроме того, можно ожидать, что наличие стерически объемных групп (R') рядом с атомом алюминия будет препятствовать димеризации полученных комплексов. Изменение количества метиленовых звеньев между атомами азота (длина хелатной цепи; n, m = 1, 2) также позволит управлять координационными свойствами атома алюминия, изменяя величину хелатного цикла. Из литературы известно, что комплексы алюминия на основе лигандов данного типа исследовались в качестве инициаторов ROP *рац*-LA [70, 765], пропиленоксида [765] и катализаторов кросс-альдольных реакций [766] и реакций циклоприсоединения кетена и альдегидов [767]. Длина хелатной цепи лиганда влияет на каталитическую активность производных различных элементов. Например, *Mountford et al.* показали, что в полимеризации этилена применение лиганда на основе дипропилентриамина приводит к значительному увеличению активности хлорсодержащих и дибензильных комплексов Zr по сравнению с родственными комплексами на основе диэтилентриамина [768].

Для синтеза целевых *метильных* комплексов алюминия **6.24-6.29** использовали реакцию аминодеметилирования при взаимодействии триметилалюминия с соответствующими лигандами. Мы установили, что структура лиганда существенно влияет на тип продукта. В случае бензильного лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.35**) реакция протекает уже при комнатной температуре, приводя к *метильному* комплексу [BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]Al*Me* (**6.27**). Напротив, в случае метильных лигандов **1.34**, **1.36** и **1.38**, несимметричного бензильного лиганда **1.37** и бензильного лиганда с «удлиненными» алкиленовыми группами **1.39** образуются *диметильные* комплексы **6.19-6.23**, в которых атом алюминия связан с лигандом одной ковалентной и двумя координационными связями; такие производные могут рассматриваться как интермедиаты в синтезе монометильных соединений. Действительно, нагревание комплексов **6.19-6.23** приводит к выделению метана и образованию соединений **6.24-6.29** (Схема 6.11).



X = X' = CH_2, R = Me: **1.34, 6.19** (96 %), **6.24** (80 %)
X = CH_2, X' = $(CH_2)_2$, R = Me: **1.36, 6.20** (43 %), **6.25** (92 %)
X = X' = $(CH_2)_2$, R = Me: **1.38, 6.21** (75 %), **6.26** (82 %)
X = CH_2, X' = $(CH_2)_2$, R = Bn: **1.37, 6.22** (54 %), **6.28** (45 %)
X = X' = $(CH_2)_2$, R = Bn: **1.39, 6.23** (69 %), **6.29** (64 %)



1.34, 1.36-1.39

6.24 (56 %), **6.25** (68 %), **6.26** (42 %), **6.28** (67 %), **6.29** (51 %)

Схема 6.11. Синтез метильных комплексов алюминия на основе *NNN*-лигандов.

Метильные комплексы **6.24-6.26**, **6.28** и **6.29** можно получать и без выделения промежуточных диметильных производных при длительном нагревании лигандов с $AlMe_3$ при 80 °C (Схема 6.11).

Структура полученных соединений установлена методами спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F и РСА (см. ниже). Для всех комплексов в спектрах ЯМР наблюдается один набор сигналов, что указывает на мономерное строение.

В соответствие с данными спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C диметильных комплексов **6.19-6.23** структура, указанная на Схеме 6.10, является наиболее вероятной (пентакоординированный атом алюминия, неэквивалентные метильные Al(Me)Me группы, образование шестичленного хелатного цикла приводит к ковалентным связям Al-N). В то же время изомерные структуры, в которых атом алюминия ковалентно связан с алкиленовой группой меньшей длины (меньшая длина хелатной цепи), могут представлять альтернативу приведенным соединениям, а их спектры ЯМР, по-видимому, весьма похожи.

Необходимо отметить, что для соединений $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2]AlMe$ (**6.24**) (δ 131 м.д., $CDCl_3$), $[BnN(CH_2CH_2NHC_6F_5)_2]AlMe$ (**6.27**) (δ 64 м.д., $CDCl_3$), $[BnN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2NC_6F_5)]AlMe$ (**6.28**) (δ 41 м.д., $CDCl_3$), $[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2]AlCl$ (**6.30**) (δ 48 м.д., $CDCl_3$) удалось зарегистрировать спектры ЯМР ^{27}Al. Значения δ свидетельствуют о том, что в растворе в соединении **6.24** КЧ атома алюминия равно 4 (*NNNC* координация), в то время как в комплексах **6.27**, **6.28**, **6.30** – 5 (*NNFNC* координация). Однако это связано не с димерностью соединений, а указывает на присутствие внутримолекулярного контакта Al-F (см. ниже данные РСА). Напротив, в растворе **6.24** данный внутримолекулярный контакт отсутствует.

Строение диметильного комплекса **6.23** (Рисунок 6.6) и метильных комплексов **6.24** (Рисунок 6.7), **6.25-6.27**, **6.29** (Рисунки П10-П13, Приложение) исследовано методом РСА. Установлено, что все соединения в кристалле мономерны; это позволяет утверждать, что в растворе данные производные также мономерны.

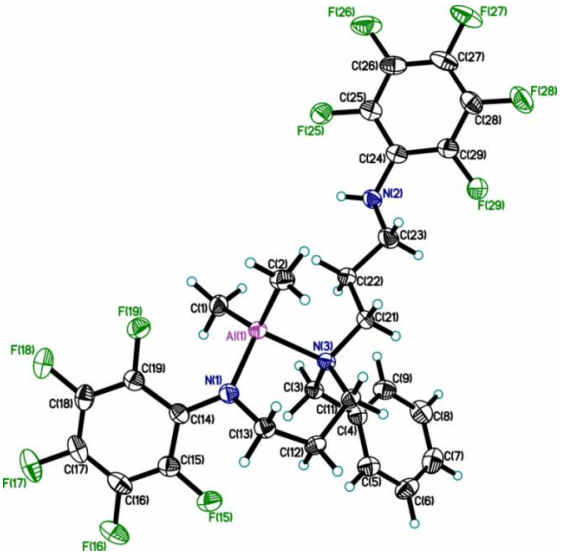


Рисунок 6.6. Молекулярная структура $[BnN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)]AlMe_2$ (**6.23**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-N(1) 1.8562(15), Al(1)-C(1) 1.9655(18), Al(1)-C(2) 1.9682(19), Al(1)-N(3) 2.0649(15); C(1)-Al(1)-C(2) 121.51(8), N(1)-Al(1)-C(2) 111.88(8), N(1)-Al(1)-C(1) 111.85(7), N(1)-Al(1)-N(3) 97.46(6), C(1)-Al(1)-N(3) 107.65(7), C(2)-Al(1)-N(3) 103.09(7).

В диметильном комплексе [BnN($CH_2CH_2CH_2NC_6F_5$)($CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5$)]Al*Me*$_2$ (**6.23**) координационное число атома алюминия равно 4. С атомом алюминия ковалентно связаны две метильные группы и лиганд через одну из N_{C6F5} групп; образование координационной связи атома Al с атомом N_{Bn} обусловлено заметно большей основностью последнего по сравнению со свободной (H)N_{C6F5}. Связь N→Al удлинена по сравнению с [BnN($CH_2CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.29**) (2.0649(15) *vs.* 2.0105(17) Å), так как в **6.23** атом алюминия связан с двумя донорными метильными группами. Координационный полиэдр представляет собой искаженный тетраэдр (Т-4, параметр *FCGP* = 0.37; параметр *FCGP* = 0 в идеальном Т-4, параметр *FCGP* = 1 в идеальной ТМР-4).

Структуры метильных Al*Me* комплексов [MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.24**), [MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)($CH_2CH_2CH_2NC_6F_5$)]AlMe (**6.25**), [MeN($CH_2CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.26**), [BnN($CH_2CH_2NHC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.27**), [BnN($CH_2CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.29**) весьма похожи; их структурные особенности детально рассматриваются далее на примере комплекса [MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.24**). Все эти комплексы мономерны; во всех наблюдается короткий контакт Al…F (2.53-3.04 Å). Аналогичные контакты наблюдаются в родственных комплексах [(F_3CCH_2NH)$_2$Si(NCH_2CF_3)$_2$AlMe]$_2$ (2.719 Å) [769] и [*o*-C_6F_4(NC_6F_5)$_2$AlMe]$_2$ (2.690 Å) [770].

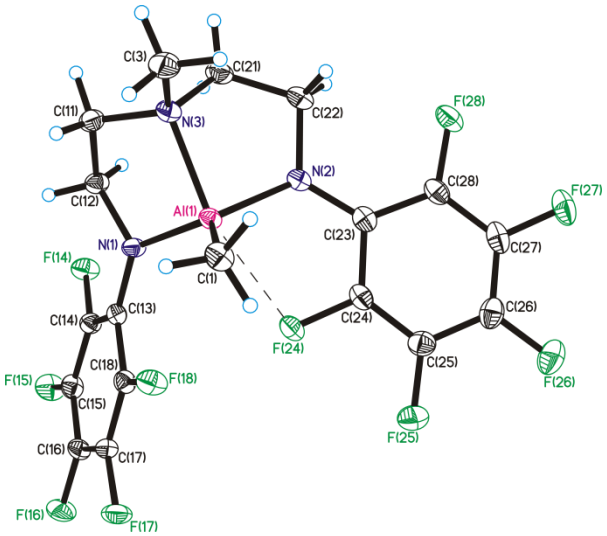
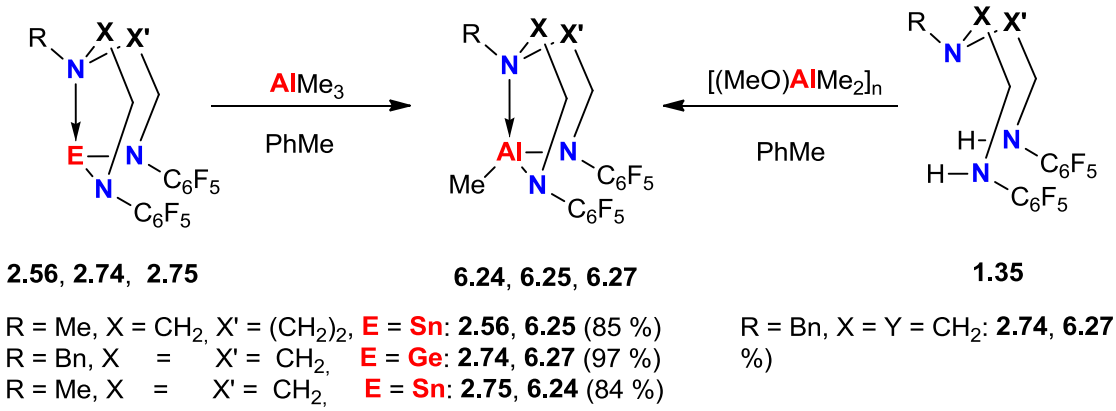


Рисунок 6.7. Молекулярная структура комплекса [MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.24**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-N(1) 1.8643(11), Al(1)-N(2) 1.8855(11), Al(1)-C(1) 1.9465(14), Al(1)-N(3) 2.0055(12), Al(1)-F(24) 2.5360(9); N(1)-Al(1)-N(2) 118.92(5), N(1)-Al(1)-C(1) 122.88(6), N(2)-Al(1)-C(1) 115.36(6), N(1)-Al(1)-N(3) 88.59(5), N(2)-Al(1)-N(3) 87.08(5), C(1)-Al(1)-N(3) 110.87(6), N(1)-Al(1)-F(24) 92.47(4), N(2)-Al(1)-F(24) 72.11(4), C(1)-Al(1)-F(24) 87.92(5), N(3)-Al(1)-F(24) 156.76(4).

Координационное число атома алюминия в **6.24**-**6.27** и **6.29** равно пяти за счет трех ковалентных (с двумя *N*C_6F_5 и атомом углерода *Me*) и двух координационных связей (прочной связи R*N*→Al и достаточно короткого внутримолекулярного контакта Al…F). Координационный полиэдр атома Al представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5, τ = 0.46-0.64), в аксиальных позициях которой располагаются координационно связанные атомы R*N* и F. Необходимо отметить, что увеличение на одну CH_2 группу длины алкиленовой цепи (длины хелатной цепи) не оказывает существенного влияния на длины ковалентных связей Al-*N*C_6F_5 и Al–C; наблюдается лишь слабое влияние на координационные связи, приводя к укорочению Al←N(координационный) и к удлинению Al…F.

В качестве альтернативного метода для синтеза комплексов **6.24**, **6.25** и **6.27** использовали реакцию переметаллирования тетриленов под действием триметилалюминия (Схема 6.12). Выходы в этой реакции выше (84-97 % *vs.* 56-86 %), чем в описанной выше реакции аминодеметилирования с участием триметилалюминия и лигандов **1.34**-**1.36** (Схема 6.11). Кроме того, комплекс **6.27** образуется при обработке лиганда **1.35** получаемым *in situ* [Me_2Al(OMe)] (Схема 6.12).



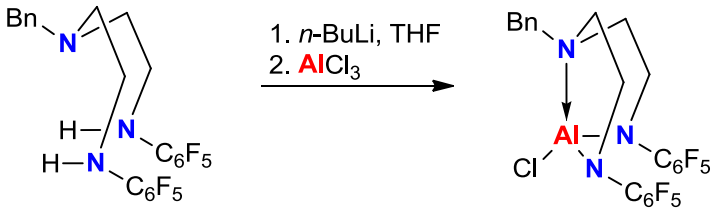
2.56, **2.74**, **2.75** — **6.24**, **6.25**, **6.27** — **1.35**

R = Me, X = CH_2, X' = $(CH_2)_2$, **E** = **Sn**: **2.56**, **6.25** (85 %)
R = Bn, X = X' = CH_2, **E** = **Ge**: **2.74**, **6.27** (97 %)
R = Me, X = X' = CH_2, **E** = **Sn**: **2.75**, **6.24** (84 %)

R = Bn, X = Y = CH_2: **2.74**, **6.27** (64 %)

Схема 6.12. Альтернативные способы синтеза комплексов алюминия на основе *NNN*-лигандов.

В попытках изменить характер заместителя при атоме алюминия мы установили, что хлорсодержащий комплекс **6.30** получается в реакции дилитиевой соли лиганда $BnN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)_2$ (**1.35**) (получена *in situ* при действии 2 эквивалентов *n*-BuLi) с трихлоридом алюминия. Целевое производное получено, однако, с низким выходом (31 %) (Схема 6.13).



1.35 — **6.30**

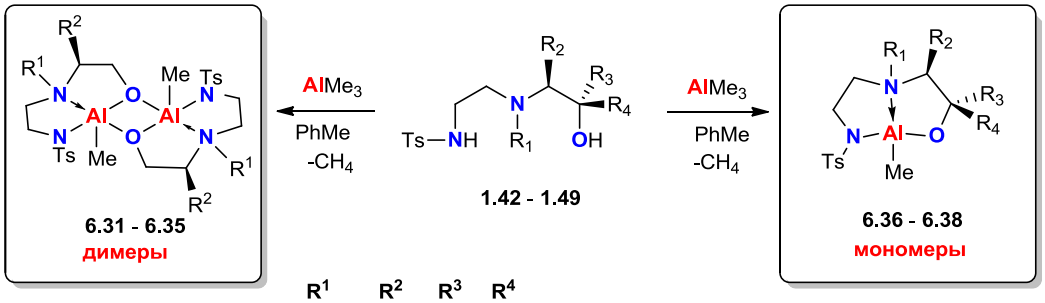
Схема 6.13. Синтез хлорсодержащего комплекса **6.30**.

Таким образом, метильные комплексы алюминия на основе *NNN*-лигандов мономерны. Их синтез в результате реакции аминодеметилирования протекает селективно и ступенчато.

Комплексы алюминия на основе NNO-лигандов

Лиганды *NNO*-типа **1.42-1.49**, различающиеся по своим стерическим свойствам, использовались для синтеза комплексов алюминия **6.31-6.38** в реакции с $AlMe_3$ (Схема 6.14).

Определение степени олигомерности комплексов алюминия на основе этих лигандов является главным вопросом при их исследовании. Можно предположить, что димеризация осуществляется посредством межмолекулярного O→Al связывания, приводящего к четырехчленному Al_2O_2 циклу. Этот вариант наиболее вероятен для лигандов **1.42-1.47**, не содержащих заместителей в кислородной $CH(R^2)CH_2OH$ группе. Напротив, можно предположить, что введение заместителей к атому углерода, находящемуся в α-положении к атому кислорода, приведет к мономерным производным.



	R^1	R^2	R^3	R^4		
1.42	Me	H	H	H	**6.31** (89%)	*2 диастереомера (3:2)*
1.44	Bn	H	H	H	**6.32** (80%)	*2 диастереомера (3:2)*
1.45	Bn	(*S*)-Ph	H	H	**6.33** (47%)	*энантиочистый*
1.46	Bn	(*S*)-Bn	H	H	**6.34** (50%)	*энантиочистый; 2 диастереомера (2:1)*
1.47	Bn	(*S*)-*i*-Bu	H	H	**6.35** (49%)	*энантиочистый*
1.48	Me	(*S*)-Me	H	(*R*)-Ph	**6.36** (63%)	*энантиочистый*
1.49	Bn	(*S*)-*i*-Bu	Ph	Ph	**6.37** (62%)	*энантиочистый*
1.43	Me	H	Ph	Ph	**6.38** (87%)	*1 диастереомер*

Схема 6.14. Синтез комплексов алюминия **6.31-6.38** на основе *NNO*-лигандов.

Для того чтобы определить степень олигомерности этих комплексов, мы использовали методы спектроскопии ЯМР (DOSY и ЯМР ^{27}Al), МАЛДИ масс-спектрометрии, а также РСА; молекулярные структуры комплексов ([MeN(CH$_2$CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**), ([BnN(CH$_2$CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (**6.32**), ([(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (**6.35**) и [(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe (**6.37**) представлены на Рисунках 6.8-6.11. Во всех исследованных комплексах наблюдается сильное R*N*→Al (R = Me, Bn) взаимодействие (2.028(3) Å в мономерном **6.37** и 2.156(2)-2.245(2) Å в димерных **6.31**, **6.32** и **6.35**). Такое взаимодействие приводит к тетраэдрической (*хиральной*) геометрии атома азота (углы при N варьируются в пределах 99-122°). Структуры родственных комплексов представлены на Схеме 6.15 [771-773].

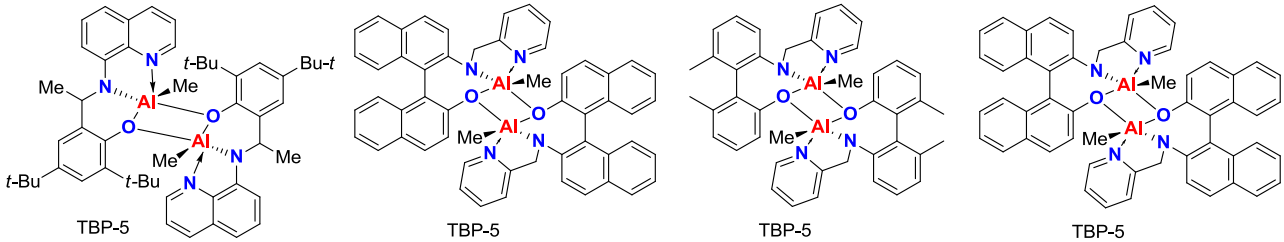


Схема 6.15. Структуры известных димерных комплексов алюминия на основе *NNO*-лигандов.

В димерном комплексе ([MeN(CH$_2$CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**) (Рисунок 6.8) оба атома алюминия пентакоординированы и имеют искаженную тригональнобипирамидальную геометрию (TBP-5, τ = 0.63/0.73; τ = 1 для идеальной TBP-5 [739]), где связанные с атомом Al координационными связями атомы Me*N* и O (от второго лиганда) располагаются в аксиальных положениях. Молекула имеет общую C_2 симметрию, т.е. два лигандных фрагмента эквивалентны. Две метильные Al*Me* группы расположены по одну сторону относительно Al_2O_2 плоскости (*цис*-конфигурация). В целом, димер **6.31** хирален благодаря стереогенным Al(1), N(11)/Al(2), N(21) атомам; оба энантиомера, R^*,R^*-(*R*,*R*-/*S*,*S*-), присутствуют в кристалле ($P2_1$/c, Z = 4).

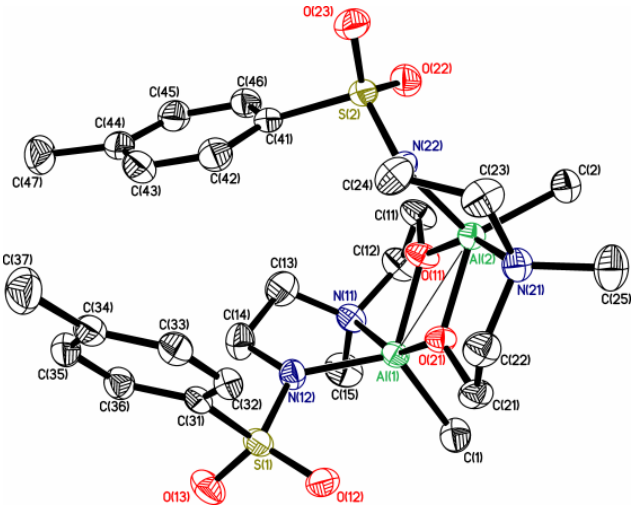


Рисунок 6.8. Молекулярная структура ([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(11) 1.8520(17), Al(1)-O(21) 1.8917(17), Al(1)-N(12) 1.901(2), Al(1)-C(1) 1.964(3), Al(1)-N(11) 2.156(2), Al(2)-O(21) 1.8429(17), Al(2)-O(11) 1.8933(17), Al(2)-N(22) 1.895(2), Al(2)-C(2) 1.958(3), Al(2)-N(21) 2.187(2); O(11)-Al(1)-O(21) 74.96(7), O(11)-Al(1)-N(12) 115.60(9), O(21)-Al(1)-N(12) 104.91(8), O(11)-Al(1)-C(1) 125.73(10), O(21)-Al(1)-C(1) 101.13(10), N(12)-Al(1)-C(1) 117.52(10), O(11)-Al(1)-N(11) 79.18(8), O(21)-Al(1)-N(11) 153.43(8), N(12)-Al(1)-N(11) 80.82(8), C(1)-Al(1)-N(11) 98.82(10).

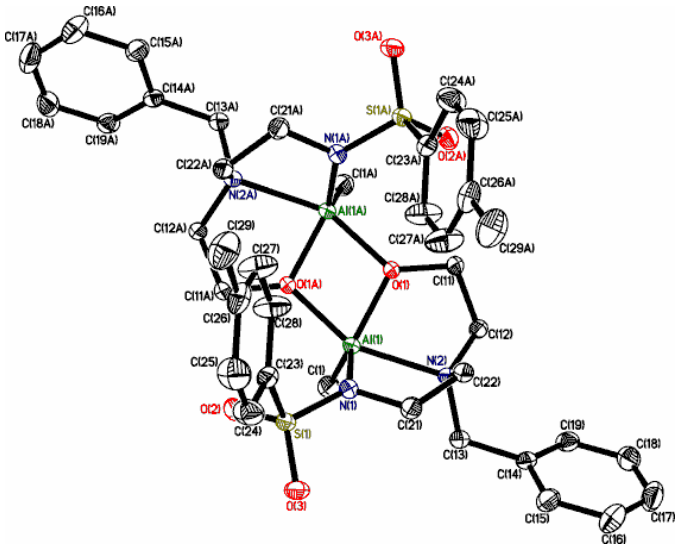


Рисунок 6.9. Молекулярная структура ([BnN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.32**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(1) 1.8529(11), Al(1)-N(1) 1.8963(14), Al(1)-O(1) 1.9066(11), Al(1)-C(1) 1.9605(18), Al(1)-N(2) 2.1681(13); O(1)-Al(1)-N(1) 116.00(6), O(1)-Al(1)-O(1) 74.66(5), N(1)-Al(1)-O(1) 104.05(6), O(1)-Al(1)-C(1) 122.18(7), N(1)-Al(1)-C(1) 120.84(7), O(1)-Al(1)-C(1) 100.45(7), O(1)-Al(1)-N(2) 79.86(5), N(1)-Al(1)-N(2) 80.72(5), O(1)-Al(1)-N(2) 153.53(5), C(1)-Al(1)-N(2) 99.05(7).

Молекулярная структура димерного комплекса ([BnN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.32**) (*C*2/c, Z = 4) (Рисунок 6.9) весьма похожа на ([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**). Замещение метильной группы на бензильную при третичном атоме азота, *Me*N *vs. Bn*N, не оказывает существенного влияния на геометрию молекулы (τ= 0.63, TBP-5, C_2 симметрия, *цис*-конфигурация Al*Me* групп). В кристалле **6.32** также присутствуют оба энантиомера (*S*,*S*- и *R*,*R*-конфигурации атомов Al и N).

Благодаря энантиомерно чистому лиганду BnN(CH(*i*-Bu)CH_2OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.47**) комплекс ([(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.35**) (Рисунок 6.10) кристаллизуется в хиральной ячейке ($P2_1$, Z = 2, параметр Флэка -0.02(5)). Введение *изо*-бутильного заместителя в NCH***R*** группу лиганда не приводит к мономерной структуре по причине удаленности его от мостикового узла, однако в отличие от рассмотренных выше ([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**) и ([BnN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.32**) в **6.35** метильные группы Al*Me* находятся в *транс*-положении относительно Al_2O_2 плоскости. Хиральность лиганда приводит к неэквивалентности лигандных фрагментов и AlMe групп (конфигурации *S*,*R*,*S*/*S*,*S*,*R* для C(12), N(12), Al(1)/C(42), N(22), Al(2)); структурные параметры атомов алюминия также отличаются (TBP-5, τ = 0.76 для Al(1) и 0.56 для Al(2)).

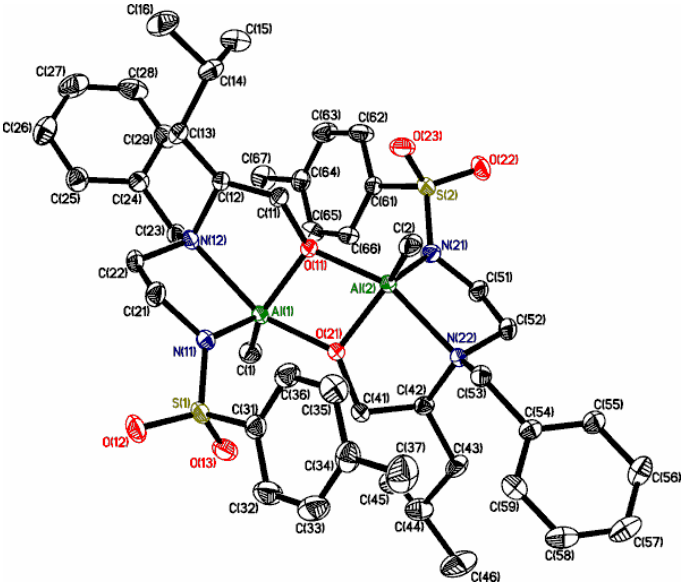


Рисунок 6.10. Молекулярная структура ([(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.35**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(11) 1.8333(16), Al(1)-N(11) 1.8923(19), Al(1)-O(21) 1.9110(17), Al(1)-C(1) 1.966(2), Al(1)-N(12) 2.245(2), Al(2)-O(21) 1.8480(16), Al(2)-O(11) 1.9048(17), Al(2)-N(21) 1.912(2), Al(2)-C(2) 1.961(2), Al(2)-N(22) 2.193(2); O(11)-Al(1)-N(11) 113.11(8), O(11)-Al(1)-O(21) 76.48(7), N(11)-Al(1)-O(21) 99.31(8), O(11)-Al(1)-C(1) 127.78(10), N(11)-Al(1)-C(1) 118.59(10), O(21)-Al(1)-C(1) 101.36(9), O(11)-Al(1)-N(12) 80.17(7), N(11)-Al(1)-N(12) 81.98(8), O(21)-Al(1)-N(12) 155.10(8), C(1)-Al(1)-N(12) 99.68(9), Al(1)-O(11)-Al(2) 103.81(8).

В димерных комплексах **6.31**, **6.32** и **6.35** циклы Al_2O_2 почти плоские. Варьирование заместителей при атомах C и N в этих соединениях лишь незначительно влияет на структурные параметры; длины связей и углы близки к найденным для родственных соединений (см. Схему 6.15). Необходимо отметить, что длина связи Al-O в этих соединениях близка к значениям, найденным нами для комплексов алюминия на основе *ONO*-лигандов (ср. с (2,6-Py(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)AlMe)$_2$ (**6.6**); 1.83-1.86 *vs.* 1.8272(17) Å; 1.89-1.92 *vs.* 1.9413(15) Å).

В отличие от димерных комплексов, где $R^3 = R^4 = H$, соединение [(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe (**6.37**) (Рисунок 6.11) является *мономерным* ($R^3 = R^4$ = Ph, Схема 6.14). Как мы и предполагали, введение объемных Ph групп к атому углерода в α-положении к атому O предотвращает димеризацию. Комплекс **6.37** получен на основе энантиомерно чистого лиганда (*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh_2OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.49**), поэтому кристаллизуется в хиральной ячейке ($P4_12_12$, Z = 8, параметр Флэка 0.05(11)). Геометрию атома алюминия можно описать как переходную от тетраэдрической к тригональнопирамидальной (*FCGP* = 0.49; *FCGP* = 1 и 0 для идеальной TMP-4 и T-4, соответственно) [738]. Значения эндоциклических N-Al-N и N-Al-O углов (близки 90°), сумма углов при атоме алюминия (349.89°; с атомами C(1), N(1), O(1)) указывают на TMP-4. Такая геометрия является необычной для комплексов алюминия; она наблюдается лишь в нескольких производных на основе аминофенолов ([$N(CH_2C_6H_2(Me)(t\text{-Bu})O)_3$]Al [774]) и трис- или бис(амидных) лигандов ($N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3$Al [775], BnN(CH_2CH(*i*-Pr)$NSO_2CF_3)_2$AlMe [767], RN($CH_2CH_2NSiMe_3)_2$AlX [765, 776], O(*o*-$C_6H_4N(R))_2$AlMe [777]). Подобная геометрия предполагает наличие в координационной сфере атома алюминия вакансии, доступной для координации внешнего основания Льюиса.

В координационном окружении атома Al в мономерном **6.37** длины связей ожидаемо меньше, чем в димерных **6.31**, **6.32** и **6.35**. Во всех соединениях Al-N связи короче Al←N (1.89-1.92 *vs.* 2.15-2.25 Å для димеров; 1.858 *vs.* 2.028 Å для мономера). Для **6.37** длина связи Al-O близка найденной для алкоксидных/фенолятных производных (1.729 *vs.* 1.71-1.79 Å) [43, 60, 762], а длина связи Al-N_{Ts} – найденным для родственных сульфонамидных производных (1.858 *vs.* 1.760-1.992 Å) [70, 767, 777-785]. Атом азота N_{Ts} имеет тригонально планарную геометрию (сумма углов при этом атоме N в **6.31**, **6.32**, **6.35** и **6.37** равны 359.17/358.16, 358.90, 358.51/358.83 и 358.75°, соответственно), что указывает

на высокую степень π-взаимодействия между неподеленной парой N_{Ts} и σ^* орбиталью $S\text{-}N_{Ts}\text{-}Al$ фрагмента [786, 787].

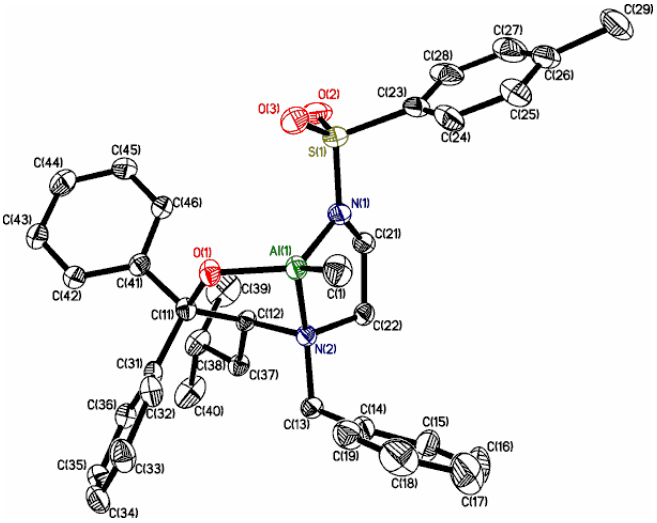
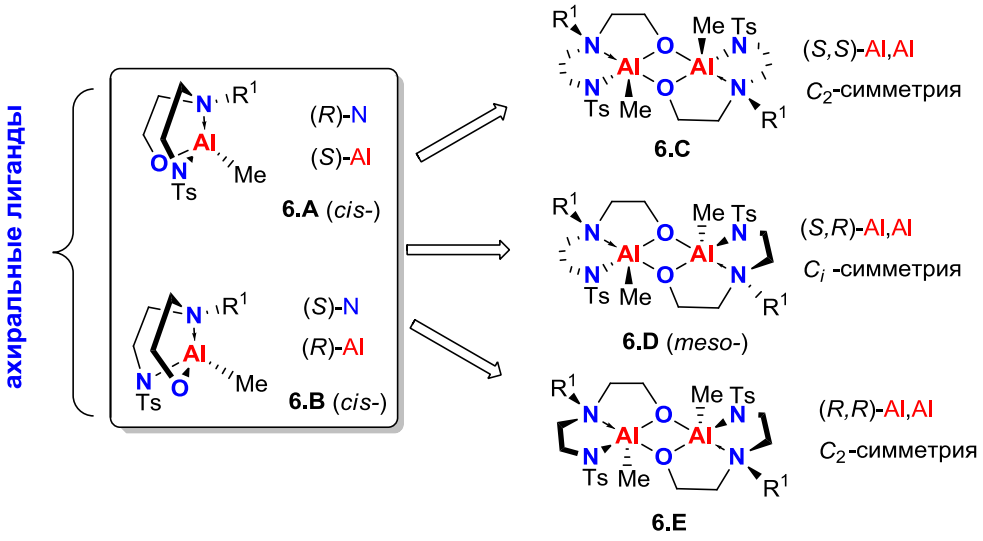


Рисунок 6.11. Молекулярная структура [(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe (**6.37**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(1) 1.729(2), Al(1)-N(1) 1.858(3), Al(1)-C(1) 1.941(3), Al(1)-N(2) 2.028(3); O(1)-Al(1)-N(1) 116.66(12), O(1)-Al(1)-C(1) 118.56(14), N(1)-Al(1)-C(1) 114.67(15), O(1)-Al(1)-N(2) 89.71(10), N(1)-Al(1)-N(2) 84.99(11), C(1)-Al(1)-N(2) 126.28(14).

Интерпретация спектров ЯМР комплексов **6.31**-**6.38** на основе *NNO*-лигандов заслуживает детального обсуждения стереохимического аспекта процессов, происходящих при синтезе этих производных. Для этого мы использовали общие теоретические представления и полученные нами экспериментальные данные.

При взаимодействии $AlMe_3$ с ахиральными *NNO*-лигандами (R^2 = H) должна получаться смесь двух энантиомерных мономеров **6.A** и **6.B** (Схема 6.16). Конфигурации стереогенных атомов алюминия и азота определяются жесткостью лигандного каркаса, поэтому теоретически возможно образование только двух этих изомеров (аналогично для комплексов Ti *[27, 28]* и Sn [137]). Если димеризация затруднена, в спектрах ЯМР **6.A** и **6.B** должен присутствовать один набор сигналов. В случае же димеризации, что было обнаружено нами методом РСА, теоретически могут получиться 3 димерных стереоизомера: **6.C**, **6.E** (энантиомеры, C_2 симметрия) и **6.D** (*meso*-форма, C_i симметрия). Таким образом, спектры ЯМР реакционных смесей должны содержать два набора сигналов. Более того, образование *цис*- и *транс*-димеров возможно и для родственных комплексов, описанных в литературе [788].



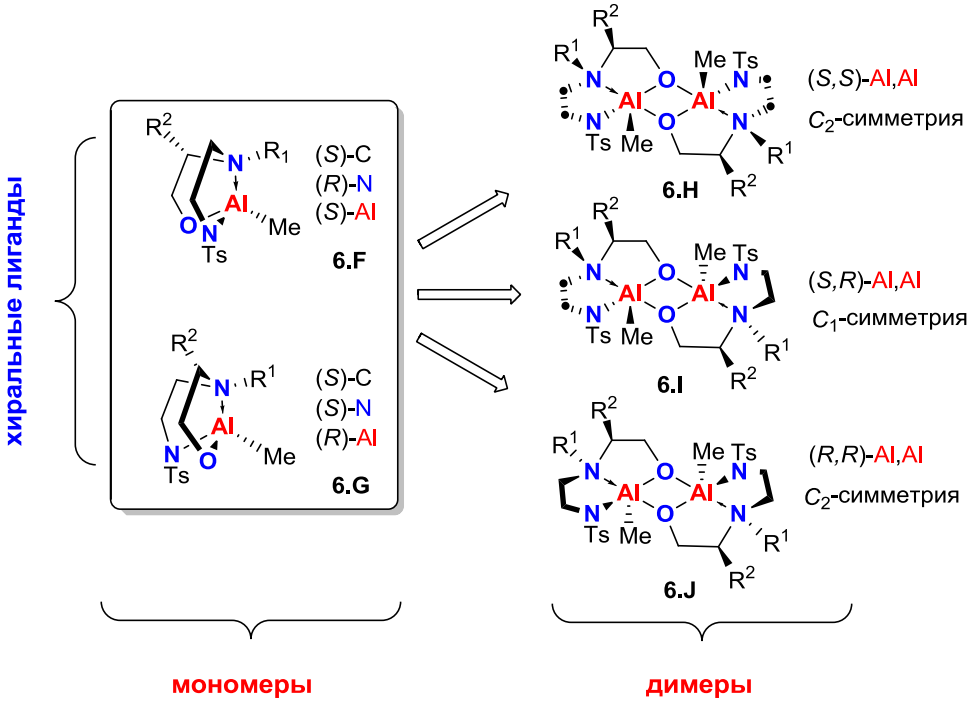


Схема 6.16. Стереоизомеры моно- и биядерных комплексов алюминия на основе *NNO*-лигандов.

В случае же хирального лиганда ($R^2 \neq H$) мономеры **6.A** и **6.B** становятся *диастереомерами* **6.F** и **6.G** (Схема 6.16), и если они присутствуют в образце, то должны давать два набора сигналов в спектрах ЯМР. При димеризации **6.F** и **6.G** дают три диастереомера **6.H**, **6.I** и **6.J**. Молекулы **6.H** и **6.J** имеют C_2 симметрию; поэтому в спектрах ЯМР каждый из них характеризуется своим набором сигналов. Напротив, диастереомер **6.I** (C_1 симметрия) состоит из двух неэквивалентных «половинок», что должно приводить к двум наборам сигналов в спектрах ЯМР с соотношением 1:1.

В комплексах **6.31-6.38** наличие нескольких стереоцентров (атомы N, Al, C) приводит в спектрах ЯМР к неэквивалентности всех протонов в CH_2 группах (диастереотопия). Однако характеристичные сигналы Al*Me* групп при δ -1.08 – (-0.46) м.д. (спектры ЯМР ^{1}H) можно легко использовать для идентификации количества наборов сигналов. Эти данные коррелируют с количеством наборов сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C. Состав этих комплексов подтвержден элементным анализом.

В Таблице 6.2 представлены результаты структурного анализа комплексов **6.31-6.38** на основании данных спектроскопии ЯМР и РСА; эти данные однозначно указывают, что структура лиганда определяет строение комплекса. В кристалле комплексы $([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)_2$ (**6.31**) и $([BnN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)_2$ (**6.32**) имеют структуры димерных энантиомеров **6.C** и **6.E**; в растворе (по данным спектроскопии ЯМР) также присутствуют сигналы *мезо*-формы **6.D**. Различная растворимость рацемата и *мезо*-формы приводит к их разделению при кристаллизации. По данным спектроскопии ЯМР ^{27}Al, атом алюминия в комплексе $([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)_2$ (**6.31**) (δ 63 м.д.) пентакоординирован (димерная структура).

Таблица 6.2. Анализ комплексов **6.31-6.38** по данным спектроскопии ЯМР и РСА.

комплекс	R^1	R^2	R^3	R^4	набор сигналов в ЯМР	структура по ЯМР	РСА
([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**)	Me	H	H	H	2	димер (**6.C**/**6.E**, **6.D**)	димер (**6.C**, **6.E**)
([BnN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.32**)	Bn	H	H	H	2	димер (**6.C**/**6.E**, **6.D**)	димер (**6.C**, **6.E**)
([(*S*)-BnN(CH(Ph)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.33**)	Bn	Ph	H	H	1	димер (**6.H** или **6.J**)	
([(*S*)-BnN(CH(Bn)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.34**)	Bn	Bn	H	H	4	димер (**6.H**, **6.J**, **6.I**)	
([(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.35**)	Bn	*i*-Bu	H	H	2 (1:1)	димер (**6.I**)	димер (**6.I**)
[(1*R*,2*S*)-MeN(CH(Me)CH(Ph)O)CH_2CH_2NTs]AlMe (**6.36**)	Me	Me	H	Ph	1	мономер (**6.F**)	
[(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe (**6.37**)	Bn	*i*-Bu	Ph	Ph	1	мономер (**6.F**)	мономер (**6.F**)
[MeN(CH_2CPh_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe (**6.38**)	Me	H	Ph	Ph	1	мономер (**6.A**, **6.B**)	

Димерная структура комплекса ([(*S*)-BnN(CH(Ph)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.33**) подтверждена данными спектроскопии ЯМР DOSY ($CDCl_3$, 295 K, M_{DOSY} = 1059.0 Да, D = 7.18 x 10^{-10} м^2/с, $M_{рассчит.}$ = 929.1 Да) [187] и МАЛДИ масс-спектрометрии ($[M-1]^+$ *m/z* 928 Да). В спектрах ЯМР **6.33** наблюдается только один набор сигналов (**6.H** или **6.J** изомер).

В спектрах ЯМР ^{1}H соединения ([(*S*)-BnN(CH(Bn)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.34**) наблюдаются сигналы Al*Me* групп при δ -0.62, -0.64 и -0.77 м.д. (2:2:9). При этом раствор фильтрата характеризуется дополнительным сигналом δ -0.46 м.д.; таким образом, сигналы при δ -0.46 и -0.77 м.д. относятся к **6.H** и **6.J**, в то время как сигналы при δ -0.62 и -0.64 м.д. – **6.I**. Эти данные демонстрируют, что теоретически возможные изомеры действительно получаются в синтезе в разных количествах. Кристаллизуется основной изомер.

Для димерного ([(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.35**) в спектрах ЯМР наблюдаются два набора сигналов равной интенсивности (**6.I** изомер); образование других изомеров не зафиксировано, что указывает на высокую диастереоселективность, обусловленную природой лиганда.

Температурные ЯМР эксперименты для ([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**) (25 и 50 °C в $CDCl_3$) показали, что изменение температуры не влияет на количество и интенсивность сигналов, указывая на стабильность Al_2O_2 в растворе и на отсутствие диссоциации димера. При этом обработка **6.31** донорными растворителями (пиридин, ТГФ) с последующим их удалением приводит к незначительному изменению соотношения сигналов, указывая на равновесие мономер-димер в растворе в этих условиях.

В спектрах ЯМР мономерного [(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe (**6.37**) наблюдается один набор сигналов (изомер **6.F**), в котором хиральный лиганд BnN(CH(*i*-Bu)CPh$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.49**) с объемными группами приводит к диастереоселективному синтезу. МАЛДИ масс-спектрометрия (596 ([M-1]$^+$)) и спектроскопия ЯМР DOSY (M_{DOSY} = 644.5 Да, D = 8.21 x 10^{-10} м^2/с, $M_{рассчит}$ = 596.8 Да) полностью соответствуют мономерной структуре в растворе, причем атом алюминия тетракоординирован (в спектре ЯМР ^{27}Al δ 94 м.д.) [741, 765, 789-791]. Можно утверждать, что и [(1*R*,2*S*)-MeN(CH(Me)CH(Ph)O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe (**6.36**) имеет такую же структуру.

В [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe (**6.38**) фенильные группы в лиганде препятствуют димеризации; наличие одного набора сигналов в спектрах ЯМР указывает на энантиомерную пару **6.A**, **6.B**.

Таким образом, мы установили, что строение *NNO*-лиганда (наличие заместителей в различных позициях, хиральность) оказывают определяющее влияние на структуру получаемого комплекса (мономер/димер, диастереоселективность). Присутствие R^3 или R^4 заместителей предотвращает димеризацию; напротив, замена заместителей R^1 и R^2 не влияет на процесс димеризации. Количество и тип получаемых изомеров (**6.35-6.37** и **6.33** в виде энантиомерно чистых соединений; **6.31**, **6.32** и **6.34**– смеси диастереомеров; **6.38** – рацемат) также определяется структурой лиганда, что необходимо учитывать при планировании дальнейших синтезов и применении в катализе.

Комплексы алюминия на основе ON- и ONNO-лигандов (иминофенолов), содержащие фрагмент винилового эфира

Для разработки методологии синтеза макромономеров (см. ниже: Раздел 8) в качестве лигандов для синтеза комплексов алюминия были использованы иминофенольные (*ON*- и *ONNO*-) лиганды как дешевые, легко доступные, легко модифицируемые путем введения заместителей с различными стерическими и электронными свойствами к атомам C и N. Для введения к атому алюминия алкоксидных заместителей, содержащих функциональные группы (виниловый эфир, например), мы планировали осуществить двухстадийный синтез с промежуточным выделением метильного комплекса. Очевидно, что использование именно фенольных лигандов (феноляты стабильнее алкоголятов) позволяло бы успешно применить данную синтетическую стратегию (Схема 6.17; где LH$_2$ – полидентатный спирт, содержащий две OH-группы).

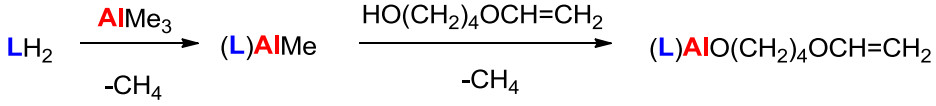
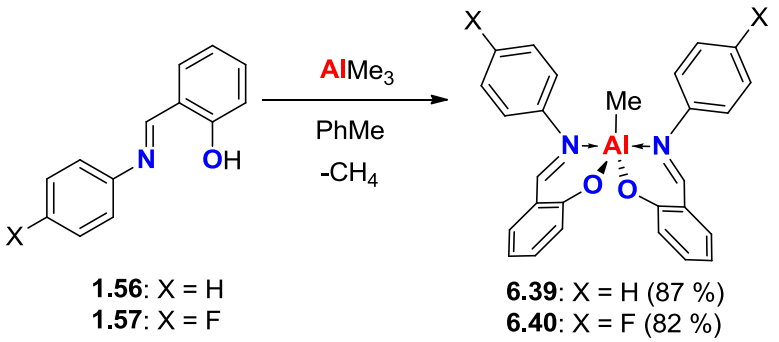


Схема 6.17. Стратегия синтеза комплексов алюминия, модифицированных виниловыми эфирами.

В качестве иминофенольных лигандов в работе были использованы соединения (*E*)-PhN=CH-1,2-C$_6$H$_4$OH (**1.56**) и (*E*)-*p*-FC$_6$H$_4$N=CH-1,2-C$_6$H$_4$OH (**1.57**). Введение атома F объясняется известным эффектом увеличения каталитической активности в ROP для комплексов металлов на основе иминофенолятных лигандов, содержащих электроноакцепторные заместители [792, 793].

Взаимодействие иминофенолов **1.56**, **1.57** (здесь *L*H) с AlMe$_3$ (2:1) приводит к метильным комплексам L$_2$AlMe (**6.39**, **6.40**) с высокими выходами (Схема 6.18). Необходимо отметить, что комплексы алюминия данного типа весьма редки [794, 795].



1.56: X = H
1.57: X = F

6.39: X = H (87 %)
6.40: X = F (82 %)

Схема 6.18. Синтез иминофенолятных комплексов алюминия.

Структуры **6.39**, **6.40** установлены на основании данных спектроскопии ЯМР; соединения имеют один набор сигналов, что характерно для C_2 симметричных мономерных молекул.

Молекулярная структура комплекса **6.40** исследована методом РСА (Рисунок 6.12).

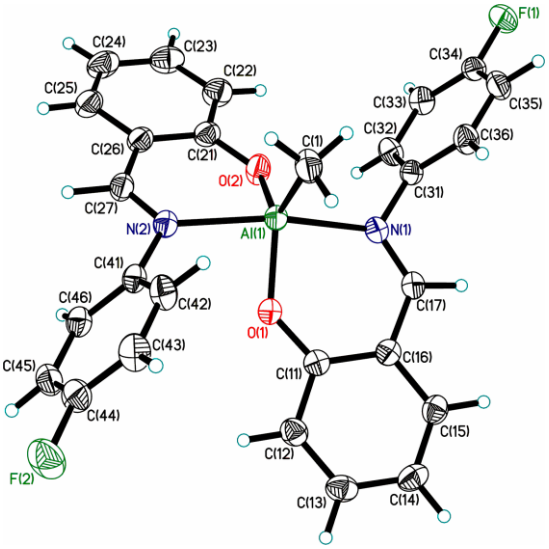
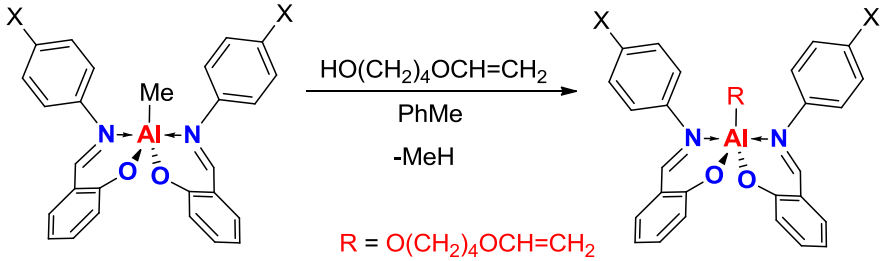


Рисунок 6.12. Молекулярная структура [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2$AlMe (**6.40**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(2) 1.7724(11), Al(1)-O(1) 1.7808(10), Al(1)-C(1) 1.9580(15), Al(1)-N(1) 2.1085(12), Al(1)-N(2) 2.1098(12); N(1)-Al(1)-N(2) 164.98(5), O(2)-Al(1)-O(1) 121.36(5), O(2)-Al(1)-C(1) 118.54(6), O(1)-Al(1)-C(1) 120.06(6).

Координационный полиэдр атома алюминия в **6.40** представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5, τ = 0.82), где атом C и два атома O и занимают экваториальные положения; координационно связанные атомы азота находятся в *транс*-положении друг к другу, что приводит к некоторому удлинению связи Al←N (Al(1)-N(1) 2.1085(12), Al(1)-N(2) 2.1098(12) *vs.* 2.015 Å) по сравнению с родственными комплексами на основе саленовых лигандов [95].

Метильные комплексы [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2$AlMe (**6.39**) и [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2$AlMe (**6.40**) успешно использовали для синтеза модифицированных комплексов алюминия (Схема 6.19); выбранная стратегия синтеза (выделение газообразного метана как единственного сопродукта) позволило получить целевые соединения с высокими выходами.



6.39: X = H
6.40: X = F

6.41: X = H (82 %)
6.42: X = F (88 %)

Схема 6.19. Синтез модифицированных комплексов алюминия **6.41**, **6.42**.

Спектры ЯМР соединений **[**PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**), [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.42**) полностью соответствуют заявленным структурам; аналогично исходным метильным производным в спектре присутствует только один набор сигналов, что характерно для мономерных C_2-симметричных производных. Молекулярная структура **6.42** исследована методом РСА (Рисунок 6.13).

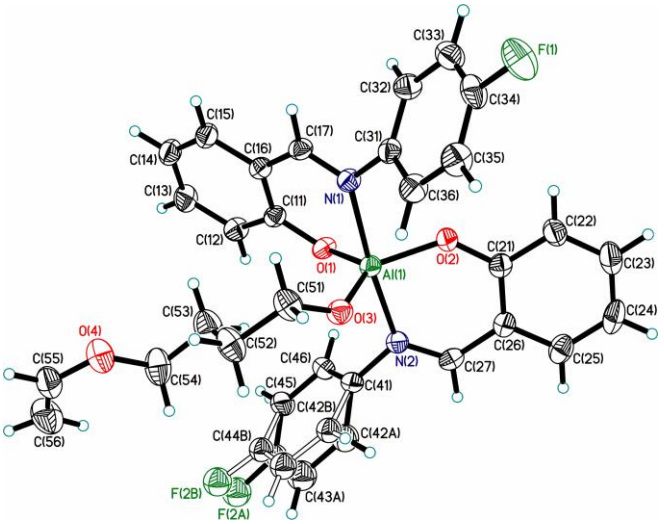
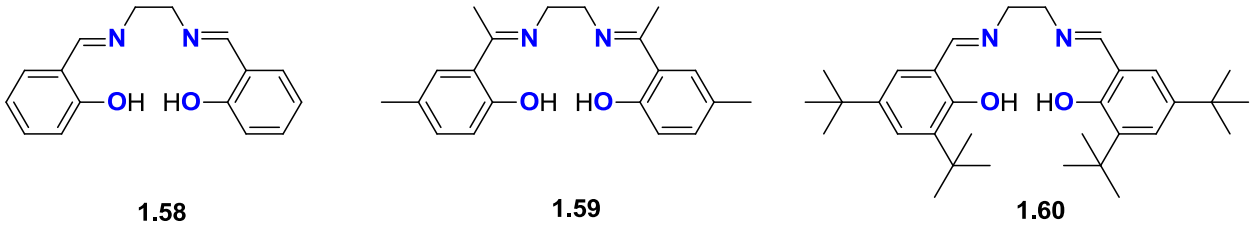


Рисунок 6.13. Молекулярная структура [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.42**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(3) 1.724(3) Å, Al(1)-O(2) 1.770(3), Al(1)-O(1) 1.775(3), Al(1)-N(2) 2.043(3), Al(1)-N(1) 2.068(3); O(3)-Al(1)-O(2) 123.15(13), O(3)-Al(1)-O(1) 118.71(13), O(2)-Al(1)-O(1) 118.12(13), O(3)-Al(1)-N(2) 89.69(13), O(2)-Al(1)-N(2) 89.20(12), O(1)-Al(1)-N(2) 89.82(12), O(3)-Al(1)-N(1) 96.07(12), O(2)-Al(1)-N(1) 85.85(12), O(1)-Al(1)-N(1) 89.29(11), N(2)-Al(1)-N(1) 173.86(13).

Установлено, что в кристалле комплекс **6.42** мономерен; координационный полиэдр атома алюминия представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (TBP-5, $\tau = 0.85$), в которой атомы кислорода находятся в экваториальной плоскости. Необходимо отметить, что Al-O(3) связь с алкоксидным заместителем заметно короче связей с фенольными группами (Al(1)-O(3) 1.724(3) *vs.* Al(1)-O(2) 1.770(3), Al(1)-O(1) 1.775(3) Å). При этом увеличенное значение угла Al-O(3)-C(51) (134.0(2)°) указывает на заметное π-донирование на атом Al. Основные геометрические параметры структур [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlMe$ (**6.40**) и [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.42**) весьма близки.

Благодаря работам *Spassky et al.* [796], комплексы алюминия на основе саленовых (Salen, бис(салицилальдимины) [797-809]) лигандов нашли широкое применение из-за простоты синтеза, значительных возможностей синтетической модификации (путем изменения стерических и электронных свойств заместителей) и высоко контролируемых каталитических свойств в реакциях полимеризации.

В нашей работе мы использовали три саленовых лиганда, **1.58-1.60**, отличающихся своими стерическими свойствами (Схема 6.20).



1.58 **1.59** **1.60**

Схема 6.20. Структуры саленовых лигандов **1.60-1.62**.

В начале в качестве альтернативы Me_3Al как исходному соединению в реакции с **1.58** мы использовали триизопропоксид алюминия. Необходимо отметить, что этот алкоксид представляет собой тетрамер, $Al[(\mu\text{-}O\text{-}i\text{-}Pr)_2Al(O\text{-}i\text{-}Pr)_2]_3$ [810]. Мы показали, что при соотношении реагентов 1:1 основным продуктом при проведении реакции при комнатной температуре является комплекс **6.44**;

ожидаемый **6.43** получается как сопродукт (68 *vs.* 12 %) (Схема 6.21). При проведении реакции при кипячении в толуоле получили соединение **6.43** (74 %). Подобное различие объясняется агломерацией изопропоксида алюминия; кроме того, в **6.44** атомы алюминия гексакоординированы, что увеличивает стабильность этого соединения. Изменение соотношения реагентов (изопропоксид алюминия: лиганд = 2:3) приводит к комплексу **6.44** с хорошим выходом (86 %).

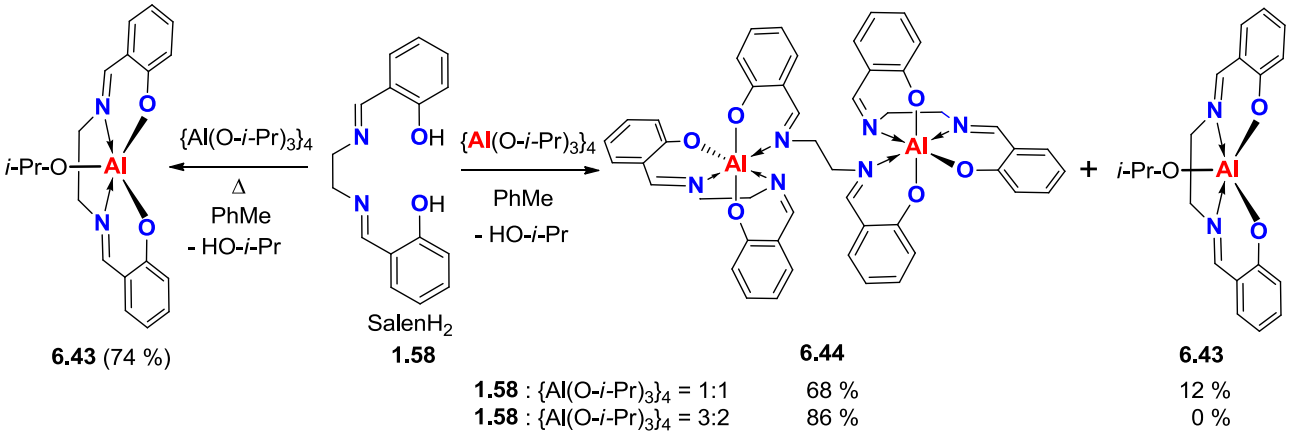


Схема 6.21. Синтез саленовых комплексов **6.43** и **6.44** на основе лиганда **1.60**.

Структуры комплексов **6.43** (Рисунок П14, Приложение) и **6.44** (Рисунок 6.14) установлены на основании данных спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, РСА.

В кристалле комплекс **6.43** мономерен (ср. с димером [(μ-MeO)(Salen)Al]$_2$ [811] на основе менее стерически громоздкого метоксидного заместителя). Координационный полиэдр представляет собой искаженную квадратную пирамиду (SP-5, τ = 0.22), где изопропоксидная группа находится в аксиальной позиции. Как и в [*p*-FC$_6$H$_4$N=CH-1,2-C$_6$H$_4$O]$_2$AlO(CH$_2$)$_4$OCH=CH$_2$ (**6.42**), в [(CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-O)$_2$]Al(O-*i*-Pr) (**6.43**) длина алкоксидной Al-O$_{Alk}$ связи заметно меньше фенолятной Al-O$_{Salen}$ связи в саленовом лиганде (1.7404(14) *vs.* 1.7974(15), 1.8094(14) Å). Увеличенный Al-O(3)-C(1) угол 130.54 (12)° свидетельствует о π-донировании от алкильного аксиального атома O$_{i\text{-}Pr}$ на атом Al [812].

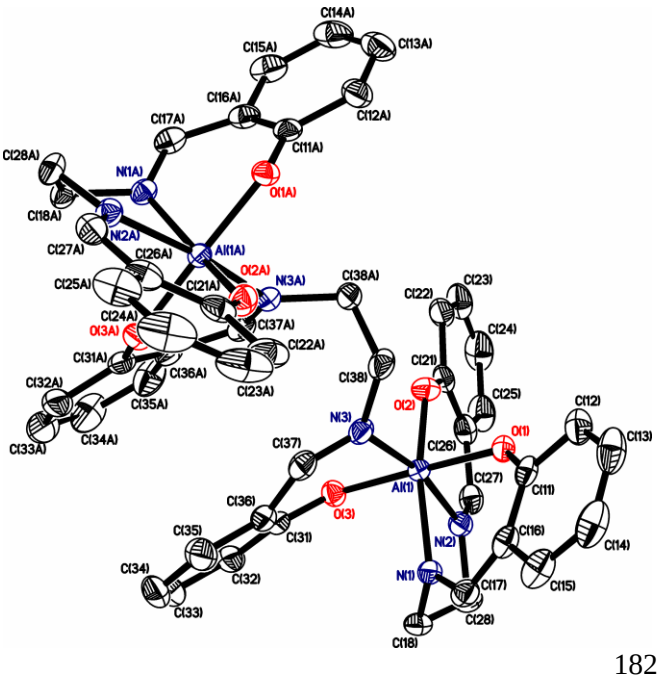
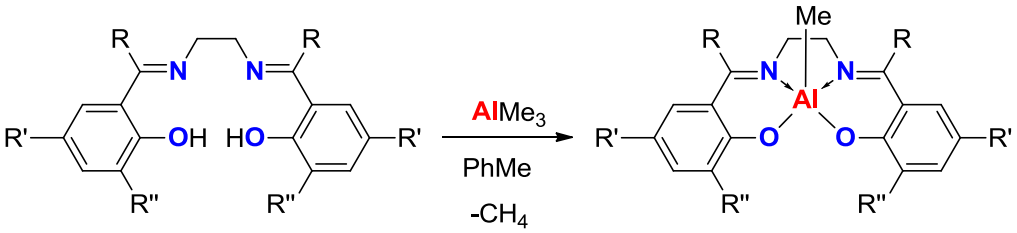


Рисунок 6.14. Молекулярная структура [(CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-O)$_2$]Al[OC$_6$H$_4$-1,2-CH=CH$_2$CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-O]Al[(OC$_6$H$_4$-1,2-CH=CH$_2$)$_2$] (**6.44**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы дихлорметана не приведены. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(2) 1.8172(19), Al(1)-O(3) 1.8524(19), Al(1)-O(1) 1.8563(19), Al(1)-N(2) 2.040(2), Al(1)-N(3) 2.042(2), Al(1)-N(1) 2.045(2); O(2)-Al(1)-O(1) 90.66(9), O(3)-Al(1)-O(1) 173.50(9), O(2)-Al(1)-N(2) 90.95(9), O(3)-Al(1)-N(2) 85.55(9), O(1)-Al(1)-N(2) 99.05(9), O(2)-Al(1)-N(3) 98.34(9), O(3)-Al(1)-N(3) 86.51(9), N(2)-Al(1)-N(3) 168.17(10), O(2)-Al(1)-N(1) 166.97(9), O(1)-Al(1)-N(1) 85.63(9), N(2)-Al(1)-N(1) 77.34(9), N(3)-Al(1)-N(1) 94.04(9).

В **6.44** оба атома алюминия имеют геометрию искаженного октаэдра (OC-6) с меридиональным (рёберным) расположением атомов O и N одного лиганда; другой лиганд является мостиковым. Длины связей Al←N весьма близки (2.040(2), 2.042(2), 2.045(2) Å), в то время как Al-O(2) (*транс*- по отношению к N(1)) короче двух других Al-O (1.817(2) *vs.* 1.852(2), 1.856(2) Å) и меньше, чем в родственных гексакоординированных комплексах на основе саленовых лигандов (~1.851 Å) [813, 814]. Такое значение близко длине связи Al–O_{Salen} в октаэдрических катионных комплексах алюминия, например, $[(Salen)Al(OH_2)_2]^+$ (1.8172(19) *vs.* 1.829(8), 1.806(8) Å) [814] или пентакоординированных $[(Salen)Al]_2O$ [811] и (Salen)AlEt [815] (1.8172(19) *vs.* 1.80-1.84 Å) [95]. В то же время в **6.44** связи Al–O_{aryl} (1.8172(19), 1.8524(19), 1.8563(19) *vs.* 1.7974(15), 1.8094(14) Å) и Al←N (2.040(2), 2.042(2), 2.045(2) *vs.* 2.0066(18), 2.0115(17) Å) ожидаемо удлинены по сравнению с пентакоординированным $[(CH_2N{=}CHC_6H_4\text{-}1,2\text{-}O)_2]Al(O\text{-}i\text{-}Pr)$ (**6.43**). В спектрах ЯМР комплекса **6.44** (ДМСО-d6) имеется один набор сигналов (C_2 симметрия; два типа сигналов саленового лиганда в соотношении 1:2). Структура соответствует данным РСА. В спектрах ЯМР ^{27}Al наблюдается сигнал при δ 2 м.д., что характерно для гексакоординированного атома алюминия.

Для синтеза саленовых комплексов, содержащих фрагменты винилового эфира, $[O(CH_2)_4OCH{=}CH_2]$, была использована стратегия замещения метильной группы при атоме (L)Al*Me* алюминия, что предполагало получение промежуточных комплексов. Комплексы **6.45-6.47** получали реакцией эквимолярных количеств $AlMe_3$ (2.0 M раствор в толуоле) с соответствующим лигандом (Схема 6.22).



1.58-1.60

1.58: R = R' = R'' = H
1.59: R = R' = Me, R'' = H
1.60: R = H, R' = R'' = *t*-Bu

6.45-6.47

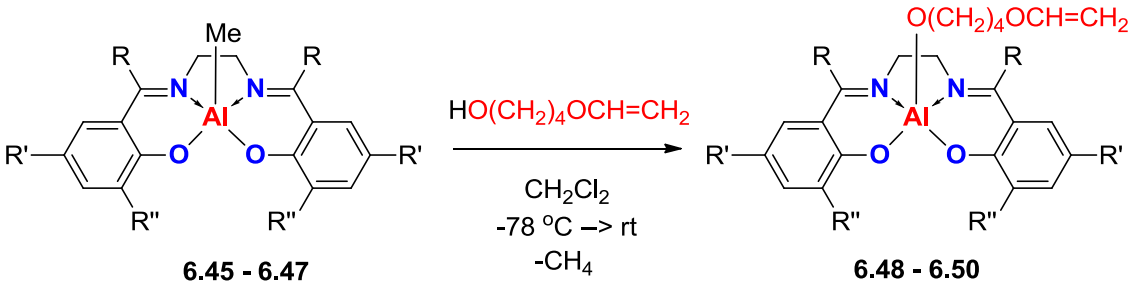
6.45: R = R' = R'' = H (85 %)
6.46: R = R' = Me, R'' = H (85 %)
6.47: R = H, R' = R'' = *t*-Bu (86 %)

Схема 6.22. Синтез метильных комплексов алюминия **6.45-6.47**.

Реакция протекает в мягких условиях, давая целевые продукты с высокими выходами (85-86 %). На этой, как и на последующей стадии, единственным сопродуктом является газообразный метан.

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений **6.45-6.47** в отличие от исходных лигандов протоны CH_2 групп (δ 4.0-4.5 м.д.) диастереотопны, что указывает на прочные координационные связи N→Al. Протоны Al*Me* группы ожидаемо наблюдаются в сильном поле (δ -1.2 – -1.0 м.д.), в то время как в спектрах ЯМР ^{13}C сигнал этой группы обнаружен только для соединения **6.46** (δ -10.3 м.д.). Невозможность наблюдать этот сигнал в каждом случае объясняется магнитными свойствами атома алюминия ^{27}Al (спин 5/2).

В дальнейшем промежуточные комплексы **6.45-6.47** вводили в реакцию с $HO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$, что позволило получить соединения **6.48-6.50** с хорошими выходами (56-68 %) (Схема 6.23).



6.45 - 6.47 **6.48 - 6.50**

6.45: R = R' = R'' = H
6.46: R = R' = Me, R'' = H
6.47: R = H, R' = R'' = *t*-Bu

6.48: R = R' = R'' = H (68 %)
6.49: R = R' = Me, R'' = H (56 %)
6.50: R = H, R' = R'' = *t*-Bu (64 %)

Схема 6.23. Синтез комплексов **6.48-6.50**, содержащих фрагмент винилового эфира.

Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C в растворе $CDCl_3$ комплексов **6.48-6.50** наблюдается один набор сигналов, что указывает на их мономерное строение. Структура **6.50** исследована методом РСА (Рисунок 6.15).

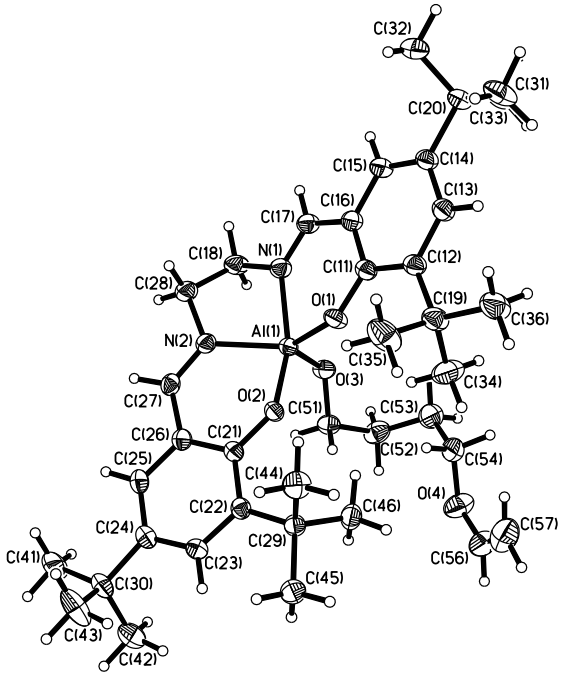


Рисунок 6.15. Молекулярная структура комплекса $[(CH_2N{=}CHC_6H_2(t\text{-}Bu)_2\text{-}1,2,4,6\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.50**). Сольватная молекула толуола не приведена. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-O(3) 1.7452(18), Al(1)-O(1) 1.7898(17), Al(1)-O(2) 1.8118(17), Al(1)-N(2) 2.007(2), Al(1)-N(1) 2.012(2); O(3)-Al(1)-O(1) 112.70(9), O(3)-Al(1)-O(2) 105.35(8), O(1)-Al(1)-O(2) 91.40(8), O(3)-Al(1)-N(2) 109.36(9), O(1)-Al(1)-N(2) 136.43(9), O(2)-Al(1)-N(2) 88.13(8), O(3)-Al(1)-N(1) 93.25(8), O(1)-Al(1)-N(1) 88.23(8), O(2)-Al(1)-N(1) 159.93(9), N(2)-Al(1)-N(1) 78.46(8), C(51)-O(3)-Al(1) 124.50(15).

Комплекс **6.50** в кристалле мономерен как из-за наличия объемных *трет*-бутильных групп, так и громоздкого заместителя $(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ в алкоксидном фрагменте (ср. с димерными метоксидными комплексами $[(Salen)Al(\mu\text{-}OMe)]_2$ [816] и $[(MeSalen)Al(\mu\text{-}OMe)]_2$ [814] и мономерным (Salen)AlO-*i*-Pr (**6.43**)). В **6.50** атом алюминия имеет геометрию искаженной тетрагональной пирамиды (SP-5, τ = 0.39), где атомы кислорода и азота саленового лиганда лежат в основании пирамиды, а атом кислорода $O(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ заместителя находится в аксиальной позиции. Такая геометрия характерна для комплексов алюминия на основе саленовых лигандов, полученных из этилендиамина [95]. Более того, преобладающая SP-5 геометрия [95, 811, 815, 817-820] по сравнению с TBP-5 является общей чертой многих саленовых лигандов, содержащих *трет*-бутильные заместители.

Необходимо отметить, что длины связей Al-O в **6.50** ожидаемо [811, *821*] отличаются для саленового лиганда (фенольный тип) и $O(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ заместителя (алкоксидный тип), что объясняется их различной природой (1.7898(17), 1.8118(17) *vs.* 1.7452(18) Å).

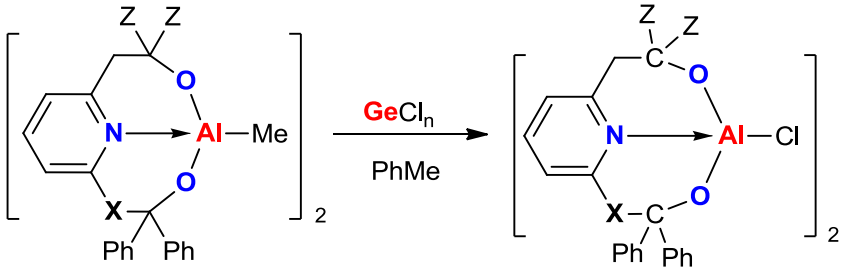
Замещение метильной группы при атоме алюминия на $O(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ ($[(CH_2N{=}CHC_6H_2(t\text{-}Bu)_2\text{-}1,2,4,6\text{-}O)_2]AlMe$ (**6.47**) [819] *vs.* $[(CH_2N{=}CHC_6H_2(t\text{-}Bu)_2\text{-}1,2,4,6\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.50**))

приводит к более «тетрагональной» геометрии (τ параметр уменьшается с 0.47 до 0.39), но длины связей меняются незначительно. Природа аксиального алкоксидного заместителя влияет значительно на общую геометрию комплекса. Так, в случае родственного [Salen(*t*-Bu)AlOEt], полученного на основе лиганда ($CH_2N{=}CHC_6H_2$(*t*-Bu)$_2$-1,2,4,6-OH)$_2$ (**1.60**), Al-O_{ax} весьма близка к значению, найденному в **6.50** (1.737 *vs.* 1.745 Å) [95, 812, 822]. В феноксидном производном, Salen(*t*-Bu)AlO-*p*-C_6H_4Ph, атом алюминия более «пирамидолизован», а связь Al-O_{Ar} и угол Al-O-C увеличены (τ = 0.61, 1.7609(16) Å [823], 126.3–136.5° [817] *vs.* τ = 0.39, 1.7452(18) Å, 124.50(15)°).

Итак, мы показали, что иминофенолятные лиганды применимы для синтеза модифицированных функциональными спиртами (содержащих виниловый эфир) комплексов алюминия. Стратегия предполагает двухстадийный синтез с выделением промежуточного метильного комплекса.

Химические свойства комплексов алюминия

В данной работе мы исследовали химические свойства метильных комплексов алюминия в реакциях замещения метильных Al*Me* групп на Cl. Установлено, что для производных алюминия на основе *ONO*-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов) указанные реакции хлорирования проходят под действием $GeCl_4$ и $GeCl_2$*диоксан (Схема 6.24). Использование реагента $GeCl_2$*диоксан оказалось более эффективным (выходы 89-91 % *vs.* 41 %).



6.6, **6.7** **6.51**, **6.52**

X = CH_2, Z = CH_3, $GeCl_n$ = $GeCl_4$: **6.6**, **6.51** (41 %)
X = CH_2, Z = CH_3, $GeCl_n$ = $GeCl_2$*$C_4H_8O_2$: **6.6**, **6.51** (89 %)
X = $(CH_2)_2$, Z = Ph, $GeCl_n$ = $GeCl_2$*$C_4H_8O_2$: **6.7, 6.52** (91 %)

Схема 6.24. Синтез хлорсодержащих комплексов **6.51**, **6.52**.

Структура соединений **6.51**, **6.52** установлена на основании данных спектроскопии ЯМР. Установлено, что введение атома хлора в алкоксидные комплексы алюминия приводит к димерным структурам; так, для **6.51** в спектре ЯМР ^{27}Al зарегистрирован сигнал при δ 27 м.д., что характерно для пентакоординированного атома алюминия.

Для комплексов на основе *NNN*-лигандов мы нашли, что синтез хлорпроизводных также происходит в реакциях с хлорирующими агентами ($GeCl_4$, $SnCl_2$, $GeCl_2$*диоксан) (Схема 6.25). Возможные в этой реакции побочные продукты (BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$$GeCl_2$, BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge и BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Sn) не образуются (по данным ЯМР); выход продукта варьируется в пределах 56-97 % в зависимости от хлорирующего реагента (лучшим хлорирующим агентом является комплекс $GeCl_2$*диоксан).

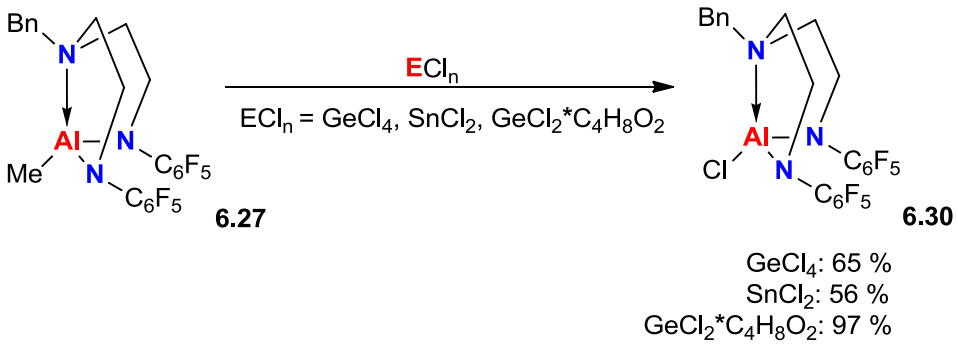


Схема 6.25. Синтез **6.30** в реакциях хлорирования.

Структура полученного соединения [BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlCl (**6.30**) установлена методами спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F и ^{27}Al (химический сдвиг δ 48 м.д. в $CDCl_3$). Атом алюминия в **6.30** пентакоординированный. Мы предполагаем, что в этом случае пентакоординация атома алюминия возникает за счет внутримолекулярного контакта Al…F (см. выше данные РСА для [BnN($CH_2CH_2NHC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.27**)).

Таким образом, в этом разделе работы на основе серий полидентатных *ONO*-, *ONNO*-, *NNN*-, *NNO*-, *ON*-, *ONNO*-лигандов синтезированы комплексы алюминия. Разработаны методы синтеза этих соединений, проведен тщательный анализ структуры продуктов в рамках концепции «структура – свойство», который показал как тончайшие особенности строения лигандов изменяют геометрию центрального атома алюминия.

Раздел 7. Комплексы титана

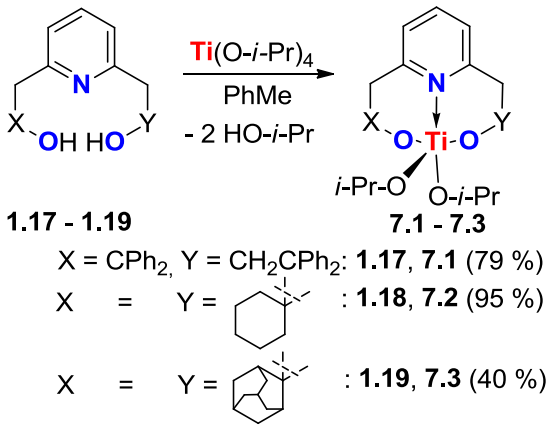
Для подтверждения фундаментального влияния структуры лигандов и типов органических заместителей на свойства полученных на их основе соединений *непереходных* элементов, установленных нами в ходе этой работы, ниже мы исследовали комплексы такого *переходного* металла как титан. Титан был выбран как металл 4-ой группы, родственный элементам 14-ой группы (Si, Ge, Sn). Кроме того, соединения титана представляют интерес для практического применения в катализе.

Продолжая аккумулировать экспериментальный материал для понимания природы процессов, происходящих в комплексах титана на основе полидентатных лигандов в рамках концепции «структура-свойство», в этом разделе мы использовали лиганды *ONO*- (бис(гидроксиалкил)пиридины и аминобис(фенолы)), *ONNO*- (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридин) и *NNO*-типов. Выбор лигандов основан доступностью их синтеза, широкой возможностью варьирования структуры и способностью участвовать в разных типах координации с атомом титана.

При подготовке данного раздела Диссертации использованы собственные публикации автора *[5, 7, 8]*.

Комплексы титана на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов)

2,6-Бис(гидроксиалкил)пиридины применялись для синтеза комплексов титана ранее *[31]*; в нашей работе мы использовали лиганды **1.17**-**1.19**, содержащие объемные заместители. Хорошо известно, что простым и эффективным методом синтеза комплексов титана на основе спиртовых лигандов является реакция *переалкоксилирования* (взаимодействие свободного лиганда с Ti(O-*i*-Pr)$_4$ [16, 27, 28, 824]). Комплексы **7.1**-**7.3** получены реакций стехиометрических количеств (1:1) реагентов при комнатной температуре (Схема 7.1). Использование лигандов, содержащих объемные заместители в α-положении по отношению к OH-группе (CPh_2, Cy, Ad), оказалось решающим для успешного получения диизопропоксидных комплексов титана; примеси бис(лигандных) *[27]* производных обнаружены не были. Такие пентакоординированные *моно*лигандные комплексы мы рассматриваем как более активные катализаторы по сравнению с гексакоординированными (бис(лигандными)) комплексами, в которых стерическая доступность центрального атома Ti и его льюисовская кислотность понижены.



1.17 - 1.19 **7.1 - 7.3**

X = CPh_2, Y = CH_2CPh_2: **1.17**, **7.1** (79 %)

X = Y = : **1.18**, **7.2** (95 %)

X = Y = : **1.19**, **7.3** (40 %)

Схема 7.1. Синтез комплексов титана **7.1**-**7.3**.

Структура комплексов **7.1**-**7.3** установлена на основании данных спектроскопии ЯМР. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C этих соединений содержат один набор сигналов; сигналы протонов CH_2 представляют собой синглеты, что указывает на мономерную структуру комплекса (пентакоординированный атом титана, тригональная бипирамида (ТВР-5); C_s (**7.1**) и C_{2v} (**7.2**, **7.3**) симметрия).

Таким образом, комплексы титана на основе объемных тридентатных *ONO*-лигандов можно получать в реакции переалкоксилирования.

Комплекс титана на основе ONNO-лиганда (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридина)

При использовании бипиридильного лиганда (2,6-Py(CH_2CPh_2OH))$_2$ (**1.26**) вместо рассмотренных выше пиридильных аналогов (см. Схема 7.1) мы предполагали, что увеличение дентатности может привести к более эффективной стабилизации комплексов в мономерной форме.

Взаимодействие Ti(O-*i*-Pr)$_4$ с лигандом **1.26** в стандартных условиях (комнатная температура, CH_2Cl_2) приводит, по данным спектроскопии ЯМР, к смеси двух соединений, содержащих как ожидаемый диизопропоксидный комплекс **7.4a**, так и соединение **7.4** (в соотношении 3:2). Попытки разделения смеси перекристаллизацией из толуола в *безводных условиях* (техника Шленка; дополнительно высушенный над P_4O_{10} аргон) приводят к уменьшению содержания соединения **7.4a** и увеличению содержания **7.4** (по данным спектроскопии ЯМР). Соединение **7.4** аналогично получено с умеренным выходом при продолжительном кипячении реакционной смеси в толуоле (Схема 7.2).

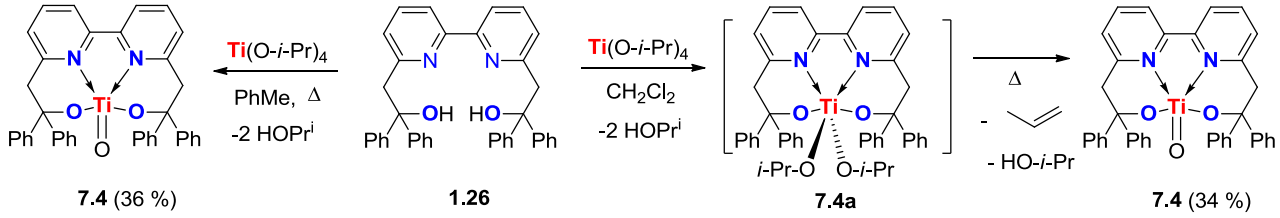


Схема 7.2. Синтез комплекса **7.4**.

Образование соединения [(2,6-Py(CH_2CPh_2OH))$_2$]Ti=O (**7.4**) вызвано термическим разложением интермедиата [(2,6-Py(CH_2CPh_2OH))$_2$]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.4a**). При этом предполагается образование пропилена, а также выброс молекулы изопропанола; родственный процесс наблюдался нами в случае *NNO*-лигандов (см. ниже).

Аномальное появление в *безводных условиях* атома кислорода в производных титана на основе полидентатных лигандов [825] наблюдалось ранее только в нескольких случаях [826-828]. Необходимо отметить, что, хотя общим методом получения оксо-алкоксидов титана является частичный направленный гидролиз алкоксидов титана с последующей дегидратацией и деалкоксилированием [829-831], тем не менее, этот метод не позволяет предвидеть структуру продукта. Кроме того, в безводных условиях при высоких температурах разложение алкоголятов титана на основе вторичных спиртов контролируемо приводит к оксо-комплексам Ti, а также сопровождается образованием простых эфиров [832], хлоралканов или кетонов [833], алкенов *[5]*. В каждом случае, именно структура лиганда определяет стабильность, строение и тип получаемого комплекса. Образование титанильного комплекса [(2,6-Py(CH_2CPh_2OH))$_2$]Ti=O (**7.4**) из лиганда (2,6-Py(CH_2CPh_2OH))$_2$ (**1.26**) продиктовано его геометрической жесткостью, присутствием стерически объемных фенильных групп и увеличенными донорными свойствами (за счет двух атомов азота).

Молекулярная структура соединения [(2,6-Py(CH_2CPh_2OH))$_2$]Ti=O (**7.4**) исследована методом РСА. (Рисунок 7.1). Согласно литературным данным, молекулярные комплексы, содержащие фрагмент титанила, весьма не многочисленны [834-837], [838]; в основном, они получены на основе фталоцианинов [839], [840].

Комплекс **7.4** представляет собой первый пример комплекса титана с Ti=O фрагментом на основе полидентатного спирта (ср. с Ti(O)(ODipp)$_2$(NC_5H_4-4NC_4H_8)$_2$ [841] или бидентатного (*t*-BuNC(Ph)NBu-*t*)$_2$(Py-O)Ti=O [842]).

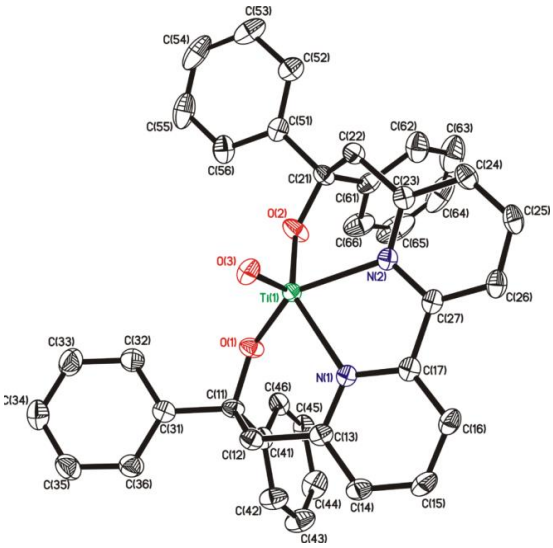


Рисунок 7.1. Молекулярная структура комплекса [(2,6-Py(CH_2CPh_2OH))$_2$]Ti=O (**7.4**). Сольватные молекулы CH_2Cl_2 и атомы водорода не показаны. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)-O(3) 1.6691(15), Ti(1)-O(2) 1.8565(15), Ti(1)-O(1) 1.8551(15), Ti(1)-N(2) 2.2073(17), Ti(1)-N(1) 2.2088(16); O(3)-Ti(1)-O(1) 112.17(7), O(3)-Ti(1)-O(2) 112.09(8), O(2)-Ti(1)-N(2) 84.04(6), O(1)-Ti(1)-N(1) 84.16(6), N(2)-Ti(1)-N(1) 72.42(6), O(1)-Ti(1)-O(2) 97.42(7).

В комплексе **7.4** усредненные значения длин связей Ti-O (1.856(2) Å) и Ti←N (2.208(2) Å) весьма близки к значениям, найденным ранее для родственного комплекса [2,6-Py(CPh_2O)$_2$]$_2$Ti (1.890(1) и 2.161(2) Å, соответственно) *[31]*. Длина связи Ti=O коррелирует с найденной в комплексе титанила на основе фталоцианина, [($Me_4C_{12}H_6N$)$_4$$N_4$]Ti=O (1.669(2) *vs.* 1.619(8) Å) [839]. Координационный полиэдр атома титана в **7.4** представляет собой квадратную пирамиду (SP-5, τ = 0.03; τ =0 для идеальной SP-5) [739], где атомы азота и кислорода лиганда находятся в основании, а титанильный атом кислорода O(3) занимает апикальное положение. Данная структура, таким образом, во многом схожа со структурой титанилов на основе фталоцианинов. Два пиридиновых цикла почти копланарны; атомы титана и азота и атомы углерода C(12), C(22) также находятся в одной плоскости.

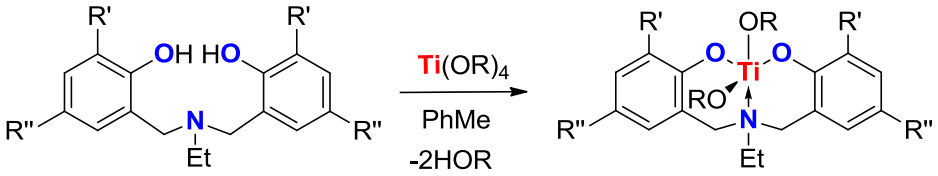
Структура соединения **7.4** в растворе соответствует структуре в твердой фазе. Наличие прочной координационной связи Ti←N приводит к диастереотопности протонов CH_2 групп и неэквивалентности Ph.

Итак, увеличение дентатности полидентатного аминоспиртового лиганда от трех до четырех приводит к критическому изменению типа получаемого комплекса.

Комплексы титана на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов))

В настоящее время аминобис(фенолы) активно используются для получения комплексов титана [42, 45, 46, 761, 843-846]. В работе мы исследовали комплексы титана на основе аминобис(фенолов), содержащих объемные заместители в *орто*-положении к фенольной группе, что особенно важно для получения *моно*лигандных мономерных производных Ti. Кроме того, актуальным представлялось варьирование OR группы у атома титана, так как изменение стерического объема этой группы должно приводить к стабилизации *моно*лигандного производного.

При взаимодействии аминобис(фенольных) лигандов **1.27**, **1.28**, **1.30** с 1 эквивалентом Ti(O-*i*-Pr)$_4$ или Ti(O-*t*-Bu)$_4$ получены ранее неизвестные *моно*лигандные комплексы **7.5**–**7.9** с высокими выходами (Схема 7.3); следов *бис*(лигандных) комплексов обнаружено не было, что связано с присутствием громоздких заместителей в *орто*-положении к ОН-группе. Применение именно *моно*лигандных комплексов титана представляется обоснованным для использования их в катализе благодаря большей стерической доступности и большей кислотности Льюиса атома титана. Следует отметить, что комплексы титана с аминобис(фенолятными) лигандами, содержащими *t*-BuO-группы, получены впервые.



1.27, **1.28**, **1.30** — **7.5 - 7.9**

R = O-*i*-Pr,	R' = *t*-Bu,	R'' = Me:	**1.27**, **7.5** (93 %)
R = O-*i*-Pr,	R' =	R'' = *t*-Bu:	**1.28**, **7.6** (99 %)
R = O-*i*-Pr,	R' = CMe_2Ph,	R'' = Me:	**1.30**, **7.7** (99 %)
R = O-*t*-Bu,	R' = *t*-Bu,	R'' = Me:	**1.27**, **7.8** (97%)
R = O-*t*-Bu,	R' = *t*-Bu,	R'' = *t*-Bu:	**1.28**, **7.9** (96%)

Схема 7.3. Синтез комплексов титана **7.5**-**7.9**.

Структура комплексов **7.5**-**7.9** в растворе установлена на основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C; в спектрах наблюдается один набор сигналов, что указывает на мономерное строение (или быстрое равновесие мономер-димер).

В твердой фазе структуры соединений EtN[CH_2-2,4,6-$MeC_6H_2(CMe_2Ph)O]_2$Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.7**) и EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ti(O-*t*-Bu)$_2$ (**7.9**) исследованы методом РСА; оба комплекса мономерны (Рисунки 7.2, 7.3). Координационный полиэдр атома Ti в обоих случаях представляет искаженную тригональную бипирамиду (ТВР-5), в которой атом азота и одна из двух алкоксидных групп занимают аксиальные позиции, т.е. лигандный остов характеризуется граневым (*fac*-) расположением.

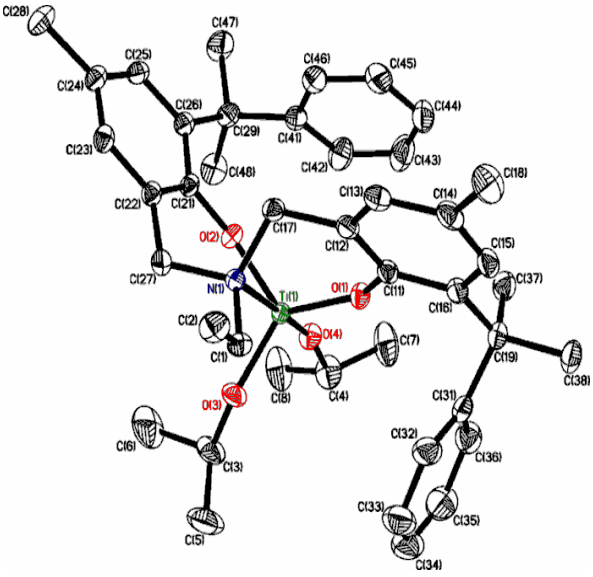


Рисунок 7.2. Молекулярная структура EtN[CH_2-2,4,6-$MeC_6H_2(CMe_2Ph)O]_2$Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.7**). Атомы водорода не показаны. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)-O(1) 1.8608(11), Ti(1)-O(2) 1.8553(11), Ti(1)-O(3) 1.8150(11), Ti(1)-O(4) 1.7759(11), Ti(1)-N(1) 2.3409(13); O(2)-Ti(1)-N(1) 81.67(5), O(2)-Ti(1)-O(3) 114.69(5), N(1)-Ti(1)-O(3) 80.84(5), O(1)-Ti(1)-O(2) 118.69(5), O(1)-Ti(1)-N(1) 81.38(5), O(1)-Ti(1)-O(4) 99.93(5), O(4)-Ti(1)-N(1) 178.68(5), O(3)-Ti(1)-O(1) 119.85 (5).

Структурные параметры комплекса **7.7** близки к найденным ранее [46] для родственного диизопропоксидного комплекса, BnN[CH_2-2,4,6-(*t*-Bu)$_2$$C_6H_2$O]$_2$Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (*vs.* Ti–$O_{фенол}$ 1.850(1), 1860(1) Å, Ti–O-*i*-$Pr_{акс}$ 1.781(1) Å, Ti–O-*i*-$Pr_{экв}$ 1.800(1) Å, Ti←N 2.330(1) Å).

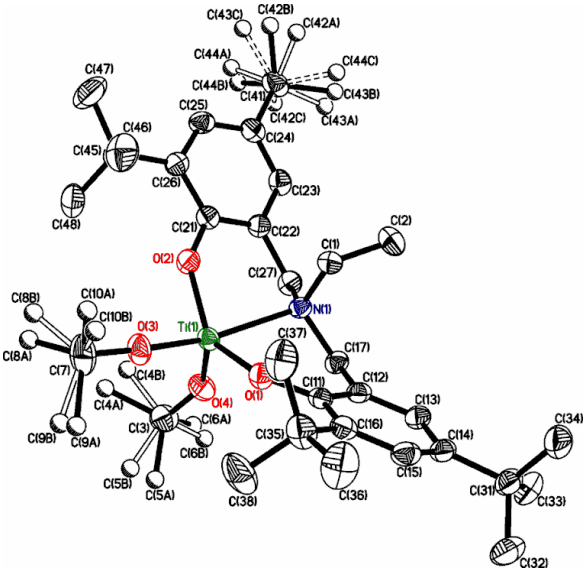


Рисунок 7.3. Молекулярная структура EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ti(O-*t*-Bu)$_2$ (**7.9**). Атомы водорода не показаны. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)-O(1) 1.8890(17), Ti(1)-O(2) 1.8823(17), Ti(1)-O(3) 1.7779(17), Ti(1)-O(4) 1.7847(18), Ti(1)-N(1) 2.2973(19); O(3)-Ti(1)-O(4) 105.74(9), O(3)-Ti(1)-O(2) 94.92(8), O(4)-Ti(1)-O(2) 107.13(8), O(3)-Ti(1)-O(1) 94.32(8), O(4)-Ti(1)-O(1) 109.27(8), O(2)-Ti(1)-O(1) 138.24(8), O(3)-Ti(1)-N(1) 163.75(8), O(4)-Ti(1)-N(1) 90.50(8).

Необходимо отметить, что в комплексах **7.7** и **7.9** наблюдается заметное различие длин связей Ti-O. Так, связи с фенольными группами (1.85-1.89 Å; экваториальные заместители) являются самыми большими, в то время как *d*(Ti-O) с аксиальным OAlk (1.7759(11), 1.7779(17) Å) – самыми короткими. При этом длина связи со второй OAlk (экваториальной) больше, чем с аксиальной OAlk (*vs.* 1.8150(11), 1.7847(8) Å, соответственно). Введение объемных *t*-BuO групп вместо *i*-PrO сопровождается некоторым удлинением длин связей Ti-O с лигандом в экваториальной плоскости, что указывает на превалирующее влияние стерического эффекта углеродного заместителя на структурные параметры комплекса. Это дополнительно подтверждается как заметным изменением Ti←N расстояния (2.3409(13) Å в **7.7** и 2.2973(19) Å в **7.9**) по сравнению с *транс*-Ti-O(акс.) (почти одинаковые: 1.7759(11) Å в **7.7** и 1.7779(17) Å в **7.9**), так и близостью аксиальной и экваториальной Ti-OBu-*t* в **7.9** (1.7779(17) *vs.* 1.7847(18) Å).

Таким образом, *ONO*-лиганды (бис(гидроксиалкил)пиридины и аминобис(фенолы)), содержащие объемные группы в α-положении к гидроксилу, можно успешно использовать в синтезе *моно*лигандных производных титана. Эти комплексы легко получаются в реакциях переалкоксилирования.

Комплексы титана на основе NNO-лигандов

Далее мы исследовали комплексы титана на основе лигандов MeN(CH_2*CH_2*OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.42**) и MeN(CH_2*CPh_2*OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.43**), отличающиеся заместителями в α-положении по отношению к гидроксильной группе. Главный вопрос заключается в том, каким образом изменение структуры лиганда (заместители, тип координирующихся атомов) влияет на свойства комплексов.

При взаимодействии лигандов **1.42** или **1.43** с эквимолярным количеством Ti(O-*i*-Pr)$_4$ получены комплексы **7.10**, **7.11** (Схема 7.4).

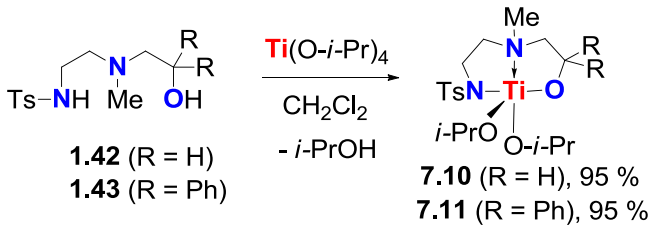


Схема 7.4. Синтез комплексов **7.10** и **7.11**.

Высокая кислотность N(*H*)Ts группы [847, 848] в лигандах **1.42** или **1.43** вызывает реакцию уже при комнатной температуре. Структура диизопропоксидных комплексов **7.10** и **7.11** установлена на основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C и МАЛДИ масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР комплексов наблюдается только один набор сигналов; в спектрах ЯМР ^{1}H сигналы O-*i*-Pr, Ph и CH_2 групп уширены, что указывает на динамические процессы (псевдовращение в координационной сфере атома Ti) в растворе [16, 849], [850].

ЯМР мониторинг растворов диизопропоксидных комплексов **7.10** и **7.11** в толуоле показал, что при их нагревании образуются новые комплексы **7.12** и **7.13** (Схема 7.5).

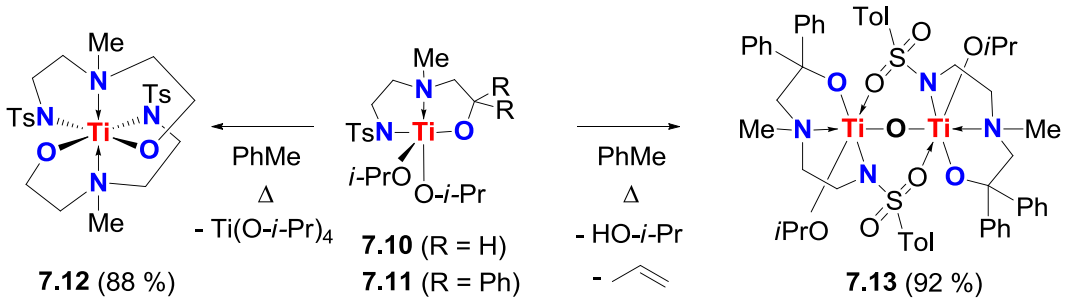


Схема 7.5. Синтез комплексов **7.12** и **7.13** из изопропоксидов **7.10**, **7.11**.

Кроме того, комплексы **7.12** и **7.13** получили и без промежуточного выделения изопропоксидных комплексов при взаимодействии лигандов MeN(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.42**) или MeN(CH_2CPh_2OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.43**) и Ti(O-*i*-Pr)$_4$ в кипящем толуоле; синтез проводили при многократной отгонке растворителя для удаления изопропанола (Схема 7.6).

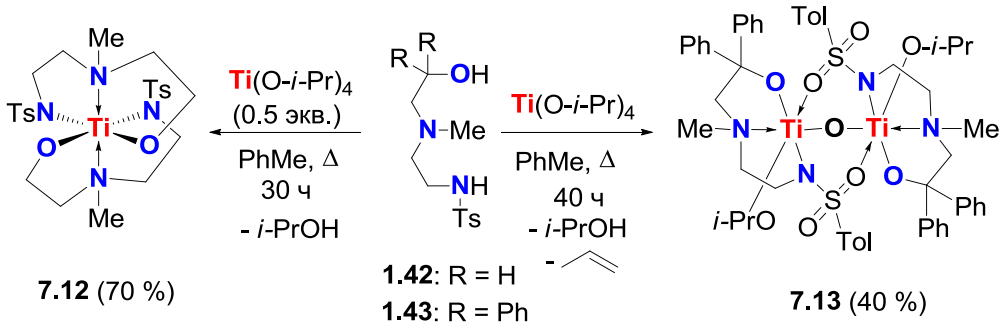


Схема 7.6. Синтез комплексов **7.12** и **7.13** с использованием лигандов **1.42**, **1.43**.

Комплексы **7.12** и **7.13** были получены при нагревании [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.10**) и [MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.11**), соответственно, в вакууме (120 °C, 5 ч). При длительном нагревании [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.10**) (толуол-d8, 100 °C, 20 ч)

методом спектроскопии ЯМР ^{13}C наблюдали исчезновение сигнала δ 79.5 м.д. (*C*H группа TiO-*i*-Pr) и появление сигнала Ti(O-*i*-Pr)$_4$ в сильном поле (δ 76.2 м.д.).

Термическую стабильность [MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.11**) исследовали методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Таблица 7.1, Рисунок 7.4). Установлено, что разложение начинается при 80 – 90 °C (ниже температуры кипения толуола, 110 °C), продолжается до 250 °C, где происходит резкое уменьшение массы, и заканчивается при 350 °C.

Таблица 7.1. Данные термогравиметрии и ДСК для комплекса [MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.11**).

термогравиметрия (ТГ)			ДСК	
температура, °C	потеря массы, %	T, °C	T, °C	тепловой эффект
40 – 125	3.11	99.5	99.7	*эндо-*
125 – 170	2.23	128.4	130.3	*эндо-*
170 – 250	6.70	172.9	173.9	*эндо-*
250 - 350	59.84	283.4	278.7	*экзо-*

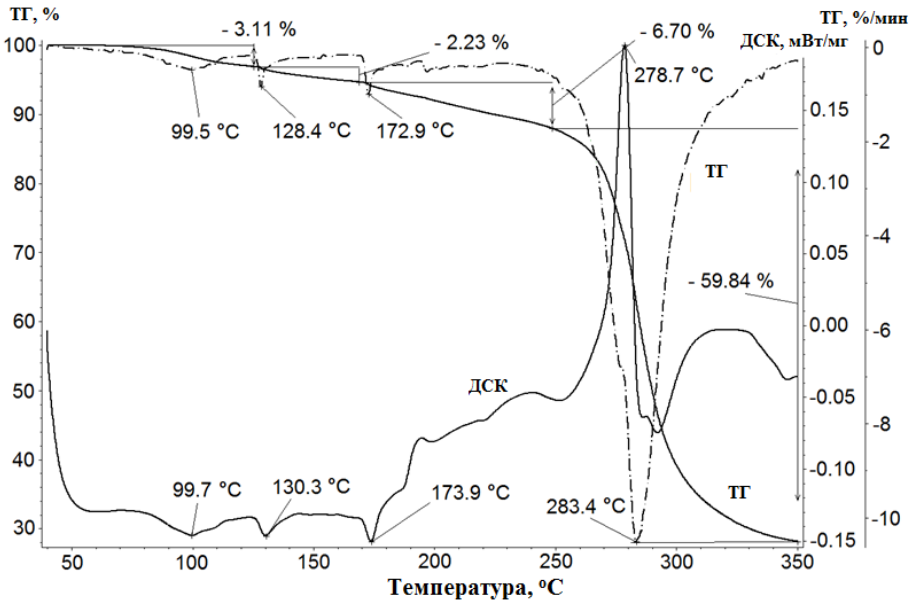


Рисунок 7.4. Данные гравиметрии и ДСК для комплекса **7.11**.

Летучие соединения, образовавшиеся при термической деструкции [MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.11**), были проанализированы методом масс-спектрометрии (ЭИ). Комплекс **7.11** помещался в алюминиевый тигель, где нагревался в токе аргона (100 °C). В масс-спектре были обнаружены пропилен (*m/z* 42, 41, 39, 27) и изопропанол (*m/z* 45, 43, 37), что указывает на разложение O-*i*-Pr с образованием Ti-O-Ti.

С учетом сказанного процесс получения [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]$_2$Ti (**7.12**) из [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.10**) и ([MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr))$_2$O (**7.13**) из [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.11**) можно представить следующим образом (Схемы 7.7, 7.8). Очевидно, что различие в продуктах реакции объясняется структурными особенностями лигандов. Движущей силой этих превращений является образование термодинамически более стабильных гексакоординированных комплексов титана, а также удаление летучих сопродуктов.

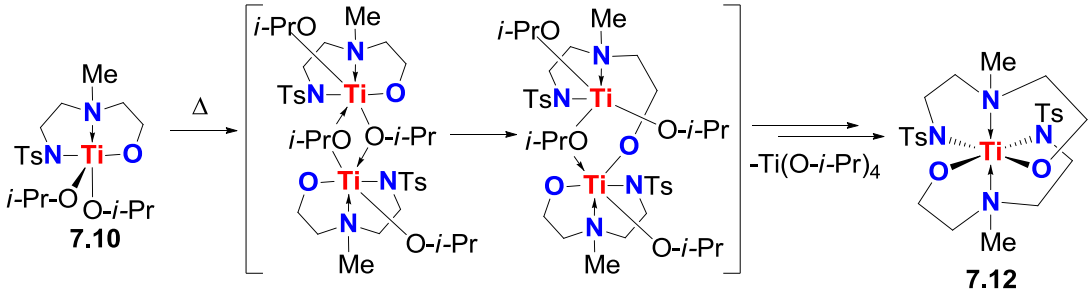


Схема 7.7. Предполагаемый механизм получения [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]$_2$Ti (**7.12**).

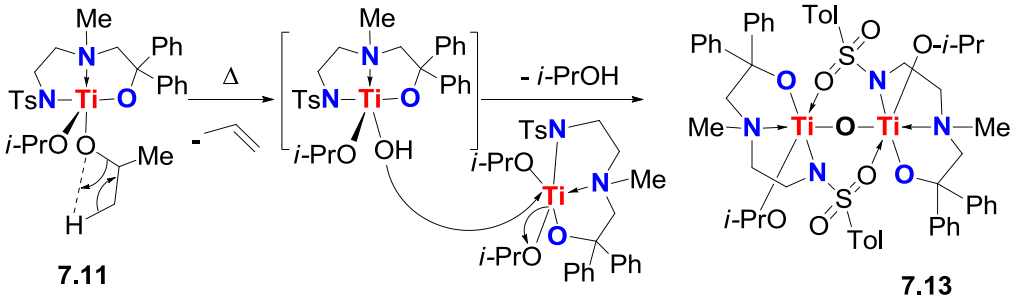


Схема 7.8. Предполагаемый механизм получения комплекса ([MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr))$_2$O (**7.13**).

При термолизе комплекса [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.10**), полученного на основе стерически *негромоздкого* лиганда MeN(CH$_2$C*H*$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.42**), процесс протекает через образование димера. В случае же [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.11**) димеризация затруднена по стерическим причинам, поэтому реализуется иной путь, включающий разложение O-*i*-Pr группы. Аналогичный путь ранее был установлен только в нескольких случаях, например, в реакциях Ti(O-*i*-Pr)$_4$ с силикагелем [851]. Таким образом, мы наблюдали редкий случай внутримолекулярной C-H активации (γ-протонный сдвиг) в комплексах титана на основе полидентатных лигандов [852, 853]. В любом случае термические превращения комплексов Ti весьма редки и обычно наблюдаются для соединений, содержащих Ti-C связи [854]. Кроме того, пентакоординированные диизопропоксидные комплексы титана на основе *ONO*-диалканоламинов [16, 28] высоко стабильны. Родственные комплексы на основе *NNN*-диэтилентриаминов были выделены только тогда, когда присутствуют дополнительные лиганды (гексакоординированный атом Ti; ТГФ или «якорная» (pendant) группа [848, 849, 855]).

Итак, мы наблюдали, что термическое поведение комплексов титана на основе *NNO*-лигандов зависит от структуры лиганда и стерического размера заместителей.

Состав комплексов [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]$_2$Ti (**7.12**) и ([MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr))$_2$O (**7.13**) подтвержден данными элементного анализа и

МАЛДИ масс-спектрометрии, структура установлена на основании данных спектроскопии ЯМР, а также РСА (Рисунки 7.5 и 7.6).

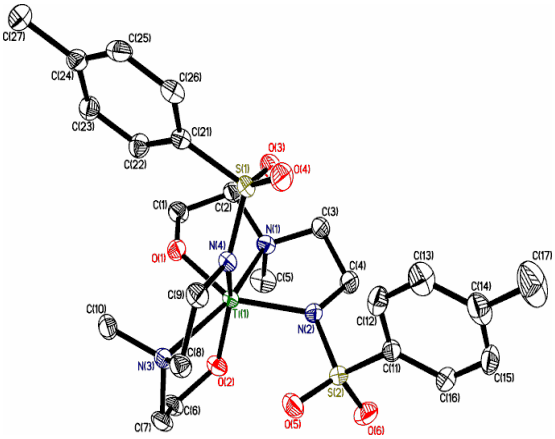


Рисунок 7.5. Молекулярная структура комплекса [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2NTs)]$_2$Ti (**7.12**). Атомы водорода не приведены. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)-O(2) 1.8313(11), Ti(1)-O(1) 1.8439(11), Ti(1)-N(2) 2.0740(13), Ti(1)-N(4) 2.1194(13), Ti(1)-N(1) 2.3285(13), Ti(1)-N(3) 2.3460(13); O(2)-Ti(1)-O(1) 97.92(5), O(2)-Ti(1)-N(2) 93.41(5), O(1)-Ti(1)-N(2) 144.27(5), O(2)-Ti(1)-N(4) 143.47(5), O(1)-Ti(1)-N(4) 94.99(5), N(2)-Ti(1)-N(4) 95.72(5), O(2)-Ti(1)-N(1) 94.43(5), O(1)-Ti(1)-N(1) 74.35(5), N(2)-Ti(1)-N(1) 71.07(5), N(4)-Ti(1)-N(1) 121.99(5), O(2)-Ti(1)-N(3) 75.16(5), O(1)-Ti(1)-N(3) 88.81(5), N(2)-Ti(1)-N(3) 126.89(5), N(4)-Ti(1)-N(3) 71.09(5), N(1)-Ti(1)-N(3) 158.96(5).

Далее рассмотрим подробнее особенности строения комплексов [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2NTs)]$_2$Ti (**7.12**), ([MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr))$_2$O (**7.13**). Комплекс **7.12** мономерен благодаря образованию двух внутримолекулярных Ti←N связей, что приводит к октаэдрической координации атома титана (OC-6). Фрагменты *NNO*-лигандов имеют меридиональное (рёберное) расположение (*mer*-; угол между плоскостями N(2)-Ti-O(1) и N(4)-Ti-O(2) равен 88.59(8)°), что является нетипичным для лигандов с sp^3 гибридизованным координационно связанным атомом N и обычно наблюдается для стерически объемных лигандов или sp^2 гибридизованного атома N. Подобное расположение лигандов приводит к хиральности комплекса (несимметричный *NNO*-лиганд); в кристалле присутствуют оба энантиомера (*P-1*, Z= 2), и кристалл представляет собой рацемат. При сравнении структурных параметров с родственным [MeN(CH_2CH_2O)$_2$]$_2$Ti [856] установлено, что замещение атома O на NTs группу приводит к сокращению связи Ti-O (средние значения 1.838(11) *vs.* 1.861(2) Å) и Ti←N (средние значения 2.337(13) *vs.* 2.422(2) Å), что можно объяснить изменением геометрии (от граневой, *fac*-, к меридиональной, *mer*-) и увеличением кислотности Льюиса атома Ti в сульфонамидном производном **7.12**. Значения длин связей Ti-O (1.838(11) Å) и Ti←N (2.337(13) Å) близки найденным ранее для родственного *mer*-комплекса *эритро*-[MeN(CH_2CH_2O)(CHPhCHPhO)]$_2$Ti (средние значения 1.875(2) и 2.325(2) Å) *[27]*. Благодаря S-N-Ti сопряжению геометрия атомов N(2), N(4) почти плоская (средняя сумма углов при атоме N составляет 358.60(5)°), что отличает ее от тетраэдрических атомов N(1), N(2). В спектрах ЯМР ^{1}H протоны CH_2 групп диастереотопны, что указывает на присутствие связи N→Ti в растворе; наличие одного набора сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C подтверждает наличие единственного геометрического изомера.

Комплекс ([MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr))$_2$O (**7.13**) биядерный (Рисунок 7.6); два атома Ti связаны мостиковым μ-O атомом (Ti-O-Ti фрагмент). Координационный полиэдр каждого атома Ti представляет собой октаэдр (OC-6), где координация осуществляется атомами тридентатного *NNO*-лиганда (меридиональное расположение; значения угла O(11)-Ti-N(12) 149.00/149.67°), *O*-*i*-Pr, μ-O и O атомом соседней SO_2N группы. Атом μ-O находится в *транс*-положении относительно *N*(Me) атома, а *O*(*i*-Pr) – *транс*- к *O*(SO). Оба атома Ti хиральны (R^*,R^*), но в общем соединение представляет собой рацемат (*P-1*, Z = 2). Необходимо отметить, что структуры амидов титана, содержащие фрагмент Ti-O-Ti редки [857, 858]. Комплекс **7.13** характеризуется увеличенным значением угла Ti-O-Ti (141.06°). Связи Ti-O значительно отличаются (средние значения для O-*i*-Pr группы 1.786(2) Å; для CPh_2O - 1.841(2) Å; для μ-O - 1.805(2) Å), что объясняется различием в стерических размерах заместителей у

атома кислорода. Длина связей Ti-O(*i*-Pr) близка найденной в родственных гексакоординированных комплексах на основе сульфонамидов (1.758-1.790 Å) [849, 859].

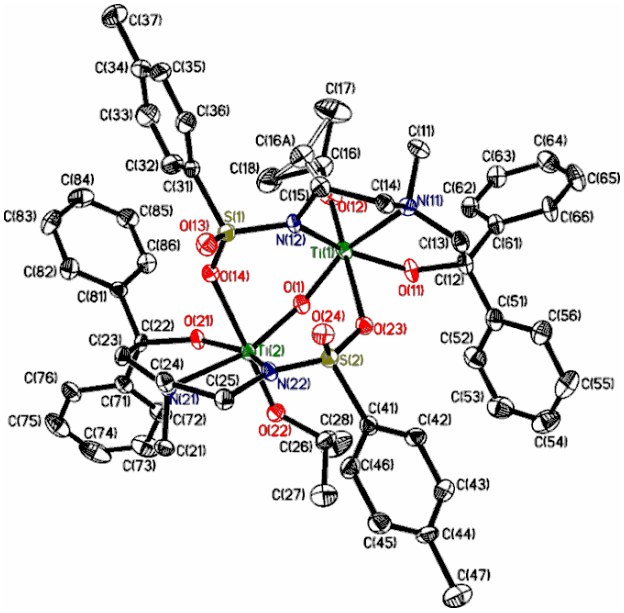


Рисунок 7.6. Молекулярная структура комплекса ([MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr))$_2$O (**7.13**). Атомы водорода и сольватная молекула толуола не приведены. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)-O(12) 1.772(2), Ti(1)-O(1) 1.810(2), Ti(1)-O(11) 1.844(2), Ti(1)-N(12) 2.105(3), Ti(1)-N(11) 2.272(3), Ti(1)-O(23) 2.390(2), O(1)-Ti(2) 1.800(2), O(14)-Ti(2) 2.306(2), Ti(2)-O(22) 1.799(2), Ti(2)-O(21) 1.837(2), Ti(2)-N(22) 2.135(3), Ti(2)-N(21) 2.273(3); O(12)-Ti(1)-O(1) 104.10(10), O(12)-Ti(1)-O(11) 100.69(11), O(1)-Ti(1)-O(11) 101.08(10), O(12)-Ti(1)-N(12) 95.95(11), O(1)-Ti(1)-N(12) 99.95(10), O(11)-Ti(1)-N(12) 149.00(10), O(12)-Ti(1)-N(11) 98.00(10), O(1)-Ti(1)-N(11) 157.84(10), O(11)-Ti(1)-N(11) 76.09(9), N(12)-Ti(1)-N(11) 75.83(10), O(12)-Ti(1)-O(23) 175.31(10), O(1)-Ti(1)-O(23) 79.06(9), O(11)-Ti(1)-O(23) 81.94(9), N(12)-Ti(1)-O(23) 79.99(9), N(11)-Ti(1)-O(23) 78.78(9), Ti(2)-O(1)-Ti(1) 141.06(12).

Наибольшее значение длины связи Ti-O наблюдается для Ti←*O*S(O) (среднее значение 2.348(2) Å), что является максимальным для родственных гексакоординированных соединений (2.125-2.390 Å) [860-862]. Ковалентно связанные атомы N(12), N(22) почти плоские (средняя сумма углов 359.90(12)°), что указывает на сильное Ti-N-S(O_2) взаимодействие [863]. Связь Ti-N(SO_2) (среднее значение 2.120(3) Å) несколько увеличена по сравнению с родственными сульфонамидными комплексами (Схема 7.9) (2.045-2.120 Å). В то же время длина связи Ti-O(CPh_2) меньше, чем в родственных меридиональных гексакоординированных комплексах на основе диалканоламинов (1.841(2) *vs.* 1.864-1.910 Å), что, как и значение угла C-O-Ti (среднее значение 129.74(12)°), указывает на заметное дополнительное связывание.

Ряд комплексов титана на основе сульфонамидных лигандов, содержащих как координированную (внутримолекулярную [847, 859, 861, 863-865] или межмолекулярную [850]), так и некоординированную сульфонамидную группу представлены на Схеме 7.9. Необходимо отметить, что дополнительная межмолекулярная димеризация осуществляется только в случае присутствия акцепторного Cl (**8.A**, Схема 7.9).

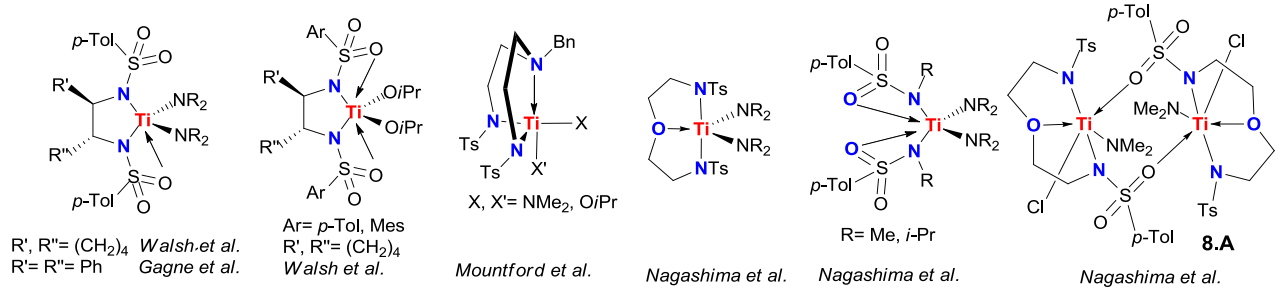


Схема 7.9. Комплексы Ti с сульфонамидными лигандами.

В спектрах ЯМР комплекса ([MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr))$_2$O (**7.13**) наблюдается один набор сигналов (C_2 симметрия), однако протоны CH_2 групп и Ph группы диастереотопны. В растворе

координационная связь Ti←OS(O), по-видимому, диссоциирует, что согласуется с данными для родственных соединений [850] (ср. с комплексом **8.A**, Схема 7.9) [517]; дальнейшее динамическое поведение (псевдовращение по Берри) в растворе приводит к уширению сигналов в спектрах ЯМР [16, 866]. Более того, в ИК спектрах ([MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2NTs)]Ti(O-*i*-Pr))$_2$O (**7.13**) наблюдается одна полоса ν_{as} (SO_2N) колебаний (как и в случае [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2NTs)]$_2$Ti (**7.12**)), что указывает на отсутствие [867] Ti←*O*S(O) координации в растворе.

Таким образом, в комплексах титана **7.12**, **7.13** на основе *NNO*-лигандов обнаружено меридиональное расположение лиганда в координационной сфере атома титана, которое наблюдалось ранее только в случае стерически громоздких заместителей (для гексакоординированных комплексов Ti, где обычным является граневое, *fac*-, расположение тридентатных лигандов) *[27, 28]*, что объясняется наличием эффективного сопряжения N-Ti-O.

Обобщая результаты, приведенные в этом разделе работы, мы утверждаем, что природа полидентатного *ONO*-, *ONNO*-, *NNO*-лиганда определяет структуру и тип получаемого комплекса титана. Это является основополагающим для последующих исследований координационных и элементоорганических соединений.

Раздел 8. Каталитическая активность полученных комплексов

В этом разделе работы рассматривается использование полученных нами комплексов металлов на основе полидентатных лигандов в катализе. Ниже представлены группы исследованных комплексов:

- комплексы палладия с металлсодержащими лигандами, гермиленами и станниленами, $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.21**), как *катализаторы в реакциях кросс-сочетания*;

- иминофенолятные комплексы алюминия $[PhN{=}CH\text{-}1,2\text{-}C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.41**), $[p\text{-}FC_6H_4N{=}CH\text{-}1,2\text{-}C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.42**), саленовые комплексы алюминия $(SalenR)AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ **6.48-6.50**, содержащие фрагмент винилового эфира, в *синтезе макромономеров*;

- комплексы Al (**6.5-6.8**, **6.10**, **6.11-6.16**, **6.18**, **6.23**, **6.25**, **6.28**, **6.29**, **6.31-6.34**, **6.37**, **6.38**), Ge(+2) (**2.21**, **2.28-2.30**, **2.33**), Sn(+2) (**2.36-2.39**, **2.47**, **2.60**, **2.61**), Ti (**7.1-7.3**, **7.6**, **7.8**, **7.9**) на основе полидентатных лигандов как *инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров*;

- комплексы алюминия **6.31-6.33**, **6.37**, **6.38** на основе *NNO*-лигандов как *катализаторы в синтезе лактиллактатов*.

При подготовке данного раздела Диссертации использованы собственные публикации Автора *[3, 4, 6-8, 10-12, 269, 868]*.

Комплексы палладия в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания

Целью данной части исследования было установление *принципиальной* каталитической активности комплексов палладия на основе стабилизированных тетриленов (сильные σ-доноры, слабые π-акцепторы) в типичных реакциях кросс-сочетания.

Комплексы палладия(0) $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.21**) проявили высокую каталитическую активность *[269]* в реакциях кросс-сочетания арилбромидов и фенилборной кислоты (реакция Сузуки) (Схема 8.1); арилхлориды в реакцию не вступают. Выходы продуктов (Таблица 8.1) близки к найденным для родственных каталитических систем на основе NHC комплексов палладия [869-872]. При этом мы не оптимизировали методики проведения реакций; количество катализатора выбрано на основании данных, приведенных в литературе для родственных соединений.

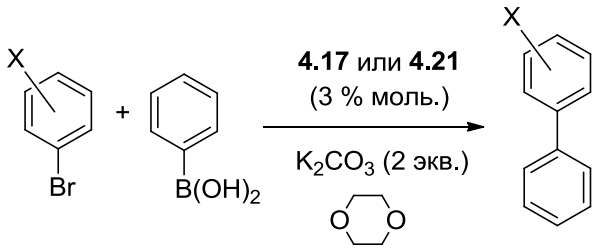
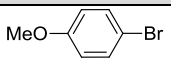
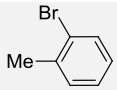
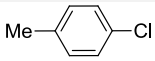
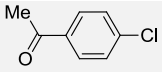


Схема 8.1. Каталитическая активность комплексов $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.21**) в реакции Сузуки.

Таблица 8.1. Кросс-сочетание арилгалогенидов и фенилборной кислоты, катализируемое комплексами $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.21**).

ArHal	выход, % [a]	выход, % [b]
	40	84
	67	85
	0	0
	0	0

[a] использовали комплекс **4.17**; [b] использовали комплекс **4.21**

Комплексы $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.21**) также протестировали в качестве катализаторов реакции Хека (Схема 8.2). Выходы продуктов сочетания (Таблица 8.2) близки к выходам для родственных комплексов палладия с NHC (карбеновые) лигандами [873-875].

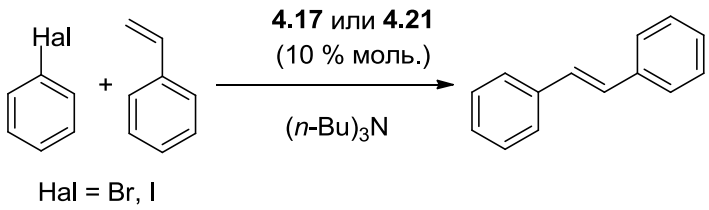
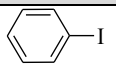
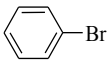


Схема 8.2. Каталитическая активность комплексов $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.21**) в реакции Хека.

Таблица 8.2. Кросс-сочетание арилгалогенидов и стирола, катализируемое комплексами $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.21**).

ArHal	выход, % [a]	выход, % [b]
	90	97
	67	65

[a] использовали комплекс **4.17**; [b] использовали комплекс **4.21**

Итак, комплексы палладия на основе стабилизированных полидентатными лигандами тетриленов являются эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания.

Полимеризация циклических сложных эфиров, протекающая с раскрытием цикла

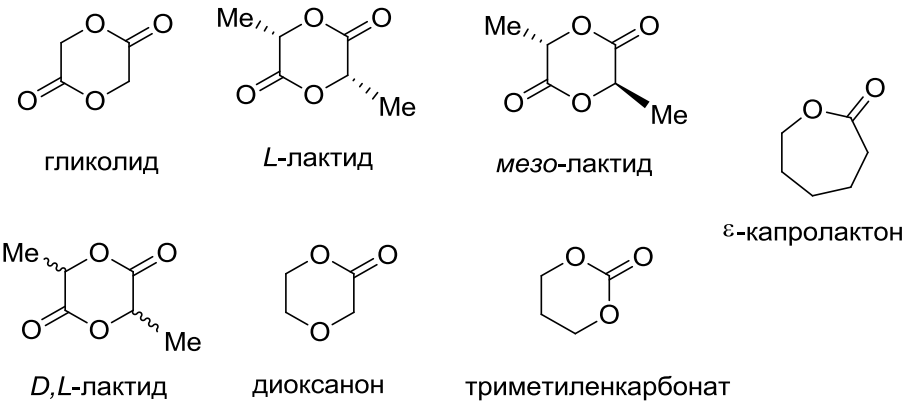
В настоящее время биоразлагаемые полимеры [876] являются предметом интенсивных исследований. Основное внимание уделяется полиэфирам, мономеры для синтеза которых получаются при переработке отходов растительного сырья. Среди них полилактид (PLA), поли-ε-капролактон (PCL) и их сополимеры наиболее изучены, а продукты разложения указанных полимеров биосовместимы с тканями живого организма, что делает их идеальными для использования в медицине и фармацевтике [877-880]. Эти полимеры находят применение в различных отраслях, прежде всего, для производства пищевых упаковок, а также в медицине и фармакологии (для разработки систем доставки лекарственных веществ [881], производстве имплантатов, каркасов для производства биологических тканей и пр. [882]).

Известно два способа синтеза полиэфиров:

1) реакция поликонденсации (при использовании гидроксикислот при нагревании, в присутствии катализаторов, например, алкоксидов олова) [883, 884];

2) полимеризация циклических сложных эфиров (Схема 8.3), протекающая с раскрытием цикла в присутствии катализаторов (инициаторов). В англоязычной литературе этот процесс, **r**ing-**o**pening **p**olymerization, сокращенно обозначается как «ROP», что будет использовано далее.

Схема 8.3. Типичные лактоны, используемые в ROP.



Необходимо отметить, что реакция ROP имеет больший потенциал, так как позволяет *контролируемо* (здесь и далее подразумевается контроль молекулярной массы, M_n, полимера при изменении количества мономера при узком молекулярно-массовом распределении (полидисперсность), M_w/M_n) проводить процесс полимеризации и тем самым получать материалы с заданными свойствами [885]. Именно этот процесс будет рассмотрен далее.

В основном, можно выделить несколько типов каталитических систем для ROP [886-889]:

1) простые соединения металлов (алкоксиды, например, $[Al(O\text{-}i\text{-}Pr)_3]_4$ [890], амиды [891] и т.д.);

2) *комплексы металлов (щелочные, щелочноземельные, Al, Ti, Zn, лантаноиды и пр.) на основе полидентатных лигандов;*

3) органокатализаторы [892, 893] (DMAP [894], DBU [895], замещенные мочевины [896] и др.);

4) ферменты [897, 898];

5) сильные протонные кислоты (HOTf) [899].

Основные характеристики получаемых на настоящий момент полимерных материалов нельзя считать удовлетворительными (низкая молекулярная масса, достаточно широкое молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n>1.5)). Кроме того, широко применяемый сейчас для синтеза

полилактида бис(2-этилгексаноат)олова [900-903] является весьма токсичным, а интенсивно исследуемые системы на основе редкоземельных элементов - дорогостоящими.

Ключевыми параметрами, определяющими ценность катализатора, являются скорость полимеризации, контроль молекулярного веса, узкое молекулярно-массовое распределение (MMP или полидисперсность), а также регулирование стереобаланса. К другим желательным свойствам относятся низкая стоимость катализатора, устойчивость, распространенность, отсутствие цвета или запаха в конечном продукте. Следует отметить, что производные металлов в большинстве случаев претерпевают изменения в процессе полимеризации, поэтому их следует рассматривать как *инициаторы* полимеризации или каталитические системы. При этом можно обоснованно утверждать, что каждый конкретный катализатор (инициатор или каталитическая система) обладает уникальными свойствами. Сравнение каталитических свойств наиболее оправдано в серии соединений (где происходит варьирование заместителей для одного структурного типа), что также объясняется огромным количеством публикаций по теме (по данным базы Scopus, 10.2019 по теме «ring-opening polymerization» более 19000 публикаций). При этом за образец следует принимать «контролируемые» результаты полимеризации (узкое MMP, в идеальном, но недостижимом случае, равное 1).

Процесс ROP, катализируемый комплексами металлов, может протекать по анионному [904], катионному [905, 906] и координационно-ионному механизму [907]. Кроме того, известен процесс полимеризации с активацией мономера, характерный при действии сильных кислот [908]. Далее будет детально рассмотрен механизм *координационной полимеризации* циклических сложных эфиров.

Координационно-ионная полимеризация с раскрытием цикла часто применяется для получения алифатических полиэфиров с молекулярной массой, контролируемой соотношением [мономер]/[инициатор], с узким молекулярно-массовым распределением и количественной функциональностью (F_n~100%). Чаще всего в качестве катализаторов координационной полимеризации циклических эфиров используют алкоксиды и карбоксилаты металлов. Первое поколение инициаторов включает 2-этилгексаноат олова ($Sn(Oct)_2$), изопропоксид алюминия ($[Al(O\text{-}i\text{-}Pr)_3]_4$) и лактат цинка ($Zn(Lact)_2$) [890]. $Sn(Oct)_2$ и $[Al(O\text{-}i\text{-}Pr)_3]_4$ являются коммерчески доступными инициаторами; они растворимы в органических растворителях и расплаве лактида. 2-Этилгексаноат олова проявляет более высокую активность при полимеризации лактида в массе по сравнению с $[Al(O\text{-}i\text{-}Pr)_3]_4$ или $Zn(Lact)_2$. Несмотря на то, что перечисленные инициаторы вполне пригодны для полимеризации циклических эфиров по показателям активности и контроля над процессом полимеризации, такие комплексы металлов с одинаковым лигандным окружением характеризуются следующими недостатками: наличие в системах нескольких типов активных центров отличающихся по активности [909]; высокая вероятность побочных реакций внутри- и межмолекулярной переэтерификации [910]. В этих случаях образуются полимеры с широким молекулярно-массовым распределением и неконтролируемой молекулярной массой. Для устранения этих недостатков разрабатываются каталитические комплексы с заданной структурой, так называемые “single-site” катализаторы – инициаторы второго поколения на основе полидентатных лигандов. Этот лиганд, который непосредственно не принимает участия в полимеризации, может изменять свойства атома металла и минимизировать процесс агрегации и побочные реакции внутри- и межмолекулярной переэтерификации.

Каталитическая активность и стереоселективность комплексов при полимеризации *рац*-лактида зависит от природы используемого металла, а также от структурных параметров полидентатных лигандов (т.е. хиральность, жесткость и стерический объем). Например, преимущественно изотактический полилактид может быть получен в присутствии комплексов алюминия с основанием

Шиффа в качестве тетрадентатного лиганда (Salen-тип) [796]. Изотактический стереоблочный полилактид получен при использовании комплексов алюминия с хиральным бинафтильным основанием Шиффа ([SalBinap]AlO-*i*-Pr) [911, 912] и фенокси-иминными лигандами [913]. Гетеротактический полилактид образуется при использовании комплексов Zn, Ca и Mg [914-916]. Синдио- и изотактический стереоблочный полилактид синтезирован в присутствии комплексов алюминия, иттрия, цинка и магния при полимеризации *мезо*- и *рац*-лактида, соответственно [801, 917, 918].

Синтез и исследование новых комплексов металлов для полимеризации циклических эфиров до сих пор является чрезвычайно важной задачей как в фундаментальных исследованиях, так и для промышленности. Например, моделируя лигандное окружение, можно варьировать электронную плотность на центральном атоме, а, следовательно, активность и стереоселективность разрабатываемых катализаторов в синтезе полиэфиров с заданной структурой и свойствами.

В ходе нашей работы были исследованы серии соединений германия, олова, алюминия и титана как инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров. Необходимо отметить, что большинство реакций включало проведение полимеризации в массе (без растворителя), что является оптимальным для применения в промышленности, а также удовлетворяет принципам «зеленой» химии.

Комплексы алюминия, содержащие фрагмент винилового эфира, в синтезе макромономеров

Одной из главных задач в области синтеза биодеградируемых полимеров является реализация контролируемой полимеризации лактонов и лактида, открывающая новые возможности для синтеза различных полимеров, статистических и блок-сополимеров с заданным комплексом физико-химических свойств (контроль над термическими свойствами (плавление, стеклование), гидрофильностью, скоростью гидролиза в физиологических средах и т.д.), а также сочетание контролируемой полимеризации, сопровождающейся раскрытием цикла, с катионной, анионной, радикальной или координационной полимеризацией с целью создания новых макромолекулярных архитектур. Достаточно перспективной и мало исследованной областью является использование “single-site” катализаторов в синтезе так называемых гибридных материалов, сочетающих в себе фрагменты биодеградируемых и синтетических полимеров.

В целом же, несмотря на серьезные достигнутые успехи в создании биоразлагаемых полимеров остается глубокая неудовлетворенность в этих материалах; не удовлетворяет их низкое качество и высокая цена. Основная проблема доступных сегодня материалов – это недостаточно высокие молекулярные веса полимеров. Пока в рамках используемых методических подходов увеличить молекулярные массы полимеров не удается. Это заставляет изменять стратегии синтеза полимерных материалов.

Согласно координационному механизму полимеризации с раскрытием цикла сложных эфиров (coordination/insertion mechanism, Схема 8.4), алкоксидная группа, изначально присутствующая при атоме металла (показано для Al), в процессе полимеризации переносится на конец полимерной цепи. Введение в качестве подобной алкоксидной группы остатка непредельного спирта, позволяет получить ***макромономеры,*** способные к дальнейшей (со)полимеризации по иному механизму, то есть возможен синтез полимеров сложной архитектуры (Схема 8.5) [919, 920]. В ходе нашего исследования был выбран фрагмент винилового эфира, вводимого с помощью коммерчески

доступного $HO(CH_2)_4OCH=CH_2$. Последующая полимеризация такого высоко реакционноспособного винилового эфира в условиях радикальной полимеризации может быть использована для получения графт-сополимеров [921-*924*].

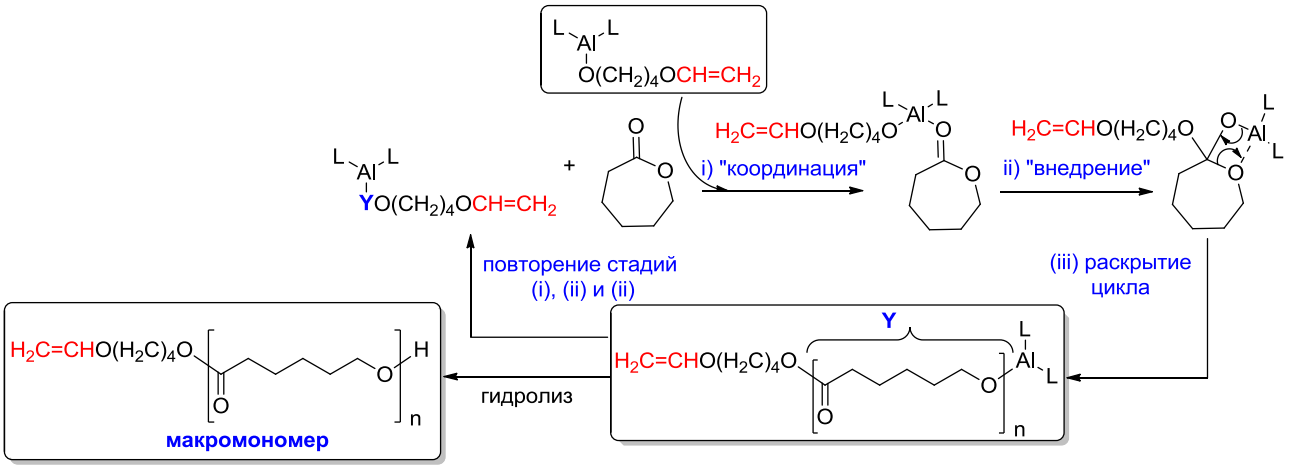


Схема 8.4. Координационный механизм ROP с участием инициаторов на основе комплексов алюминия.

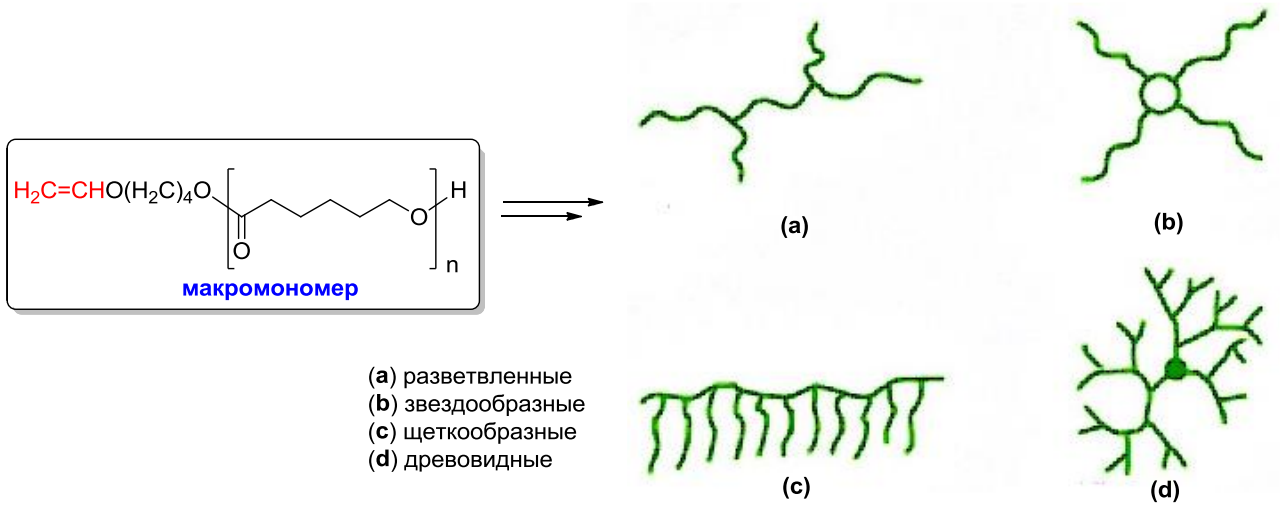


Схема 8.5. Схематичное представление типов полимерных структур, которые могут быть получены из макромономеров.

Поэтому разработанная в ходе данной работы концепция синтеза макромономеров с использованием комплексов алюминия представляется мощным методом получения полимеров новых классов.

В качестве инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров для синтеза макромономеров мы использовали два типа комплексов алюминия: иминофенолятные (**6.41**, **6.42**) и саленовые (**6.48**-**6.50**).

Иминофенолятные комплексы **6.41**, **6.42** (Схема 8.6) применяли для полимеризации CL (Таблица 8.3) и LA (Таблица 8.4). Полимеризацию проводили в массе, варьируя температуру. Использовали

малые загрузки мономера ([мономер]/[инициатор] = 300 или 100), чтобы проводить анализ концевых групп методом ЯМР.

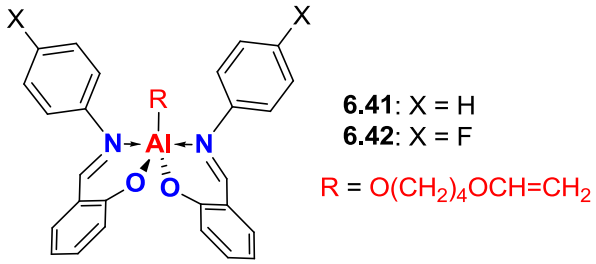


Схема 8.6. Инициаторы **6.41**, **6.42**.

В полимеризации CL комплексы **6.41** и **6.42** проявили высокую активность, при этом с увеличением температуры активность возрастала. Кроме того, наблюдается зависимость от природы заместителя в лиганде: комплекс [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**) на основе незамещенного инициатора более активен, чем [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.42**), содержащий электроноакцепторный *p*-F-C_6H_4 заместитель (Рисунок 8.1). Следует отметить, что для активированных спиртами иминофенолятных комплексов $LAlMe_2$, содержащих электроноакцепторные иминовые заместители, наблюдалась противоположная зависимость [792, 925, 926].

Таблица 8.3. Полимеризация ε-капролактона (CL) в массе под действием комплексов [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**) и [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.42**) при различных температурах. [a]

инициатор	T, °C	время, мин	конверсия, [b] %	M_n (рассчит.), [c] г/моль	M_n (ЯМР), [d] г/моль	M_n (ГПХ), [e] г/моль	M_w/M_n [f]	F_n, [g] %	*N* [h]
6.41	80	60	48	16530	19500	17200	1.11	86	1.0
		100	85	29190	34750	29300	1.31	92	1.0
	100	15	28	9690	13600	12550	1.11	90	0.8
		60	91	31240	39600	32700	1.55	100	1.0
	130	15	45	15500	20100	17400	1.08	50	0.9
		30	100	34300	30700	23000	1.81	62	1.5
6.42	80	30	19	6610	8200	7350	1.16	64	0.9
		120	64	22000	–	24600	1.41	–	0.9
	100	15	39	13450	18300	17700	1.21	82	0.8
		60	78	26790	–	27500	1.52	–	1.0
	130	15	51	17560	13110	12600	1.15	65	1.4
		60	89	30550	22000	19400	1.45	56	1.6

[a] условия: [инициатор] = 31.5 мМ; [CL]/[инициатор] = 300
[b] определено по данным спектроскопии ЯМР ^1H реакционной смеси
[c] M_n(рассчит.) = [CL]/[инициатор]×114×(конверсия)+115, где 115 г/моль соответствует $M(O(CH_2)_4OCH=CH_2)$
[d] определено по данным спектроскопии ЯМР ^1H по формуле $M_n = I(\mathbf{j})/I(\mathbf{k})\times114+115$, см. Рисунок 8.3
[e] определено с помощью ГПХ (гель-проникающей хроматографии) относительно полистирольных стандартов с использованием корректирующего фактора 0.52 *[29]*
[f] определено с помощью ГПХ
[g] вычислено по данным спектров ЯМР ^1H по формуле $F_n = 2I(\mathbf{c})/I(\mathbf{j})\times100$, см. Рисунок 8.3
[h] количество полимерных цепей в расчете на молекулу инициатора, рассчитано по формуле $N=M_n$(рассчит.)/M_n(ГПХ)

Для полученных полиэфиров ММР весьма узкое ($M_w/M_n \leq 1.2$) при высокой конверсии мономера (60–80 %); увеличение конверсии приводит к уширению ММР (1.3–1.8) (см. Таблица 8.3). Значения M_n увеличиваются с увеличением конверсии мономера, при этом наблюдается корреляция между

экспериментальными и рассчитанными (в предположении, что каждая молекула инициатора генерирует одну полимерную цепь; это также указывает на высокую эффективность инициатора, а также на мономерность комплекса при полимеризации в массе, что согласуется с данными по их мономерному строению, см. Раздел 6) значениями M_n для полимеризации при 80 °C и 100 °C. При повышении температуры полимеризации до 130 °C наблюдаются различия в экспериментальных и рассчитанных значениях M_n, уширение ММР, что указывает на протекание побочных внутри- и межмолекулярных реакций переэтерификации в данных жестких условиях; увеличение параметра *N* также указывают на потерю контроля полимеризации. Таким образом, идеальной для полимеризации CL является температура в интервале 80-100 °C.

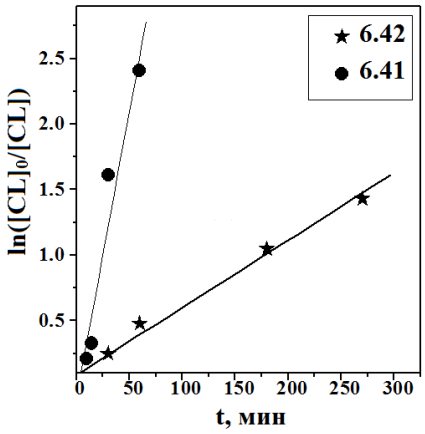
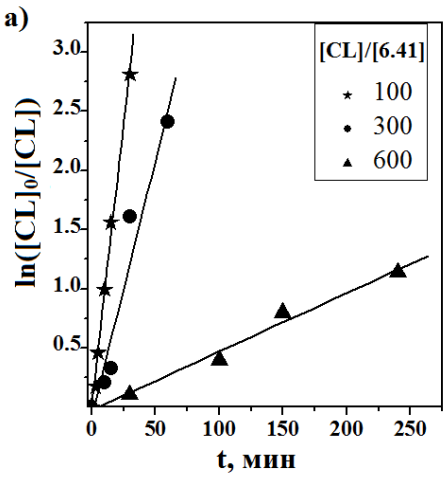


Рисунок 8.1. Зависимость $\ln([CL]_0/[CL])$ от времени для полимеризации ε-капролактона (CL) в массе в присутствии иминофенолятных комплексов [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**) и [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.42**) при 100 °C; [инициатор] = 31.5 мМ; [CL]/[инициатор] = 300.

Для того чтобы подтвердить, что эта полимеризация проходит по механизму живых цепей, мы изменяли соотношение [CL]/[**6.41**]. Линейная зависимость наблюдается при соотношении 100, 300, 600 (первый порядок) (Рисунок 8.2а). При этом значения M_n полимеров возрастают с увеличением конверсии мономера и обратно пропорциональны концентрации инициатора (Рисунок 8.2б). Экспериментальные значения M_n близки к рассчитанным, что указывает на генерирование одной полимерной цепи для каждой молекулы инициатора (за исключением соотношения [CL]/[**6.41**] = 100, где экспериментальные M_n превышают рассчитанные, что вызвано ассоциацией инициатора при высоких концентрациях). Кроме того, ММР остается узким ($M_w/M_n \leq 1.2$) вплоть до полной конверсии. Эти данные подтверждают, что полимеризация в массе для иминофенолятных комплексов алюминия проходит по механизму живых цепей, давая макромономеры PCL с контролируемой массой ($M_n \leq 50000$ г/моль) и узким ММР ($M_w/M_n \leq 1.2$ вплоть до 80 % конверсии).



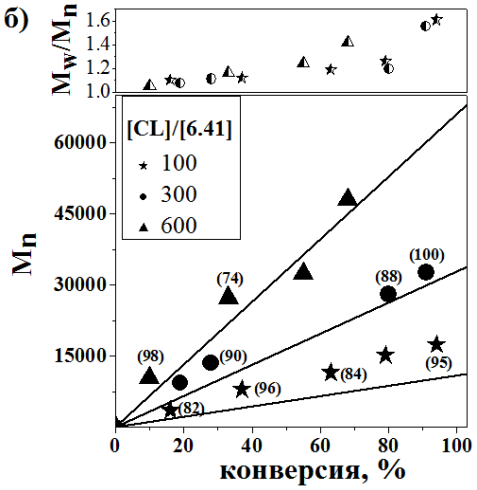


Рисунок 8.2. (**а**) Зависимость $\ln([CL]_0/[CL])$ от времени; (**б**) зависимость M_n от конверсии мономера (CL) при полимеризации в массе под действием [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**) при различных [CL]/[**6.41**] соотношениях, 100 ºC, [**6.41**] = 94.5 мМ ([CL]/[**6.41**] 100), 31.5 мМ ([CL]/[**6.41**] 300) и 15.7 ([CL]/[**6.41**] 600). Значения в скобках соответствуют содержанию концевых групп (виниловый эфир) (F_n).

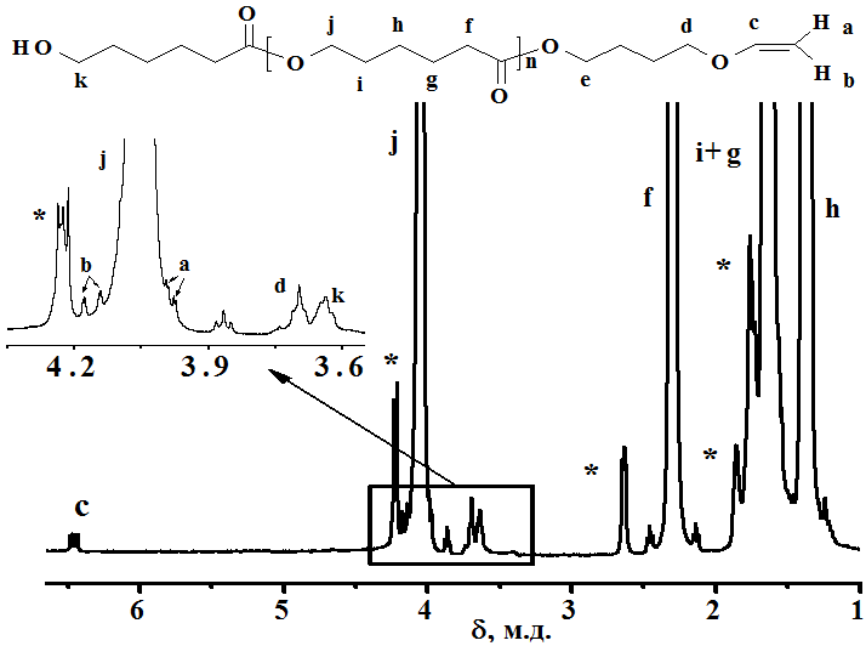


Рисунок 8.3. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 25 ºC) образца поли(ε-капролактона) (PCL) (макромономера), полученного с использованием инициатора [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**) при 100 °C, [CL]/[**6.41**] = 300, [**6.41**] = 31.5 мМ. Сигналы (*) соответствуют ε-капролактону (CL).

Мы установили, что комплексы **6.41**, **6.42** крайне эффективны для получения макромономеров. Полиэфиры получены с высокой функциональностью (количество концевых групп винилового эфира) (F_n, Таблица 8.3); максимальная функциональность F_n= 80–100 % наблюдается при полимеризации в мягких условиях (100 °C). Повышение температуры до 130 °C приводит к падению функциональности до 50 %. Присутствие концевых групп (виниловый эфир) подтверждено данными спектроскопии ЯМР (Рисунок 8.3), где характеристичные сигналы протонов винильной группы проявляются при δ 6.47 м.д. (CH_2=C*H*–O–, **c**) и δ 3.75 м.д. (CH_2=CH-O-C*H*$_2$-, **d**); сигналы концевой C*H*$_2$OH группы (**k**) – при δ 3.65 м.д. Сигналы C*H*$_2$ (*CH*$_2$=CH-O-CH_2-, **a, b**) и –C*H*$_2$–OC(O)– (**e**) найдены при δ 3.9-4.2 м.д. [921] и перекрываются с сигналами PCL (**j**). Сигналы других концевых групп в спектрах ЯМР не обнаружены.

При полимеризации *D,L*-лактида (LA) в массе под действием [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**), [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.42**) при 130 °C получены макромономеры (Таблица 8.4). Как и в случае ε-капролактона (см. Рисунок 8.1), комплекс **6.41** более активен в полимеризации LA по сравнению с **6.42**: константы скорости полимеризации ($k_{p\ app}$) при одинаковых условиях равны 10.8×10^{-2} c^{-1} и 5.0×10^{-2} c^{-1}, соответственно. Полилактид получен с контролируемой молекулярной массой, узким ММР и высокой функциональностью (содержание концевых групп винилового эфира, F_n= 87–100 %). В отличие от полимеризации CL, в случае LA количество полимерных цепей (N) близко к 1 только при умеренной конверсии; это указывает на то, что стадия инициирования (или внедрения первой молекулы мономера) протекает несколько медленнее по сравнению с ростом цепи (Таблица 8.4).

Таблица 8.4. Полимеризация *D,L*-лактида (LA) в массе под действием комплексов [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**), [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.42**).[a]

инициатор	t, мин	конверсия,[b] %	M_n (рассчит.),[c] г/моль	M_n (ЯМР),[d] г/моль	M_n (ГПХ),[e] г/моль	M_w/M_n [f]	F_n [g]	N [h]
6.41	3	6	980	6400	4800	1.12	100	0.2
	5	51	7460	10100	7420	1.12	98	1.0
	10	78	11350	14400	10270	1.34	94	1.1
	15	87	12640	16300	13500	1.30	92	1.0
	30	97	14080	21620	16200	1.61	99	0.9
6.42	1	9	1410	1700	2200	1.02	95	0.7
	5	27	4000	6500	7400	1.10	93	0.6
	30	84	12200	14850	10790	1.32	87	1.1
	60	95	13800	15750	12990	1.39	89	1.1

[a] условия: [LA]/[инициатор] = 100; [**6.41**] = [**6.42**] = 90 мМ; 130 °C
[b] определено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H реакционных смесей
[c] M_n(рассчит.) = [LA]/[инициатор]×144×(конверсия)+115, где 115 г/моль соответствует $M(O(CH_2)_4OCH=CH_2)$
[d] определено по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H по формуле M_n = I(**g**)/I(**h**)×72+115, см. Рисунок 8.5
[e] определено с помощью ГПХ относительно полистирольных стандартов с учетом корректирующего фактора 0.58
[f] определено с помощью ГПХ
[g] функциональность, вычислено по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H по формуле F_n = I(**c**)/I(**h**)×100; см. Рисунок 8.5
[h] количество полимерных цепей, генерируемых в расчете на молекулу инициатора, вычислено по формуле $N=M_n$(рассчит.)/M_n(ГПХ)

Каталитическое действие комплекса [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**) в полимеризации LA исследовали при разном соотношении ([LA]/[**6.41**] 100, 300, 600), чтобы контролировать характер процесса. Как следует из Рисунка 8.4а, соблюдается линейная зависимость первого порядка, но реакция характеризуется наличием индукционного периода, который уменьшается при увеличении концентрации комплекса. Так как комплекс мономерен (см. выше, Раздел 6), наличие такого индукционного периода можно объяснить медленной координацией молекулы мономера с Al центром. Значения M_n для PLA увеличиваются прямо пропорционально конверсии мономера при всех соотношениях [LA]/[**6.41**], экспериментальные значения M_n хорошо согласуются с рассчитанными величинами (Рисунок 8.4б). Узкие значения ММР ($M_w/M_n \leq 1.2$), высокая функциональность (F_n= 90–100 %) также наблюдаются при низких загрузках LA.

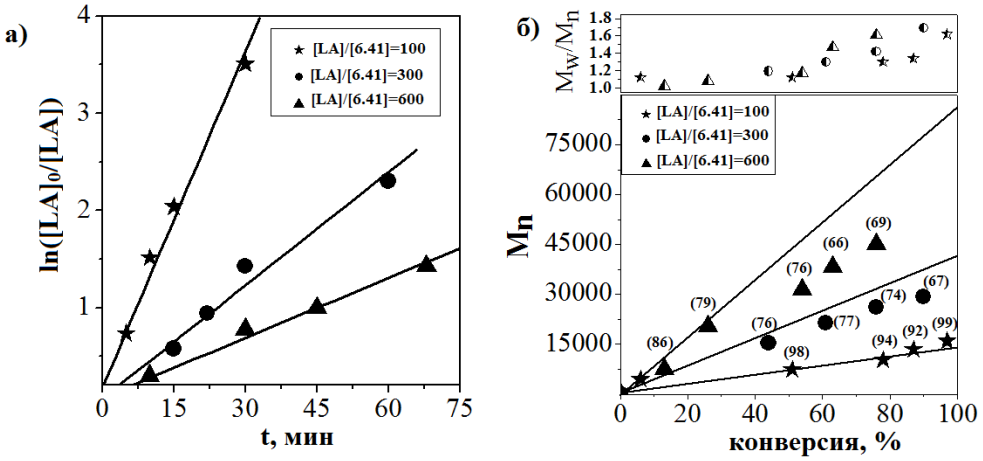


Рисунок 8.4. (**а**) Зависимость ln([LA]$_0$/[LA]) от времени; (**б**) зависимость M_n от конверсии мономера при полимеризации *D,L*-лактида в массе при действии комплекса [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**) при различных соотношениях [LA]/[**6.41**], 130 °C; [**6.41**] = 90 мМ ([LA]/[**6.41**] 100), 30 мМ ([LA]/[**6.41**] 300) и 15 мМ ([LA]/[**6.41**] 600). Значения в скобках соответствуют содержания концевых групп винилового эфира (функциональность, F_n).

Высокая функциональность полученных PLA подтверждена данными спектроскопии ЯМР ^{1}H (Рисунок 8.5). По данным спектроскопии ЯМР (гомоядерная развязка) [927], получен полимер с небольшим преобладанием изотактического PLA *[4]*.

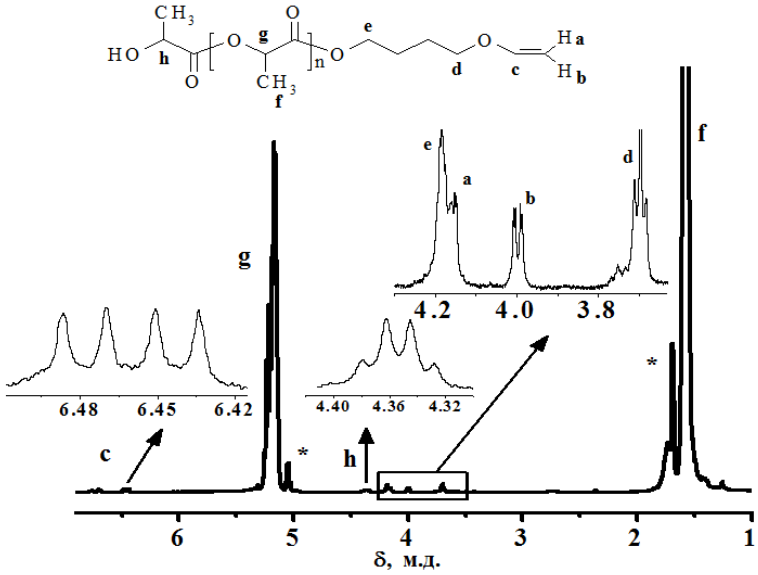
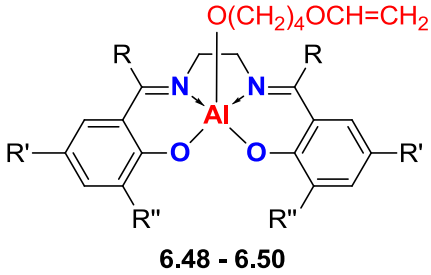


Рисунок 8.5. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 25 °C) образца поли(*D,L*-лактида), полученного с использованием комплекса [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**) при 130 °C, [LA]/[**6.41**] = 100, [**6.41**]= 90 мМ. Сигналы, помеченные (*), соответствуют остаточным *D,L*-лактида.

Таким образом, иминофенолятные комплексы алюминия [PhN=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.41**), [*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-$C_6H_4O]_2AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.42**) были с успехом использованы нами для получения макромономеров на основе PLA и PCL. Процесс протекает контролируемо и с очень высокой функциональностью.

Каталитическая активность комплексов алюминия **6.48-6.50** (Схема 8.7) на основе саленовых лигандов была исследована в полимеризации с раскрытием цикла (ROP) ε-капролактона (Таблица 8.5, Рисунки 8.6-8.12) в различных условиях (при варьировании температуры и соотношения [мономер]/[инициатор]).



6.48 - 6.50

6.48: R = R' = R'' = H
6.49: R = R' = Me, R'' = H
6.50: R = H, R' = R'' = *t*-Bu

Схема 8.7. Инициаторы полимеризации **6.48-6.50**.

В начале ROP в массе была исследована для [$(CH_2N$=CHC_6H_4-1,2-$O)_2]AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.48**) при разных температурах. Установлено, что при 60 ºC полимеризация достаточно медленная, в то время как при 130 ºC молекулярно-массовое распределение значительно возрастает. Поэтому можно утверждать, что оптимальная температура полимеризации находится в пределах между 80 ºC и 100 ºC. Лучшая функциональность (количество групп $O(CH_2)_4OCH=CH_2$, введенных в полимер) наблюдалась при 80 ºC, что и было использовано в дальнейшем. Необходимо отметить, что максимальные значения F_n получены для [$(CH_2N$=$C(Me)C_6H_2(Me)$-1,2,4-$O)_2]AlO(CH_2)_4OCH=CH_2$ (**6.49**) (74 %).

Таблица 8.5. Полимеризация в массе с раскрытием цикла (ROP) ε-капролактона при разных температурах и соотношениях мономер/инициатор для $[(CH_2N{=}CHC_6H_4\text{-}1,2\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.48**), $[(CH_2N{=}C(Me)C_6H_2(Me)\text{-}1,2,4\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.49**) и $[(CH_2N{=}CHC_6H_2(t\text{-}Bu)_2\text{-}1,2,4,6\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.50**).

инициатор	[CL]/[Al] [a]	температура, °C	время, ч	конверсия, [b] %	M_n, г/моль [c]	M_w/M_n [d]	F_n [e]
6.48	300	60	1	47	11250	1.72	-
	300	80	3.2	94	23400	1.70	38
	300	100	1	89	22000	1.69	36
	300	130	0.15	94	24670	1.96	23
6.49	300	80	1.7	100	19600	1.77	60
	100	80	0.25	100	10500	1.71	74
6.50	300	80	16	69	17600	1.71	58
	100	80	3.2	100	13100	1.65	65

[a] условия: [инициатор] = 90 мМ
[b] вычислено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H реакционных смесей
[c] по данным ГПХ с учетом корректирующего фактора 0.58
[d] по данным ГПХ
[e] функциональность, определена на основании данных спектроскопии ЯМР

Кинетические исследования каталитической активности комплексов **6.48-6.50** (полимеризация ε-CL в массе, 80 °C, [CL]/[инициатор] = 300) представлены на Рисунках 8.6-8.9. Введение объемных *трет*-бутильных групп в **6.50** замедляет полимеризацию; наибольшая скорость полимеризации наблюдается для **6.49**. С увеличением конверсии увеличивается M_n для всех комплексов, при этом наблюдается отклонение экспериментальных величин от рассчитанных теоретически. Молекулярно-массовое распределение также возрастает с конверсией, что указывает на протекание побочных реакций (переэтерификация, циклизация); максимальное значение приближается к 1.75 (Рисунок 8.9).

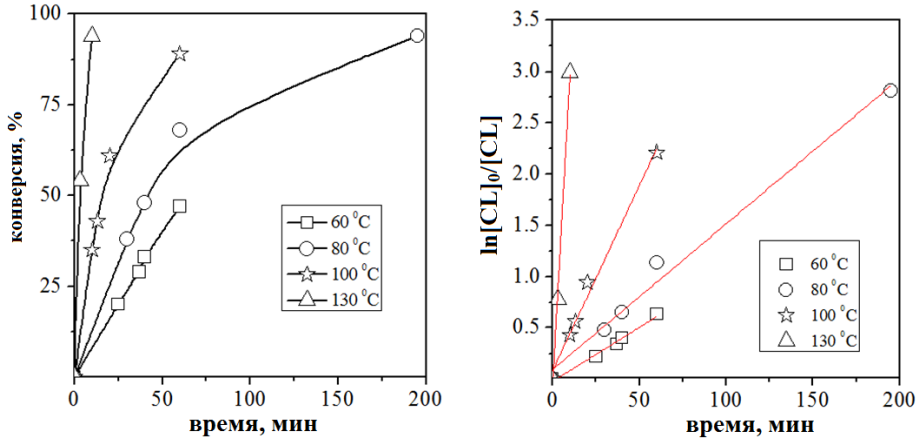


Рисунок 8.6. Зависимость конверсии полимеризации ε-капролактона и $\ln[CL]_0/[CL]$ от времени для инициатора $[(CH_2N{=}CHC_6H_4\text{-}1,2\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.48**) при [CL]/[инициатор] = 300.

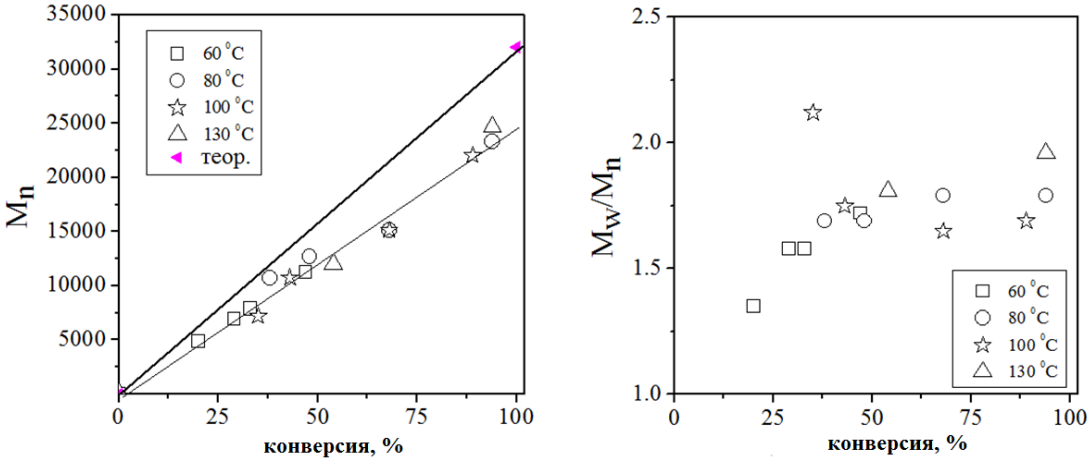


Рисунок 8.7. Зависимость M_n и M_w/M_n от конверсии для полимеризации ε-капролактона в массе для инициатора $[(CH_2N{=}CHC_6H_4\text{-}1,2\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.48**) при [CL]/[инициатор] 300.

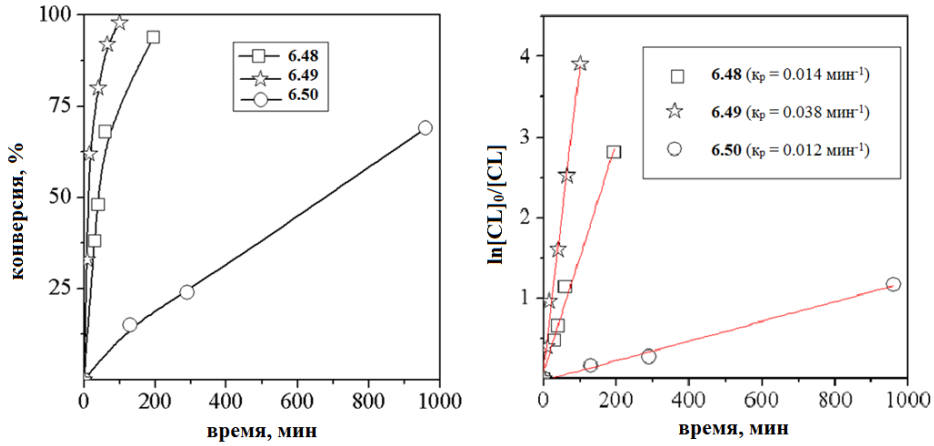


Рисунок 8.8. Зависимость конверсии и $\ln[CL]_0/[CL]$ от времени для полимеризации ε-CL в массе при 80 ˚C и [CL]/[инициатор] 300.

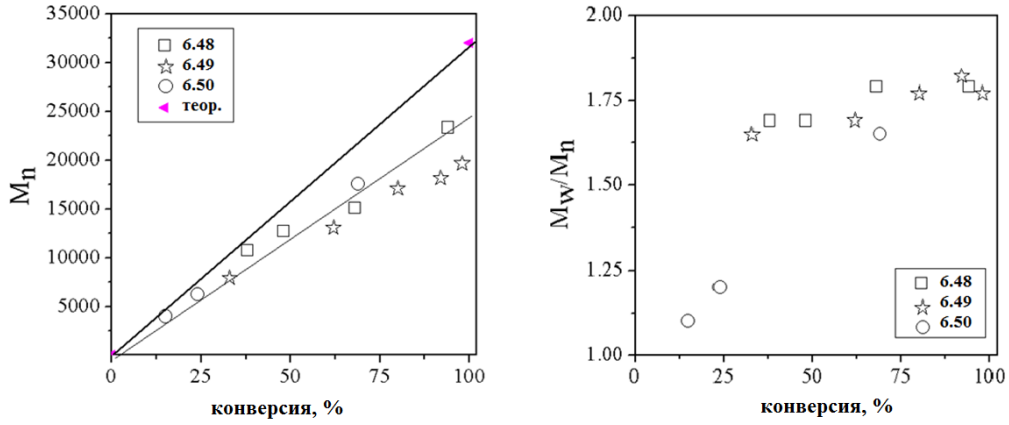


Рисунок 8.9. Зависимость M_n и M_w/M_n от конверсии для полимеризации ε-CL в массе (80 ˚C, [CL]/[инициатор] 300).

Таким образом, при полимеризации ε-CL в массе макромономеры, содержащие фрагмент винилового эфира, могут быть получены с высокой функциональностью в контролируемых условиях.

Структура лиганда в инициаторе, как установлено, прежде всего, стерический объем заместителей, существенно влияет на процесс полимеризации. Введение громоздких групп замедляет процесс.

Каталитическая активность комплексов **6.49** и **6.50** была исследована в полимеризации *D,L*-лактида в массе (Таблица 8.6, Рисунки 8.10-8.12).

Таблица 8.6. Полимеризация *D,L*-лактида в массе под действием [(CH_2N=C(Me)C_6H_2(Me)-1,2,4-O)$_2$]AlO(CH_2)$_4$OCH=CH_2 (**6.49**), [(CH_2N=CHC_6H_2(*t*-Bu)$_2$-1,2,4,6-O)$_2$]AlO(CH_2)$_4$OCH=CH_2 (**6.50**) при 130 ºC

инициатор	[LA]/[инициатор] [a]	время, ч	конверсия, [b] %	M_n, г/моль [c]	M_w/M_n [d]	F_n [e]
6.49	100	0.4	99	10400	1.92	50
	300	2	99	28900	1.78	77
6.50	100	17	97	9700	1.79	75
	300	17	17	5040	1.29	55

[a] условия: [инициатор] = 90 мМ
[b] вычислено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H реакционных смесей
[c] по данным ГПХ с корректировкой, M_n = 0.58*M_n(ГПХ-экспериментальная)
[d] по данным ГПХ с корректировкой
[e] функциональность, определена на основании данных спектроскопии ЯМР

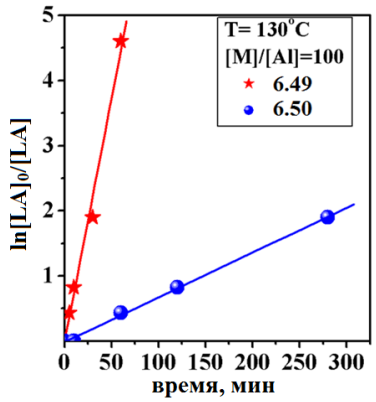


Рисунок 8.10. Зависимость ln[LA]$_0$/[LA] от времени для полимеризации *D,L*-лактида в массе (130 ˚C, [LA]/[инициатор] 100).

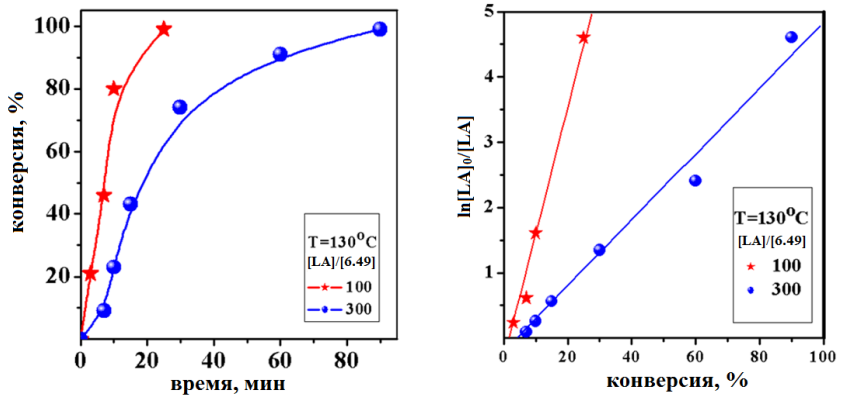


Рисунок 8.11. Зависимость конверсии и ln[LA]$_0$/[LA] от времени для полимеризации *D,L*-лактида в массе ([(CH_2N=C(Me)C_6H_2(Me)-1,2,4-O)$_2$]AlO(CH_2)$_4$OCH=CH_2 (**6.49**), 130 ˚C).

При полимеризации *D,L*-лактида под действием **6.49**, **6.50** процесс проходит в контролируемых условиях (линейное увеличение M_n с увеличением конверсии) и дает полимеры с высокой функциональностью. Комплекс $[(CH_2N{=}CHC_6H_2(t\text{-}Bu)_2\text{-}1,2,4,6\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.50**), содержащий объемные *t*-Bu группы менее активен.

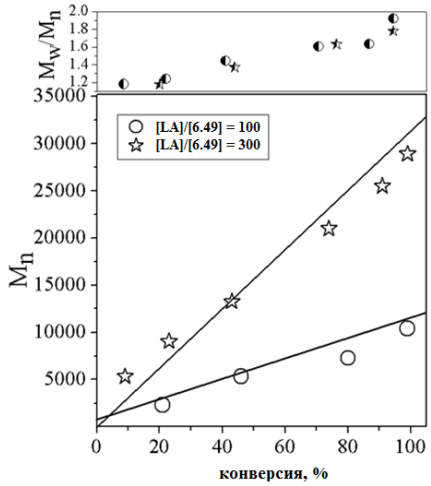


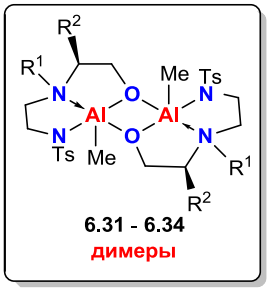
Рисунок 8.12. Зависимость M_n и M_w/M_n от конверсии для полимеризации *D,L*-лактида в массе ($[(CH_2N{=}C(Me)C_6H_2(Me)\text{-}1,2,4\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.49**), 130 ˚C).

Таким образом, мы разработали новую стратегию получения модифицированных макромономеров с использованием модифицированных инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров. Данные инициаторы содержат группу, способную к дальнейшей полимеризации по радикальному механизму. Этот синтетический подход мы успешно применили в случае саленовых и иминофенолятных комплексов алюминия, содержащих фрагмент винилового эфира, для синтеза модифицированных PLA и PCL. Функциональность полученных полимеров достигает 100 %.

Комплексы алюминия, германия, олова и титана на основе полидентатных лигандов как инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров

Дальнейшее изложение содержания работы включает анализ полученных результатов, которые систематизированы по типам комплексов, использованных в качестве инициаторов полимеризации лактонов и лактида. Основная задача при исследовании каталитической активности заключалась в анализе влияния структурных параметров инициатора (олигомерность, тип донорных атомов, связанных с металлом, присутствие заместителей) на активность. Процесс полимеризации изучали методом спектроскопии ЯМР ^1H (определение конверсии), полимеры исследовали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (определение M_n, M_w/M_n), ЯМР и МАЛДИ МС.

Комплексы **6.31**-**6.34** (димеры) и **6.37**-**6.38** (мономеры) (Схема 8.8) протестировали в полимеризации *L*-лактида (*L*-LA); основная цель состояла в том, чтобы выяснить влияние заместителей (R^1 = Me или Bn; R^2 = Ar или Alk; R^3, R^4 = H или Ph) на полимеризацию.



R^1	R^2	R^3	R^4	
Me	H	H	H	**6.31**
Bn	H	H	H	**6.32**
Bn	(*S*)-Ph	H	H	**6.33**
Bn	(*S*)-Bn	H	H	**6.34**
Bn	(*S*)-*i*-Bu	Ph	Ph	**6.37**
Me	H	Ph	Ph	**6.38**

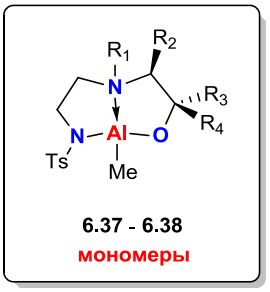


Схема 8.8. Комплексы алюминия **6.31-6.34** и **6.37-6.38**.

Полимеризацию проводили в растворе (толуол, с добавкой со-инициатора, BnOH, 1.00 экв.) или в массе; соотношение [*L*-LA]/[Al] изменяли от 1:100 до 1:300. Результаты представлены в Таблице 8.7. Комплексы ([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**) и [(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe (**6.37**) оказались малоактивными в растворе (Таблица 8.7; строки 3, 9), но их активность значительно увеличилась при полимеризации в массе при 110 °C. Молекулярно-массовое распределение (полидисперсность, ММР) полученных полиэфиров узкое (M_w/M_n = 1.1–1.3), что указывает на контролируемый характер полимеризации. Полимеризация в растворе в присутствии BnOH не приводит к полимеру из-за деактивации инициатора, что прямо указывает на то, что при полимеризации в массе процесс ROP начинается с внедрения мономера по Al-N связи. Контрольные эксперименты с участием **6.31** и **6.37** с 1 эквивалентом BnOH при 100 °C привели к сложным смесям соединений, включая свободный лиганд. Таким образом, в случае инициаторов на основе *NNO*-лигандов процесс ROP можно проводить *в массе* в отсутствие со-инициатора.

Лучшие результаты получены для димерных незамещенных ([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**) и ([(*S*)-BnN(CH(Bn)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (**6.34**) при [*L*-LA]/[Al] = 200. Увеличение соотношения [*L*-LA]/[Al] приводит к увеличению M_n и ММР (Таблица 8.7; строка 4), что указывает на протекание побочных реакций.

Таблица 8.7. Полимеризация *L*-лактида под действием **6.31-6.34** и **6.37-6.38**.

№	инициатор	[*L*-LA]/[Al]	растворитель	T, °C	t, ч	конверсия, [a] %	M_n (рассчит.), [b] г/моль	M_n, [c] г/моль	M_w/M_n [d]
1	**6.31**	100	-	110	3	95	13700	3200	1.2
2	**6.31**	200	-	110	5	85	24500	4200	1.3
3	**6.31**	200	PhMe [e]	25	40	0	-	-	-
4	**6.31**	300	-	110	10	82	23600	5100	1.4
5	**6.32**	200	-	110	5	88	25300	4300	1.3
6	**6.33**	200	-	110	5	87	25100	4300	1.2
7	**6.34**	200	-	110	5	89	25600	4400	1.2
8	**6.37**	200	-	110	9	50	14400	4800	1.1
9	**6.37**	200	PhMe [e]	100	14	0	-	-	-
10	**6.38**	200	-	110	9	56	16100	5200	1.1

[a] по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H реакционных смесей при интегрировании C*H* сигналов (*L*-LA, δ 5.04 м.д. (квадр., *J* 6.8 Гц); PLA, δ 5.07−5.20 м.д. (м))
[b] рассчитано по формуле M_n(рассчит.) = M_n(*L*-LA)*[*L*-LA]/[Al]*(конверсия)
[c] определено с использованием ГПХ в ТГФ относительно полистирольных стандартов, внесена поправка M_n = 0.58*M_n(ГПХ-экспериментальная) [909]
[d] по данным ГПХ
[e] использовали со-инициатор, BnOH (1 экв.)

Комплекс [(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe (**6.37**) проявил низкую активность, по-видимому, из-за громоздких заместителей (Ph) вблизи каталитического центра. В этом случае с уменьшением конверсии ММР тоже падает, указывая на подавление побочных процессов (переэтерификации и переноса цепи) (ср. строки 2 и 5, Таблица 8.7). Анализ концевых групп полимеров методом спектроскопии ЯМР ^{1}H показал их отсутствие (Рисунок 8.13), что указывает на *циклическую* структуру полимера. Данные МАЛДИ МС согласуются с этими результатами (Рисунок 8.14). Так, циклы включают 40-70 мономерных звеньев (M_n = 72*n* + $M_w(Na^+)$, где NaI использовали в качестве катионизирующего реагента) и молекулярные пики отличаются на ΔM_n = 72 г/моль (половина M(*L*-LA)). Кроме того, полученные данные (строки 2 и 5, Таблица 8.7) показывают, что замена заместителя R^1 (Me *vs.* Bn; Схема 8.8) и R^2 (Ph или Bn, строки 6, 7) не оказывает существенного влияния на характеристики полимера. Напротив, данные для ([MeN(CH$_2$CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**) и [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe (**6.38**) указывают, что варьирование заместителей R^3/R^4 (H *vs.* Ph) оказывает позитивное влияние на полимеризацию, приводя к циклическому полимеру с улучшенными характеристиками (понижение ММР).

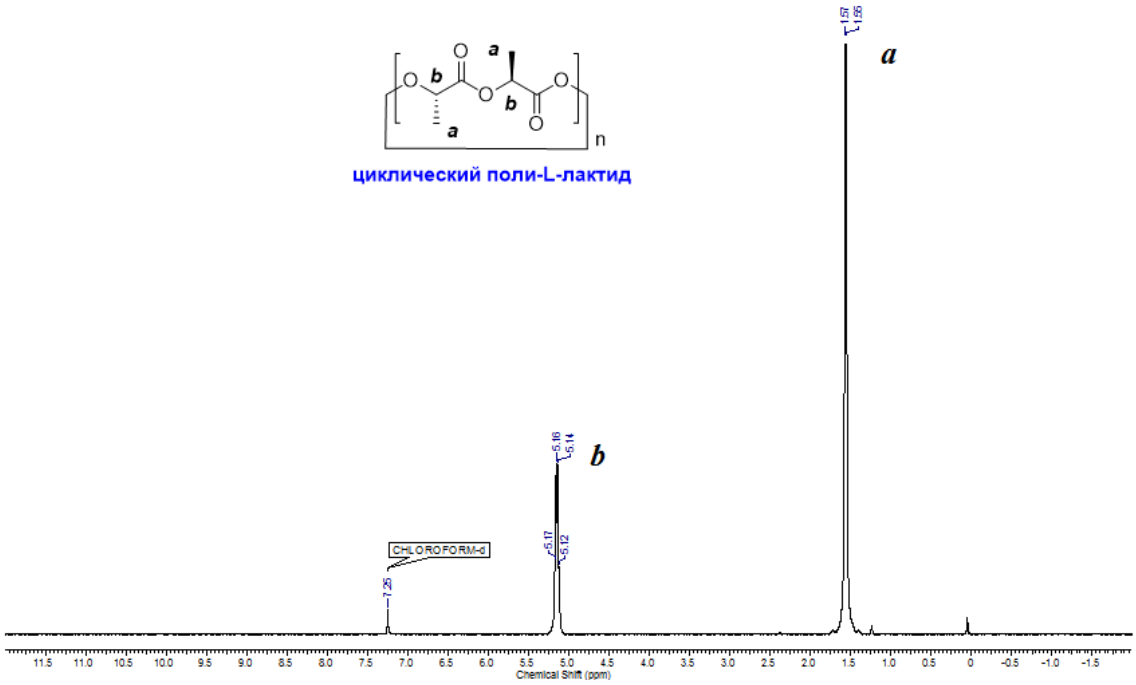


Рисунок 8.13. Спектр ЯМР ^{1}H поли-*L*-лактида, полученного с использованием ([MeN(CH$_2$CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (**6.31**) ([LA]/[Al] 100).

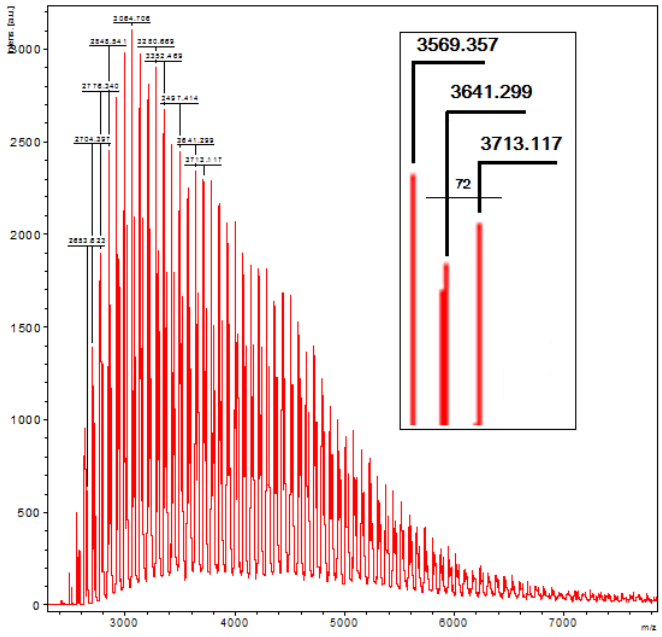


Рисунок 8.14. Спектр МАЛДИ МС для *L*-PLA, полученного с использованием комплекса [(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe (**6.37**) ([LA]/[Al] 200).

Данные по каталитической активности, полученные в нашей работе, являются важным дополнением к известным результатам для комплексов алюминия на основе сульфонамидных лигандов [70], приводящих к циклическим полиэфирам без добавок спиртового со-инициатора [784, 928]; такое поведение наблюдалось и для амидных комплексов Al [929]. Общие характеристики PLA, получаемых при действии **6.31**, **6.34** или **6.37** близки к данным для родственных комплексов алюминия на основе *NNO*-лигандов (*vs.* ММР 1.1-1.4, 26-97 % конверсия) [930], [928].

Механизм полимеризации циклических сложных эфиров, протекающей с раскрытием цикла (ROP) (или в данном случае, полимеризации с расширением цикла) [931-933] (Схема 8.9) начинается с *координации* молекулы лактида по атому алюминия с последующим *внедрением* этого мономера по связи Al-N$_{Ts}$; димерные комплексы превращаются в мономерные при координации с *L*-LA. Повторение этих стадий (*развитие полимеризации*) продолжается до тех пор, пока не будет достигнут уровень “насыщения”, после чего в результате реакции *переноса цепи* (внутримолекулярной переэтерификации) регенерируется каталитически активная частица и образуется циклический полилактид. Аналогичные механизмы были предложены для инициаторов на основе комплексов алюминия [784, 934], лантанидов [935, 936], NHC [937], натрия [928] и олова [938].

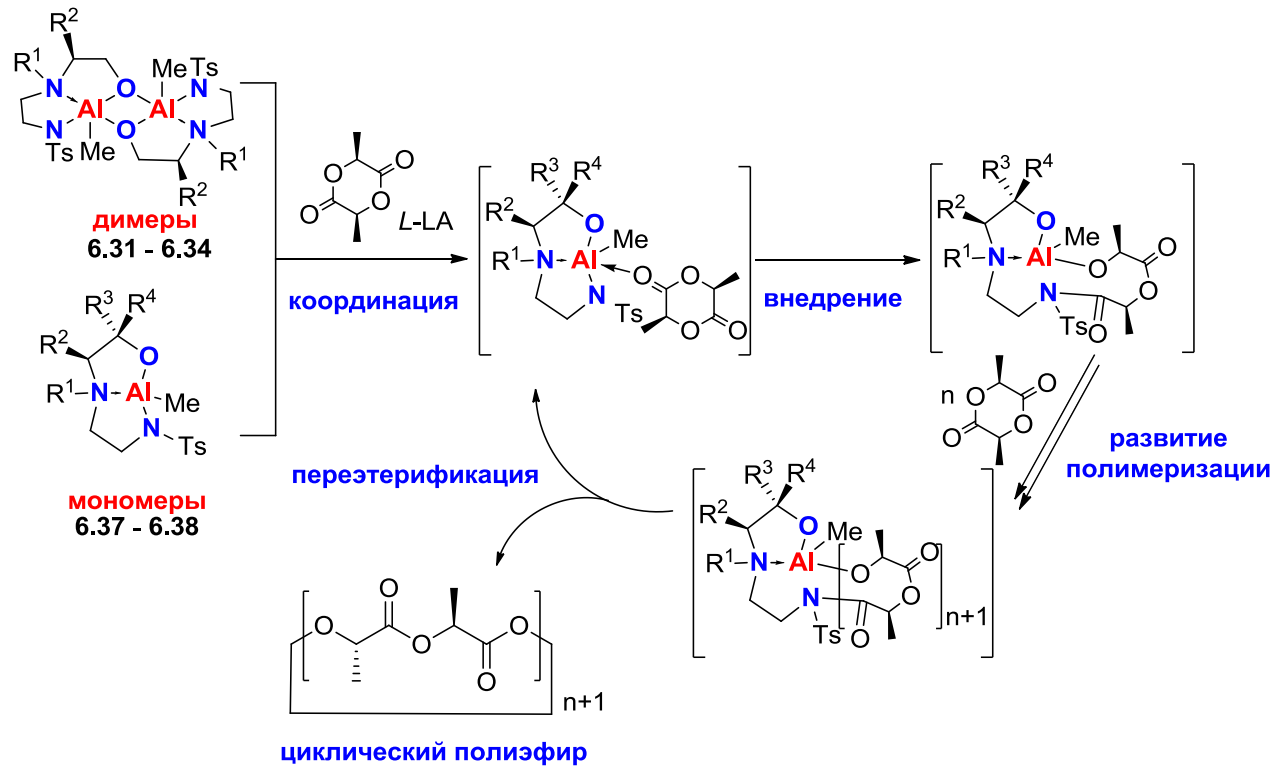


Схема 8.9. Предполагаемый механизм полимеризации *L*-LA ROP под действием комплексов Al на основе сульфонамидных лигандов (синтез *циклических* полиэфиров).

В ходе исследования полимеризации мы обнаружили, что некоторые из наших комплексов алюминия катализируют алкоголиз *L*-лактида с образованием алкиллактиллактатов (RLaLa) при *комнатной температуре* в присутствии избытка соответствующего спирта (Схема 8.10, Таблица 8.8). При действии комплексов **6.31-6.33**, **6.37** и **6.38** (1 моль. %, 2 ч) наблюдается *полная* конверсия *L*-лактида в метаноле, приводящая селективно к образованию (*S*,*S*)-метиллактиллактата. Структура комплекса, его олигомерность, присутствие хиральных заместителей не влияют на выход, подтверждая, что эти соединения алюминия действуют как мягкие кислоты Льюиса. Таким образом, комплексы алюминия на основе *NNO*-лигандов можно использовать как катализаторы получения (*S*,*S*)-метиллактиллактата, причем они более селективны, чем система $AlCl_3$/MeOH [939]. Увеличение времени реакции приводило к метанолизу лактиллактата и синтезу (*S*)-метиллактата (MeLa). Реакция с этанолом протекает значительно медленнее, чем с метанолом (Таблица 8.8, строка 2). Очевидно, что образование RLaLa является первым этапом в полимеризации *L*-LA. Подобная реакционная способность наблюдалась ранее для родственных комплексов Al, но она не была изучена детально [763, 924, 940]. Лактиллактаты являются ценными соединениями (парфюмерные добавки, лекарственные компоненты, растворители, поверхностно-активные соединения и пр.) [941, 942], а также фигурируют как интермедиаты в переработке полилактидов [943], поэтому комплексы **6.31-6.33**, **6.37** и **6.38** перспективны для практического применения в синтезе как лактиллактатов, так и полиэфиров.

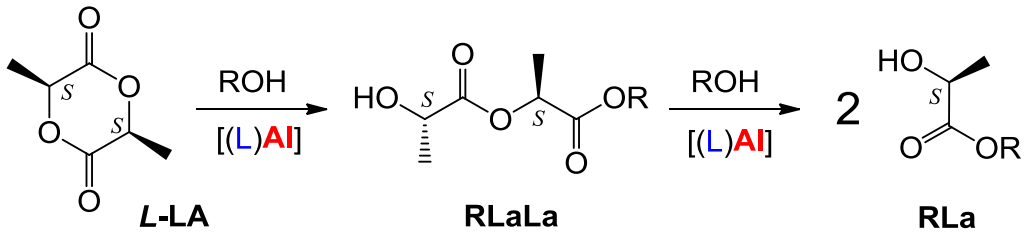


Схема 8.10. Последовательный алкоголиз *L*-лактида под действием комплексов алюминия.

Таблица 8.8. Каталитический алкоголиз *L*-лактида.

№	катализатор	[*L*-LA]/[Al]	спирт	время, ч	конверсия, [a] %	RLaLa, [a] %	RLa, [a] %
1	**6.31**	100	MeOH	15	>99	76	24
2	**6.31**	60	EtOH	16	25	25	0
3	**6.31**	100	MeOH	2	>99	**100**	0
4	**6.32**	100	MeOH	15	>99	67	33
5	**6.32**	100	MeOH	2	>99	**100**	0
6	**6.33**	100	MeOH	2	>99	**100**	0
7	**6.33**	100	MeOH	15	>99	71	29
8	**6.38**	100	MeOH	15	>99	77	23
9	**6.38**	100	MeOH	2	>99	**100**	0
10	**6.37**	100	MeOH	15	>99	72	28
11	**6.37**	100	MeOH	2	>99	**100**	0

[a] на основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H

Стоит отметить, что геометрия центрального атома алюминия оказывает сильное влияние на каталитические свойства изученных комплексов. Действительно, катализатор [(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe (**6.37**) на основе объемного лиганда демонстрирует замедленную полимеризацию *L*-LA, но алкоголиз с его участием проходит быстро; это указывает на высокую кислотность по Льюису атома алюминия в этом соединении (см. Раздел 6; по РСА, ТМР-4). Следовательно, тетракоординированные комплексы алюминия более активны в катализе, а полидентатный лиганд, регулируя кислотность Льюиса посредством стерических и электронных факторов, определяет способ действия катализатора (управляет им). Низкое координационное число атома металла облегчает каталитическое действие за счет координации субстрата с координационно ненасыщенным центром Al, а объемные группы в лиганде ограничивают побочные реакции. Различие в каталитическом действии комплексов алюминия на основе *NNO*-лигандов требует дополнительного объяснения. Очевидно, что эти комплексы действуют как кислоты Льюиса по отношению к лактиду (основание Льюиса), активируя его для последующей нуклеофильной атаки либо соседней группой катализатора N-Ts (при повышенной температуре для полимеризации; см. Схему 8.9) или избытком спирта (при комнатной температуре при алкоголизе; см. Схему 8.10). Кроме того, при алкоголизе действующими каталитическими соединениями могут быть соответствующие алкоксиды, полученные *in situ*.

Данные по каталитической активности метильных комплексов алюминия на основе *NNN*-лигандов **6.23**, **6.25**, **6.29** (Схема 8.11) в полимеризации *L*-LA и CL (мономеры, M) представлены в Таблице 8.9; полимеризацию в этом случае проводили в присутствии со-инициатора BnOH. Как видно, увеличение загрузок мономера приводит к повышению ММР, что указывает на значительные побочные реакции переэтерификации в процессе полимеризации. В то же время, при низких загрузках мономера (50:1,

100:1) процесс проходит контролируемо (узкое ММР, а также хорошая корреляция между рассчитанными и найденными по ГПХ значениями M_n; это указывает на то, что каждая молекула инициатора генерирует рост одной полимерной молекулы). Увеличение добавок со-инициатора не приводит к прекращению полимеризации; наоборот, увеличивается количество полимерных молекул (так называемая «immortal polymerization»).

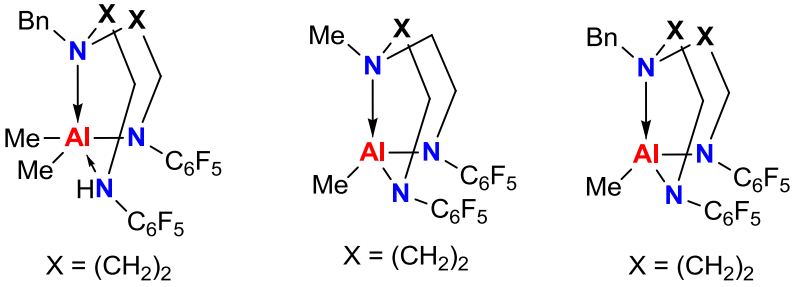


Схема 8.11. Инициаторы полимеризации **6.23**, **6.25**, **6.29**.

Таблица 8.9. Полимеризация с раскрытием цикла, инициируемая метильными комплексами алюминия **6.23**, **6.25**, **6.29** на основе *NNN*-лигандов.

мономер, M	инициатор	[M]/[Al]/[BnOH]	t, ч	конверсия, [a] %	M_n (рассчит.),[b] г/моль	M_n, [c] г/моль	M_w/M_n [c]	N [d]
L-LA	**6.23** [e]	50/1/1	4	24	-	-	-	-
	6.25 [e]	50/1/2	1	25	-	-	-	-
			5	79	-	-	-	-
			27	95	3528	2900	1.11	1.2
	6.25 [e]	50/1/1	5	87	6372	4600	1.17	1.4
	6.25 [e]	100/1/10	20	>99	1548	1900	1.20	0.8
	6.28 [e]	25/1/1	3	88	3276	2800	1.07	1.2
	6.29 [e]	50/1/2	4	98	3636	3900	1.20	0.9
CL [в]	**6.23** [f]	100/1/1	3.5	>99	11508	9200	1.50	1.3
	6.23 [f]	500/1/1	2	>99	57108	34000	2.1	1.7

[a] M_n определена по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H
[b] для *L*-лактида (*L*-LA): M_n(рассчит.) = M_w(LA)×[LA]$_o$/[BnOH]×(конверсия) + M_w(BnOH); для CL: M_n(рассчит.) = M_w(CL)×[CL]$_o$/[BnOH]×(конверсия) + M_w(BnOH)
[c] M_n и M_w/M_n определены по данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ); M_n= 0.58 ×M_n(эксперимент.) для PLA и M_n= 0.56 ×M_n(эксперимент.) для PCL
[d] количество полимерных цепей в расчете на молекулу инициатора, рассчитано по формуле $N = M_n$(рассчит.)/M_n(ГПХ)
[e] условия: полимеризация: в толуоле, 80 °C, [инициатор] = 0.02 M
[f] полимеризация в толуоле, 100 °C, [инициатор] = 0.02 M

Следует отметить, что один и тот же комплекс может активно инициировать полимеризацию одного лактона, но быть малоактивным – в случае другого (см. [BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)]AlMe$_2$ (**6.23**) для CL *vs.* *L*-LA).

В случае амидных комплексов алюминия даже при использовании соинициатора полимеризация приводит к *циклическим* полиэфирам. Так, спектр МАЛДИ полилактида, полученного с использованием комплекса [MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)]AlMe (**6.25**) как инициатора

(Рисунок 8.15), характеризуется тем, что пики в масс-спектре отличаются на 72 Да, что характерно для *циклических* полилактидов.

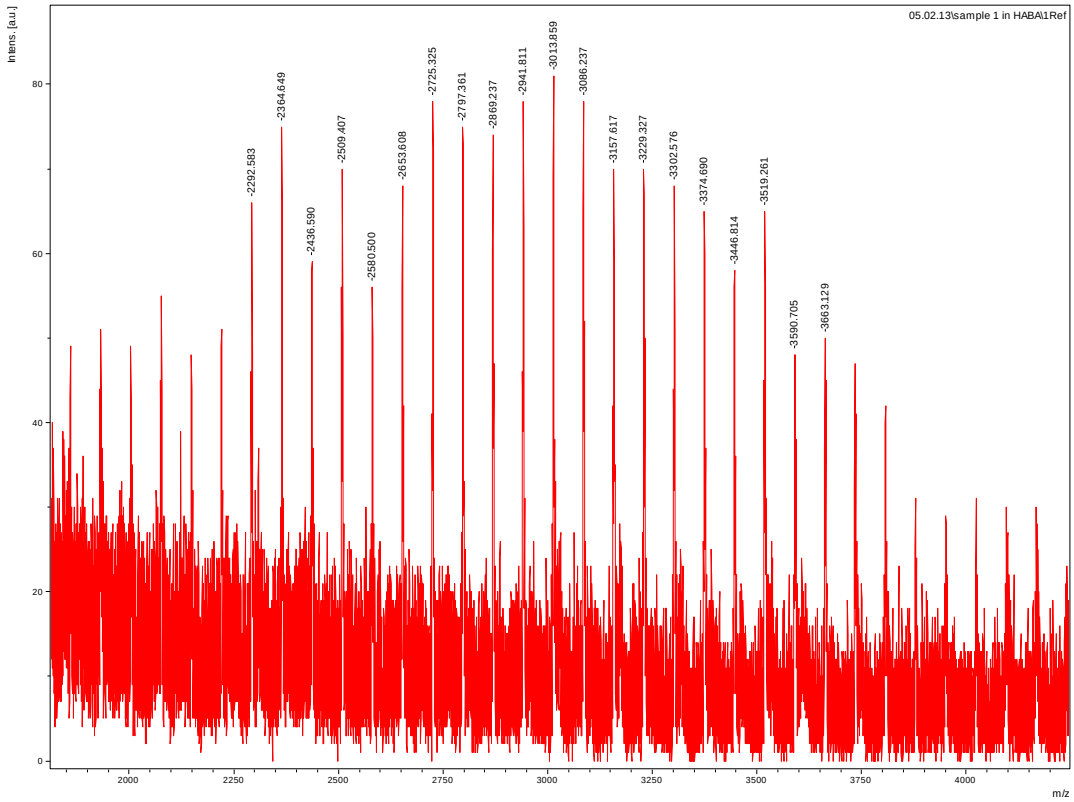


Рисунок 8.15. МАЛДИ МС спектр PLA (растворитель ТГФ, матрица 2,5-дигидроксибензойная кислота), полученного с использованием комплекса [MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)($CH_2CH_2CH_2NC_6F_5$)]AlMe (**6.25**).

Комплексы алюминия на основе *ONO*-лигандов (бис(гидроксиалкил)пиридинов) исследовали в качестве инициаторов полимеризации *L*-LA и CL (Схема 8.12, Таблица 8.10); при этом ROP проводили как в растворе (в присутствии BnOH, со-инициатора [944] для метильных комплексов **6.5-6.7**), так и в массе (метоксидные комплексы **6.10-6.12**). Алкоксидный комплекс **6.14** также исследовали в полимеризации CL в массе. Исследованные соединения проявляют умеренную каталитическую активность (TOF 6-42 моль$_{L\text{-}LA}$/(моль$_{кат}$·ч)), при этом *в массе* процесс проходит быстрее; для *L*-лактида полная конверсия наблюдается за 1-4 ч, в растворе – за 4-20 ч. Кроме того, скорость полимеризации увеличивается с уменьшением соотношения [Al]/[BnOH] (1:2 *vs.* 1:1; полная конверсия в растворе менее, чем за 7 ч). Все полимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n 1.11-1.37), что указывает на высокий уровень контроля.

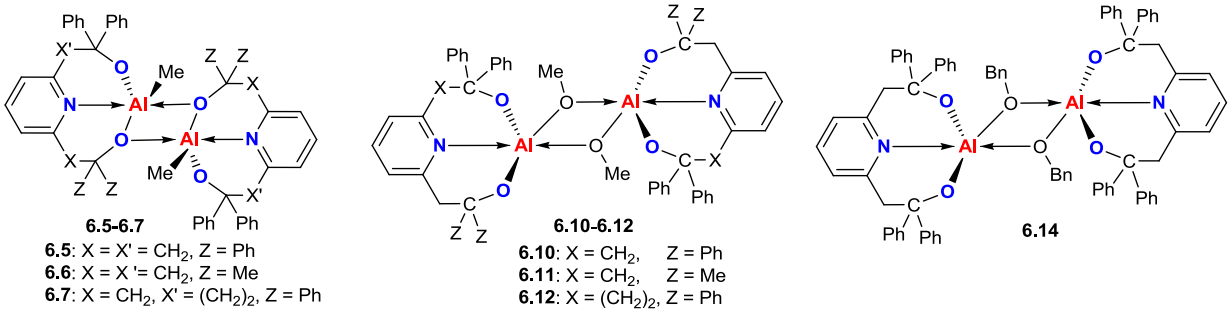


Схема 8.12. Инициаторы полимеризации **6.5-6.7**, **6.10-6.12**, **6.14**.

Таблица 8.10. Полимеризация циклических сложных эфиров под действием комплексов алюминия.

	инициатор	[M]/[Al]/[BnOH]	t, ч	конверсия, [d] %	M_n (рассчит.), [e] г/моль	M_n (ЯМР), [f] г/моль	M_n, [g] г/моль	M_w/M_n [h]	N [k]
в растворе [a]	**6.5**	50/1/2	27	98	3640	4068	3100	1.25	1.2
LA	**6.5**	50/1/1	4	>99	7240	2572	4100	1.37	1.8
	6.5	100/1/10	20	>99	1540	2376	1900	1.19	0.8
	6.6	50/1/2	27	95	3530	3276	2300	1.11	1.5
	6.6	50/1/1	5	>99	7240	2703	4300	1.33	1.7
	6.7	50/1/2	27	87	3240	3276	2400	1.11	1.4
	6.7	50/1/1	7	>99	7240	5806	4400	1.35	1.7
	6.7	100/1/1	4	>99	14370	5272	4600	1.23	3.1
в массе [b]	**6.10**	50/1/-	1	>99	7160	6296	4400	1.18	1.6
LA	**6.10**	200/1/-	4	>99	28550	7116	7900	1.22	3.6
	6.11	200/1/-	2	>99	28550	6038	8200	1.48	3.5
	6.12	50/1/-	1	>99	7160	5653	4700	1.38	1.5
	6.12	100/1/-	2	95	13710	5884	7100	1.34	1.9
в массе [c]	**6.14**	600/1	1	94	64400	62300	36700	1.60	1.8
CL	**6.11**	600/1	1	92	62960	61590	37700	1.66	1.7
	6.12	300/1	3	>99	33890	34000	26000	1.58	1.3

[a] полимеризация *L*-лактида в толуоле, 80 °C, [Al]= 0.02 M
[b] полимеризация *L*-лактида в массе, 100 °C
[c] полимеризация ε-капролактона в массе, 130 °C
[d] по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H для реакционной смеси
[e] для полимеризации в растворе: M_n(рассчит.) = M_w(LA)×[LA]/[BnOH]×(конверсия) + M_w(BnOH); для полимеризации в массе: M_n(рассчит.) = M_w(LA)×[LA]/[cat]×(конверсия) + M_w(ROH) или M_n(рассчит.) = M_w(CL)×[CL]/[cat]×(конверсия) + M_w(ROH), R = Me или Bn
[f] рассчитано по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H: M_n = I(C*H*)$_{PLA}$×M_w(LA) + M_w(ROH) (R = Me или Bn) или M_n= I(C$\underline{H}_2$Ph)$_{PCL}$×M_w(CL) + M_w(BnOH)
[g] рассчитано по ГПХ с поправкой M_n= 0.58×M_n(эксперимент.) для PLA и M_n= 0.56×M_n(эксперимент.) для PCL
[h] по данным ГПХ
[k] количество полимерных цепей в расчете на молекулу инициатора, рассчитано по формуле $N = M_n$(рассчит.)/M_n(ГПХ)

Анализ полученных образцов полилактида с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H (наличие концевых групп; Рисунок 8.16) и МАЛДИ МС (ΔM = 144 г/моль, что соответствует M_w (*L*-LA); типично для линейных полилактидов) [945] (Рисунки 8.17, 8.18) показал, что эти полимеры монодисперсны и представляют собой *линейные* полимеры с концевыми H- и RO- (R = Me, Bn) группами (Схема 8.13), что отличает их от рассмотренных выше *циклических* полиэфиров, полученных на основе амидных лигандов.

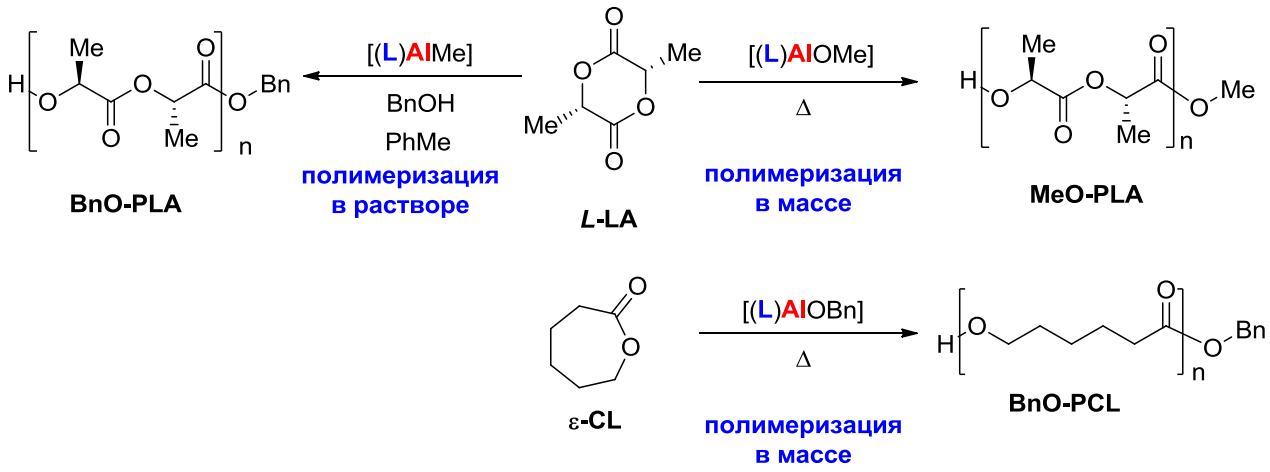


Схема 8.13. Полимеризация *L*-LA и CL под действием комплексов алюминия (синтез *линейных* полиэфиров).

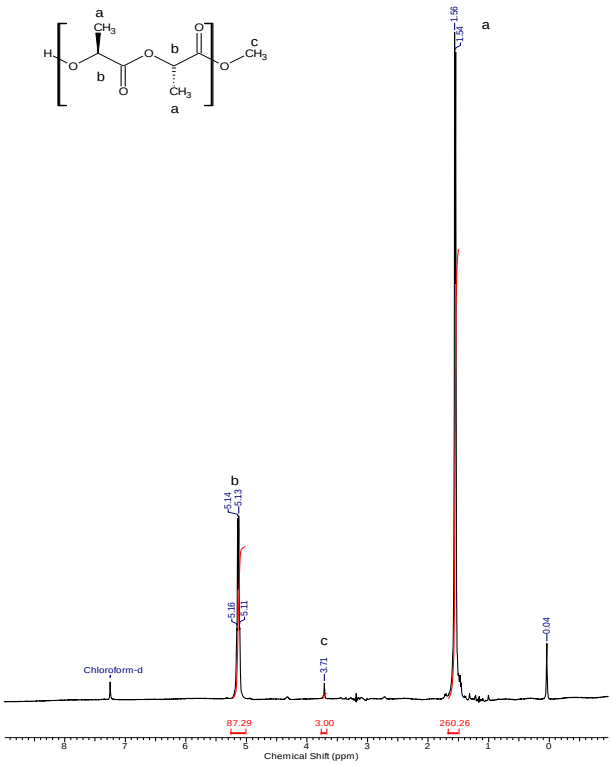


Рисунок 8.16. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$) для MeO-PLA (100 % конверсия, полимеризация в массе под действием ([2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2O$)(CH_2CPh_2O)]AlOMe)$_2$ (**6.12**)).

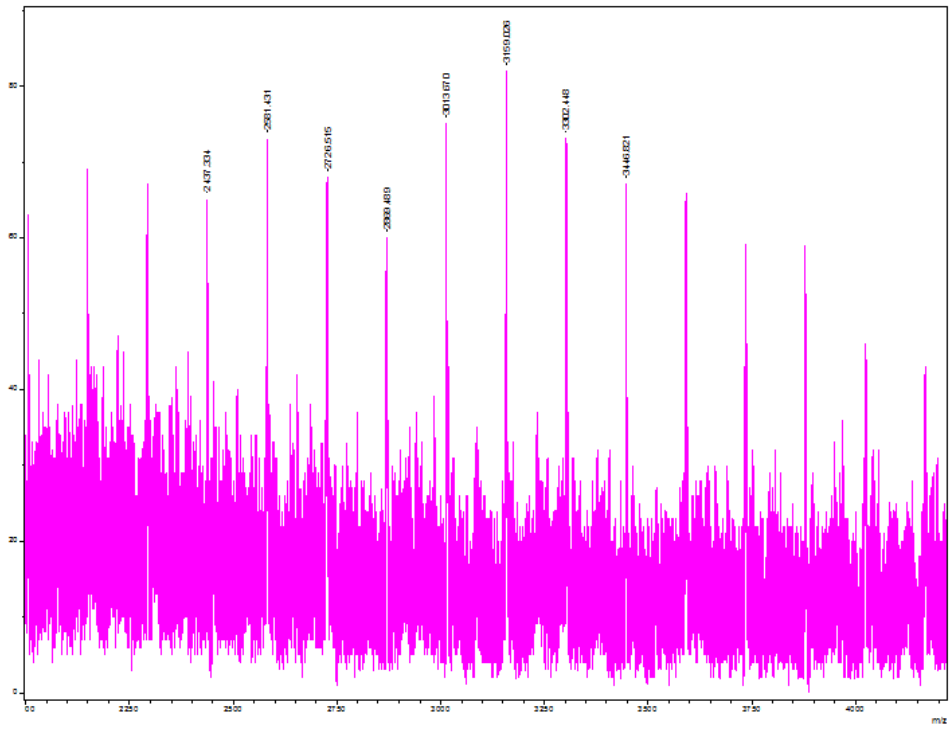


Рисунок 8.17. Спектр МАЛДИ МС для PLA (полимеризация под действием ([2,6-Py(CH_2CPh_2O)$_2$]AlMe)$_2$ (**6.5**), растворитель ТГФ, матрица 2,5-дигидроксибензойная кислота).

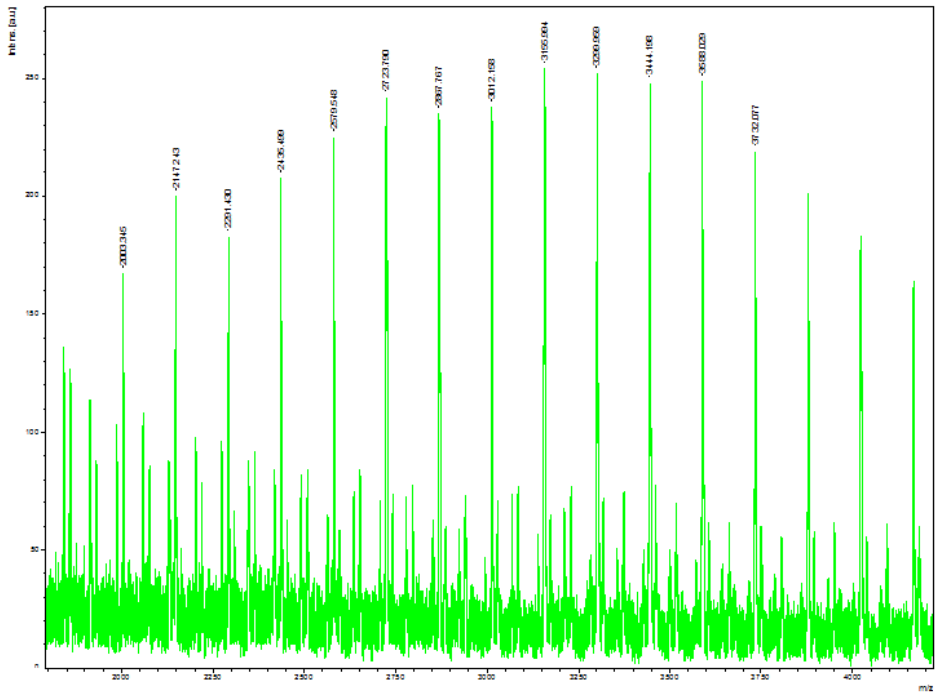


Рисунок 8.18. Спектр МАЛДИ МС для PLA (полученного с использованием комплекса (2,6-Py(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)AlMe)$_2$ (**6.6**)) (растворитель ТГФ, матрица 2,5-дигидроксибензойная кислота).

Полимеризация с использованием комплексов алюминия протекает селективно; благодаря отсутствию сильных оснований возможная эпимеризация *L*-лактида *не наблюдается*. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{1}H (гомоядерная развязка) [946], получены изотактические полимеры.

Увеличение количества добавляемого со-инициатора (BnOH) приводит к пропорциональному увеличению количества полимерных цепей («immortal polymerization» [947]); M_n полимера при этом уменьшается. Молекулярно-массовое распределение остается узким, что также указывает на контролируемый характер полимеризации.

Необходимо отметить, что алкоксидные комплексы **6.10**-**6.12** инициируют рост одной полимерной цепи, т.е. MeO-группа участвует в каталитическом цикле. Увеличение содержания мономера приводит к росту количества полимерных цепей (до 3), что вызвано участием алкоксидных групп лиганда как инициаторов *[29]*. Сравнение каталитической активности метоксидных и метильных комплексов алюминия, полученных на основе одних и тех же лигандов, показывает сходство полученных полимеров (близкие M_n, MMP). В большинстве случаев увеличение загрузки мономера приводит к увеличению MMP при полимеризации в массе (расплаве мономера), что вызвано увеличением количества побочных процессов переэтерификации в жестких условиях.

Полимеризация CL под действием алкоксидных комплексов **6.11**, **6.12**, **6.14** происходит быстро; при относительно низких загрузках мономера (1:300) процесс проходит весьма контролируемо (MMP 1.53). Увеличение количества мономера также сопровождается вовлечением лиганда в рост цепи (N возрастает до 2), побочные процессы переэтерификации протекают слабо (MMP увеличивается до 1.66).

Активность метильных комплексов алюминия **6.8** и **6.13** (Схема 8.14) на основе объемных 2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов, а также родственного **6.18** в качестве инициаторов полимеризации ε-капролактона была исследована более детально (Таблица 8.11). Для метильных комплексов **6.8**, **6.18** полимеризацию проводили в растворе (в присутствии BnOH, как внешнего нуклеофила), в случае метоксидного комплекса **6.13** — в массе. Эти соединения активны в полимеризации ε-капролактона и демонстрируют высокие значения конверсии мономера. При малых загрузках мономера (1:300) введение объемных групп в лиганд позволяет улучшить контроль процесса полимеризации (уменьшение MMP до 1.23 *vs.* 1.58 для **6.12**, см. выше, Таблица 8.10) Для соединения **6.13** показано увеличение молекулярной массы полимера при росте соотношения [мономер]/[инициатор]. В то же время полимеризация в массе сопровождается увеличением MMP, что свидетельствует о более интенсивном протекании побочных процессов переэтерификации для комплексов с объемными лигандами. Более того, в растворе полимеризация с участием комплексов на основе объемных лигандов протекает в более контролируемых условиях, чем в массе.

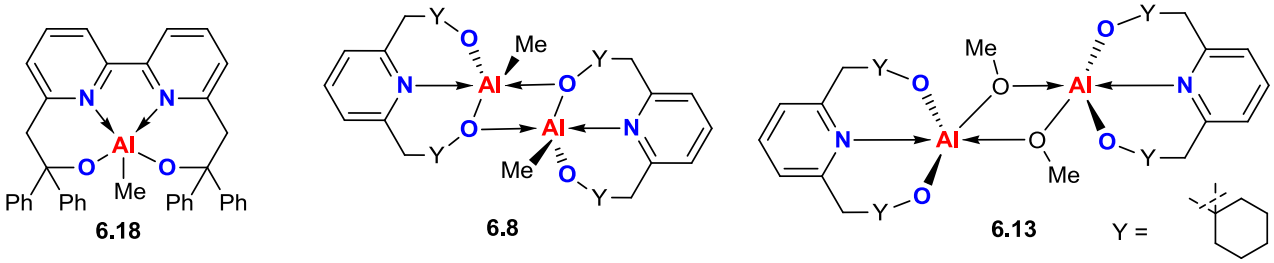


Схема 8.14. Инициаторы полимеризации **6.8**, **6.13** и **6.18**.

Таблица 8.11. Полимеризация с раскрытием цикла лактона, инициируемая комплексами **6.8**, **6.13** и **6.18**.

мономер [M]	инициатор	[M]/[Al]/[BnOH]	время, ч	конверсия, % [a]	M_n, г/моль		M_w/M_n [b]
					ГПХ [b]	ЯМР [a]	
CL	**6.8** [c]	300/1/1	1	>99	10700	16500	1.25
	6.13 [d]	300/1	2	40	-	12600	-
		300/1	3	>99	20000	34200	1.56
	6.13 [e]	600/1	0.5	42	-	-	-
		600/1	1	92	35300	66300	2.02
L-LA	**6.18** [c]	50/1/1	4	24			

[a] по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H
[b] по данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ); M_n= 0.56 ×M_n(эксперимент.) для PCL
[c] полимеризация в растворе толуола, 100 °C, [Al] = 0.02 M
[d] полимеризация в массе, 100 °C
[e] полимеризация в массе, 130 °C

Комплекс **6.18** проявил весьма низкую активность в полимеризации *L*-лактида. Мы объясняем это тем, что льюисовская кислотность атома алюминия понижена за счет сильного донирования от тетрадентатного *ONNO*-лиганда.

Каталитическая активность тетриленов (гермиленов **2.21**, **2.28-2.30**, **2.33**, станниленов **2.36-2.39**, **2.47**, **2.60**, **2.61**) (Схема 8.15) представлена в Таблице 8.12. Эти соединения были выбраны как типичные доступные соединения таких классов соединений.

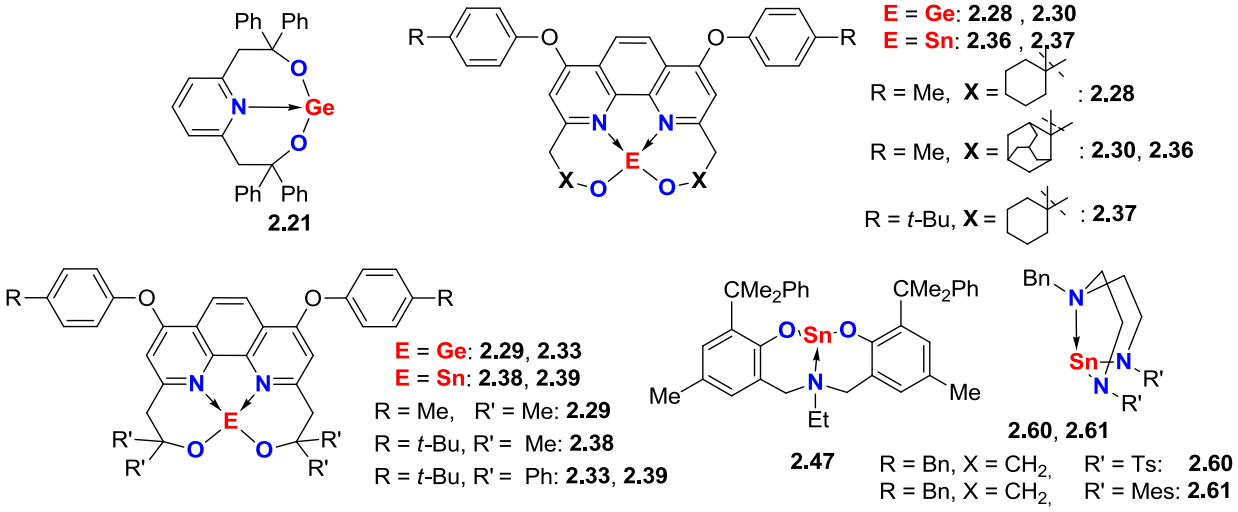


Схема 8.15. Структуры тетриленов, использованных в качестве инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров.

Таблица 8.12. Полимеризация с раскрытием цикла ε-капролактона, инициируемая тетриленами.

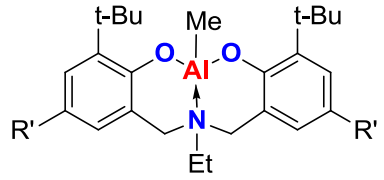
тип	инициатор [a]	[инициатор]/[BnOH]	T, °C	t, ч	конверсия, % [a]	M_n, г/моль [b]	M_w/M_n [c]	N [d]
гермилены	**2.21**	-	80	28	5			1.62
		-	130	24	26	4100	1.36	2.1
		1:1	130	22	7	900	1.06	2.6
	2.28	1:1	100	16	3	-	-	-
	2.29	1:1	100	16	2	-	-	-
	2.30	1:1	100	16	2	-	-	-
	2.33	1:1	100	12	98	6600	1.77	5.1
станнилены	**2.36**	1:1	100	3	<1	-	-	-
				4	3	-	-	-
				5	32	-	-	-
				7	92	7000	1.57	4.5
	2.37	1:1	100	1	3	-	-	-
				3	38	-	-	-
				10	>99	6000	1.41	5.7
	2.38	1:1	100	3	4	-	-	-
				6	23	-	-	-
				16	93	6800	1.38	4.7
	2.39	1:1	100	12	>99	10500	1.70	3.3
	2.47	1:1	100	3	6	-	-	-
				18	58	-	-	-
				24	72	5900	1.23	4.2
	2.60	1:1	100	**1**	**>99**	7500	1.65	4.6
	2.61	1:1	100	1	47			
				18	62			
				24	78	6200	1.16	4.3

[a] полимеризация в массе; [инициатор] = 31.5 мМ; [CL]/[инициатор] 300
[b] рассчитано на основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H
[c] определено по данным ГПХ; вычислено в соответствии с уравнением: M_n= 0.56×M_n(ГПХ эксперимент.)
[d] получено на основании данных ГПХ
[e] число полимерных цепей на молекулу катализатора; вычислено по формуле N= M_n(рассчит./)/M_n(ГПХ), где M_n(рассчит.) = [CL]/[инициатор]×114×(конверсия)

В общем, гермилены на основе полидентатных лигандов менее активны в полимеризации CL, чем станнилены. При этом следует отметить, что замена в [2,9-(OC*Ph*$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7]Ge (**2.33**) фенильных групп на алкильные в Ge[2,9-(O[*Ad*]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7] (**2.30**) приводит к снижению льюисовской кислотности на атоме германия и замедлению полимеризации. Более того, из анализа данных, полученных нами при полимеризации CL под действием [2,9-(OCPh$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7]Ge (**2.33**) и [2,9-(OCPh$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7]Sn (**2.39**), следует, что станнилены позволяют проводить более контролируемую полимеризацию *[10]*. Несмотря на высокую конверсию,

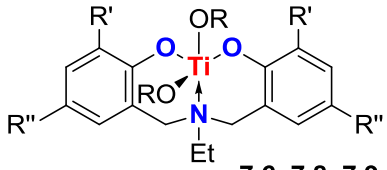
полученную в жестких условиях (12 ч, 100 °C), широкое ММР (1.7-1.8) указывает на побочные процессы при полимеризации. При этом станнилен $BnN(CH_2CH_2NTs)_2Sn$ (**2.60**), содержащий акцепторные тозильные группы, проявляет максимальную активность.

Данные по каталитической активности комплексов Al и Ti на основе стерически объемных аминобис(фенолов) (Схема 8.16) в полимеризации ε-капролактона представлены в Таблице 8.13 ([CL]/[инициатор] 300).



6.15, **6.16**

6.15: R' = Me
6.16: R' = *t*-Bu



7.6, **7.8**, **7.9**

R = O-*i*-Pr, R' = R'' = *t*-Bu: **7.6**
R = O-*t*-Bu, R' = *t*-Bu, R'' = Me: **7.8**
R = O-*t*-Bu, R' = *t*-Bu, R'' = *t*-Bu: **7.9**

Схема 8.16. Структура инициаторов полимеризации **6.15**, **6.16**, **7.6**, **7.8**, **7.9**.

Комплексы титана на основе аминобис(фенолов) менее активны, чем соединения алюминия. При этом, по-видимому, оба типа комплексов инициируют рост только одной полимерной цепи (N ~1). Полимеризация протекает контролируемо, ММР не превышает 1.4

Таблица 8.13. Полимеризация с раскрытием цикла ε-CL, инициируемая комплексами Al и Ti на основе аминобис(фенолов).

инициатор	[инициатор]/[BnOH]	время, ч	конверсия, % [a]	M_n, г/моль [b]	M_w/M_n [c]	N [d]
6.15 [e]	1:1	0.5	99	21300	1.11	1.6
6.16 [e]	1:1	0.5	99	20000	1.12	1.7
7.6 [f]	-	1	65	17000	1.20	1.3
7.8 [f]	-	1	63	18500	1.36	1.2
7.9 [f]	-	1	38	15400	1.32	0.9
7.9 [e]	-	0.5	4	–	–	

[a] по данным спектроскопии ЯМР ^1H
[b] по данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с учетом корректирующего фактора 0.56
[c] по данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ)
[d] число полимерных цепей на молекулу катализатора; вычислено по формуле N= M_n(рассчит./)/M_n(ГПХ), где M_n(рассчит.) = [CL]/[инициатор]×114×(конверсия)
[e] полимеризация в растворе толуола ([CL] = 2.0 M), 50 °C, [CL]/[инициатор] 300
[f] полимеризация в массе, 100 °C, [CL]/[инициатор] 300

Комплексы титана **7.1**-**7.3** (Схема 8.17) на основе стерически объемных лигандов протестировали в качестве инициаторов полимеризации ε-капролактона (CL) и *L*-лактида (*L*-LA) (Таблица 8.14). Для **7.2** полимеризация CL начинается только при повышенных температурах. Соединение **7.2** позволяет проводить полимеризацию *L*-лактида в контролируемых условиях (узкое ММР (1.1), корреляция между рассчитанными значениями M_n и полученными по данным ГПХ). Сравнение активности **7.2** и

6.13 показывает, что комплексы титана на основе бис(гидроксиалкил)пиридинов позволяют проводить полимеризацию CL в более контролируемых условиях, чем алюминия.

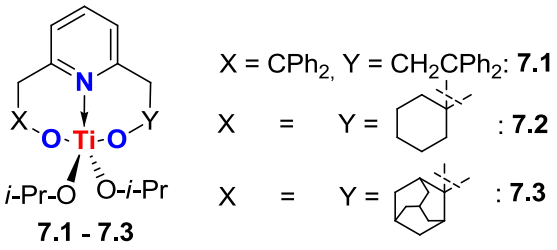


Схема 8.17. Комплексы титана **7.1**, **7.2** на основе *ONO*-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов).

Таблица 8.14. Каталитическая активность комплексов титана **7.1**-**7.3** на основе *ONO*-лигандов.

[Ti]	мономер (M)	время, ч	[M]/[Ti]	конверсия, [a] %	M_n, [b] г/моль	M_n(ЯМР), [c] г/моль	M_n(рассчит.), [d] г/моль	M_w/M_n	N [e]
7.2	CL [f]	19	300/1	85	7200	11400	29166	1.40	4.0
	CL [g]	18	600/1	60	10000	10260	41150	1.80	4.1
	L-LA [h]	2	50/1	84	3200	3100	12156	1.04	1.9
7.1	*L*-LA [h]	0.5	50/1	80	2500	2480	5820	1.10	2.3
		1.5		97	3200	3100	7483	1.10	2.4
7.3	*L*-LA [h]	1.5	50/1	85	3700	3200	6180	1.10	1.7

[a] по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H реакционной смеси
[b] по данным ГПХ рассчитано по уравнению $M_n = 0.58 \times M_n$(ГПХ) для PLA и $M_n = 0.56 \times M_n$(ГПХ) для PCL
[c] рассчитано по данным спектров ЯМР ^{1}H: $M_n = I(CH)_{PLA} \times M_w(LA) + M_w(i\text{-PrOH})$ или $M_n = I(OCH_2)_{PCL} \times M_w(CL) + M_w(i\text{-PrOH})$, где I – интегральная интенсивность соответствующего сигнала
[d] M_n(рассчит.) = $M_w(LA) \times [LA]_o/[Ti] \times$(конверсия) + $M_w(i\text{-PrOH})$ или M_n(рассчит.) = $M_w(CL) \times [CL]_o/[Ti] \times$(конверсия) + $M_w(i\text{-PrOH})$
[e] количество полимерных цепей в расчете на одну каталитическую частицу, рассчитано по формуле $N = M_n$(рассчит.)/M_n(ГПХ)
[f] полимеризация CL в массе, 100 °C
[g] полимеризация CL в массе, 130 °C
[h] полимеризация LA в массе, 100°C

Такая каталитическая активность сопоставима с данными, полученными для родственных комплексов титана на основе диалканоламинов [*29*, *948*, 949], и несколько хуже, чем для производных титана на основе хелатных фенолов [45, 950]. Молекулярные массы полилактида находятся в хорошей корреляции с рассчитанными значениями в предположении, что каждая молекула инициатора, **7.1**, инициирует рост двух полимерных цепей (т.е. процесс полимеризации начинается с групп O-*i*-Pr) при малых загрузках мономера. При полимеризации CL каждая молекула инициатора **7.2** инициирует рост четырех полимерных цепей в расчете на молекулу комплекса. В этом случае алкоксидные группы лиганда также участвуют в росте полимерных цепей (что видно по ЯМР анализу полимеров *[6, 29]*), но наблюдается значительное протекание побочных реакций переноса цепи, что следует из сравнения рассчитанных и найденных значений M_n.

Таким образом, комплексы алюминия, германия, олова и титана на основе полидентатных лигандов исследованы как инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров (*L*-LA, CL). В большинстве случаев процесс протекает контролируемо, что позволяет получать полимеры с

заданными характеристиками (M_n) и узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n<1.7$). Кроме того, мы показали, что, изменяя структуру лиганда и условия полимеризации, возможно управлять типом получаемого продукта, переходя от лактиллактатов к линейному или циклическому полимеру.

Биодеградация грибами поли-ε-капролактона и поли-L-лактида

Известно, что микроорганизмы, разрушающие полимеры (поли-ε-капролактон (PCL) и поли-*L*-лактид (PLA)) в естественных местах обитаниях (почвы, морская вода, компост, активный ил и другие), отличаются разнообразием. Ранее было показано, что бактерии, актиномицеты и грибы из различных таксонов способны деградировать PCL, а PLA является менее разлагаемым полимером [951-954],[955]. Установлено, что в естественных местах обитания биодеградацию PLA способны осуществлять только несколько видов актиномицетов и грибов [952, 953, 955-959]. Именно поэтому особую актуальность представляло проведение систематического исследования биоразложения полиэфиров, полученных в нашей работе, под действием природных штаммов грибов.

Микроорганизмы способны разлагать полимеры с помощью различных гидролитических ферментов, которые осуществляют разрыв цепи полимера до растворимых в воде низкомолекулярных олигомеров, димеров и мономеров и, наконец, минерализовывать их до CO_2 и H_2O [955, 960]. Анализ литературы показал, что физико-химические свойства полимеров влияют на скорость биодеградации. Так, известно, что площадь поверхности, гидрофильные и гидрофобные свойства и др. играют важную роль в процессах биодеградации [960].

В работе для исследования процессов деградации полимеров, полученных нами, мы выбрали несколько образцов; их характеристики представлены в Таблице 8.15 *[868]*.

Таблица 8.15. Физико-химические характеристики образцов полимеров.

образцы полимеров		физическое состояние	M_n, г/моль [a]	M_w/M_n [b]	$T_{пл}$, °C [c]	кристалличность, % [c]
PCL	PCL1	порошок желтоватый	36700	1.60	69.8	57
	PCL2	порошок желтоватый	26000	1.58	68.9	73
	PCL3	порошок желтоватый	37700	1.66	68.3	61
	PCL4	пленка	17000	1.20	77.7	57
PLA	PLA1	порошок белый	3700	1.10	164.1	36
	PLA2	порошок желтоватый	2800	1.07	162.0	40
	PLA3	порошок желтый	3200	1.04	160.4	49

[a] по данным ГПХ с корректировкой
[b] по данным ГПХ
[c] по данным ДСК

Биодеградация образцов поли-ε-капролактона

Нами было изучено 7 штаммов *природных* грибов, известных как биодеструкторы высокомолекулярных PCL полимеров, рода *Aspergillus, Penicillium* и *Fusarium* [957] (Таблица 8.16).

Таблица 8.16. Природные штаммы грибов, использованные в эксперименте, и источники их выделения.

вид микромицета [a]	номер штамма	источник выделения	использование в	
			PCL	PLA
Aspergillus caespitosus	ВКМ F-3643	поли-бета-гидроксибутират	+	
A. calidoustus	ВКМ F-2909	очаги коррозии стеклопластика СТР-4ТР	+	+
Fusarium solani	ВКМ F-2316	картофель, Россия	+	
F. solani	ВКМ F-4202	почва, Вьетнам	+	
F. verticillioides (= *F. moniliforme*)	ВКМ F-1980	корневая шейка огурца, Чехословакия	+	
Parengyodontium album (= *Tritirachium album*)	ВКМ F-3028	стена Архангельского собора, Москва, Россия		+
Penicillium aurantiogriseum	ВКМ F-267	лимон, Италия		+
P. aurantiogriseum	ВКМ F-329	бочка с фруктовым тестом, Харьков, Украина		+
P. chrysogenum	ВКМ F-227	почва, Ленинградская область, Россия	+	+
P. chrysogenum	ВКМ F-1078	почва, Сирия		+
P. commune	ВКМ F-4500	сыр "Российский", Россия		+
P. funiculosum	КБП 146	черноземы, загрязненные фундазолом	+	
P. roqueforti	ВКМ F-2389	нет данных		+

[a] ВКМ - Всероссийская коллекция микроорганизмов; КПБ - Кафедра Биологии почв МГУ им. Ломоносова

Для оценки деструктивной способности штаммов был использован образец поликапролактона PCL2 с молекулярной массой M_n 26000 г/моль. Обнаружено, что все изученные природные штаммы грибов способны деградировать полимер, но скорость его биодеградации различна (Таблица 8.17). Наибольшую скорость показал *F. solani* ВКМ F-4202 – 0.026 мг/мг·сут. За 30 суток культивирования штамм деградировал 90 % полимера. *F. verticillioides* ВКМ F-1980, *P. chrysogenum* ВКМ F-227 и *F. solani* ВКМ F-2316 за это время смогли деградировать 40, 34 и 24 % полимера, соответственно. Деградация полимера другими штаммами была значительно ниже – около 10% (Таблица 8.17). Наиболее активный штамм *F. solani* ВКМ F-4202 был выделен из почвы Вьетнама, где грибы отличаются высокой активностью при биодеградации.

Таблица 8.17. Биодеградации образца полимера PCL2 грибами.

грибы	штаммы	Δ*m*, %	q, мг/мг·сут
P. chrysogenum	ВКМ F-227	34	0.014±0.002
P. funiculosum	КБП-146	8±2	0.006±0.002
A. calidoustus	ВКМ F-2909	8±2	0.006±0.001
A. caespitosus	ВКМ F-3643	12±2	0.010±0.002
F. verticillioides	ВКМ F-1980	40±5	0.018±0.001
F. solani	ВКМ F-2316	24±4	0.013±0.002
F. solani	ВКМ F-4202	90±5	0.026±0.003

При исследовании процесса деструкции трех образцов поликапролактона PCL1, PCL2, PCL3 грибом *F. solani* ВКМ F-4202 мы обнаружили, что за 30 суток культивирования их деструкция составила 66, 90 и 18%, соответственно. *Наибольшая скорость биодеградации* наблюдалась для полимера PCL2, имеющего *меньшую молекулярную массу и полидисперсность*.

Нами была изучена биодеградация образца пленки PCL4 грибами *A. calidoustus* ВКМ F-2909 и *P. chrysogenum* ВКМ F-227. Через полтора месяца инкубации со штаммами наблюдали образование желтоватого налета, потерю эластичности и деформацию края пленки (Рисунок 8.19а). Под микроскопом хорошо видно развитие темноокрашенного мицелия в толще материала, что также позволяет говорить о биоразлагаемости пленки. Спустя *шесть месяцев* пленка полностью разложилась до низкомолекулярных соединений. На Рисунке 8.19б виден след от пленки, который состоит из мицелия *P. chrysogenum* ВКМ F-227.

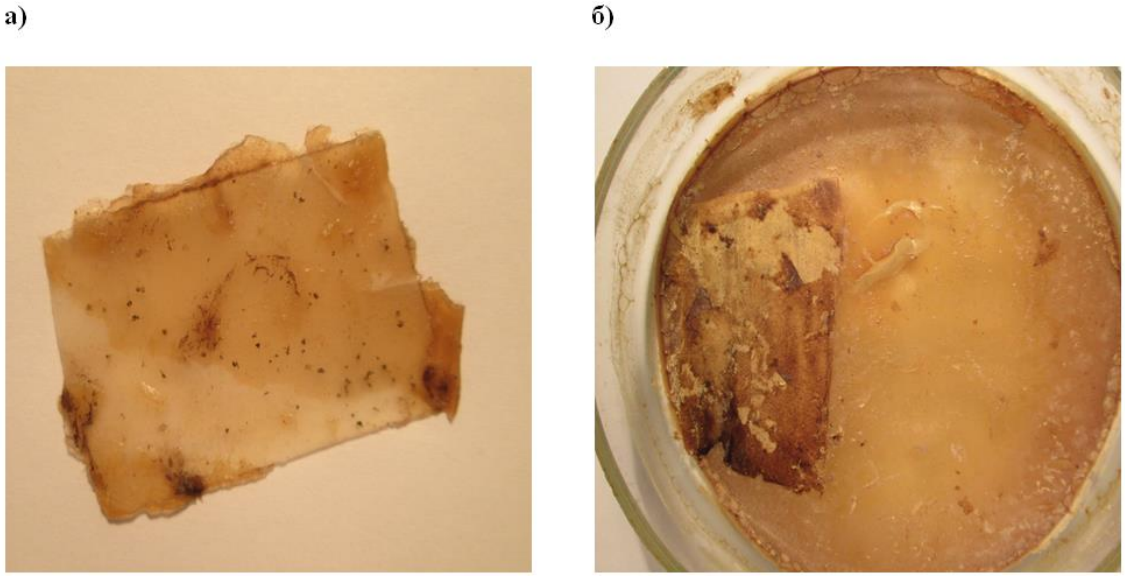


Рисунок 8.19. Внешний вид пленки PCL4 через 1.5 (**а**) и 6 (**б**) месяцев инкубации с *P. chrysogenum* ВКМ F-227.

Биодеградация образцов поли-L-лактида

Нами было изучена биодеградация 4-х образцов поли-*L*-лактида (PLA) грибом *Parengyodontium album* ВКМ F-3028 (Таблица 8.18). Образцы PLA1, PLA2 и PLA3 имели различные молекулярные массы, полидисперсность и кристалличность. Образцы PLA1 и PLA2 подвергались биоразложению примерно одинаково, а PLA3 – *менее биодеградируемый* образец, что, по-видимому, связано с его *высокой кристалличностью*.

Таблица 8.18. Биодеградация образцов поли-*L*-лактида *Parengyodontium album*.

образцы полимеров	M_n, г/моль [a]	M_w/M_n [b]	кристалличность, %	Δ*m*, %	q, мг/мг·сут
PLA1	3700	1.10	36	26±2	0.019±0.002
PLA2	2790	1.07	40	24±2	0.015±0.001
PLA3	3200	1.04	49	6±2	0.003±0.001

[a] по данным ГПХ с корректировкой
[b] по данным ГПХ

Таким образом, в процессе скрининга были отобраны природные штаммы грибов, которые способны разлагать PCL и PLA. Наиболее активным при разложении PCL оказался штамм *F. solani* ВКМ F-4202, а PLA - штамм *Parengyodontium album* ВКМ F-3028. Проведена оценка деградации образцов PCL отобранным штаммом. Установлено, что физико-химические и механические свойства полимеров влияют на скорость их деградации грибами. Обнаружена зависимость биодеградации PCL и PLA от молекулярной массы, полидисперсности, кристалличности полимеров. Мы показали, что наиболее деградируемым оказался образец PCL2, имеющий наименьшую молекулярную массу. Полимеры с наименьшей кристалличностью являются наиболее биоразлагаемыми под действием грибов. Пленка PCL полностью разложилась в течение полугода культивирования с грибами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие замечания

Все операции с элементоорганическими производными проводились в атмосфере сухого аргона с использованием стандартной техники Шленка.

Контроль за ходом реакций с участием органических соединений осуществляли с использованием ТСХ на пластинках Macherey-Nagel Alugram Xtra Sil G/UV_{254} (визуализация с помощью УФ-лампы (254 и/или 365 нм) или парами иода). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Machery-Nagel Silica 60 (размер частиц 0.063-0.2 мм); флэш-хроматографию [961] - на силикагеле Merck Silica Gel 60 (размер частиц 40-63 μm).

Растворители. Растворители очищали по стандартным методикам. Диэтиловый эфир, *n*-Bu_2O, 1,4-диоксан и тетрагидрофуран выдерживали над гидроксидом калия, а затем кипятили и перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Толуол, бензол, ксилол, *н*-октан, *н*-гексан, *н*-пентан кипятили, а затем перегоняли над металлическим натрием. Ацетонитрил кипятили и перегоняли над CaH_2. Диметилсульфоксид кипятили, а затем перегоняли в вакууме над CaH_2. Пиридин кипятили и перегоняли над KOH. Ацетон перегоняли над P_4O_{10}, затем над прокаленным K_2CO_3, после чего кипятили и перегоняли над $KMnO_4$. Метанол и этанол кипятили с магнием или гидридом кальция, соответственно, с последующей перегонкой. Этилацетат перегоняли над P_4O_{10}. Декалин обрабатывали концентрированной серной кислотой, промывали водой, насыщенным водным раствором $NaHCO_3$, сушили над $MgSO_4$, затем кипятили и перегоняли над натрием. Растворители для перекристаллизации и хроматографии очищали перегонкой. Дейтерорастворители абсолютировали в атмосфере аргона: $CDCl_3$ кипятили и перегоняли над CaH_2; ТГФ-d8, C_6D_6 – над натрием в присутствии бензофенона; ДМСО-d6 – над предварительно прокаленными в вакууме молекулярными ситами (4 Å).

Приборы и оборудование. Спектры ЯМР ^{1}H (400.130 МГц), ^{13}C (100.613 МГц), ^{19}F (376.498 МГц), ^{27}Al (104.260 МГц), ^{29}Si (79.495 МГц), ^{31}P (161.980 МГц), ^{119}Sn (149.211 МГц) и ^{207}Pb (83.700 МГц) регистрировали при комнатной температуре (если не указано иное) на спектрометрах Bruker Avance 400 или Agilent 400 MR. Кроме того, спектры ЯМР ^{29}Si (59.63 МГц) также были зарегистрированы на приборе Bruker AM300 с использованием ^{29}Si INEPT или HMBC методик (для ^{1}H 300.13 МГц). Растворители и внутренние стандарты (остаточные протоны) [962] – $CDCl_3$, C_6D_6, ДМСО-d_6, ТГФ-d_8; химические сдвиги указаны относительно Me_4Si (спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ^{29}Si; внутренний стандарт), внешнего $CFCl_3$ (спектры ЯМР ^{19}F), внешнего $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ (водный раствор $Al_2(SO_4)_3$) (спектры ЯМР ^{27}Al), внешней 85 % водной H_3PO_4 (спектры ЯМР ^{31}P), внешнего Me_4Sn (спектры ЯМР ^{119}Sn) и внешнего 1.0 М водного раствора $Pb(NO_3)_2$ (спектры ЯМР ^{207}Pb).

Элементный анализ был выполнен: в лаборатории органического микроанализа химического факультета МГУ на приборе HeraeusVarioElementar4; в лаборатории микроанализа Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН на приборе PerkinElmer 2400 Series II CHN Elemental Analyzer; в Техническом Университете г. Граца (Австрия) на приборе Heraeus VARIO ELEMENTAR EL. Данные элементного анализа приведены на минимальное соотношение элементов. Температуру плавления определяли в капиллярах; значения не корректировались. Температуры плавления тетриленов, комплексов германия, олова, алюминия и титана, а также трифлатных, хлорсодержащих и амидных производных элементоорганических соединений не измеряли из-за их гидролитической нестабильности.

УФ Спектры зарегистрированы на двухлучевом спектрофотометре Evolution 300 «Thermo Scientific» с кюветами длиной 0.10 см или 1.00 см. Спектры люминесценции регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Hitachi F-7000; спектры фосфоресценции получены при -196 ^{o}C. Длина волны возбуждения, λ_{ex}, определена на основании данных спектров возбуждения. Квантовый выход люминесценции определяли с использованием родамина в качестве эталона; погрешность составляет 10 % от полученного значения. Спектры диффузного рассеяния света получены с помощью спектрофотометра Perkin Elmer LS-55. Масс-спектры электронного удара (МС, ЭИ, 70 эВ) получены на квадрупольных масс-спектрометрах FINNIGAN MAT INCOS 50 (ИОХ РАН) с прямым вводом; идентификация проведена в расчете на наиболее распространенные изотопы. Исследование методом масс-спектрометрии с ионизацией МАЛДИ проводили на MALDI-TOF-MC Brucker Autoflex или Microflex (Bruker Daltonics). Вещество растворяли в ТГФ (10 мг в 1.0 мл), смешивали с матрицей (дитранол, антрацен, 2,5-дигидроксибензойная кислота; 10 мг в 1.0 мл ТГФ). Раствор NaI (7.0 мг в 1.0 мл ТГФ) использовали как катионизирующий агент (для полимеров). Масс-спектры электроспрей ионизации (ESI) зарегистрированы в ацетонитриле для положительных ионов.

Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров выполнено в Научно-исследовательском институте пластмасс (НИИПМ). Гель-проникающая хроматография (ГПХ) проводилась на ВЭЖК хроматографе (система колонок Styrogel HR 5E, HR 4E, 300×7.8 мм; колонка Phenogel; рефрактометрический детектор); в качестве элюента использовали ТГФ, скорость потока 1 мл/мин; концентрация растворов образцов 1 мг/мл, объем вводимой пробы 100 мкл; калибровку системы проводили по полистирольным стандартам. Теплофизические характеристики образцов полимеров PLA и PCL получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Perkin-Elmer DSC-7 (скорость нагревания/охлаждения 10 К/мин). Термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) комплексов проводили в алюминиевых тиглях при 40-350 ^{o}C (5 ^{o}C/мин) в атмосфере аргона (скорость потока 2 мл/мин) на приборе NETZSCH STA 449, соединенном с масс-спектрометром QMS 409. ИК спектры регистрировали на спектрометре Nicolet iS5 Fourier с Фурье преобразованием с разрешением 4 см$^{-1}$ (32 сканирования). Генерирование реакционноспособных $M(CO)_5$*ТГФ (M = Mo, W) проводили с помощью облучения УФ-лампой (ртутная лампа 450 Вт).

Данные РСА (рентгеноструктурный анализ). РСА кристаллических структур выполнен в Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН (к.х.н. А.В. Чураков, к.х.н. Э.Х. Лермонтова, д.х.н. Л.Г. Кузьмина; автоматический дифрактометр Bruker SMART APEX II с использованием MoKα-излучения, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор), на кафедре общей химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (к.х.н. В.А. Тафеенко; дифрактометр Stoe IPDS 2T с использованием CuKα-излучения, λ = 1.54186 Å), в Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН (д.х.н. Корлюков, дифрактометр Bruker APEX-II CCD с использованием MoKα-излучения, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор), в Институте Неорганической химии Технического Университета г. Граца, Австрия (Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz; Dr. Prof. C. Marschner, Dr. J. Baumgartner; дифрактометр BRUKER-AXS SMART APEX с использованием MoKα-излучения, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор).

Электрохимические исследования. Электрохимические измерения проводили в атмосфере аргона с использованием потенциостата Autolab 302N/программного обеспечения Nova 2.0; IPC-PRO потенциостата. Для циклической вольтамперометрии (ЦВА) применяли полированные стеклоуглеродные электроды диаметром 3 мм; платиновые электроды. Данные ЦВА оценивали с

использованием стандартных критериев для контроля диффузии, химической и электрохимической обратимости. Электрод сравнения представлял собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и отделенную от рабочего раствора стеклянной пористой перегородкой. Электрохимические потенциалы даны относительно ферроцен/ферроцений [963] или относительно Ag/AgCl/KCl. В качестве электролита использовали 0.1 M $[N(n\text{-}Bu)_4][PF_6]$, 0.1 M $[(n\text{-}Bu)_4N]BF_4$ или 0.05 M $[N(Bu\text{-}n)_4][B(C_6F_5)_4]$ в CH_2Cl_2.

Теоретические расчеты по теории функционала плотности (DFT). Применялся функционал B3LYP [964], так как ранее было показано, что он является наиболее подходящим для элементов 14-ой и 16-ой групп [965], а также для расчетов термодинамических параметров [966]. При расчете оптимизации молекул для всех атомов использовался DGDZVP базис, расчет электронных спектров проводился с использованием 6-311G(d,p) базиса [967, 968]. Расчеты проводились с полной оптимизацией молекулы с использованием программы GAUSSIAN'09 [969]. Энтальпии образования корректировались (ZPVE) к нормальным условиям (298.15 K, 1 атм.). Электронная структура соединений анализировалась методом натуральных орбиталей (NBO) [970]. Визуализацию молекулярных орбиталей проводили в программе GaussView.

Дополнительные расчеты проводились с использованием программного пакета Амстердамский функционал плотности (ADF) [971], который применяется для всех элементов периодической системы [972]. Использовали BP86 функционал Becke [964] и Perdew [973, 974]. Для учета релятивистских эффектов использовали формализм ZORA [975]. STO (triple-ζ базис) применяли для SCF расчетов [976].

В NBO анализе электронные волновые функции интерпретируются в терминах занятых и свободных локализованных орбиталей, а также неподеленных электронных пар гетероатомов [970]. Эффекты делокализации оценены по наличию недиагональных элементов матрицы Фока в NBO базисе. Энергия делокализационных взаимодействий, $E_{ij}^{(2)}$, рассчитана на основе теории возмущений.

Расчеты методом теории функционала плотности в кристалле проводили в CRYSTAL09 [977] с использованием B3LYP функционала и базиса 6-31G**. Базис 88-31G* использовали для атомов Si [978]. Дисперсионные взаимодействия учитывали с использованием полуэмпирической D2 схемы [979]. Использовали периодические структуры с экспериментальными атомными позициями [980, 981]. Анализ Бейдера [982] осуществлен с использованием кристаллической волновой функции в TOPOND [983]. Энергия нековалентного взаимодействия E_{int} рассчитывали как [984] $E_{int} = 0.429 \cdot G_b$ (в а.е.).

Исходные соединения и реагенты. Большинство реактивов коммерчески доступны (Merck, Acros, Aldrich, Lankaster) и использовались без дополнительной очистки.

2,6-Лутидин, циклогексанон, бензальдегид, бензиловый спирт, *N*-метилэтаноламин, *ε*-капролактон очищали перегонкой в вакууме. Бромбензол, бензил хлористый, стирол, $(i\text{-}PrO)_4Ti$ очищали перегонкой при атмосферном давлении. *L*-Лактид очищали перекристаллизацией из толуола, а затем возгонкой в вакууме. $Me_3N{\rightarrow}O$, *трет*-бутилат калия сублимировали в вакууме перед использованием. ТМЭДА, триэтиламин, $n\text{-}Bu_3N$ кипятили и перегоняли над натрием в присутствии бензофенона. K_2CO_3 и NH_4Cl прокаливали перед использованием. Me_3SiCl перегоняли над Al пылью; следы воды из HOTf удаляли молекулярными ситами 3 Å. Бром перегоняли над P_4O_{10}. Безводный 18-краун-6 получали перекристаллизацией из сухого ацетонитрила с последующим разложением образовавшегося ацетонитрильного аддукта в вакууме при 50 °C в течение 8-9 ч [985]. Виниловый эфир 1,4-бутандиола перегоняли, следы воды удаляли выдерживанием над молекулярными ситами 3 Å.

Использованные исходные соединения были получены по опубликованным методикам: 2,2-дифенилоксиран [986], *N*-тозилазиридин [987, *988*], MeN(H)CH_2CPh_2OH *[5]*, 2,6-MePy(CH_2CPh_2OH) [36], HN($CH_2CH_2N(H)Mes)_2$ [989], (*S*)-$MeO_2CCH(i\text{-}Bu)NH_2$*HCl [990, 991], BnN(H)$CH_2CH_2OH$ [992, 993], (*S*)-BnN(H)CH(Ph)CH_2OH [994-996], (*S*)-BnN(H)CH(Bn)CH_2OH [997, 998], (*S*)-BnN(H)CH(*i*-Bu)CH_2OH [999, 1000], (*E*)-PhC(O)CH=CHPh [1001], (*E*)-FcC(O)CH=CHPh [1002], 2,2-диметилтииран [1003], 4,7-Cl_2PhenMe$_2$-2,9 [41, 1004], 4-метил-2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол [1005], (*E*)-PhCH=CHC(O)-2,5-C_6H_3(Me)OH [1006], $KICl_2$ [1007], Pd($CH_3CN)_2Cl_2$ [1008], Pd($PPh_3)_2Cl_2$ [1009].

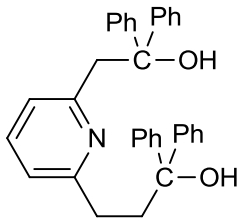
Лиганды, PhN($CH_2CH_2OH)_2$ (**1.11**) (Lancaster), 2,6-Py($CH_2OH)_2$ (**1.13**) (Aldrich), HN($CH_2CH_2CH_2NH_2$)($CH_2CH_2NH_2$) (Aldrich), N($CH_2CH_2OH)_3$ (**1.53**) коммерчески доступны.

Лиганды MeN(CH_2CH_2OH)($CH_2CHMeOH$) (**1.1**) [1010], MeN(CH_2CH_2OH)($CH_2CHPhOH$) (**a**)/MeN(CH_2CH_2OH)(CHPhCH_2OH) (**b**) (**a**:**b**=9:1) (**1.2**) [19], *трео*-MeN(CH_2CH_2OH)(CHPhCHPhOH) (**1.3**) *[27]*, *трео*-MeN(CH_2CH_2OH)[CH($CH_2)_3$CHOH] (**1.4**) *[27]*, *трео*-MeN(CH_2CH_2OH)[CH($CH_2)_4$CHOH] (**1.5**) *[27]*, *трео*-MeN(CH_2CH_2OH)[CHCH_2(C_6H_4)CHOH] (**1.6**) *[27]*, MeN(CH_2CH_2OH)(CH_2CPh_2OH) (**1.7**) *[27]*, *эритро*-,*эритро*-MeN(CHPhCHPhOH)$_2$ (**1.8**) [147], *(1R,2S)*–MeN(CHMeCHPhOH)(CH_2CPh_2OH) (**1.9**) *[28]*, MeN($CH_2CH_2OH)_2$ (**1.10**) [1011], BnN($CH_2CH_2OH)_2$ (**1.12**) [1012], 2,6-Py($CPh_2OH)_2$ (**1.14**) [35], 2,6-Py($CH_2CPh_2OH)_2$ (**1.15**) [36], 2,6-Py(CH_2CMe_2OH)(CH_2CPh_2OH) (**1.16**) [34], 2,6-Py(CH_2[Ad]OH)$_2$ (**1.19**) [36, 37], EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.28**) [51], 2-PyCH_2N[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.29**) [52], 2,6-Py[2,4,6-(*t*-Bu)$_2C_6H_2OH]_2$ (**1.33**) [54], MeN($CH_2CH_2N(H)C_6F_5)_2$ (**1.34**) [71], BnN($CH_2CH_2N(H)C_6F_5)_2$ (**1.35**) [72], BnN($CH_2CH_2N(H)Ts)_2$ (**1.40**) [70], O[*o*-$C_6H_4SH]_2$ (**1.52**) [1013], ($HOC_6H_4)_3N$ (**1.54**) [93], N(CH_2-4,6-$C_6H_2Me_2OH)_3$ (**1.55**) [94], (*E*)-PhN=CH-1,2-C_6H_4OH (**1.56**) [96], (CH_2N=CHC_6H_4-1,2-OH)$_2$ (**1.58**) [97], (CH_2N=CHC_6H_2(*t*-Bu)$_2$-1,2,4,6-OH)$_2$ (**1.60**) [97] получены по описанным методикам.

Исходные соединения элементов 14-ой группы синтезированы по известным методикам: $GeCl_2$*****$C_4H_8O_2$ [1014], [($Me_3Si)_2N]_2M$ (M = Ge,Sn, Pb) [173], [($Me_2N)_2Ge]_2$ [22] (спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.13 (с, 12H, MeN)), [BnN($CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.72**) [147], MeN($CH_2CH_2NC_6F_5)_2$Ge (**2.73**) [147], BnN($CH_2CH_2NC_6F_5)_2$Ge (**2.74**) [147], MeN($CH_2CH_2NC_6F_5)_2$Sn (**2.75**) [147] (спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -127.0 ($J_{^{119}Sn\text{-}^{19}F}$ = 412.5 Гц)), BnN($CH_2CH_2NC_6F_5)_2$Sn (**2.76**) [147] (спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -128.0 ($J_{^{119}Sn\text{-}^{19}F}$ = 416.9 Гц)), PhN($CH_2CH_2O)_2GeMe_2$ [20], ($Me_3Si)_3GeCeCl_3$ (**5.1**) [391], [($Me_3Si)_3GeGeCl_2]_2$ (**5.1a**) [392], ($C_6F_5)_3GeGe$(*p*-Tol)$_3$ *[355]*, ($Me_3Si)_3GeGeCl_3$ [392], герматран TfOGe($OCH_2CH_2)_3N$ [424], ($Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Cl$ [1015], MeOSi[($OC_6H_2Me_2CH_2)_3N$] [94], ($Me_3Si)_4Ge$ [1016], ($Me_3Si)_4Si$ [1017], ($Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Cl$ [1015], [($Me_3Si)_3SiK$*ТГФ] [1018, 1019], [($Me_3Si)_3SiK$*(18-краун-6)] [1018, 1019], ($MeO)_3SiSiMe_3$ (**5.9a**) [1020], Ph_4Ge [*228*, 1021], Ph_3GeCl [*228*, 1022], Ph_3GeH [*342*, 1023], $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) [*228*, 1021], $Ph_2Ge(O_2CCCl_3)Ge(O_2CCCl_3)Ph_2$ [386, 486] (**5.18a**), Me_2GeCl_2 [*340*, 1024], Me_3GeBr [474], Ph_2GeCl_2 *[340]*, (*p*-Tol)$_3$GeH [473], $ClGeMe_2GeMe_2Cl$ [507, 1025, 1026], $ClGeMe_2GeMe_3$ *[341]*, $Me_3SiOCH_2CONMe_2$ [1027], Ph_3GeNMe_2 [426], (*p*-Tol)$_3GeNMe_2$ [486], [(*p*-Tol)$_3$Ge]$_2$ [1028] (спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 241 ($1.8x10^4$)), ($C_6F_5)_3GeCl$ [*355*, 1029], ($C_6F_5)_2GeBr_2$ [*355*, 1029], ($C_6F_5)_3GeH$ [*355*, 1030], ($C_6F_5)_2GeH_2$ [*355*, 1031]. Карбонилы $M(CO)_6$ (M= Cr, Mo, W) перед использованием возгоняли в вакууме. Комплексы *fac*-($MeCN)_3M(CO)_3$ (M = Cr (72 %), Mo (67 %), W (76 %)) получены по литературной методике [717, 1032] кипячением $M(CO)_6$ в MeCN.

Полидентатные лиганды

ONO-Лиганды (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридины)



1.17

3-[6-(2-Гидрокси-2,2-дифенилэтил)пиридин-2-ил]-2,2-дифенилпропан-1-ол, 2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2OH$)(CH_2CPh_2OH) (1.17)

При 0 °C к раствору 2,6-MePy(CH_2CPh_2OH) (4.00 г, 13.80 ммоль) в ТГФ (80 мл) добавили по каплям *n*-BuLi (11.60 мл, 29.00 ммоль, 2.5 М раствор в гексане). Температуру реакционной смеси постепенно довели до комнатной и перемешивали в течение 4 ч. К полученному раствору добавили по каплям раствор 2,2-дифенилоксирана (2.71 г, 13.80 ммоль) в ТГФ (10 мл). Температуру реакционной смеси постепенно довели до комнатной и перемешивали в течение 1 ч. Затем реакционную смесь обработали водным насыщенным раствором NH_4Cl (50 мл). Органический слой отделили. Водный слой экстрагировали хлористым метиленом (3x40 мл). Объединенную органическую фазу промыли насыщенным водным раствором NaCl (3x50 мл) и высушили над $MgSO_4$. Растворители удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из хлористого метилена. Получили 2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2OH$)(CH_2CPh_2OH) (**1.17**) (4.70 г, 70 %) в виде белого порошка, т. пл. 123 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.51-2.58 (м, 2H, C*H*$_2$CH$_2$CPh$_2$OH), 2.62-2.67 (м, 2H, CH$_2$C*H*$_2$CPh$_2$OH), 3.69 (с, 2H, C*H*$_2$CPh$_2$OH), 6.72-6.77, 6.83-6.87, 7.06-7.12, 7.15-7.23, 7.27-7.32, 7.34-7.39, 7.44-7.48 (7м, 23H, Ph$_H$, Py$_H$). Сигналы O*H* не найдены.

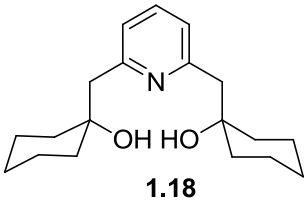
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 32.2 (*C*H$_2$CH$_2$CPh$_2$OH), 40.9 (CH$_2$*C*H$_2$CPh$_2$OH), 47.0 (*C*H$_2$CPh$_2$OH), 78.0 (CH$_2$CH$_2$*C*Ph$_2$OH), 78.6 (CH$_2$*C*Ph$_2$OH), 120.9, 121.7, 126.1, 126.2, 126.5, 126.9, 128.0, 128.2, 137.2, 146.8, 147.3, 158.5, 160.6 (2Ph$_C$, Py$_C$).

Найдено, %: C 83.94, H 6.41, N 2.95. $C_{34}H_{31}NO_2$ (M_w 485.6154)

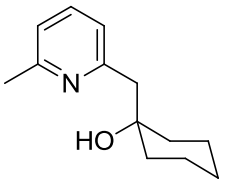
Вычислено, %: C 84.09, H 6.43, N 2.88.

Кристаллы **1.17**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из толуола при -18 °C.

2,6-Py(CH_2[Cy]OH)$_2$ (1.18)



1.18



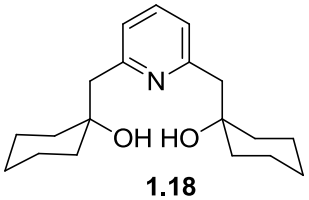
Стадия 1. **Синтез 2,6-MePy(CH_2[Cy]OH).** При –60 °C к раствору 2,6-лутидина (10.00 г, 90.00 ммоль) в ТГФ (200 мл) добавили по каплям *n*-BuLi (37.2 мл, 90.00 ммоль, 2.5 М раствор в гексане). Перемешивали реакционную смесь в течение 1 ч при температуре –60 °C. Затем при –60 °C прибавили по каплям раствор циклогексанона (8.83 г, 90.00 ммоль) в ТГФ (25 мл). Медленно нагрели реакционную смесь до комнатной температуры и перемешивали в течение 16 ч. Полученную реакционную смесь подкислили 2 М HCl до pH = 1 (по универсальному индикатору) и перемешивали дополнительно в течение 1 ч. Добавили 2 М NaOH до нейтрального pH среды. Водный слой экстрагировали этилацетатом (2x50 мл), объединенные органические слои высушили над Na_2SO_4. Целевой продукт выделили с помощью колоночной хроматографии (силикагель, петролейный эфир/CH_2Cl_2/триэтиламин 4:1:0.1, R_f 0.4). Получили спирт 2,6-MePy(CH_2[Cy]OH) (12.35 г, 65 %) в виде вязкого бесцветного масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.23-1.66 (м, 10H, *cyclo*-C_6H_{10}), 2.46 (с, 3H, Me_{Py}), 2.80 (с, 2H, CH_2Py), 6.05 (с, 1H, OH), 6.86 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H, Py_H), 6.95 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H, Py_H), 7.45 (т, *J* = 7.6, 1H, Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 22.3, 24.2, 25.8 ($3CH_2$/*cyclo*-C_6H_{10}), 37.9 (*Me*Py), 46.7 (CH_2Py), 71.4 ($HOCCH_2$), 120.8, 121.2, 136.9, 157.1, 158.8 (Py_C).

Найдено, %:	C 76.40, H 9.15, N 6.77.	$C_{13}H_{19}NO$	(M_w 205.2961)
Вычислено, %:	C 76.06, H 9.33, N 6.82.		

Стадия 2. **Синтез 2,6-Py(CH$_2$[Cy]OH)$_2$ (1.18).** При –10 °C к моноаддукту 2,6-MePy(CH$_2$[Cy]OH) (8.25 г, 40.00 ммоль) в ТГФ (100 мл) добавили *n*-BuLi (32 мл, 80.00 моль, 2.5 М раствор в гексане). Перемешивали 4 ч, затем при 0 °C добавили раствор циклогексанона (3.92 г, 40.00 моль) в ТГФ (10 мл). Оставили на 16 ч. Добавили насыщенный водный раствор NH_4Cl (100 мл). Водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (3x30 мл), объединенные органические слои промыли насыщенным водным раствором NaCl и высушили над Na_2SO_4. Очистку проводили с помощью колоночной хроматографии (силикагель, диэтиловый эфир/петролейный эфир 2:1, R_f 0.4). Получили диспирт **1.18** (9.22 г, 76 %) в виде вязкого бесцветного масла.



1.18

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.21-1.29, 1.42-1.49, 1.57-1.64 (3м, 20H, 2*cyclo*-C_6H_{10}), 2.87 (с, 4H, $2CH_2Py$), 4.05 (с, 2H, 2OH), 7.00 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H, Py_H), 7.53 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H, Py_H).

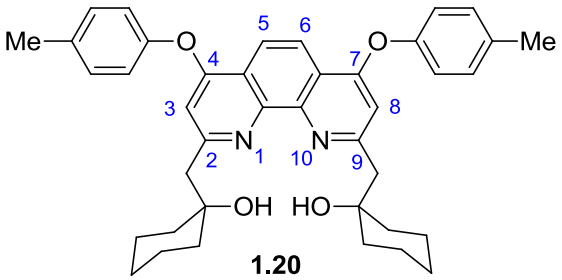
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 22.2, 25.7, 37.9 ($3CH_2$/*cyclo*-C_6H_{10}), 48.2 (CH_2Py), 71.6 ($HOCCH_2$), 122.4, 136.9, 158.1 (Py_C).

Найдено, %:	C 75.43, H 9.71, N 4.40.	$C_{19}H_{29}NO_2$	(M_w 303.4391)
Вычислено, %:	C 75.21, H 9.63, N 4.62.		

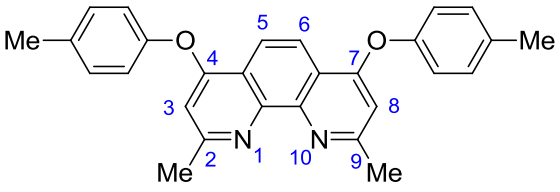
ONNO-Лиганды (2,9-бис(гидроксиалкил)-1,10-фенантролины)

2,9-(HOC[*cyclo*-C$_6$H$_{10}$]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7 (1.20)

Стадия 1. **Синтез 2,9-диметил-4,7-ди(пара-метилфенилокси)-1,10-фенантролина, 2,9-Me$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7.** В атмосфере аргона смешали 4,7-дихлор-2,9-диметил-1,10-фенантролин, 4,7-Cl$_2$PhenMe$_2$-2,9 (8.22 г, 30.00 ммоль), *пара*-крезол (50.00 г, 330 ммоль), гидроксид калия (7.00 г, 125.00 ммоль). Смесь перемешивали при 130 °C в течение 48 ч, контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ (EtOAc : метанол = 10:1). После окончания реакции добавили хлористый метилен (150 мл) и воду (150 мл), органическую фазу промыли 2 М водным NaOH (5x100 мл) и высушили над $MgSO_4$. Затем летучие компоненты удалили в вакууме. Получили 2,9-Me$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7 (12.45 г, 83 %) в виде белого порошка, т. пл. 168°C.



1.20

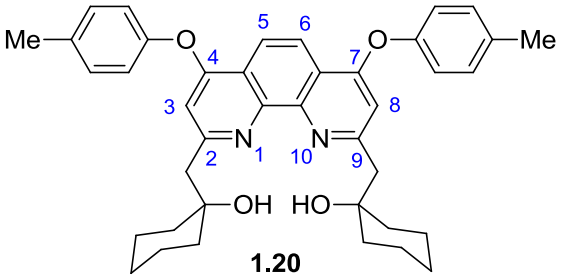


Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.41 (с, 6H, 2*p*-C_6H_4*Me*), 2.77 (с, 6H, Phen*Me*), 6.85 (с, 2H, $Phen_H$), 7.10 (д, *J* = 8.3 Гц, 4H, *p*-C_6H_4), 7.27 (д, *J* = 8.3 Гц, 4H, *p*-C_6H_4*Me*), 8.28 (с, 2H, $Phen_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.8 (*p*-C_6H_4*Me*), 26.3 (Phen*Me*), 106.7, 118.4, 119.7, 120.9, 130.7, 135.2, 149.5, 152.1, 160.3, 162.1 (*p*-*C*$_6H_4$, $Phen_C$).

Найдено, %: C 79.62, H 5.79, N 6.45. $C_{28}H_{24}N_2O_2$ (M_w 420.5024)

Вычислено, %: C 79.98, H 5.75, N 6.66.



1.20

Стадия 2. **Синтез 2,9-(HOC[*cyclo*-C_6H_{10}]CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Me)$_2$-4,7 (1.20).** К раствору диизопропиламина (2.79 г, 27.60 ммоль, 3.0 экв.) в ТГФ (15 мл) при −25 °C добавили *n*-BuLi (11 мл, 27.5 ммоль, 2.5 М раствор в гексане, 3.0 экв.). Реакционную смесь при этой же температуре перемешивали в течение 30 мин. К полученному раствору *диизопропиламида лития* при −78 °C добавили по каплям раствор 2,9-диметил-4,7-ди(*пара*-метилфенилокси)-1,10-фенантролина, 2,9-Me_2Phen(O-*p*-C_6H_4Me)$_2$-4,7 (3.82 г, 9.10 ммоль), в ТГФ (70 мл). Через 20 мин температуру реакции довели до −20 °C и продолжали перемешивать при этой температуре два часа. К полученной реакционной смеси по каплям при -20 °C добавили раствор циклогексанона (2.64 г, 22.70 ммоль) в ТГФ (20 мл). Реакционную смесь оставили на ночь. Затем добавили насыщенный водный раствор хлорида аммония (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3x80 мл), объединенные органические вытяжки высушили над Na_2SO_4, летучие компоненты удалили в вакууме, а остаток перекристаллизовали из минимального количества этилацетата. Получили **1.20** (2.50 г, 50 %) в виде бежевого порошка, т. пл. > 200 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.27-1.70 (м, 20H, 2*cyclo*-C_6H_{10}), 2.42 (с, 6H, 2*p*-C_6H_4*Me*), 3.02 (с, 4H, 2CH_2), 6.63 (с, 2H, $Phen_H$), 7.10, 7.29 (2д, *J* = 8.1 Гц, каждый 4H, *p*-C_6H_4), 8.28 (с, 2H, $Phen_H$). Сигнал O*H* не найден.

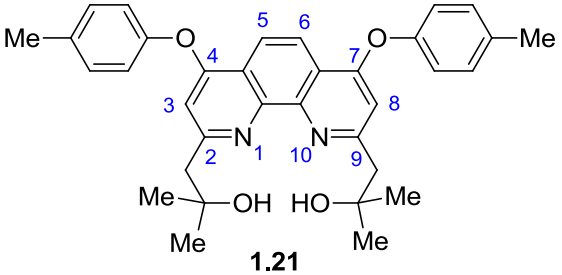
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.9 (*p*-C_6H_4*Me*), 22.4, 25.9, 38.0 (3CH_2/*cyclo*-C_6H_{10}), 48.1 (Phen*C*H_2), 71.6 (*C*OH), 108.1, 118.7, 120.0, 120.7, 130.8, 135.3, 149.3, 152.1, 161.4, 162.4 (*p*-C_6H_4, $Phen_C$).

Найдено, %: C 77.70, H 7.09, N 4.63. $C_{40}H_{44}N_2O_4$ (M_w 616.7884)

Вычислено, %: C 77.89, H 7.19, N 4.54.

2,9-(HOCMe_2CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Me)$_2$-4,7 (1.21)

Синтезирован аналогично **1.20** (*Стадия 2*) с использованием ацетона (1.32 г, 22.70 ммоль). После перекристаллизации из минимального количества этилацетата получили **1.21** (1.90 г, 45 %) в виде желтоватого порошка, т. пл. > 200 °C.



1.21

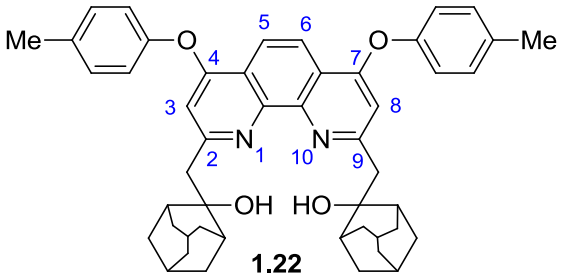
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.23 (с, 12H, 2OC*Me*$_2$), 2.41 (с, 6H, 2*p*-C_6H_4*Me*), 3.01 (с, 4H, 2PhenCH_2), 6.62 (с, 2H, $Phen_H$), 7.11, 7.29 (2д, *J* = 8.2 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4), 8.31 (с, 2H, $Phen_H$). Сигнал O*H* не найден.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.9 (*p*-C_6H_4*Me*), 29.6 (C*Me*$_2$), 49.6 (Phen*C*H_2), 70.6 (*C*OH), 107.8, 118.7, 119.9, 120.7, 130.7, 135.4, 149.6, 152.3, 160.2, 161.8 (*p*-*C*$_6H_4$, $Phen_C$).

Найдено, %: C 75.73, H 6.60, N 5.35. $C_{34}H_{36}N_2O_4$ (M_w 536.6606)

Вычислено, %: C 76.09, H 6.76, N 5.22.

2,9-(HO[Ad]CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Me)$_2$-4,7 (1.22)



1.22

Получен аналогично **1.20** (*Стадия 2*) с использованием 2-адамантанона (3.41 г, 22.70 ммоль). После обработки реакционной смеси летучие компоненты удалили в вакууме, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (силикагель, EtOAc/петролейный эфир 1:3, R_f 0.1). Получили соединение **1.22** (2.40 г, 47 %) в виде оранжевого порошка, т. пл. > 200 °C.

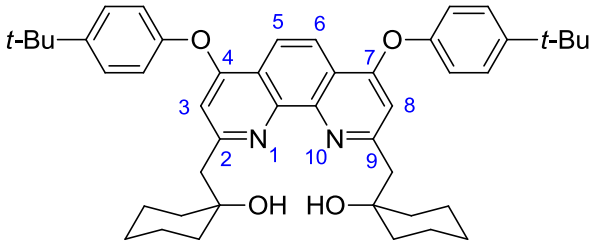
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.38-2.38 (м, 28H, Ad_H), 2.42 (с, 6H, 2*p*-C_6H_4*Me*), 3.27 (с, 4H, Phen*C*H_2), 6.68 (с, 2H, $Phen_H$), 7.09 (д, *J* = 8.1 Гц, 4H, *p*-C_6H_4), 7.29 (д, *J* = 8.1 Гц, 4H, *p*-C_6H_4), 8.28 (с, 2H, $Phen_H$). Сигнал O*H* не найден.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.3 (*p*-C_6H_4*Me*), 27.4, 27.5, 32.8, 34.6, 37.3, 38.6 (Ad_C), 46.9 (Phen*C*H_2), 75.4 (*C*OH), 107.8, 118.7, 119.7, 120.6, 130.8, 134.3, 149.7, 155.1, 159.0, 161.5 (*p*-C_6H_4, $Phen_C$).

Найдено, %: C 80.25, H 7.39, N 3.78. $C_{48}H_{52}N_2O_4$ (M_w 720.9375)

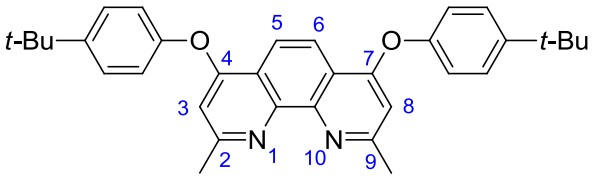
Вычислено, %: C, 79.97 H, 7.27, N 3.89.

2,9-(HO[*cyclo*-C_6H_{10}]CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (1.23)



1.23

Стадия 1. **Синтез 2,9-диметил-4,7-ди(*пара-трет*-бутилфенилокси)-1,10-фенантролина, 2,9-Me$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7.** В атмосфере аргона смешали 4,7-дихлор-2,9-диметил-1,10-фенантролин, 4,7-Cl_2PhenMe$_2$-2,9 (1.50 г, 5.40 моль), *p*-*t*-бутилфенол (5.00 г, 33.30 ммоль) и карбоната калия (0.69 г, 5.00 ммоль). Смесь нагревали при 130 °C в течение 48 ч, контроль за ходом протекания реакции осуществляли методом ТСХ (EtOAc : метанол = 10:1). По окончании реакции добавили CH_2Cl_2 и воду (1:1, 100 мл), органическую фазу промыли 2 М водным раствором NaOH (5x100 мл), высушили над $MgSO_4$, затем летучие компоненты удалили в вакууме. Получили 2,9-Me$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (1.94 г, 71 %) в виде белого порошка, т. пл. 164-166 °C.



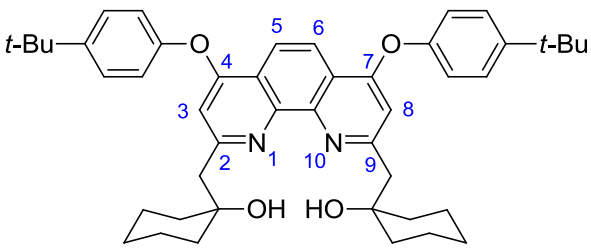
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.35 (с, 18H, 2Me_3C), 2.68 (с, 6H, 2Me), 6.69 (с, 2H, $Phen_H$), 7.12 (д, *J* = 8.3 Гц, 4H, *p*-C_6H_4), 7.48 (д, *J* = 8.3 Гц, 4H, *p*-C_6H_4), 8.24 (с, 2H, $Phen_H$),

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 26.3 (Me), 31.8 (*Me*$_3$C), 35.0 (Me$_3$*C*), 107.6, 119.0, 120.5, 120.9, 127.7, 147.3, 149.1, 152.8, 160.4, 162.6 (*p*-C_6H_4, $Phen_C$).

Найдено, %: C 80.98, H 7.23, N 5.59. $C_{34}H_{36}N_2O_2$ (M_w 504.6618)

Вычислено, %: C 80.92, H 7.19, N 5.55.

Стадия 2. **Получение 2,9-(HO[*cyclo*-C_6H_{10}]CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (1.23).** Получено аналогично **1.20** (*Стадия 2*) с использованием 2,9-диметил-4,7-ди(*пара-трет*-бутилфенилокси)-1,10-фенантролина, 2,9-Me_2Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (4.58 г, 9.10 ммоль), и циклогексанона (2.64 г, 22.70 ммоль). После перекристаллизации из минимального количества этилацетата получили **1.23** (2.70 г, 49 %) в виде желтоватого порошка, т. пл. > 200 °C.



1.23

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.25-1.74 (м, 20H, 2*цикло*-C_6H_{10}), 1.38 (с, 18H, 2*Me*$_3$C), 3.05 (с, 4H, 2PhenC*H*$_2$), 6.69 (с, 2H, Phen$_H$), 7.13, 7.49 (2д, *J* = 8.4 Гц, каждый 4H, *p*-C_6H_4), 8.27 (с, 2H, Phen$_H$). Сигнал O*H* не найден.

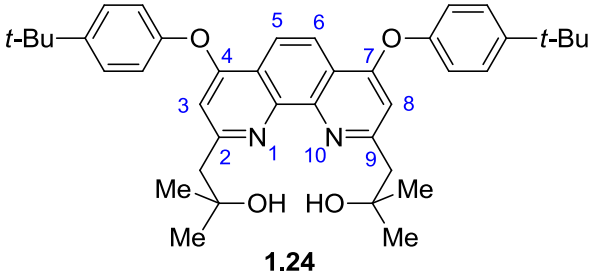
Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 22.4, 26.0, 38.0 (3CH_2/*cyclo*-C_6H_{10}), 31.5 (*Me*$_3$C), 34.6 (Me$_3$*C*), 48.2 (Phen*C*H$_2$), 71.6 (*C*OH), 108.3, 118.7, 120.1, 120.2, 127.2, 148.5, 149.5, 152.1, 161.5, 162.1 (Phen$_C$, *p*-C_6H_4).

Найдено, %: C 78.80, H 8.00, N 3.99. $C_{46}H_{56}N_2O_4$ (M_w 700.9478)

Вычислено, %: C 78.82, H 8.05, N 4.00

2,9-(HOMe$_2$CCH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (1.24)

Получен аналогично **1.20** (*Стадия 2*) с использованием 2,9-диметил-4,7-ди(*пара-трет*-бутилфенилокси)-1,10-фенантролина, 2,9-Me_2Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (4.58 г, 9.10 ммоль), и ацетона (1.32 г, 22.70 ммоль). После перекристаллизации из смеси метанола и этилацетата получили **1.24** (2.00 г, 40 %) в виде желтоватого порошка, т. пл. > 200 °C.



1.24

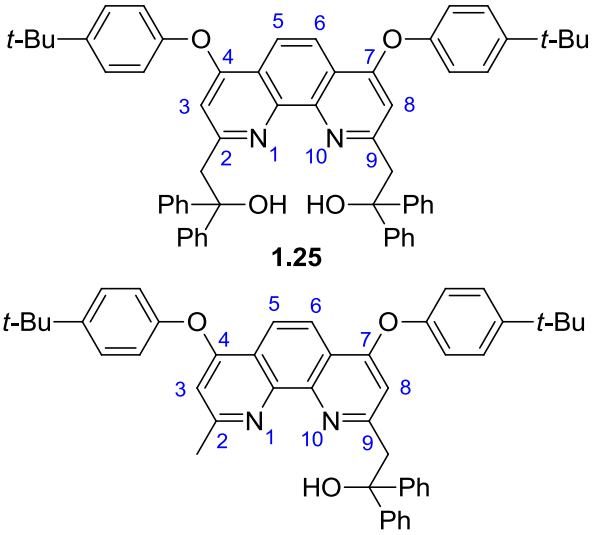
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.38 (с, 18H, 2*Me*$_3$C), 1.47, 1.49 (2с, каждый 6H, 2C*Me*$_2$), 3.03 (с, 4H, 2PhenC*H*$_2$), 6.67 (с, 2H, Phen$_H$), 7.14, 7.50 (2д, *J* = 8.6 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4), 8.29 (с, 2H, Phen$_H$). Сигнал O*H* не найден.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 31.4 (*Me*$_3$C), 36.6 (Me$_3$*C*), 46.0 (C*Me*$_2$), 53.2 (Phen*C*H$_2$), 72.6 (*C*OH), 108.4, 118.8, 120.3, 120.6, 128.1, 147.6, 149.4, 152.9, 163.6, 164.2 (Phen$_C$, *p*-*C*$_6$H$_4$).

Найдено, %: C 77.58, H 7.85, N 4.40. $C_{40}H_{48}N_2O_4$ (M_w 620.8201)

Вычислено, %: C 77.39, H 7.79, N 4.51.

2,9-(HOCPh$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7 (1.25)

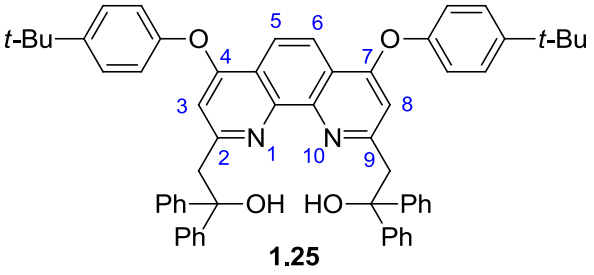


Стадия 1. **Синтез 2-Me-9-(HOCPh$_2$CH$_2$)-Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7.** К раствору диизопропиламина (2.79 г, 27.60 ммоль) в ТГФ (15 мл) при −25 °С добавили по каплям *n*-BuLi (11 мл, 27.20 ммоль, 2.5 М раствор в гексане). Реакционную смесь при этой же температуре перемешивали в течение 30 мин. К полученному раствору *диизопропиламида лития* при -78 °С добавили по каплям раствор 2,9-Me$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7 (4.58 г, 9.08 ммоль) в ТГФ (70 мл). Через 20 мин медленно довели температуру до −20 °С и перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. К полученной реакционной смеси при -20 °С добавили по каплям раствор бензофенона (4.14 г, 22.70 ммоль) в ТГФ (20 мл). Реакционную смесь оставили на ночь, затем добавили насыщенный водный раствор NH$_4$Cl (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3x80 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na$_2$SO$_4$, затем летучие компоненты удалили в вакууме. Полученное оранжевое масло обработали этанолом (30 мл). Получили 2-Me-9-(HOCPh$_2$CH$_2$)-Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7 (2.44 г, 39 %) в виде бежевого порошка, т. пл. 198-200 °С.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 1.38, 1.40 (2с, каждый 9H, 2*Me*$_3$C), 2.78 (с, 3H, Me), 3.85 (с, 2H, PhenC*H*$_2$), 6.55, 6.73 (2с, каждый 1H, 2Phen$_H$), 6.94 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, 2 *p*-C$_6$H$_4$), 7.11-7.15 (м, 4H, Ar$_H$), 7.18-7.23 (м, 4H, Ar$_H$), 7.45-7.50 (м, 8H, Ar$_H$), 8.15, 8.23 (2д, *J* = 9.1 Гц, каждый 1H, Phen$_H$). Сигнал O*H* не найден.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 26.2 (Me), 31.5 (*Me*$_3$C), 34.5 (Me$_3$*C*), 48.1 (*C*H$_2$), 78.5 (*C*(Ph$_2$)OH), 107.4, 108.5, 118. 0, 119.1, 119.9, 120.0, 120.2, 126.3, 126.4, 126.5, 127.0, 127.1, 127.6, 127.7, 127.8, 147.4, 148.4, 152.0, 152.2, 160.4, 160.5, 161.7, 161.8, 162.1 (Ar$_C$).

Найдено, %:	C 82.21, H 6.77, N 4.11.	C$_{47}$H$_{46}$N$_2$O$_3$	(M$_w$ 686.8797)
Вычислено, %:	C 82.18, H 6.75, N 4.08.		



Стадия 2. **Синтез 2,9-(HOCPh$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7 (1.25).** Синтез проведен аналогично предыдущему с использованием диизопропиламина (0.89 г, 8.79 ммоль), *n*-BuLi (3.28 мл, 8.20 ммоль, 2.5 М раствор в гексане), 2-Me-9-(HOCPh$_2$CH$_2$)-Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7 (1.89 г, 2.73 ммоль), бензофенона (1.33 г, 7.28 ммоль). Полученное оранжевое масло обработали этанолом, выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из минимального количества смеси EtOAc:*н*-гексан. Получили **1.25** (1.62 г, 64 %) в виде бежевого порошка, т. пл. 179-181 °С.

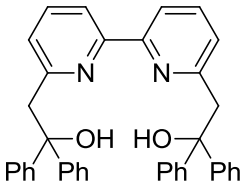
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 1.41 (с, 18H, 2*Me*$_3$C), 3.88 (с, 4H, 2CH$_2$), 6.52 (с, 2H, Phen$_H$), 6.88-6.93 (м, 4H, Ar$_H$), 7.12-7.17 (м, 4H, Ar$_H$), 7.20-7.23 (м, 8H, Ar$_H$), 7.46 (д, *J* = 8.6 Гц, 4H, *p*-C$_6$H$_4$), 7.48-7.55 (м, 8H, Ar$_H$), 8.16 (с, 2H, Phen$_H$). Сигнал O*H* не найден.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 31.5 (*Me*$_3$C), 34.6 (Me$_3$*C*), 48.6 (Phen*C*H$_2$), 77.6 (*C*(Ph$_2$)OH), 108.8, 118.8, 120.0, 120.1, 126.3, 126.4, 127.1, 127.8, 147.1, 147.2, 148.5, 151.8, 160.8, 162.1 (Ar$_C$).

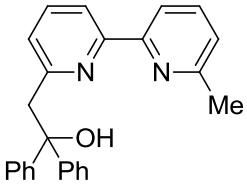
Найдено, %: C 82.89, H 6.45, N 3.18. $C_{60}H_{56}N_2O_4$ (M_w 869.0976)

Вычислено, %: C 82.92, H 6.49, N 3.22.

ONNO-Лиганд (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридин)



1.26



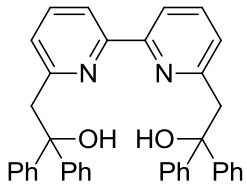
(2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$ (1.26)

Стадия 1. **Синтез 2,6-MePy-2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH).** При -78 ºС к раствору 6,6'-диметил-2,2'-бипиридина (1.00 г, 5.43 ммоль) в ТГФ (20 мл) добавили по каплям *n*-BuLi (2.17 мл, 5.43 ммоль, 2.5 М раствор в гексане). После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч при -60 ºС добавили раствор бензофенона (0.99 г, 5.43 ммоль) в ТГФ (30 мл). Температуру реакционной смеси довели до комнатной. На следующий день раствор обработали 2 М водным раствором HCl и перемешивали 1 ч. Затем смесь нейтрализовали 2 М водным раствором NaOH. Водную фазу экстрагировали этилацетатом (2x40 мл). Объединенную органическую фазу высушили над Na_2SO_4. После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из минимального количества этилацетата. Получили 2,6-MePy-2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH) (1.02 г, 51 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.58 (с, 3H, Me), 3.77 (с, 2H, CH_2), 7.03 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H, Py$_H$), 7.09-7.16 (м, 3H, Ar$_H$), 7.19-7.23 (м, 4H, Ar$_H$), 7.44-7.48 (м, 4H, Ar$_H$), 7.60-7.69 (м, 2H, Ar$_H$), 7.96 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H, Py$_H$), 8.18 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H, Py$_H$), 7.89 (уш. с, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 24.6 (CH_3), 46.9 (CH_2), 78.4 (*C*Ph$_2$), 117.9, 119.2, 123.5, 124.6, 126.0, 126.1, 126.5, 127.9, 128.0, 137.3, 137.9, 147.1, 158.0, 158.4 (Ar$_C$).

Данные спектра ЯМР ^{1}H соответствуют описанным в литературе [41].



1.26

Стадия 2. **Синтез (2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$ (1.26).** При -20 ºС к раствору моноаддукта 2,6-MePy-2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH) (1.01 г, 2.76 ммоль) в ТГФ (60 мл) добавили *n*-BuLi (2.34 мл, 5.85 ммоль, 2.5 М раствор в гексане). Температуру реакционной смеси довели до комнатной и перемешивали в течение 4 ч, затем добавили раствор бензофенона (0.50 г, 2.76 ммоль) в ТГФ (10 мл). На следующий день смесь обработали насыщенным водным раствором NH_4Cl. Часть целевого вещества, выпавшего в осадок, отфильтровали, промыли этилацетатом и высушили. Органический и водный слой отделили, водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (2x40 мл). Объединенную органическую фазу высушили над Na_2SO_4. После удаления растворителя в вакууме полученное твердое вещество промыли этилацетатом и высушили. Получили **1.26** (1.04 г, 69 %) в виде белого порошка, т. пл. >200 ºС.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 3.81 (с, 4H, 2C*H*$_2$), 7.00 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, Py$_H$), 7.07–7.15, 7.19–7.27, 7.38–7.50 (3м, 20H, Ar$_H$), 7.62–7.66 (м, 2H, Ar$_H$), 7.92 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H, Py$_H$).

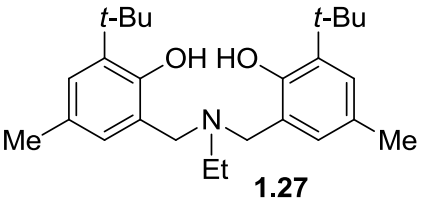
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 47.5 (*C*H$_2$CPh$_2$), 78.5 (O*C*Ph$_2$), 119.1, 125.0, 126.2, 126.6, 128.0, 138.0, 147.3, 154.3, 158.8 (Ar$_C$).

Найдено, %: C 82.92, H 6.14, N 5.25. $C_{38}H_{32}N_2O_2$ (M_w 548.6729)

Вычислено, %: C 83.18, H 5.88, N 5.11.

ONO-Лиганды (аминобис(фенолы))

EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2Me(*t*-Bu)OH]$_2$ (1.27)



1.27

Раствор 2-*трет*-бутил-4-метилфенола (3.97 г, 24.20 ммоль), формалина (36 % водный раствор H_2CO, 1.62 мл, 19.40 ммоль), 70 % водного раствора $EtNH_2$ (0.78 мл, 12.10 ммоль) в метаноле (10 мл) кипятили в течение 24 ч, затем летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили лиганд **1.27** (2.28 г, 47 %) в виде белых кристаллов, т. пл. 109–110 °C.

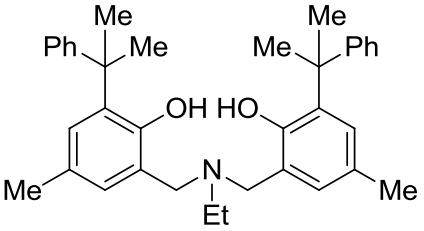
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.16 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.40 (с, 18H, 2CMe_3), 2.25 (с, 6H, 2Me_{Ar}), 2.63 (квадр, *J* = 7.1 Гц, 2H, CH_2CH_3), 3.65 (с, 4H, 2NCH_2Ar), 6.72–6.77 (м, 2H, Ar_H), 6.98–7.05 (м, 2H, Ar_H). Сигнал O*H* не найден.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 11.0 (CH_2CH_3), 20.8 (Me_{Ar}), 29.6 (CMe_3), 34.6 (CMe_3), 47.0 (CH_2CH_3), 56.2 (NCH_2Ar), 122.4, 127.3, 128.1, 128.8, 136.8, 152.5 (Ar_C).

Найдено, %: C 78.53, H 9.61, N 3.79. $C_{26}H_{39}NO_2$ (M_w 397.5934)

Вычислено, %: C 78.54, H 9.89, N 3.52.

EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(CMe_2Ph)OH]$_2$ (1.30)



1.30

Смесь 4-метил-2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола (7.00 г, 31.00 ммоль), формалина (36 %-ый раствор H_2CO, 2.46 мл, 0.88 г, 29.00 ммоль), этиламина (70 % раствор в воде, 1.03 мл, 0.72 г, 16.00 ммоль) и дистилированной воды (6 мл) кипятили в течение 24 ч. Далее воду отделили декантацией, остаток дважды перекристаллизовали из минимального количества метанола. Получили лиганд **1.30** (3.16 г, 39 %) в виде белого порошка, т. пл. 112–113 °C.

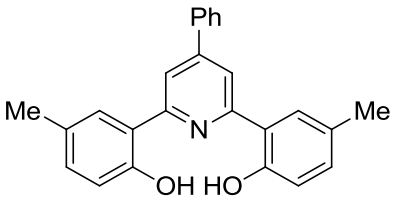
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.81 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.63 (с, 12H, CMe_2Ph), 2.24 (с, 6H, Me_{Ar}), 2.27–2.35 (м, 2H, NCH_2CH_3), 3.47 (с, 4H, 2NCH_2Ar), 6.70 (с, 2H, Ar_H), 7.09 (с, 2H, Ar_H), 7.05–7.25 (м, 10H, Ar_H). Сигнал O*H* в спектре не найден.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 10.6 (CH_2CH_3), 20.9 (Me_{Ar}), 29.6 (CMe_2Ph), 41.8 (CMe_2Ph), 46.1, 54.2 (CH_2CH_3, NCH_2), 123.9, 125.8, 125.9, 126.5, 127.7, 128.4, 129.1, 135.3, 149.8, 152.1 (Ar_C).

Найдено, %: C 83.25, H 8.36, N 2.76. $C_{36}H_{43}NO_2$ (M_w 397.5934)

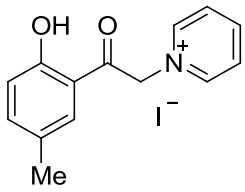
Вычислено, %: C 82.87, H 8.31, N 2.68.

ONO-Лиганды (пиридинобис(фенолы))



1.31

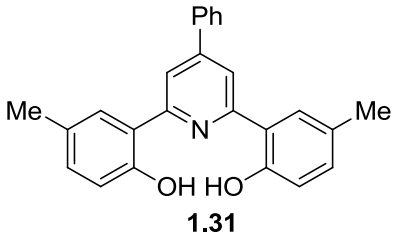
2,6-Ди-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-фенилпиридин, 2,6-Py(4-Ph)[2,5-MeC$_6$H$_3$OH]$_2$ (1.31)



Стадия 1. **Синтез 1-[2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2-оксоэтил]пиридиния иодида, [2,5-HOC$_6$H$_3$(Me)C(O)CH$_2$Py]$^+$I$^-$.** Раствор 1-(2-гидрокси-5-метилфенил)этан-1-она, 2,5-HOC$_6$H$_3$(Me)C(O)Me (10.00 г, 66.70 ммоль), и иода (9.16 г, 66.70 ммоль) в сухом пиридине (50 мл) кипятили в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры выпавший осадок отфильтровали, промыли ледяной водой (3x10 мл) и эфиром (3x10 мл), затем перекристаллизовали из минимального количества смеси этанол-вода (1:1). Получили [2,5-HOC$_6$H$_3$(Me)C(O)CH$_2$Py]$^+$I$^-$ (16.20 г, 70 %) в виде коричневого порошка, т. пл. >180 ^{o}C (разл.).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.25 (с, 3H, Me$_{Ar}$), 6.27 (с, 2H, C*H*$_2$CO), 7.01 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H, Ar$_H$), 7.40 (дд, *J* = 8.4 Гц, *J* = 1.9 Гц, 1H, Ar$_H$), 7.61 (д, *J* = 1.9 Гц, 1H, Ar$_H$), 8.19–8.27 (м, 2H, Py$_H$), 8.71 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H, Py$_H$), 9.02 (д, *J* = 5.7 Гц, 2H, Py$_H$), 11.06 (с, 1H, O*H*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 20.4 (Me$_{Ar}$), 69.9 (C*H*$_2$CO), 118.0, 120.6, 128.0, 128.7, 130.1, 137.7, 146.6, 146.7, 158.0 (Ar$_C$, Py$_C$), 191.2 (CO).



1.31

Стадия 2. **Синтез 2,6-ди-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-фенилпиридина, 2,6-Py(4-Ph)[2,5-MeC$_6$H$_3$OH]$_2$ (1.31).** К раствору (2*E*)-1-(2-гидрокси-5-метилфенил)-3-фенилпроп-2-ен-1-она, (*E*)-PhCH=CHC(O)-2,5-C$_6$H$_3$(Me)OH (3.50 г, 14.70 ммоль) и [2,5-HOC$_6$H$_3$(Me)C(O)CH$_2$Py]$^+$I$^-$ (5.00 г, 14.70 ммоль) в метаноле (50 мл) добавили порциями безводный ацетат аммония (40.00 г, 520.00 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 7 ч, удалили летучие компоненты в вакууме, остаток растворили в этилацетате (50 мл), промыли насыщенным водным раствором хлорида аммония (3x20 мл), высушили над Na_2SO_4. Удалили летучие компоненты в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель, CH_2Cl_2). Получили лиганд **1.31** (2.30 г, 60 %) в виде коричневого порошка, т. пл. 150-153 ^{o}C.

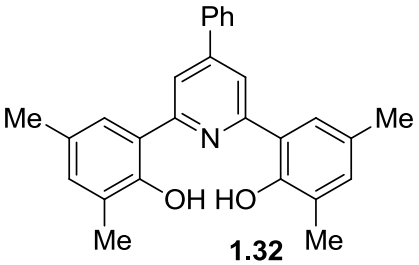
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.36 (с, 6H, 2Me$_{Ar}$), 6.98 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, Ar$_H$), 7.14 (дд, *J* = 8.3 Гц, *J* = 1.7 Гц, 2H, Ar$_H$), 7.46–7.60 (м, 5H, Ar$_H$), 7.73 (д, *J* = 1.7 Гц, 2H, Ar$_H$), 7.85 (с, 2H, Py$_H$), 10.01 (с, 2H, O*H*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 20.8 (Me$_{Ar}$), 118.0, 118.1, 121.5, 127.4, 128.5, 129.3, 129.4, 129.8, 132.42, 138.3, 152.1, 154.7, 156.6 (Ar$_C$, Py$_C$).

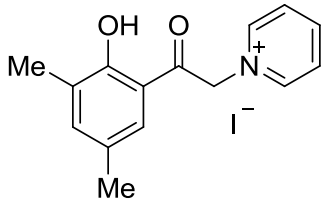
Найдено, %: C 81.86, H 5.71, N 3.89. $C_{25}H_{21}NO_2$ (M_w 367.4397)

Вычислено, %: C 81.72, H 5.76, N 3.81.

2,6-Ди-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-4-фенилпиридин, 2,6-Py(4-Ph)[2,3,5-$Me_2C_6H_2OH$]$_2$ (1.32)



1.32

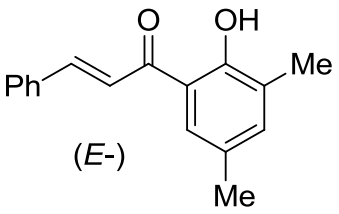


Стадия 1. **Синтез 1-[2-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-2-оксоэтил]пиридиния иодида, [2,3,5-$HOC_6H_2(Me)_2C(O)CH_2Py]^+I^-$.** Раствор 1-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)этан-1-она, 2,3,5-$HOC_6H_2(Me)_2C(O)Me$ (10.00 г, 60.90 ммоль), и иода (15.46 г, 60.90 ммоль) в сухом пиридине (50 мл) кипятили в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровали и промыли ледяной водой (3x10 мл) и эфиром (3x10 мл), затем перекристаллизовали из минимального количества смеси этанол-вода (1:1). Получили $[2,3,5\text{-}HOC_6H_2(Me)C(O)CH_2Py]^+I^-$ (14.38 г, 64 %) в виде коричневого порошка, т. пл. >200 °C (разл.).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ДМСО-d6): 2.20, 2.31 (2с, каждый 3H, $2Me_{Ar}$), 6.49 (с, 2H, CH_2CO), 7.41 (с, 1H, Ar_H), 7.62 (с, 1H, Ar_H), 8.27-8.33 (м, 2H, Py_H), 8.75 (т, J = 7.8 Гц, 1H, Py_H), 9.03 (д, J = 5.8 Гц, 2H, Ar_H), 10.94 (с, 1H, O*H*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ДМСО-d6): 15.4, 19.9 ($2Me_{Ar}$), 66.5 (CH_2CO), 117.3, 126.5, 127.0, 127.8, 128.0, 139.1, 146.4, 146.5, 156.9 (Ar_C, Py_C), 194.7 (CO).

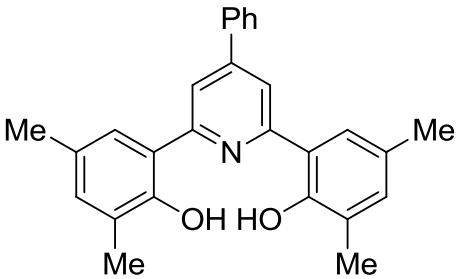
Стадия 2. **Синтез (2*E*)-1-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-3-фенилпроп-2-ен-1-она, (*E*)-PhCH=CHC(O)-2,3,5-$C_6H_2(Me)_2OH$.** К раствору свежеперегнанного бензальдегида (3.23 г, 30.50 ммоль) и 1-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)этан-1-она, 2,3,5-$HOC_6H_2(Me)_2C(O)Me$ (5.00 г, 30.50 ммоль) в этаноле (90 мл) добавили по каплям раствор NaOH (3.65 г, 91.40 ммоль) в этаноле (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч, удалили летучие компоненты в вакууме, добавили воду (50 мл) и CH_2Cl_2 (50 мл), подкислили уксусной кислотой до pH 7, водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (3x20 мл). Объединенную органическую фазу высушили над $MgSO_4$, удалили летучие соединения в вакууме, а остаток перекристаллизовали из минимального количества этанола. Получили (*E*)-PhCH=CHC(O)-2,3,5-$C_6H_2(Me)_2OH$ (4.46 г, 58 %) в виде оранжевых кристаллов, т. пл. 102-103 °C.



Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.26, 2.32 (2с, каждый 3H, $2Me_{Ar}$), 7.19 (уш. с, 1H, Ar_H), 7.39-7.46 (м, 3H, Ph_H), 7.53 (уш. с, 1H, Ar_H), 7.62-7.67 (м, 2H, Ph_H), 7.66, 7.89 (2д, J = 15.5 Гц, каждый 1H, 2CH=), 12.97 (с, 1H, O*H*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 15.5, 20.6 ($2Me_{Ar}$), 120.6 (CH=), 118.9, 126.8, 127.1, 127.3, 128.6, 129.0, 130.7, 134.8, 138.4, 160.1 (Ar_C), 144.9 (CH=), 190.7 (CO).

Стадия 3. **Синтез 2,6-ди-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-4-фенилпиридин, 2,6-Py(4-Ph)[2,3,5-$Me_2C_6H_2OH]_2$ (1.32).** К раствору (*E*)-PhCH=CHC(O)-2,3,5-$C_6H_2(Me)_2OH$ (2.58 г, 10.20 ммоль) и $[2,3,5\text{-}HOC_6H_2(Me)C(O)CH_2Py]^+I^-$ (3.76 г, 10.2 ммоль) в метаноле (100 мл) добавили порциями безводный ацетат аммония (27.58 г, 357.90 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 7 ч, удалили летучие компоненты в вакууме, остаток растворили в этилацетате (50 мл), промыли насыщенным



1.32

водным раствором хлорида аммония (3х20 мл), высушили над Na_2SO_4. Далее удалили летучие компоненты в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель, CH_2Cl_2). Получили лиганд **1.32** (2.13 г, 53 %) в виде коричневого порошка, т. пл. 142-143 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.31, 2.33 (2с, каждый 6H, 4Me_{Ar}), 7.05, 7.07 (2д, *J* = 1.6 Гц, каждый 2H, Ar_H), 7.36 (с, 2H, Ar_H), 7.57–7.51 (м, 3H, Ar_H), 7.83 (с, 2H, Py_H), 10.29 (s, 2H, O*H*).

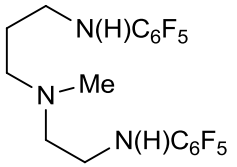
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 16.2, 20.6 (2Me_{Ar}), 118.1, 120.6, 125.9, 126.6, 127.2, 128.4, 129.3, 129.6, 133.6, 138.2, 152.2, 152.6, 156.9 (Ar_C, Py_C).

Найдено, %: C 82.12, H 6.46, N 3.50. $C_{27}H_{25}NO_2$ (M_w 395.4929)

Вычислено, %: C 82.00, H 6.37, N 3.54.

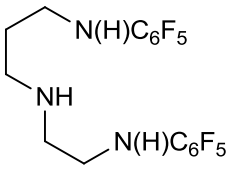
NNN-Лиганды

_N_-Метил-_N'_-пентафторфенил-_N'_-(2-[(пентафторфенил)амино]этил)пропан-1,3-диамин, $MeN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (1.36)



1.36

Стадия 1. **Синтез _N'_-пентафторфенил-_N'_-(2-[(пентафторфенил)амино]этил)пропан-1,3-диамин, $HN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$.** К суспензии K_2CO_3 (22.00 г, 160.00 ммоль) в ацетонитриле (60 мл) добавили $HN(CH_2CH_2CH_2NH_2)(CH_2CH_2NH_2)$ (8.79 г, 75.00 ммоль) и C_6F_6 (46.51 г, 250.00 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 20 ч, затем летучие компоненты удалили в вакууме, добавили воду (50 мл) хлороформ (50 мл). Органический слой отделили, водный слой экстрагировали хлороформом (3х20 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na_2SO_4. После хроматографии на колонке (силикагель, петролейный эфир/хлороформ 1:1, R_f 0.6) получили $HN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (27.73 г, 80 %) в виде желтого масла.

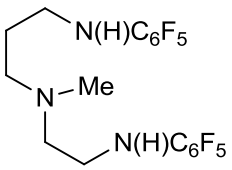


Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.14 (уш. с, 1H, NH), 1.71-1.79 (м, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.72-2.77, 2.81-2.85 (2м, каждый 2H, $2NCH_2$), 3.32-3.46 (м, 4H, $2CH_2NHC_6F_5$), 4.14, 4.35 (2 уш. с, каждый 1H, NHC_6F_5).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 30.2 ($CH_2CH_2CH_2$), 45.3-45.5, 45.6-45.7 (2м, $2CH_2NHC_6F_5$), 47.6, 49.2 ($2HNCH_2$). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -172.80 – (-172.64) (м, 1F), -172.27 – (-172.16) (м, 1F), -165.00 – (-164.78) (м, 4F), -160.34 – (-160.20) (м, 2F), -160.05 – (-159.90) (м, 2F).

Стадия 2. **Синтез _N_-метил-_N'_-пентафторфенил-_N'_-(2-[(пентафторфенил)амино]этил)пропан-1,3-диамин, $MeN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (1.36).** К раствору $HN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (10.66 г, 24.00 ммоль) в MeCN (120 мл) добавили K_2CO_3 (17.50 г, 130.00 ммоль) и MeI (1.86 мл, 30.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 суток, затем летучие компоненты удалили в вакууме, добавили воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (4х50 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na_2SO_4, растворитель удалили в вакууме. После хроматографической очистки



1.36

(силикагель, петролейный эфир/EtOAc 1:2, R_f 0.6) получили $MeN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (**1.36**) (7.48 г, 68 %) в виде светло-желтого масла.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.71-1.79 (м, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.24 (с, 3H, NMe), 2.46-2.51, 2.55-2.60 (2м, каждый 2H, $CH_2NHC_6F_5$), 3.35-3.45 (м, 4H, $MeNCH_2$), 4.20, 4.25 (2 уш. с, каждый 1H, NHC_6F_5).

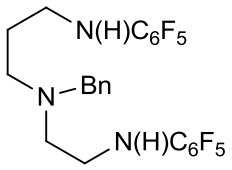
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 27.6 ($CH_2CH_2CH_2$), 41.5 (NMe), 44.2-45.3, 45.1-45.2 (2м, $2CH_2NHC_6F_5$), 55.6, 57.1 ($2MeNCH_2$). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -172.75 – (-172.45) (м, 2F), -165.00 – (-164.80) (м, 4F), -160.45 – (-160.30) (м, 4F).

Найдено, %: C 46.22, H 3.11, N 9.16. $C_{18}H_{15}F_{10}N_3$ (M_w 463.3158)

Вычислено, %: C 46.66, H 3.26, N 9.07.

N-Бензил-*N'*-пентафторфенил-*N'*-(2-[(пентафторфенил)амино]этил)пропан-1,3-диамин, $BnN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (1.37)



1.37

К раствору $HN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (10.66 г, 24.00 ммоль) в ацетонитриле (120 мл) добавили K_2CO_3 (17.50 г, 130.00 ммоль) и BnCl (3.45 мл, 30.00 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 30 ч. Легкокипящие компоненты удалили в вакууме, к сухому остатку добавили воду (100 мл) и EtOAc (50 мл). Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x50 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na_2SO_4, затем летучие компоненты удалили в вакууме. После колоночной хроматографии (силикагель, петролейный эфир/CH_2Cl_2 9:1, R_f 0.6) получили $BnN(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (**1.37**) (9.08 г, 71 %) в виде светло-желтого масла.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.71-1.79 (м, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.54-2.59, 2.66-2.70 (2м, каждый 2H, $CH_2NHC_6F_5$), 3.32-3.38 (м, 4H, $2PhCH_2NCH_2$), 3.56 (с, 2H, $PhCH_2N$), 3.61, 4.28 (2 уш. с, каждый 1H, NHC_6F_5), 7.22-7.24, 7.25-7.28, 7.29-7.34 (3м, 5H, Ph_H).

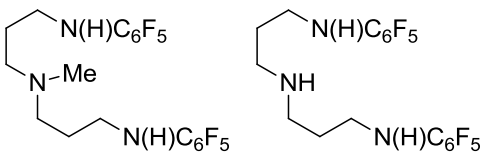
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 27.9 ($CH_2CH_2CH_2$), 43.0, 43.2 (2т, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 3.7 Гц, $2CH_2NC_6F_5$), 51.0-52.1, 53.4-54.2 (2м, $2CH_2NBn$), 58.7 (NCH_2Ph), 127.4, 128.5, 128.8, 138.7 (Ph_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -172.61 – (-172.49) (м, 1F), -172.23 – (-172.08) (м, 1F), -164.73 – (-164.62) (м, 2F), 164.59 – (-164.48) (м, 2F), -160.24 – (-160.18) (м, 2F), -159.99 – (-159.93) (м, 2F).

Найдено, %: C 52.18, H 3.28, N 7.92. $C_{24}H_{19}F_{10}N_3$ (M_w 539.4118)

Вычислено, %: C 53.44, H 3.55, N 7.79.

$MeN(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)_2$ (1.38)



1.38

Стадия 1. **Синтез $HN(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)_2$.** К суспензии K_2CO_3 (13.49 г, 100.00 ммоль) в ацетонитриле (60 мл) добавили $HN(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$ (6.00 г, 0.046 моль) и C_6F_6 (28.53 г, 0.15 моль). Реакционную смесь кипятили в течение 32 ч, затем летучие компоненты удалили в вакууме, добавили воду (50 мл). Органический слой отделили, водный слой экстрагировали хлороформом (3x20 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na_2SO_4. После хроматографической очистки на колонке (силикагель,

этилацетат/триэтиламин 20:1, R_f 0.6) получили $HN(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)_2$ (19.28 г, 91 %) в виде желтого масла.

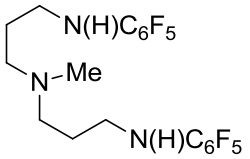
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.17 (уш. с, 1H, *H*NCH$_2$), 1.70-1.80 (м, 4H, 2CH$_2$C*H*$_2$CH$_2$), 2.74 (т, *J*= 6.3 Гц, 4H, 2HNC*H*$_2$), 3.37-3.46 (м, 4H, 2C*H*$_2$NHC$_6$F$_5$), 4.49 (уш. с, 2H, 2N*H*C$_6$F$_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 30.1, 45.6 (т, $J_{13C\text{-}19F}$ = 3.8 Гц), 48.2 (3*C*H$_2$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -173.08– (-172.82) (м, 2F), -165.21– (-164.86) (м, 4F), -160.35– (-160.1) (м, 4F).

Найдено, %: C 46.54, H 3.37, N 8.88. $C_{18}H_{15}F_{10}N_3$ (M_w 463.3158)

Вычислено, %: C 46.66, H 3.26, N 9.07.



1.38

Стадия 2. **Синтез MeN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.38).** К раствору $HN(CH_2CH_2CH_2NHC_6F_5)_2$ (8.00 г, 20.00 ммоль) в CH_3CN (110 мл) добавили K_2CO_3 (12.6 г, 100 ммоль) и MeI (1.08 мл, 20.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 дней. Затем добавили воду (100 мл) и этилацетат (50 мл). Органический слой отделили, водный экстрагировали этилацетатом (3x50 мл). Объединенную органическую фазу высушили над Na_2SO_4. После удаления растворителя в вакууме полученное желтое масло очистили с помощью колоночной хроматографии (силикагель, петролейный эфир/этилацетат/триэтиламин 19:2:1, R_f 0.1). Получили соединение **1.38** (2.61 г, 32 %) в виде оранжевого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.71-1.80 (м, 4H, 2CH$_2$C*H*$_2$CH$_2$), 2.23 (с, 3H, MeN), 2.42-2.49 (м, 4H, 2MeNC*H*$_2$), 3.35-3.43 (м, 4H, 2C*H*$_2$NHC$_6$F$_5$), 4.64 (уш. с, 2H, 2N*H*C$_6$F$_5$).

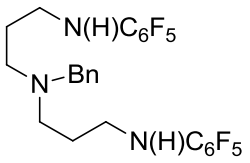
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 27.1 (CH$_2$*C*H$_2$CH$_2$), 41.9 (MeN), 45.6 (*C*H$_2$NC$_6$F$_5$), 56.2 (MeN*C*H$_2$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -172.78 (тт, *J* = 21.8, 6.8 Гц, 2F), -165.00 – (-164.76) (м, 4F), -160.31– (-160.12) (м, 4F).

Найдено, %: C 48.17, H 3.57, N 8.59. $C_{19}H_{17}F_{10}N_3$ (M_w 477.3424)

Вычислено, %: C 47.81, H 3.59, N 8.80.

BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.39)



1.39

К раствору $HN(CH_2CH_2CH_2NHC_6F_5)_2$ (11.26 г, 24.00 ммоль) в CH_3CN (120 мл) добавили прокаленный K_2CO_3 (17.50 г, 130.00 ммоль) и BnCl (3.45 мл, 30.00 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 30 ч. После удаления летучих компонентов в вакууме к остатку добавили воду (100 мл) и этилацетат (50 мл). Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x50 мл). Объединенную органическую фазу высушили над $MgSO_4$. Продукт очистили с помощью колоночной хроматографии (силикагель, петролейный эфир/этилацетат = 1:2). Получили соединение **1.39** (10.63 г, 79 %) в виде вязкого желтого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.68-1.76 (м, 4H, 2CH$_2$C*H*$_2$CH$_2$), 2.49 (т, *J* = 6.6 Гц, 4H, 2BnNC*H*$_2$), 3.27-3.35 (м, 4H, 2C*H*$_2$NHC$_6$F$_5$), 3.52 (с, 2H, PhC*H*$_2$N), 4.04 (уш. с, 2H, 2N*H*C$_6$F$_5$), 7.17-7.37 (м, 5H, Ph$_H$).

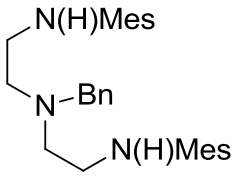
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 27.4 (CH$_2$*C*H$_2$CH$_2$), 45.0–45.1 (м, *C*H$_2$NHC$_6$F$_5$), 51.7 (PhCH$_2$N*C*H$_2$), 58.9 (Ph*C*H$_2$), 127.2, 128.3, 129.0, 138.6 (Ph$_C$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -172.80– (-172.55) (м, 2F), -164.84 (т, *J* = 21.8 Гц, 4F), -160.09 (д, *J*= 21.8 Гц, 4F).

Найдено, %: C 54.17, H 4.13, N 7.35. $C_{25}H_{21}F_{10}N_3$ (M_w 553.4384)

Вычислено, %: C 54.25, H 3.82, N 7.59.

1,5-Димезитил-3-бензил-1,3,5-триазапентан, $BnN(CH_2CH_2N(H)Mes)_2$ (1.41)



1.41

К суспензии $HN(CH_2CH_2NHMes)_2$ (1.00 г, 3.00 ммоль) и прокаленного K_2CO_3 (2.10 г , 15.70 ммоль) в сухом CH_3CN (20 мл) добавили BnCl (0.39 г, 3.10 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 60 ˚C в течение 18 ч. Легкокипящие компоненты удалили в вакууме, к сухому остатку добавили воду (30 мл) и EtOAc (50 мл). Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x50 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na_2SO_4, затем летучие компоненты удалили в вакууме. После колоночной хроматографии (силикагель, этилацетат/петролейный эфир/триэтиламин 1:4:0.1, R_f 0.2) получили **1.41** (0.39 г, 31 %) в виде бесцветного масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.22 (с, 18H, $6Me_{Mes}$), 2.76, 3.08 (2т, *J* = 6.2 Гц, каждый 4H, $4NCH_2$), 3.31 (уш. с, 2H, 2N*H*), 3.72 (с, 2H, $PhCH_2N$), 6.80 (с, 4H, Mes_H), 7.25–7.39 (м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 18.5, 20.5 ($2Me_{Mes}$), 46.0, 54.5, 58.9 ($3NCH_2$), 127.1, 128.3, 129.1, 129.2, 129.4, 129.5, 130.8, 143.8 (Ar_C).

Найдено, %: C 80.88, H 9.20, N 9.29. $C_{29}H_{39}N_3$ (M_w 429.6401)

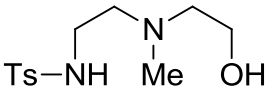
Вычислено, %: C 81.07, H 9.15, N 9.78.

NNO-Лиганды

Нуклеофильное раскрытие N-тозилазиридина

Общая методика синтеза лигандов $MeN(CH_2CR_2OH)(CH_2CH_2NHTs)$, ***1.42***, ***1.43***. В безводном этаноле (50 мл) растворили соответствующий 2-(алкиламино)этанол (10.00 ммоль) и *N*-тозилазиридин (1.9725 г, 10.00 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ (гексан – этилацетат = 1:1). Затем реакционную смесь профильтровали, летучие компоненты удалили в вакууме.

2-([2-(*p*-Тозиламино)этил]метиламино)этанол, $MeN(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2N(H)Ts)$ (1.42)



1.42

Получен по общей методике с использованием $MeN(H)CH_2CH_2OH$ (0.7511 г, 10.00 ммоль). Соединение **1.42** (2.6419 г, 97 %) выделено в виде белого порошка, т. пл. 45-46 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.09 (с, 3H, NMe), 2.39 (с, 3H, $C_6H_4CH_3$), 2.40-2.48 (м, 4H, $2NCH_2$), 2.97 (т, *J* = 5.2 Гц, 2H, NCH_2CH_2O), 3.55 (т, *J* = 5.2 Гц, 2H, CH_2O), 5.50 (уш. с, 2H, NH, OH), 7.27 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H, *p*-C_6H_4), 7.75 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H, *p*-C_6H_4).

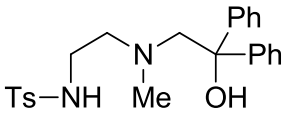
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 ($C_6H_4CH_3$), 41.2 (NMe), 40.4 ($NHCH_2CH_2N$), 55.9 ($NHCH_2CH_2N$), 58.9 (NCH_2CH_2O), 58.9 (CH_2O), 127.1, 129.6, 136.7, 143.2 (C_6H_4).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 3220 (ср, NH, OH), 2960 (сл), 1335 (с, ν_{as} SO_2N), 1169 (с), 1100 (ср), 1060 (ср), 996 (ср).

Найдено, %: C 53.38, H 7.59, N 10.42, S 11.62. $C_{12}H_{20}N_2O_3S$ (M_w 272.3638)

Вычислено, %: C 52.92, H 7.40, N 10.29, S 11.77.

2-([2-(*p*-Тозиламино)этил]метиламино)-1,1-дифенилэтанол, MeN(CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (1.43)



1.43

Получен по общей методике с использованием MeN(H)CH$_2$CPh$_2$OH (2.2730 г, 10.00 ммоль). Соединение **1.43** (4.1606 г, 98 %) выделено в виде белого порошка, т. пл. 88-89 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.93 (с, 3H, NMe), 2.39 (с, 3H, *p*-$C_6H_4CH_3$), 2.85, 2.45 (2т, J = 6.0 Гц, каждый 2H, NCH_2CH_2N), 3.22 (с, 2H, CH_2C), 4.85 (уш. с, 2H, NH, OH), 7.16-7.30 (м, 8H, Ph_H), 7.39-7.47 (м, 4H, Ph_H), 7.67 (д, J = 8.1 Гц, 2H, *p*-C_6H_4).

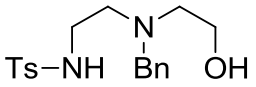
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.5 ($C_6H_4CH_3$), 40.7 (NMe), 43.5, 58.0 (CH_2CH_2), 67.6 (CH_2C), 75.5 (COH), 127.1, 129.6, 136.6, 143.2 (*p*-C_6H_4), 125.7, 126.8, 128.2, 146.3 ($2Ph_C$).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 3480 (ср), 3312 (ср, NH, OH), 2952 (сл), 1320 (с, ν_{as} SO_2N), 1161 (с), 1108 (ср), 1030 (ср), 972 (ср).

Найдено, %: C 68.12, H 6.88, N 6.50, S 7.41. $C_{24}H_{28}N_2O_3S$ (M_w 424.5557)

Вычислено, %: C 67.90, H 6.65, N 6.60, S 7.55

2-([2-(*p*-Тозиламино)этил]бензиламино)этанол, BnN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (1.44)



1.44

Получен по общей методике с использованием BnN(H)CH$_2$CH$_2$OH (1.5121 г, 10.00 ммоль). Соединение **1.44** (2.0908 г, 60 %) выделено в виде бесцветного масла после хроматографии на колонке (Al_2O_3, EtOAc/$CHCl_3$ 1:2, R_f 0.3).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.36 (с, 3H, Me), 2.51-2.58 (м, 4H, NCH_2CH_2N), 2.92 (т, J = 5.9 Гц, 2H, NCH_2CH_2O), 3.50-3.54 (м, 4H, OCH_2, $PhCH_2$), 5.75 (уш. с, 2H, NH, OH), 7.15-7.26 (м, 7H, Ph_H, *p*-C_6H_4), 7.67 (д, J = 8.6 Гц, 2H, *p*-C_6H_4).

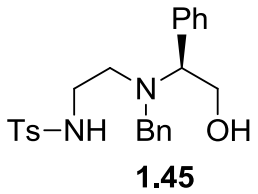
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 (C_6H_4Me), 40.8 ($NHCH_2CH_2N$), 52.7 ($PhCH_2$), 55.5 ($NHCH_2CH_2N$), 58.7 (NCH_2CH_2O), 59.3 (NCH_2CH_2O), 127.1, 128.3, 128.8, 138.2 (Ph_C), 127.0, 129.5, 136.6, 143.1 (*p*-C_6H_4Me).

ИК (ν, см$^{-1}$, ATR): 3504 (с), 3292 (с), 3062 (ср), 3028 (ср), 2949 (с), 2924 (с), 2881 (с), 2290 (с), 1599 (ср), 1495 (ср), 1452 (с), 1400 (с), 1325 (с, ν_{as} SO_2N), 1159 (с), 1094 (с), 1039 (с), 951 (ср), 816 (с), 735 (с), 702 (с), 663 (с), 552 (с).

Найдено, %: C 62.35, H 7.15, N 8.30, S 9.24. $C_{18}H_{24}N_2O_3S$ (M_w 348.4598)

Вычислено, %: C 62.04, H 6.94, N 8.04, S 9.20.

(*S*)-2-([2-(*p*-Тозиламино)этил]бензиламино)-2-фенилэтан-1-ол, (*S*)-BnN(CHPhCH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (1.45)



1.45

Получен по общей методике с использованием (*S*)-BnN(H)CH(Ph)CH$_2$OH (2.2730 г, 10.00 ммоль). Соединение **1.45** (2.9719 г, 70 %) выделено в виде бесцветного масла после хроматографии на колонке (Al_2O_3, EtOAc/$CHCl_3$ 1:6, R_f 0.3); $[\alpha]_D^{20}$ = +6.0 (*c* 0.40, $CHCl_3$).

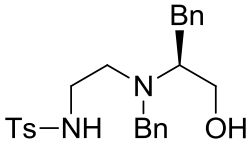
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.43 (с, 3H, Me), 2.48-2.55 (м, 1H, NC*H*(H)CH$_2$N), 2.88-3.02 (м, 3H, NC*H*(H)CH$_2$N, C*H*$_2$Ph), 3.36 (д, *J* = 13.7 Гц, 1H, NCH$_2$C*H*(H)N), 3.73-3.81 (м, 2H, NCH$_2$C*H*(H)N, NCHC*H*(H)O), 3.87-3.93 (м, 1H, NCHC*H*(H)O), 4.02-4.08 (м, 1H, NC*H*CH$_2$O), 5.47 (уш. с, 2H, NH, OH), 7.18 (д, *J* = 6.6 Гц, 2H, *p*-C$_6$H$_4$), 7.23-7.40 (м, 10H, Ar$_H$), 7.71 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H, *p*-C$_6$H$_4$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 (C$_6$H$_4$*Me*), 41.5 (NH*C*H$_2$CH$_2$N), 49.4 (N*C*H$_2$Ph), 55.3 (NHCH$_2$*C*H$_2$N), 61.7 (N*C*HCH$_2$O), 65.4 (NCH*C*H$_2$O), 127.1, 129.6, 136.6, 143.1 (*p*-C$_6$H$_4$), 127.3, 127.9, 128.5, 128.6, 128.6, 128.7, 137.4, 139.1 (Ar$_C$).

ИК (*v*, см$^{-1}$, ATR): 3512 (сл), 3218 (сл), 2958 (сл), 1448 (ср), 1329 (с, v_{as} SO$_2$N), 1158 (с), 1096 (ср), 1062 (ср), 990 (ср), 948 (ср), 712 (с), 661 (с), 556 (с).

Найдено, %:	C 67.64, H 6.83, N 6.52, S 7.50.	$C_{24}H_{28}N_2O_3S$	(M_w 424.5557)
Вычислено, %:	C 67.90, H 6.65, N 6.60, S 7.55.		

(*S*)-2-([2-(*p*-Тозиламино)этил]бензиламино)-2-бензилэтан-1-ол, (*S*)-BnN(CHBnCH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (1.46)



1.46

Получен по общей методике с использованием (*S*)-BnN(H)CH(Bn)CH$_2$OH (2.4133 г, 10.00 ммоль). Соединение **1.46** (2.5006 г, 57 %) выделено в виде бесцветного масла после хроматографии на колонке (Al_2O_3, EtOAc/$CHCl_3$ 1:4, R_f 0.3); $[\alpha]_D^{20}$ = +2.5 (*c* 0.40, $CHCl_3$).

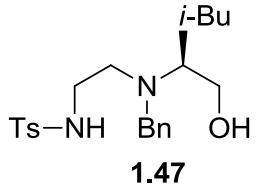
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.30-2.41 (м, 4H, C$_6$H$_4$*Me*, CHC*H*(H)Ph), 2.50 (уш. с, 1H, OH), 2.57-2.68 (м, 1H, CHC*H*(H)Ph), 2.75-2.88 (м, 4H, NC*H*$_2$Ph, N*CH*$_2$CH$_2$N), 2.91-2.99 (м, 1H, NC*H*CH$_2$O), 3.37-3.51 (м, 3H, NCH$_2$C*H*$_2$N, NCHC*H*(H)O), 3.73 (д, *J* = 13.6 Гц, 1H, NCHC*H*(H)O), 5.50 (уш. с, 1H, NH), 7.03 (д, *J* = 7.1 Гц, 2H, Ar$_H$), 7.10-7.28 (м, 10H, Ar$_H$), 7.62 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, *p*-C$_6$H$_4$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.6 (C$_6$H$_4$*Me*), 32.7 (CH*C*H$_2$Ph), 41.7 (NH*C*H$_2$CH$_2$N), 48.9 (N*C*H$_2$Ph), 54.9 (NHCH$_2$*C*H$_2$N), 61.3 (N*C*HCH$_2$O), 63.3 (NCH*C*H$_2$O), 126.4, 127.4, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 139.1 (Ph$_C$), 127.2, 129.7, 136.9, 143.2 (*p*-C$_6$H$_4$). Сигнал одного Ph$_C$ не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

ИК (*v*, см$^{-1}$, ATR): 3522 (сл), 3242 (сл), 3042 (ср), 2950 (с), 1592 (ср), 1454 (с), 1412 (с), 1323 (с, v_{as} SO$_2$N), 1160 (с), 1102 (с), 1033 (с), 942 (ср), 814 (с), 740 (с), 706 (с).

Найдено, %:	C 68.35, H 7.12, N 6.53, S 7.21.	$C_{25}H_{30}N_2O_3S$	(M_w 438.5823)
Вычислено, %:	C 68.46, H 6.89, N 6.39, S 7.31.		

(*S*)-2-([2-(*p*-Тозиламино)этил]бензиламино)-2-(изобутил)этан-1-ол, (*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (1.47)



1.47

Получен по общей методике с использованием (*S*)-BnN(H)CH(*i*-Bu)CH$_2$OH (2.0731 г, 10.00 ммоль). Соединение **1.47** (3.2365 г, 80 %) выделено в виде бесцветного масла после хроматографии на колонке (силикагель, EtOAc/$CHCl_3$

1:2, R_f 0.3); $[\alpha]_D^{20}$= +28.0 (*c* 0.12, $CHCl_3$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.82 (дд, *J* = 15.9, 6.3 Гц, 6H, CH*Me*$_2$), 0.97-1.06 (м, 1H, C*H*Me$_2$), 1.22-1.33 (м, 1H, C*H*(H)CH), 1.39-1.50 (м, 1H, C*H*(H)CH), 2.38 (с, 3H, C_6H_4*Me*), 2.47-2.55 (м, 1H, NC*H*CH_2O), 2.65-2.75 (м, 2H, NC*H*$_2CH_2N$), 2.83 (уш. с, 2H, C*H*$_2$Ph), 3.31-3.51 (м, 3H, NCH_2CH_2N, NCHC*H*(H)O), 3.67 (д, *J* = 13.4 Гц, 1H, NCHC*H*(H)O), 5.46 (уш. с, 2H, NH, OH), 7.14-7.27 (м, 7H, Ar_H), 7.63 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H, *p*-C_6H_4).

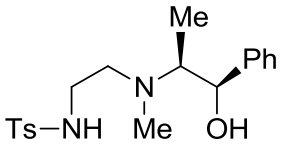
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 (C_6H_4*Me*), 22.2, 23.5, 25.3, 35.0 (*C*H_2*C*H*Me*$_2$), 41.7 (NH*C*H_2CH_2N), 48.8 (*C*H_2Ph), 54.5 (NHCH_2*C*H_2N), 59.2 (N*C*HCH_2O), 61.8 (NCH*C*H_2O), 127.0, 129.5, 136.8, 143.1 (*p*-C_6H_4Me), 127.2, 128.5, 128.7, 139.4 (Ph_C).

ИК (*v*, см$^{-1}$, ATR): 3502 (сл), 3286 (сл), 3060 (сл), 3026 (сл), 2920 (сл), 2850 (сл), 1599 (сл), 1495 (сл), 1454 (ср), 1327 (с, v_{as} SO_2N), 1161 (с), 1093 (с), 1030 (ср), 950 (ср), 816 (ср), 731 (ср), 700 (ср), 663 (сл).

Найдено, %: C 65.30, H 7.74, N 6.79, S 7.61. $C_{22}H_{32}N_2O_3S$ (M_w 404.5661)

Вычислено, %: C, 65.31, H 7.97, N 6.92, S 7.93.

(1*R*,2*S*)-2-([2-(*p*-Тозиламино)этил]метиламино)-2-бензилэтан-1-ол, (1*R*,2*S*)-MeN(CHMeCHPhOH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (1.48)



1.48

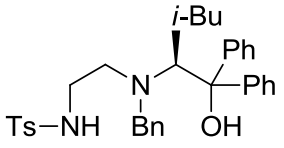
Получен по общей методике с использованием эфедрина, (1*R*,2*S*)-MeN(H)CH(Me)CH(Ph)OH (1.6523 г, 10.00 ммоль). Соединение **1.48** (2.7186 г, 75 %) выделено в виде белого порошка после хроматографии на колонке (силикагель, EtOAc/Et_3N 5:1, R_f 0.3), т. пл. 74-75 °C; $[\alpha]_D^{20}$ = -10.9 (*c* 0.50, $CHCl_3$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.97 (д, *J* = 6.7 Гц, 3H, CH*Me*), 1.89 (с, 3H, NMe), 2.35-2.45 (м, 5H, C_6H_4*Me*, NC*H*$_2CH_2N$), 2.66 (квинт, *J* = 6.7 Гц, 1H, NC*H*CHO), 2.76 (т, *J* = 5.7 Гц, 2H, NCH_2C*H*$_2$N), 3.50 (уш. с, 2H, NH, OH), 4.52 (д, *J* = 7.1 Гц, 1H, NCHC*H*O), 7.21-7.37 (м, 7H, Ar_H), 7.52 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, *p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 9.3 (CH*Me*), 21.4 (C_6H_4*Me*), 36.0 (NMe), 40.1 (NH*C*H_2CH_2N), 53.2 (NHCH_2*C*H_2N), 64.0 (N*C*HCHO), 75.6 (NCH*C*HO), 126.1, 127.7, 128.4, 143.0 (Ph_C), 126.9, 129.4, 136.6, 143.2 (*p*-C_6H_4). Параметры спектров ЯМР соответствуют литературным данным [79].

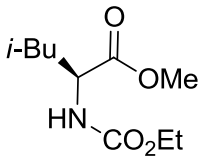
ИК (*v*, см$^{-1}$, ATR): 3224 (с), 2941 (ср), 1597 (сл), 1450 (ср), 1329 (с, v_{as} SO_2N), 1165 (с), 1095 (ср), 1049 (ср), 997 (сл), 951 (ср), 818 (ср), 737 (ср), 656 (ср), 575 (сл).

(*S*)-2-([2-(*p*-Тозиламино)этил]метиламино)-2-*i*-бутил-1,1-дифенилэтанол, (*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh_2OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (1.49)



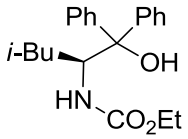
1.49

Стадия 1. **Синтез метил (*S*)-*N*-(этоксикарбонил)лейцината, (*S*)-EtO_2CN(H)CH(*i*-Bu)CO_2Me.** Водный раствор Na_2CO_3 (1.0 М, 230 мл, 230.00 ммоль) добавили по каплям к раствору (*S*)-MeO_2CCH(*i*-Bu)NH_2*HCl (36.33 г, 200.00 ммоль) в воде (200 мл) и перемешивали полученную смесь 30 минут. Затем по каплям добавили этил хлорформиат (26.04 г, 240.00 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 3 ч. Затем экстрагировали эфиром (3x50 мл), высушили над $MgSO_4$, летучие компоненты удалили в вакууме, остаток обработали *н*-гексаном (20 мл). Получили (*S*)-EtO_2CN(H)CH(*i*-Bu)CO_2Me (13.96 г, 92 %) в виде бесцветного масла; $[\alpha]_D^{20}$ = -34.7 (*c* 1.00, EtOH), $[\alpha]_D^{20}$ = -46.0 (*c* 0.11, $CHCl_3$).



Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.89, 0.91 (2д, *J* = 6.2 Гц, каждый 3H, CH*Me*$_2$), 1.20 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.44-1.70 (м, 3H, CH_2CHMe_2), 3.69 (с, 3H, OMe), 4.07 (квадр, *J* = 7.1 Гц, 2H, OCH_2CH_3), 4.28-4.39 (м, 1H, NCH), 5.12 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 14.4 (CH_2CH_3), 21.7, 22.7, 24.6, 41.7 (Me_2CHCH_2), 52.1 (OMe), 52.2 (NCH), 61.0 (CH_2CH_3), 156.2 (CO_2Et), 173.7 (CO_2Me). Параметры спектров ЯМР соответствуют литературным данным [1033].



Стадия 2. **Синтез (*S*)-2-этоксикарбониламино-4-метил-1,1-дифенилпентанол-1, (*S*)-$EtO_2CN(H)CH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$.** *а) Синтез PhMgBr в ТГФ.* Часть раствора PhBr (39.50 г, 250.00 ммоль) в ТГФ (50 мл) добавили к Mg (7.03 г, 293.00 ммоль) в ТГФ (100 мл). После начала бурной реакции медленно добавили остаток PhBr по каплям так, чтобы смесь кипела. Затем реакционную смесь кипятили 1 ч. Полученный раствор PhMgBr в ТГФ использовали далее.

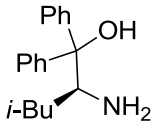
б) Синтез (S)-$EtO_2CN(H)CH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$. При 10 °C раствор (*S*)-$EtO_2CN(H)CH(i\text{-}Bu)CO_2Me$ (13.69 г, 63.00 ммоль) в ТГФ (50 мл) добавили по каплям к раствору PhMgBr в ТГФ, полученному ранее, поддерживая температуру ниже 20 °C. Затем реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. К полученной смеси добавили водный раствор NH_4Cl (100 мл). Органическую фазу отделили, водную фазу экстрагировали эфиром (3x20 мл). Объединенную органическую фазу высушили ($MgSO_4$), затем летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из смеси EtOAc/*н*-гексан, что дало (*S*)-$EtO_2CN(H)CH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$ (16.78 г, 76 %) в виде белого порошка, т. пл. 160-161 °C; $[\alpha]_D^{20}$ = -36.0 (*c* 0.10, $CHCl_3$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.85, 0.98 (2д, *J* = 6.6 Гц, каждый 3H, CH*Me*$_2$), 1.05 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.18, 1.41 (2т, *J* = 12.0 Гц, каждый 1H, CH_2CH), 1.61-1.74 (м, 1H, $CHMe_2$), 3.19 (уш. с, 1H, OH), 3.92 (квадр, *J* = 7.1 Гц, 2H, OCH_2), 4.78 (т, *J* = 10.0 Гц, 1H, NCH), 5.03 (д, *J*= 9.4 Гц, 1H, NH), 7.14-7.54 (м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 14.5 (CH_2CH_3), 21.5 (CH*Me*$_2$), 23.9 ($CHMe_2$), 24.9 (CH*Me*$_2$), 39.7 (CH_2CHMe_2), 55.3 (NCH), 60.7 (CH_2CH_3), 81.3 (COH), 125.6, 125.8, 126.7, 126.9, 128.0, 128.3, 144.9, 145.3 (Ar_C), 157.0 (CO).

ИК (*ν*, см$^{-1}$, ATR): 3508 (сл), 3406 (сл), 3060 (сл), 2985 (сл), 1682 (с) (C=O), 1520 (с), 1448 (сл), 1313 (сл), 1242 (с), 1161 (ср), 1045 (ср), 895 (сл), 752 (с), 696 (с).

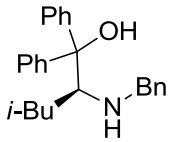
Найдено, %:	C 73.99, H 7.81, N 4.07.	$C_{21}H_{27}NO_3$	(M_w 341.4440)
Вычислено, %:	C 73.87, H 7.97, N 4.10.		



Стадия 3. **Синтез (*S*)-2-амино-4-метил-1,1-дифенилпентанол-1, (*S*)-$H_2NCH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$.** К раствору KOH (21.32 г, 381.00 ммоль) в метаноле (80 мл) добавили порциями (*S*)-$EtO_2CN(H)CH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$ (13.00 г, 38.00 ммоль). Реакционную смесь кипятили 30 ч, затем выпавший осадок отфильтровали и промыли водой до нейтральных промывных вод (pH 7), высушили в эксикаторе над P_4O_{10} и перекристаллизовали из EtOAc. Выделили (*S*)-$H_2NCH(i\text{-}Bu)CPh_2OH$ (9.02 г, 88 %) в виде белого порошка, т. пл. 130-131 °C; $[\alpha]_D^{20}$ = -95.0 (*c* 1.30, $CHCl_3$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.83-0.92 (м, 6H, CH*Me*$_2$), 1.03-1.13, 1.21-1.31 (2м, каждый 1H, CH_2), 1.52-1.64 (м, 1H, C*H*Me$_2$), 1.60 (уш. с, 3H, OH, NH_2), 3.97 (д, *J* = 10.1 Гц, 1H, NCH), 7.12-7.33 (м, 6H, Ph_H), 7.47, 7.60 (2д, *J* = 7.6 Гц, каждый 2H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.3 (CH*Me*$_2$), 24.0 (*C*HMe$_2$), 25.3 (CH*Me*$_2$), 39.4 (*C*H_2CHMe$_2$), 54.5 (NCH), 79.0 (COH), 125.5, 125.8, 126.3, 126.6, 128.0, 128.4, 144.5, 147.1 (Ph_C). Параметры спектров ЯМР соответствуют литературным данным [1034-1036].



Стадия 4. **Синтез *(S)*-2-Бензиламино-4-метил-1,1-дифенилпентанол-1, (*S*)-HN(Bn)CH(*i*-Bu)CPh$_2$OH.** Раствор (*S*)-H_2NCH(*i*-Bu)CPh$_2$OH (8.08 г, 30.00 ммоль) и PhCHO (3.18 г, 30.00 ммоль) в метаноле (60 мл) перемешивали в течение 1 ч. Полученную смесь охладили (0 °C) и $NaBH_4$ (1.71 г, 45.00 ммоль) добавили порциями; при этом наблюдается обильное вспенивание. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем летучие компоненты удалили в вакууме, к остатку добавили смесь H_2O/$CHCl_3$ (50/50 мл). Водную фазу экстрагировали $CHCl_3$ (3x20 мл), объединенную органическую фазу высушили (Na_2SO_4), затем летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из этанола. Получили (*S*)-HN(Bn)CH(*i*-Bu)CPh$_2$OH (7.54 г, 70 %) в виде белых кристаллов, т. пл. 142-143 °C; $[\alpha]_D^{20}$ = -46.0 (*c* 0.11, $CHCl_3$).

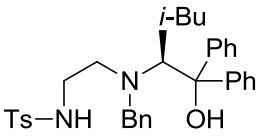
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.84 (т, *J* = 5.7 Гц, 6H, CH*Me*$_2$), 1.16-1.28, 1.32-1.41 (2м, каждый 1H, C*H*$_2$CHMe$_2$), 1.47-1.58 (м, 1H, C*H*Me$_2$), 3.17, 3.39 (2д, *J* = 12.3 Гц, каждый 1H, C*H*$_2$Ph), 3.73 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H, NCH), 4.75 (уш. с, 2H, OH, NH), 7.10 (д, *J* = 7.1 Гц, 2H, Ph_H), 7.14-7.38 (м, 9H, Ph_H), 7.54, 7.70 (2д, *J* = 7.7 Гц, каждый 2H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.7 (CH*Me*$_2$), 23.9 (*C*HMe$_2$), 25.6 (CH*Me*$_2$), 40.6 (*C*H_2CHMe$_2$), 53.9 (*C*H_2Ph), 62.8 (NCH), 78.6 (COH), 125.9, 126.1, 126.3, 126.5, 127.2, 128.0, 128.1, 128.3, 128.4, 140.1, 145.1, 147.8 (Ph_C).

ИК (*v*, см$^{-1}$, ATR): 3134 (ср), 3064 (сл), 3022 (сл), 2918 (ср), 2860 (ср), 1495 (сл), 1452 (с), 1101 (сл), 1051 (с), 962 (сл), 883 (сл), 856 (сл), 741 (ср), 696 (с).

Найдено, %:	C 83.75, H 8.31, N 4.01.	$C_{25}H_{29}NO$	(M_w 359.5039)
Вычислено, %:	C 83.52, H 8.13, N 3.90.		

Стадия 5. **Синтез (*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (1.49).** Получен по общей методике раскрытия *N*-тозилазиридина с использованием (*S*)-HN(Bn)CH(*i*-Bu)CPh$_2$OH (3.5959 г, 10.00 ммоль) после кипячения в течение 12 ч. Соединение **1.49** (3.3962 г, 61 %) выделено в виде бесцветного масла после хроматографии на колонке (Al_2O_3, EtOAc/петролейный эфир 1:4, R_f 0.3); $[\alpha]_D^{20}$ = +13.5 (*c* 0.22, $CHCl_3$).



1.49

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.82, 0.85 (2д, *J* = 5.8 Гц, каждый 3H, CH*Me*$_2$), 1.30-1.41 (м, 2H, C*H*$_2$CHMe$_2$), 1.64 (т, *J* = 9.7 Гц, 1H, C*H*Me$_2$), 2.28 (уш. с, 1H, OH), 2.38 (с, 3H, C_6H_4*Me*), 2.56-2.67 (м, 2H, NC*H*$_2$CH$_2$N), 2.79-2.89 (м, 1H, NCH$_2$C*H*$_2$N), 3.51, 3.58 (2д, *J* = 13.0 Гц, 2H, C*H*$_2$Ph), 3.79 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, NCH$_2$C*H*$_2$N), 3.98 (уш. с, 1H, NCH), 4.43 (уш. с, 1H, NH), 6.81-6.89 (м, 2H, Ar_H), 7.03-7.12 (м, 3H, Ar_H), 7.13-7.32 (м, 8H, Ar_H), 7.40-7.51 (м, 6H, Ar_H).

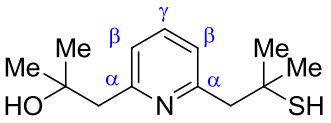
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 (C_6H_4*Me*), 21.8 (CH*Me*$_2$), 23.8 (*C*HMe$_2$), 25.6 (CH*Me*$_2$), 36.7, 59.7 (NCH$_2$CH$_2$N), 42.7 (*C*H_2CHMe$_2$), 52.5 (*C*H_2Ph), 67.1 (NCH), 81.1 (COH), 127.0, 129.5, 136.6, 143.0

(*p*-C_6H_4), 126.5, 126.8, 126.8, 127.2, 127.9, 128.3, 128.4, 128.6, 139.8, 145.1, 146.2 (Ph_C). Сигнал одного Ph_C не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

ИК (ν, $см^{-1}$, ATR): 3512 (сл), 3278 (сл), 3059 (сл), 3026 (сл), 2947 (сл), 2875 (сл), 1599 (сл), 1493 (ср), 1448 (ср), 1398 (сл), 1319 (с, ν_{as} SO_2N), 1157 (с), 1093 (с), 1032 (ср), 947 (ср), 814 (ср), 698 (с), 665 (с), 744 (ср).

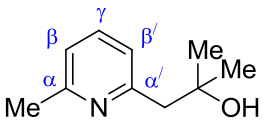
Найдено, %:	C 73.36, H 7.27, N 5.03, S 5.22.	$C_{34}H_{40}N_2O_3S$	(M_w 556.7580)
Вычислено, %:	C 73.35, H 7.24, N 5.03, S 5.76.		

SNO-Лиганды



1.50

1-[6-(2-Меркапто-2-метилпропил)пиридин-2-ил]-2-метилпропан-2-ол, 2,6-Py(CH_2CMe_2SH)CH_2CMe_2OH (1.50)

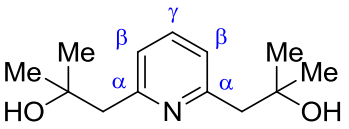


Стадия 1. **Синтез 2-(6-метил-2-пиридинил)-1,1-диметил-1-этанола, 2,6-$MePyCH_2CMe_2OH$.** К раствору 2,6-лутидина (10.00 г, 93.30 ммоль) в 200 мл эфира, при охлаждении до -40 °C добавили *n*-BuLi (2.5 M в гексане, 38.00 мл, 95.00 ммоль). Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 1 ч. Затем реакционную смесь снова охладили до -40 °C и по каплям добавили раствор ацетона (5.52 г, 95.00 ммоль) в 30 мл эфира. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться на ночь. Затем к реакционной смеси добавили 150 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl, отделили органическую фазу, водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (3x50 мл). Объединенную органическую вытяжку высушили над безводным сульфатом магния и упарили на роторном испарителе. После перегонки выделили 2,6-$MePyCH_2CMe_2OH$ (29.4 г, 95 %) в виде бесцветного подвижного масла, т. кип. 96-98°C (7 мм рт. ст.).

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.18 (с, 6H, CMe_2), 2.50 (с, 3H, Me_{Py}), 2.84 (с, 2H, CH_2), 6.18 (уш. с, 1H, OH), 6.90, 7.00 (2д, J = 7.6 Гц, каждый 1H, *β*-Py_H), 7.52 (т, J = 7.6 Гц, 1H, *γ*-Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 24.2 (Me_{Py}), 29.4 (CMe_2), 48.2 (CH_2), 70.4 (CMe_2), 120.9, 121.1, 136.9, 157.1, 159.1 (Py_C).

Найдено, %:	C 72.76, H 9.07, N 8.56	$C_{10}H_{15}NO$	(M_w 165.2322)
Вычислено, %:	C 72.69, H 9.15, N 8.48.		

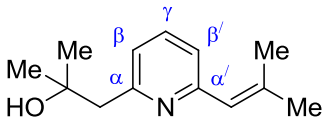


Стадия 2. **Синтез 2,6-Py(CH_2CMe_2OH)$_2$.** К раствору $MePyCH_2CMe_2OH$ (11.11 г, 67.20 ммоль) в эфире (150 мл) при комнатной температуре добавили по каплям *n*-BuLi (2.5 M раствор в *н*-гексане, 54.00 мл, 134.40 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4-х часов, затем охладили до -10 °C и по каплям добавили ацетон (4.68 г, 80.60 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться на ночь. К реакционной смеси добавили 100 мл 2 M раствора HCl и перемешивали 30 мин, затем нейтрализовали 2 M раствором NaOH. Органическую фазу отделили, водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (3x50 мл), объединенную органическую вытяжку высушили над безводным сульфатом магния. Растворители удалили при пониженном давлении, полученное оранжевое масло перегнали в вакууме, собрав фракцию с т. кип. 110-160 °C (1 мм. рт. ст.). Полученное желтое масло обработали *н*-гексаном и поместили в

морозильную камеру (-20 °C) на 24 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли минимальным количеством *н*-гексана и высушили в вакууме. Получили 2,6-Py(CH_2CMe_2OH)$_2$ (2.10 г, 14 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.20 (с, 12H, 4CH_3), 2.89 (с, 4H, 2CH_2), 4.26 (уш. с, 2H, 2OH), 7.04 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H, 2*β*-Py$_H$), 7.56 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H, *γ*-Py$_H$). Параметры спектра ЯМР ^{1}H соответствуют приведенным в литературе [88].

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 29.5 (*C*H_3), 49.7 (Py*C*H_2), 70.7 (*C*Me_2), 122.4, 137.1, 158.3 (Py$_C$).



Стадия 3. **Синтез 2-метил-1-[6-(2-метилпроп-1-ен-1-ил)пиридин-2-ил]пропан-2-ола, 2,6-Py(CH=CMe$_2$)CH$_2$CMe$_2$OH.**

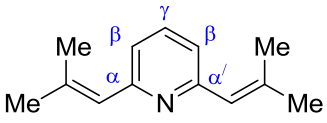
Смесь 2,6-Py(CH_2CMe_2OH)$_2$ (2.10 г, 9.40 ммоль) и 45 мл концентрированной фосфорной кислоты нагревали на масляной бане (130 °C) в течение 12 ч. Затем реакционную смесь нейтрализовали 2 М водным раствором NaOH и экстрагировали $CHCl_3$ (3x20 мл). Объединенную органическую вытяжку высушили над безводным сульфатом магния и удалили растворитель при пониженном давлении. Остаток очищали хроматографически, выделив два индивидуальных соединения, 2,6-Py(CH=CMe$_2$)CH$_2$CMe$_2$OH и 2,6-Py[CH=CMe$_2$]$_2$.

Соединение 2,6-Py(CH=CMe$_2$)CH$_2$CMe$_2$OH (0.63 г, 36 %) (силикагель, петролейный эфир/EtOAc 9:1; R_f 0.2) выделено в виде желтоватого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.20 (с, 6H, *Me*$_2$C(OH)), 1.92, 2.05 (2с, каждый 3H, *Me*$_2$C=), 2.88 (с, 2H, CH_2), 6.16 (уш. с, 1H, OH), 6.27 (с, 1H, =C*H*), 6.87, 7.03 (2д, *J* = 7.7 Гц, каждый 1H, *β*,*β'*-Py$_H$), 7.54 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H, *γ*-Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.0, 27.6 (*Me*$_2$C=), 29.5 (*Me*$_2$C(OH)), 48.4 (CH_2), 70.6 (Me$_2$*C*(OH)), 121.1, 121.6 (Py$_C$), 124.3 (*C*=), 136.8, 155.9, 158.9 (Py$_C$). Сигнал H*C*= не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

Найдено, %:	C 75.86, H 9.14, N 6.72	$C_{13}H_{19}NO$	(M_w 205.2961)
Вычислено, %:	C 76.06, H 9.33, N 6.82.		

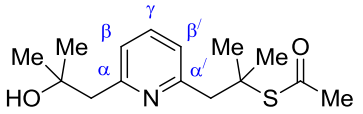


2,6-Бис(2-метилпроп-1-ен-1-ил)пиридина, 2,6-Py[CH=CMe$_2$]$_2$

Соединение 2,6-Py[CH=CMe$_2$]$_2$ (0.21 г, 12 %) (силикагель, петролейный эфир/EtOAc 200:3; R_f 0.2) выделено в виде желтого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.93, 2.06 (2с, каждый 6H, 4CH_3), 6.34 (уш. с, 2H, 2C*H*=), 6.96 (д, *J*= 7.8 Гц, 2H, 2*β*-Py$_H$), 7.53 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H, *γ*-Py$_H$). Данные спектра ЯМР ^{1}H соответствуют приведенным в литературе [88].

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 19.8, 27.3 (2Me), 120.5 (Py$_C$), 125.4 (Me$_2$*C*=), 135.7 (Py$_C$), 139.8 (=*C*H), 156.5 (Py$_C$).

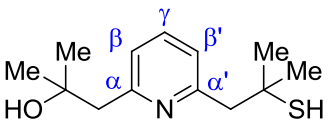


Стадия 4. **Синтез 2-[2-гидрокси-2-метилпропил]-6-[2-метил-2-(ацетилтио)пропил]пиридина, 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)CH$_2$CMe$_2$SC(O)Me.** Алкен 2,6-Py(CH=CMe$_2$)CH$_2$CMe$_2$OH (2.22 г, 10.80 ммоль) и тиоуксусную кислоту (1.95 мл, 27.00 ммоль, 2.5 экв.) растворили в толуоле и кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. Затем летучие компоненты удалили при пониженном давлении. Выделили 2,6-Py(CH_2CMe_2OH)CH_2CMe_2SC(O)Me (2.92 г, 96 %) в виде вязкого желтого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.21 (с, 6H, *Me*$_2$C(OH)), 1.46 (с, 6H, *Me*$_2$C(SAc)), 2.25 (с, 3H, *Me*C(O)), 2.88, 3.26 (2с, каждый 2H, 2CH_2), 6.29 (уш. с, 1H, OH), 6.94-6.98, 7.02-7.06 (2м, каждый 1H, *β*,*β'*-Py$_H$), 7.44-7.49 (м, 1H, *γ*-Py$_H$).

Найдено, %: C 64.17, H 8.38, N 5.12 $C_{15}H_{23}NO_2S$ (M_w 281.4136)

Вычислено, %: C 64.02, H 8.24, N 4.98.



1.50

Стадия 5. **Синтез 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$SH)CH$_2$CMe$_2$OH (1.50).** Растворили 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)CH$_2$CMe$_2$SC(O)Me (2.33 г, 8.28 ммоль) и KOH (2.78 г, 49.68 ммоль, 6.0 экв.) в абсолютном этаноле (30 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение часа, затем добавили по каплям ледяную уксусную кислоту до нейтральной pH (2.90 мл, 52.16 ммоль, 6.3 экв.). Растворитель упарили при пониженном давлении, остаток экстрагировали CH_2Cl_2 (50 мл), высушили над $MgSO_4$, затем летучие компоненты удалили в вакууме, колбу заполнили аргоном. Выделили 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$SH)CH$_2$CMe$_2$OH (**1.50**) (1.74 г, 88 %) в виде бурого вязкого масла с характерным для тиолов неприятным запахом.

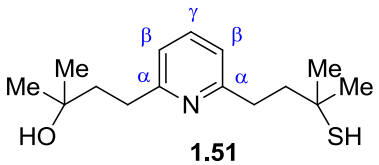
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.21 (с, 6H, *Me*$_2$C(OH)), 1.42 (с, 6H, *Me*$_2$C(SH)), 2.89 (с, 2H, C*H*$_2$C(Me$_2$)OH), 3.03 (с, 2H, C*H*$_2$C(Me$_2$)SH), 6.99, 7.14 (2д, *J* = 7.7 Гц, каждый 1H, 2*β*-Py$_H$), 7.57 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H, *γ*-Py$_H$). Сигналы O*H* и S*H* не найдены.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 29.5, 32.9 (2*Me*$_2$C), 44.5, 53.9 (*C*H$_2$C(Me$_2$)), 48.2 (Me$_2$*C*(SH)), 70.8 (Me$_2$*C*(OH)), 122.3, 123.0, 136.7, 157.0, 159.3 (Py$_C$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 206 ([M-SH]$^+$, 42), 188 ([M-SH-H$_2$O]$^+$, 74), 165 ([M-Me$_2$CS]$^+$, 55), ([M-H$_2$O-Me$_2$CS]$^+$, 100).

Найдено, %: C 65.11, H 8.92, N 5.77 $C_{13}H_{21}NOS$ (M_w 239.3769)

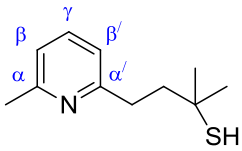
Вычислено, %: C 65.23, H 8.84, N 5.85.



1.51

4-[6-(3-Меркапто-3-метилбутил)пиридин-2-ил]-2-метилбутан-2-ол, 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CMe$_2$OH)CH$_2$CH$_2$CMe$_2$SH (1.51)

Стадия 1. **Синтез 2,6-MePy(CH$_2$CMe$_2$SH).** При -78 °C к раствору 2,6-лутидина (2.57 г, 24.00 ммоль) в эфире (50 мл) по каплям добавили *n*-BuLi (10.00 мл, 2.5 M раствор в гексане, 25.00 ммоль). В течение часа температуру реакционной смеси довели до комнатной, затем снова охладили до -78 °C, по каплям добавили соответствующий диметилтиоран (2.20 г, 25.00 ммоль), медленно нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. Затем к реакционной смеси добавили насыщенный водный раствор NH_4Cl (50 мл), отделили органическую фазу, водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (3x 20 мл). Объединенную органическую фазу высушили над безводным $MgSO_4$, растворитель удалили при пониженном давлении, остаток очистили флэш-хроматографией (силикагель, петролейный эфир/EtOAc 10:1, R_f 0.2). Получили 2,6-MePy(CH$_2$CMe$_2$SH) (2.17 г, 89 %) в виде подвижного желтого масла.



Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.43 (с, 6H, 2Me), 1.74 (с, 1H, SH), 1.94-1.98 (м, 2H, CH_2), 2.50 (с, 3H, Py*Me*), 2.87-2.91 (м, 2H, Py*CH*$_2$), 6.91-6.96 (м, 2H, *β*-Py$_H$), 7.45 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H, *γ*-Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 24.5 (Py*Me*), 32.7 (*Me*$_2$C(SH)), 34.5 (*C*H$_2$), 44.6 (Me$_2$*C*(SH)), 46.5 (*C*H$_2$), 119.4, 120.4, 136.5, 157.7, 161.2 (Py$_C$).

Найдено, %: C 67.74, H 8.90 $C_{11}H_{17}NS$ (M_w 195.3244)

Вычислено, %: C 67.64, H 8.77.

Стадия 2. **Синтез 2,6-Py($CH_2CH_2CMe_2OH$)$CH_2CH_2CMe_2SH$ (1.51).** При -78 °C к раствору 2,6-MePy(CH_2CMe_2SH) (0.75 г, 3.84 ммоль) в эфире (20 мл) добавили *n*-BuLi (2.5 M раствор в *н*-гексане, 3.29 мл, 8.23 ммоль). В течение часа температуру реакционной смеси довели до комнатной, затем перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, снова охладили до -78 °C и по каплям добавили диметил*оксиран* (0.28 г, 3.90 ммоль). Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться на ночь. Затем к реакционной смеси добавили насыщенный водный раствор NH_4Cl (50 мл), отделили органическую фазу, водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (3x20 мл). Объединенную органическую фазу высушили над безводным $MgSO_4$, летучие компоненты удалили при пониженном давлении. Остаток очистили хроматографией на колонке (силикагель, петролейный эфир/EtOAc 3:1, R_f 0.2). Получи 2,6-Py($CH_2CH_2CMe_2OH$)$CH_2CH_2CMe_2SH$ (**1.51**) (1.23 г, 56 %) в виде вязкого бесцветного масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.27, 1.42 (2с, каждый 6H, 2*Me*$_2$C), 1.75 (с, 1H, SH), 1.90 (т, *J* = 6.9 Гц, 2H, C*H*$_2$C(OH)), 1.94-1.98, 2.87-2.91 (2м, каждый 2H, 2CH_2), 2.94 (т, *J* = 6.9 Гц, 2H, C*H*$_2$C(SH)), 4.64 (уш. с, 1H, OH), 6.08 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, *β*-Py$_H$), 7.49 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H, *γ*-Py$_H$).

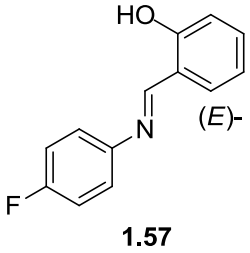
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 29.8, 32.6 (2*Me*$_2$C), 32.8, 34.1, 41.9, 46.3 (4*C*H$_2$), 44.6 (Me$_2$*C*(SH)), 69.7 (Me$_2$*C*(OH)), 119.8, 120.3, 137.0, 160.9, 161.5 (Py$_C$).

Найдено, %: C 67.23, H 9.69 $C_{15}H_{25}NOS$ (M_w 267.4301)

Вычислено, %: C 67.37, H 9.42.

ON-Лиганды (иминофенолы)

(*E*)-*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-C_6H_4OH (1.57)



1.57

К раствору салицилового альдегида (2.00 мл, 18.99 ммоль) в EtOH (30 мл) добавили 4-фторанилин (1.82 мл, 18.95 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение суток, выпавший осадок отфильтровали, промыли холодным EtOH (2x10 мл). Получили лиганд **1.57** (3.88 г, 95 %) в виде желтого порошка, т. пл. 86-87 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 6.95-6.89 (м, 2H, Ar$_H$), 7.03-6.99 (м, 1H, Ar$_H$), 7.13-7.05 (м, 2H, Ar$_H$), 7.26-7.20 (м, 2H, Ar$_H$), 7.39-7.33 (м, 2H, Ar$_H$), 8.55 (с, 1H, CH=N), 13.11 (с, 1H, OH).

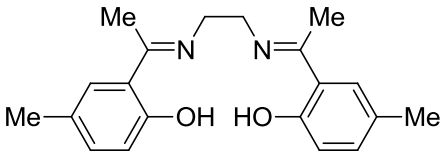
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 116.1 (д, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 22.7 Гц, Ar$_C$), 117.2 (Ar$_C$), 119.0 (Ar$_C$), 119.1 (Ar$_C$), 122.5 (д, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 8.1 Гц, Ar$_C$), 132.2 (Ar$_C$), 133.2 (Ar$_C$), 144.6 (д, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 2.9 Гц, Ar$_C$), 161.0 (Ar$_C$), 161.6 (д, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 246.6 Гц, Ar$_C$), 162.4 (H*C*=N).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -115.34 (с, 1F).

Найдено, %: C 72.72, H 4.51, N 6.63. $C_{13}H_{10}FNO$ (M_w 215.2230)

Вычислено, %: C 72.55, H 4.68, N 6.51.

(CH_2N=C(Me)C_6H_2(Me)-1,2,4-OH)$_2$ (1.59)



1.61

Этилендиамин (2.67 мл, 40.00 ммоль) добавили по каплям к раствору MeC(O)C_6H_3(Me)-1,2,4-OH (12.01 г, 80.00 ммоль) в

EtOH (60 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч, выпавший осадок отфильтровали, промыли этанолом (2x10 мл), перекристаллизовали из минимального количества смеси *н*-гептан/толуол. Получили лиганд **1.59** (11.81 г, 91 %) в виде желтого порошка, т. пл. 204-205 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.27, 2.34 (2с, каждый 6H, 2Me), 3.94 (с, 4H, $2NCH_2$), 7.06 (д, J = 1.8 Гц, 2H, Ar_H), 7.09 (д, J = 1.8 Гц, 2H, Ar_H), 7.29 (д, J = 1.5 Гц, 2H, Ar_H), 15.54 (уш. с, 2H, 2OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 14.7 (*Me*C=), 20.6 (*Me*C_6H_4), 50.2 (NCH_2), 118.1, 119.1, 126.2, 128.2, 133.2, 160.7 (Ar_C), 172.48 (NC=).

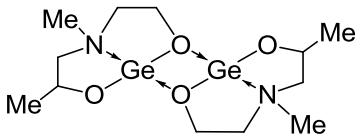
Найдено, %: C 74.21, H 7.56, N 8.67. $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (M_w 324.4168)

Вычислено, %: C 74.04, H 7.46, N 8.64.

Тетрилены

Тетрилены на основе ONO-лигандов (диалканоламинов)

Гермилен [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CHMeO)Ge]$_2$ (2.1)



2.1

К раствору $[(Me_3Si)_2N]_2Ge$ (0.41 г, 1.04 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили раствор MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CHMeOH) (**1.1**) (0.14 г, 1.04 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток. После удаления летучих компонентов к остатку добавили эфир (5 мл), осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x2 мл). Получили гермилен MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CHMeO)Ge (**2.1**) (0.06 г, 29 %, смесь диастереомеров) в виде ярко-желтого порошка.

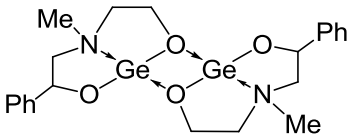
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.12 (д, 3H, J = 5.81 Гц, *Me*CH), 1.93 (с, 3H, MeN), 1.89-2.04 (м, 4H, $2NCH_2$), 3.94-4.13 (м, 2H, OCH_2), 4.31-4.41 (м, 1H, OCH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 22.6 (*Me*CH), 46.8 (*Me*N), 61.8, 68.0 ($2NCH_2$), 69.0 (OCH_2), 74.4 (OCH).

Найдено, %: C 35.40, H 6.41, N 6.89 . $C_6H_{13}GeNO_2$ (M_w 203.783)

Вычислено, %: C 35.36, H 6.43, N 6.87.

Гермилен [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CHPhO)Ge]$_2$ (2.2)



2.2

Получен аналогично описанному для **2.1** с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Ge$ (0.34 г, 0.87 ммоль) и MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CHPhOH)/MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CHPhCH$_2$OH) (**1.2а:1.2б** = 9:1) (0.17 г, 0.87 ммоль). Гермилен **2.2** (0.17 г, 71 %, смесь диастереомеров) выделен в виде белого порошка.

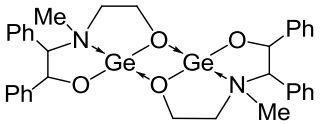
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.86 (с, 3H, MeN), 1.89–2.14, 2.23–2.36 (2м, каждый 2H, $2NCH_2$), 3.92–4.29 (м, 2H, CH_2O), 5.35–5.45 (м, 1H, OC*H*Ph), 7.20–7.30, 7.41–7.58 (2м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 46.1 (MeN), 61.2, 67.3 ($2NCH_2$), 68.9 (OCH_2), 80.1 (OCH), 127.4, 128.4, 128.6, 144.3 (Ph_C).

Найдено, %: C 49.67, H 5.40, N 5.07 . $C_{11}H_{15}GeNO_2$ (M_w 265.8523)

Вычислено, %: C 49.70, H 5.69, N 5.27.

Гермилен [*трео*-MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CHPhCHPhO)Ge]$_2$ (2.3)



трео-, *трео*-

2.3

Получен аналогично описанному для **2.1** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.26 г, 0.66 ммоль) и *трео*-MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CHPhCHPhOH) (**1.3**) (0.18 г, 0.66 ммоль). Гермилен **2.3** (0.14 г, 61 %, смесь диастереомеров) выделен в виде белого порошка.

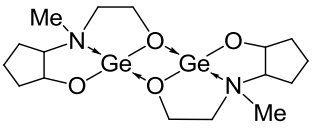
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.87 (с, 3H, MeN), 1.93–2.09, 2.82–2.99, 3.38–3.55, 3.95–4.11, 4.37–4.50, 5.70–5.89 (6м, 6H, NCH$_2$, NCH, OCH$_2$, OCH), 6.60–6.70, 6.81–6.98, 7.01–7.08, 7.31–7.40 (4м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C не регистрировался из-за низкой растворимости гермилена **2.3** в C$_6$D$_6$.

Найдено, %: C 59.80, H 5.51, N 4.13 . C$_{17}$H$_{19}$GeNO$_2$ (M$_w$ 341.9483)

Вычислено, %: C 59.71, H 5.60, N 4.10.

Гермилен [*трео*-MeN(CH$_2$CH$_2$O)[CH(CH$_2$)$_3$CHO]Ge]$_2$ (2.4)



трео-, *трео*-

2.4

Получен аналогично описанному для **2.1** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.38 г, 0.97 ммоль) и *трео*-MeN(CH$_2$CH$_2$OH)[CH(C$_3$H$_6$)CHOH] (**1.4**) (0.15 г, 0.97 ммоль). Гермилен **2.4** (0.14 г, 64 %, смесь диастереомеров) выделен в виде белого порошка.

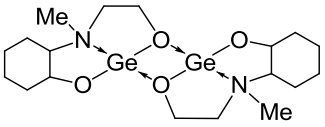
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.20–1.64 (м, 6H, C$_3$H$_6$), 1.99 (с, 3H, MeN), 1.77–2.07, 2.27–2.56 (2м, 3H, NCH, NCH$_2$), 3.72–3.90, 4.00–4.11, 4.30–4.47 (3м, 3H, OCH, OCH$_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 19.5, 28.0, 30.2 (CH$_2$), 41.5 (MeN), 50.10 (NCH$_2$), 61.4 (OCH$_2$), 73.3 (NCH), 77.1 (OCH).

Найдено, %: C 40.12, H 6.32, N 5.77 . C$_8$H$_{15}$GeNO$_2$ (M$_w$ 229.8502)

Вычислено, %: C 41.80, H 6.58, N 6.09.

Гермилен [*трео*-MeN(CH$_2$CH$_2$O)[CH(CH$_2$)$_4$CHO]Ge]$_2$ (2.5)



трео-, *трео*-

2.5

Получен аналогично описанному для **2.1** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.41 г, 1.04 ммоль) и *трео*-MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CHC$_4$H$_8$CHOH) (**1.5**) (0.18 г, 1.04 ммоль). Гермилен **2.5** (0.15 г, 60 %, смесь диастереомеров) выделен в виде желтого порошка.

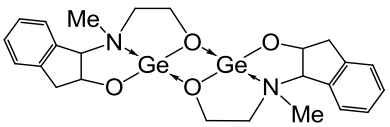
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 0.45–0.65, 0.67–1.01, 1.07–1.50, 1.56–1.67 (4м, 8H, C$_4$H$_8$), 1.89 (с, 3H, MeN), 1.69–1.82, 2.20–2.35 (2м, 3H, NCH, NCH$_2$), 3.73–3.85, 3.89–4.00, 4.03–4.14 (3м, 3H, OCH, OCH$_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 22.4, 24.1, 25.3, 36.5 (4CH$_2$), 42.5 (MeN), 52.8, 65.9, 73.1, 78.8 (NCH$_2$, NCH, OCH$_2$, OCH).

Найдено, %: C 43.22, H 6.60, N 5.22 . C$_9$H$_{17}$GeNO$_2$ (M$_w$ 243.8768)

Вычислено, %: C 44.32, H 7.03, N 5.74.

Гермилен [*трео*-MeN(CH$_2$CH$_2$O)[CHCH$_2$(C$_6$H$_4$)CHO]Ge]$_2$ (2.6)



трео-, *трео*-

2.6

Получен аналогично описанному для **2.1** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.36 г, 0.92 ммоль) и

MeN(CH$_2$CH$_2$OH)[CHCH$_2$(C$_6$H$_4$)CHOH] (**1.6**) (0.19 г, 0.92 ммоль). Гермилен **2.6** (0.23 г, 88 %, смесь диастереомеров) выделен в виде желтого порошка.

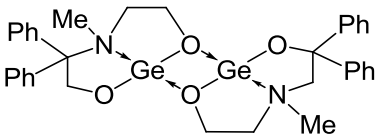
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 2.38 (с, 3H, MeN), 2.14–2.54, 2.61–3.23, 3.52–3.95, 4.71–4.49 (4м, 8H, NCH$_2$, NCH, OCH$_2$, OCH, CH$_2$), 6.86–6.99 (м, 4H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.91 (с, 3H, MeN), 2.52–2.66, 2.70–2.97, 3.05–3.16, 3.80–3.93, 3.98-4.15, 4.55-4.69 (6м, 8H, NCH$_2$, NCH, OCH$_2$, OCH, CH$_2$), 7.09–7.22 (м, 4H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 35.1 (MeN), 42.9, 50.9, 60.6, 76.3, 78.8 (NCH$_2$, NCH, OCH$_2$, OCH, CH$_2$), 122.7, 126.3, 126.5, 127.5, 140.8 (Ph$_C$). Сигнал одного Ph$_C$ не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

Найдено, %:	C 51.83, H 5.47, N 5.06.	$C_{12}H_{15}GeNO_2$	(M_w 277.8930)
Вычислено, %:	C 51.86, H 5.44, N 5.04.		

Гермилен [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (2.7)



2.7

Метод 1. **Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (1.7) с [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge**. Получен аналогично описанному для **2.1** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.56 г, 1.42 ммоль) и MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.7**) (0.38 г, 1.42 ммоль). Гермилен **2.7** (0.47 г, 96 %, смесь диастереомеров) выделен в виде белого порошка.

Метод 2. **Восстановление MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)GeBr$_2$ (3.1).** К раствору MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)GeBr$_2$ (**3.1**) (0.16 г, 0.32 ммоль) в ТГФ (30 мл) добавили KC$_8$ (0.22 г, 1.60 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 дней, затем летучие компоненты удалили в вакууме, добавили толуол (20 мл), профильтровали и удалили растворитель при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовали из минимального количества толуола. Получили гермилен **2.7** (0.07 г, 66 %, смесь диастереомеров) в виде белого порошка.

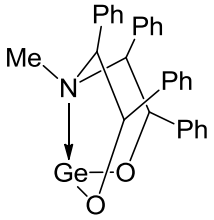
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.84 (с, 3H, MeN), 1.75-1.87 (м, 2H, NCH$_2$), 2.57, 3.14 (2д, каждый 1H, *J* = 13.0 Гц, NC*H*$_2$CPh$_2$), 3.89-3.95, 3.99-4.10 (2м, каждый 1H, OCH$_2$), 6.93-7.04, 7.08-7.17, 7.60-7.74 (3м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 45.5 (MeN), 63.7, 64.6, 66.5 (NCH$_2$, OCH$_2$), 84.2 (OCH), 125.7, 126.8, 126.9, 127.1, 128.3, 128.4, 148.0, 148.9 (Ph$_C$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.40 (с, 3 H, MeN), 2.67-2.73, 2.84-2.92 (2м, каждый 1H, NC*H*$_2$CH$_2$), 3.55-3.58 (м, 2H, NC*H*$_2$CPh$_2$), 3.79-3.89, 3.91-3.98 (2м, каждый 1H, CH$_2$O), 7.17-7.23, 7.27-7.34, 7.53-7.62 (3м, 10H, Ph$_H$).

Найдено, %:	C 59.64, H 5.43, N 4.42 .	$C_{17}H_{19}GeNO_2$	(M_w 341.9483)
Вычислено, %:	C 59.71, H 5.60, N 4.10.		

Гермилен *эритро-,эритро*-MeN(CH$_2$CH$_2$O)[CHCH$_2$(C$_6$H$_4$)CHO]Ge (2.8)



эритро-,эритро-

2.8

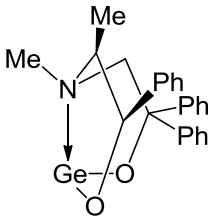
Получен аналогично описанному для **2.1** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.42 г, 1.07 ммоль) и *эритро-,эритро*-MeN(CHPhCHPhOH)$_2$ (**1.8**) (0.19 г, 0.92 ммоль). Гермилен **2.8** (0.22 г, 42 %, смесь двух диастереомеров) выделен в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.89, 2.25 (2с, 3H, MeN), 3.86 (д, *J* = 4.8 Гц), 4.03 (д, *J* = 4.8 Гц), 4.52 (д, *J* = 5.3 Гц), 5.50 (д, *J* = 4.3 Гц), 6.49 (д, *J* = 3.5 Гц), 6.49 (д, *J*= 5.0 Гц) (4H, NCH, OCH), 6.61–6.74, 6.77–7.12, 7.39–7.47, 7.54–7.62 (4м, 20H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 45.7, 45.7 (MeN), 71.9, 72.8, 78.1, 78.7, 81.4, 82.8 (NCH, OCH), 126.0, 126.1, 126.2, 126.4, 126.6, 127.1, 127.4, 127.7, 127.9, 128.1, 131.7, 131.7, 141.6, 142.0, 142.6, 143.0 (Ph_C).

Найдено, %:	C 69.99, H 5.13, N 3.10 .	$C_{29}H_{27}GeNO_2$	(M_w 494.1402)
Вычислено, %:	C 70.48, H 5.51, N 2.83.		

Гермилен (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge (2.9)



2.9

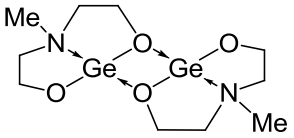
Получен аналогично описанному для **2.1** с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Ge$ (0.95 г, 2.41 ммоль) и (*1R*,*2S*)-MeN(CHMeCHPhOH)(CH_2CPh_2OH) (**1.9**) (0.87 г, 2.41 ммоль). Гермилен **2.9** (0.81 г, 78 %) выделен в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.46 (д, 3H, *J* = 6.8 Гц, NCH*Me*), 1.88 (с, 3H, NMe), 2.39-2.48 (м, 1H, NC*H*Me), 3.22, 3.45 (2д, каждый 1H, *J* = 13.1 Гц, N*CH*$_2$CPh$_2$), 5.80 (д, 1H, *J* = 2.0 Гц, OC*H*Ph), 6.96–7.04, 7.06–7.23, 7.31–7.37, 7.68–7.82 (4м, 15H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 11.0 (NCH*Me*), 41.0 (NMe), 68.8, 70.3 (N*C*HMe, NCH_2), 79.0 (O*C*HPh), 84.4 (O*C*Ph$_2$), 125.6, 126.6, 126.8, 126.9, 127.0, 127.1, 127.9, 128.5, 128.5, 142.9, 147.9, 149.2 (Ph_C).

Найдено, %:	C 66.45, H 5.64, N 3.30.	$C_{24}H_{25}GeNO_2$	(M_w 432.0708)
Вычислено, %:	C 66.72, H 5.83, N 3.24.		

Гермилен [MeN(CH_2CH_2O)$_2$Ge]$_2$ (2.10)



2.10

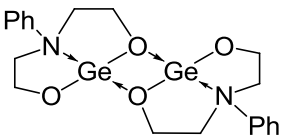
К раствору $[(Me_2N)_2Ge]_2$ (0.17 г, 1.10 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили раствор $MeN(CH_2CH_2OH)_2$ (**1.10**) (0.13 г, 1.10 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4-х суток. После удаления летучих компонентов к остатку добавили эфир (5 мл), осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x2 мл). Получили гермилен **2.10** (0.16 г, 92 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.87 (с, 3H, NMe), 1.89–2.01 (м, 4H, NCH_2), 3.85–4.05 (м, 4H, OCH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 45.2 (NMe), 60.8 (NCH_2), 66.3 (OCH_2).

Параметры спектров ЯМР соответствуют литературным данным [147].

Гермилен [PhN(CH_2CH_2O)$_2$Ge]$_2$ (2.11)



2.11

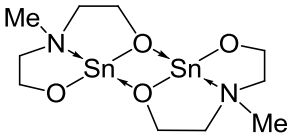
Раствор $PhN(CH_2CH_2OH)_2GeMe_2$ (0.12 г, 0.43 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили к суспензии $GeCl_2$*$C_4H_8O_2$ (0.10 г, 0.43 ммоль) в толуоле (20 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3-х суток. После удаления летучих компонентов к остатку добавили эфир (10 мл), осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x5 мл). Получили гермилен **2.11** (0.11 г, 60 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.62–2.99 (м, 4H, NCH_2), 3.94 (уш. с, 4H, OCH_2), 6.82–6.87, 7.07–7.16 (2м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 56.5 (NCH_2), 61.8 (OCH_2), 115.3, 119.0, 128.9, 129.3 (Ph_C).

Параметры спектров ЯМР соответствуют литературным данным [147].

Станнилен [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (2.12)



2.12

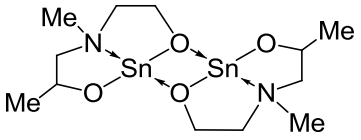
К раствору $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$ (0.65 г, 1.48 ммоль) в толуоле (15 мл) добавили $MeN(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2OH)$ (**1.10**) (0.18 г, 1.48 ммоль), реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток. После удаления летучих компонентов к остатку добавили эфир (5 мл), осадок отфильтровали, промыли эфиром (2х2 мл). После удаления растворителя получили $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) (0.33 г, 94 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.85 (с, 3H, MeN), 2.08-2.11 (м, 2H, NCH_2), 2.41-2.44 (м, 2H, NCH_2), 3.82-3.84 (м, 2H, OCH_2), 4.22-4.28 (м, 2H, OCH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 41.6 (MeN), 58.4 (NCH_2), 60.1 (OCH_2).

Данные ЯМР соответствуют литературным данным [23].

Станнилен [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CHMeO)Sn]$_2$ (2.13)



2.13

Получен аналогично описанному для **2.12** с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$ (0.48 г, 1.09 ммоль) и $MeN(CH_2CH_2OH)(CH_2CHMeOH)$ (**1.1**) (0.15 г, 1.09 ммоль) в толуоле (10 мл). Станнилен **2.13** (0.21 г, 78 %, смесь диастереомеров) выделен в виде белого порошка.

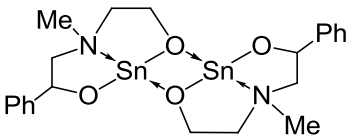
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.26 (уш. с, 3H, *Me*CH), 1.87 (с, 3H, MeN), 1.70–1.96, 2.32–2.40, 2.94–2.98, 3.72–3.95, 4.23–4.62 (5м, 7H, $2CH_2N$, CH_2O, CHO).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 23.7 (*Me*CH), 41.9 (MeN), 57.6, 57.8 ($2NCH_2$), 60.1 (OCH_2), 66.1 (OCH).

Найдено, %: C 28.80, H 5.27, N 5.59. $C_6H_{13}NO_2Sn$ (M_w 249.8829)

Вычислено, %: C 28.84, H 5.24, N 5.61.

Станнилен [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CHPhO)Sn]$_2$ (2.14)



2.14

Получен аналогично описанному для **2.12** с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$ (0.45 г, 1.02 ммоль) и $MeN(CH_2CH_2OH)(CH_2CHPhOH)$/$MeN(CH_2CH_2OH)(CHPhCH_2OH)$ (**1.2**) (**1.2а:1.2б** = 9:1) (0.28 г, 1.02 ммоль). Станнилен **2.14** (0.27 г, 84 %, смесь диастереомеров) выделен в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.03 (с, 3H, MeN), 2.29–2.41 (м, 2H, NCH_2), 3.39–3.43 (м, 2H, NCH_2), 3.76–3.79 (м, 2H, OCH_2), 4.09–4.94 (м, 1H, OCH), 7.21–7.27, 7.41–7.43, 7.50-7.55 (3м, 5H, Ph_H).

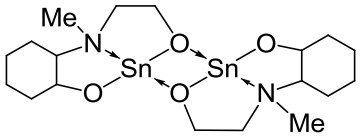
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 41.6 (MeN), 57.4 (NCH_2), 62.5 (NCH_2), 73.1 (OCH_2), 84.2 (OCH), 126.7, 127.9, 128.1, 137.8 (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): -304.9 (уш. с).

Найдено, %: C 42.32, H 4.88, N 4.51 . $C_{11}H_{15}NO_2Sn$ (M_w 311.9523)

Вычислено, %: C 42.35, H 4.85, N 4.49.

Станнилен [*трео*-MeN(CH$_2$CH$_2$O)[CH(CH$_2$)$_4$CHO]Sn]$_2$ (2.15)



трео-, *трео*-

2.15

Получен аналогично описанному для **2.12** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.47 г, 1.07 ммоль) и *трео*-MeN(CH$_2$CH$_2$OH)[CH(CH$_2$)$_4$CHOH] (**1.5**) (0.19 г, 1.07 ммоль). Станнилен **2.15** (0.25 г, 81 %, смесь диастереомеров) выделен в виде белого порошка.

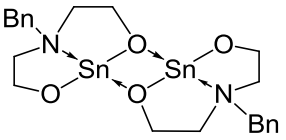
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$, 40 °C): 0.69–0.84, 0.87–1.01, 1.05–1.20, 1.28–1.60 (4м, 8H, (CH$_2$)$_4$), 1.90 (с, 3H, MeN), 1.68–1.80, 1.97–2.15, 2.25–2.42, 2.91–3.14, 3.62–3.79, 4.08–4.32 (6м, каждый 1H, NCH, NCH$_2$, OCH, OCH$_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C не регистрировался из-за низкой растворимости соединения **2.15** в C$_6$D$_6$.

Найдено, %: C 37.28, H 6.04, N 4.64 . C$_9$H$_{17}$NO$_2$Sn (M_w 289.9468)

Вычислено, %: C 37.28, H 5.91, N 4.83.

Станнилен [BnN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (2.16)



2.16

Синтезирован методом, аналогичным описанному для соединения **2.12**, с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.45 г, 1.02 ммоль) и BnN(CH$_2$CH$_2$OH)$_2$ (**1.12**) (0.20 г, 1.02 ммоль). Получили станнилен **2.16** (0.22 г, 69 %) в виде белого порошка.

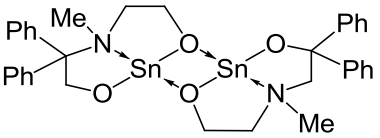
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 2.14–2.29, 2.45–2.60 (2м, 4H, NCH$_2$), 3.46 (с, 2H, C*H*$_2$Ph), 3.85–4.01, 4.12–4.30 (2м, 4H, OCH$_2$), 6.71–6.75, 7.03–7.06 (2м, 5H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 52.9, 57.7, 59.5 (NCH$_2$, OCH$_2$), 128.5, 128.6, 129.3, 131.3 (Ph$_C$).

Найдено, %: C 42.30, H 4.80, N 4.53 . C$_{11}$H$_{15}$NO$_2$Sn (M_w 311.9523)

Вычислено, %: C 42.35, H 4.85, N 4.49.

Станнилен [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Sn]$_2$ (2.17)



2.17

Аналогично описанному для **2.12** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.37 г, 0.84 ммоль) и MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.7**) (0.23 г, 0.84 ммоль). Получили станнилен **2.17** (0.21 г, 64 %, смесь диастереомеров) в виде белого порошка.

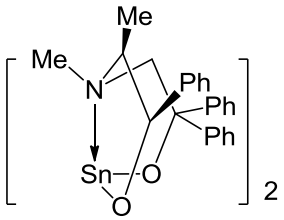
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$, 40 °C): 1.82 (с, 3H, MeN), 2.28 (уш. с, 2H, NCH$_2$), 3.03, 3.18 (2д, каждый 1H, *J* = 12.9 Гц, NC*H*$_2$CPh$_2$), 3.79–3.99, 4.11–4.62 (2м, каждый 1H, OCH$_2$), 6.93–7.07, 7.17–7.21, 7.65–7.89 (3м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 44.4 (NMe), 58.8, 65.4, 67.5 (NCH$_2$, 2OCH$_2$), 81.0 (OCH), 126.0, 126.2, 126.6, 127.6, 127.9 (Ph$_C$). Сигналы трех Ph$_C$ в спектре не наблюдались.

Найдено, %: C 52.37, H 4.99, N 3.37. C$_{17}$H$_{19}$NO$_2$Sn (M_w 388.0483)

Вычислено, %: C 52.62, H 4.94, N 3.61.

Станнилен (7*S*,8*R*)-[MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Sn]$_2$ (2.18)



2.18

Получен аналогично описанному для **2.12** с использованием [$(Me_3Si)_2N]_2Sn$ (0.55 г, 1.25 ммоль) и (1*R*,2*S*)-MeN(CHMeCHPhOH)(CH_2CPh_2OH) (**1.9**) (0.45 г, 1.25 ммоль). Станнилен **2.18** (0.24 г, 40 %) выделен в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.78 (д, *J* = 6.6 Гц, 3H, NCH*Me*), 1.88 (с, 3H, N*Me*), 2.59–2.68 (м, 1H, NC*H*Me), 3.42–3.58 (м, 2H, NCH_2CPh$_2$), 6.48 (уш. с, 1H, OCHPh), 6.92–7.09, 7.18–7.30, 7.55–7.74 (3м, 15H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 11.6 (NCH*Me*), 40.6 (NMe), 67.6, 69.8 (N*C*HMe, NCH_2), 76.2 (O*C*HPh), 80.4 (O*C*Ph$_2$), 125.9, 126.0, 126.2, 126.7, 127.5, 127.9, 128.4, 145.0, 150.1, 152.2 (Ph_C). Сигналы двух Ph_C не наблюдали из-за перекрывания с другими сигналами.

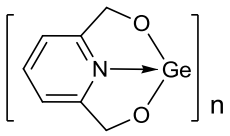
Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): -254.3 (уш. с).

Найдено, %: C 60.56, H 5.45, N 2.82 . $C_{24}H_{25}NO_2Sn$ (M_w 478.1708)

Вычислено, %: C 60.28, H 5.27, N 2.93.

Тетрилены на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов)

Взаимодействие 2,6-Py(CH_2OH)$_2$ (1.13) с [$(Me_3Si)_2N]_2Ge$. Синтез гермилена [2,6-Py(CH_2O)$_2$Ge]$_n$ (2.19)



2.19

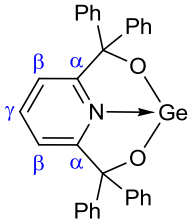
Раствор 2,6-Py(CH_2OH)$_2$ (**1.13**) (0.18 г, 1.30 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям к раствору [$(Me_3Si)_2N]_2Ge$ (0.52 г, 1.30 ммоль) в толуоле (10 мл); реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток, затем осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x5 мл). Получили [2,6-Py(CH_2O)$_2$Ge]$_n$ (**2.19**) (0.21 г, 77 %) в виде белого порошка.

Соединение [2,6-Py(CH_2O)$_2$Ge]$_n$ (**2.19**) не растворимо в органических растворителях.

Найдено, %: C 40.11, H 3.37, N 6.66. $C_7H_7GeNO_2$ (M_w 209.7460)

Вычислено, %: C 40.08, H 3.36, N 6.68.

Гермилен 2,6-Py(CPh_2O)$_2$Ge (2.20)



2.20

К раствору [$(Me_3Si)_2N]_2Ge$ (0.61 г, 1.55 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям 2,6-Py(CPh_2OH)$_2$ (**1.14**) (0.69 г, 1.55 ммоль) в толуоле (10 мл). После перемешивания в течение 4-х суток осадок отфильтровали и промыли толуолом (2x3 мл). Получили гермилен **2.20** (0.45 г, 56 %) в виде желтого порошка.

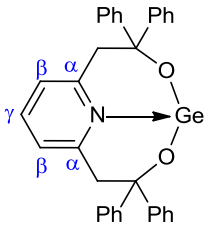
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ТГФ-d8): 7.19–7.31, 7.36–7.42 (2м, 20H, Ph_H), 7.91 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H, β-Py_H), 8.28(т, *J* = 7.7 Гц, 1H, γ-Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ТГФ-d8): 84.7 (CPh_2), 124.7, 128.5, 128.5, 128.8, 144.4, 145.5, 156.3 (Ph_C, Py_C).

Найдено, %: C 72.54, H 4.52, N 2.71. $C_{31}H_{23}GeNO_2$ (M_w 514.1299)

Вычислено, %: C 72.42, H 4.51, N 2.72.

Гермилен 2,6-Py(CH$_2$CPhO)$_2$Ge (2.21)



2.21

Получен способом, аналогичным описанному для **2.20**, с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.66 г, 1.68 ммоль) и 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH)$_2$ (**1.15**) (0.79 г, 1.68 ммоль). Гермилен **2.21** (0.67 г, 74 %) выделили в виде белого порошка.

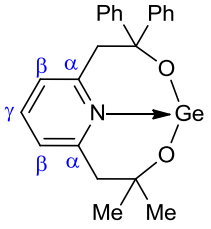
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ТГФ-d8): 3.63, 4.13 (2д, *J* = 13.8 Гц, каждый 2H, CH$_2$), 6.67–6.97, 7.05–7.10, 7.27–7.37, 7.39–7.44, 7.72–7.78 (5м, 20H, Ph$_H$), 7.01 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H, 2β-Py$_H$), 7.52 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H, γ-Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ТГФ-d8): 47.2 (CH$_2$), 77.7 (CPh$_2$), 126.2, 126.9, 127.1, 127.2, 127.4, 127.9, 128.3, 128.4, 140.5, 149.9, 155.9 (Ph$_C$, Py$_C$).

Найдено, %: C 73.35, H 5.03, N 2.59 . $C_{33}H_{27}GeNO_2$ (M$_w$ 542.1830)

Вычислено, %: C 73.10, H 5.02, N 2.58.

Гермилен 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge (2.22)



2.22

Получен аналогично **2.20** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.43 г, 1.09 ммоль) и 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.16**) (0.38 г, 1.09 ммоль). Синтезировали гермилен **2.22** (0.17 г, 34 %) в виде белого порошка.

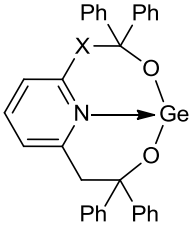
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 0.90, 1.59 (2с, каждый 3H, 2Me), 2.32, 2.83 (2д, *J* = 14.2 Гц, каждый 1H, CH$_2$), 3.54 (с, 2H, C*H*$_2$CPh$_2$), 6.19 (т, *J* = 7.3 Гц, 2H, β-Py$_H$), 6.63 (т, *J* = 7.3 Гц, 1H, γ-Py$_H$), 6.81–6.86, 6.95–7.03, 7.10–7.13, 7.20–7.25, 7.54–7.58, 7.77–7.82 (6м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 30.1, 34.1 (2Me), 47.2 (NCH$_2$CMe$_2$), 47.8 (NCH$_2$CPh$_2$), 69.1 (CMe$_2$), 77.3 (CPh$_2$), 123.2, 124.1, 126.7, 127.1, 127.4, 127.9, 128.5, 129.3, 138.8, 149.2, 151.1, 155.8, 156.4 (Ph$_C$, Py$_C$).

Найдено, %: C 65.98, H 5.53, N 3.36 . $C_{23}H_{23}GeNO_2$ (M$_w$ 418.0443)

Вычислено, %: C 66.08, H 5.55, N 3.35.

Гермилен 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge (2.23)



X = (CH$_2$)$_2$
2.23

К раствору [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.13 г, 0.33 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили по каплям раствор 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.17**) (0.16 г, 0.33 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение суток. После удаления летучих компонентов к остатку добавили *н*-гексан (5 мл), осадок отфильтровали, промыли *н*-гексаном (2х2 мл). Получили гермилен **2.23** (0.50 г, 66 %) в виде белого порошка после перекристаллизации из минимального количества толуола.

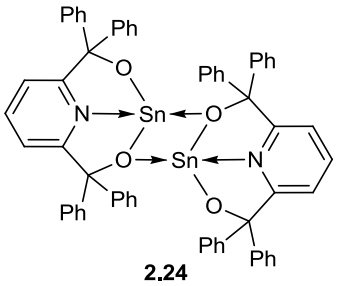
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.10-2.19, 3.09-3.22, 3.28-3.40 (3м, 4H, C*H*$_2$C*H*$_2$CPh$_2$), 3.77-3.81 (м, 2H, C*H*$_2$CPh$_2$), 6.76-6.78, 7.00-7.06, 7.12-7.23, 7.30-7.38, 7.60-7.70 (5м, 23H, Ph$_H$, Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 32.6 (*C*H$_2$CH$_2$CPh$_2$), 40.9, 47.9 (2*C*H$_2$CPh$_2$), 77.9, 82.1 (2*C*Ph$_2$), 123.1, 124.3, 125.7, 125.8, 125.9, 126.4, 126.5, 126.8, 127.0, 127.2, 127.3, 127.8, 128.0, 128.1, 139.5, 147.9, 148.3, 150.2, 151.8, 156.3, 160.4 (Ph$_C$, Py$_C$).

Найдено, %: C 73.20, H 5.31, N 2.99. $C_{34}H_{29}GeNO_2$ (Mw 556.2396)

Вычислено, %: C 73.42, H 5.25, N 2.52.

Станнилен [2,6-Py(CPh$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (2.24)



2.24

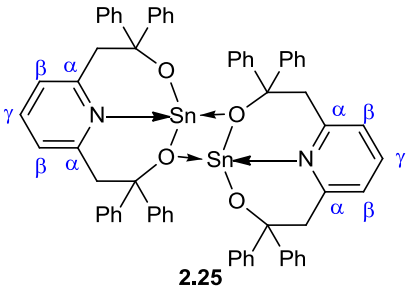
Синтезирован аналогично соединению **2.20** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.45 г, 1.02 ммоль) и 2,6-Py(CPh$_2$OH)$_2$ (**1.14**) (0.45 г, 1.02 ммоль) Получили станнилен **2.24** (0.38 г, 67 %) в виде белого порошка.

Станнилен [2,6-Py(CPh$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (**2.24**) нерастворим в органических растворителях.

Найдено, %: C 66.52, H 4.15, N 2.49 . $C_{31}H_{23}NO_2Sn$ (M_w 560.2299)

Вычислено, %: C 66.46, H 4.14, N 2.50.

Станнилен [2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (2.25)



2.25

К раствору [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.50 г (1.14 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили раствор 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH)$_2$ (**1.15**) (0.54 г, 1.14 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток. После удаления летучих компонентов, к остатку добавили эфир (10 мл). Осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x2 мл). Получили станнилен **2.25** (0.52 г, 78 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 3.14, 3.68 (2д, J = 12.5 Гц, каждый 2H, CH_2), 5.83 (д, J = 7.8 Гц, 2H, 2β-Py$_H$), 6.29 (т, J = 7.8 Гц, 1H, γ-Py$_H$), 6.87–6.97, 6.98–7.10, 7.25–7.40, 7.62–7.75 (4м, 20H, Ph$_H$).

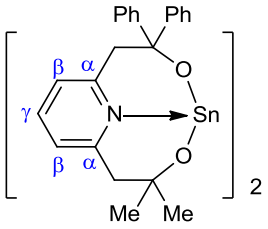
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 48.8 (CH_2), 80.5 (CPh$_2$), 122.7, 125.5, 125.6, 126.5, 126.7, 126.8, 127.3, 128.5, 129.3, 136.8, 156.2 (Ph$_C$, Py$_C$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): -485.9 (уш. с).

Найдено, %: C 67.45, H 4.62, N 2.38. $C_{33}H_{27}NO_2Sn$ (M_w 588.2830)

Вычислено, %: C 67.37, H 4.63, N 2.38.

Станнилен [2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CMe$_2$O)Sn]$_2$ (2.26)



2.26

Синтезирован аналогично описанному для **2.20** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.57 г, 1.30 ммоль) и 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.16**) (0.45 г, 1.30 ммоль). Получили станнилен **2.26** (0.19 г, 31 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.98, 1.70 (2с, каждый 3H, 2Me), 2.21, 3.19 (2д, J = 13.9 Гц, каждый 1H, CH_2CMe$_2$), 3.42, 3.96 (2д, J = 12.6 Гц, каждый 1H, CH_2CPh$_2$), 6.14, 6.23 (2д, J = 7.3 Гц, каждый 1H, β-Py$_H$), 6.67 (т, J = 7.3 Гц, 1H, γ-Py$_H$), 7.10–7.12, 7.17–7.19, 7.26–7.30, 7.57–7.60 (4м, 10H, Ph$_H$).

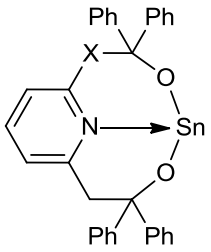
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 29.9, 33.9 (2Me), 47.7 (CH$_2$CMe$_2$), 51.3 (CH$_2$CPh$_2$), 74.6 (CMe$_2$), 80.2 (CPh$_2$), 121.9, 123.2, 126.1, 126.9, 127.1, 127.9, 136.9, 148.2, 148.5, 151.5, 153.0, 157.1, 157.7 (Ph$_C$, Py$_C$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., ТГФ-d8): -443.6 (уш. с).

Найдено, %: C 59.44, H 4.98, N 3.01 . $C_{23}H_{23}SnNO_2$ (M_w 464.1443)

Вычислено, %: C 59.52, H 4.99, N 3.02.

Станнилен 2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2O$)(CH_2CPh_2O)Sn (2.27)



X = $(CH_2)_2$
2.27

Получен аналогично **2.23** с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$ (0.46 г, 1.05 ммоль) и 2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2OH$)(CH_2CPh_2OH) (**1.17**) (0.50 г, 1.05 ммоль). После перекристаллизации из минимального количества толуола выделили станнилен **2.27** (0.56 г, 89 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.89-1.97, 3.10-3.19, 3.21-3.29 (3м, 4H, $CH_2CH_2CPh_2$), 3.66, 3.82 (2д, J = 13.4 Гц, 2H, CH_2CPh_2), 6.55-6.59, 6.95-7.03, 7.07-7.12, 7.19-7.26, 7.32-7.43, 7.49-7.53, 7.59-7.66, 7.67-7.71 (8м, 23H, Ph_H, Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 33.9 ($CH_2CH_2CPh_2$), 41.9 (CH_2CPh_2), 50.8 ($CH_2CH_2CPh_2$), 78.1, 82.9 ($2CPh_2$), 122.9, 124.6, 125.5, 125.6, 125.7, 126.4, 126.5, 126.6, 127.1, 127.3, 127.5, 127.7, 128.0, 128.2, 139.7, 148.5, 149.4, 150.9, 153.7, 156.7, 161.4 (Ph_C, Py_C).

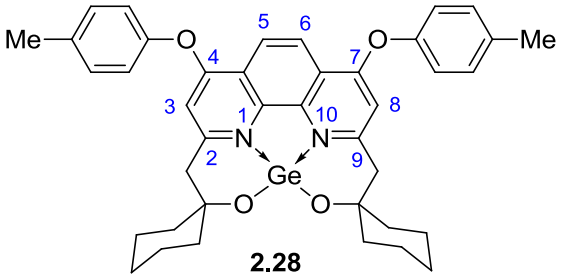
Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -277.8.

Найдено, %: C 67.75, H 4.98, N 2.35. $C_{34}H_{29}NO_2Sn$ (M_w 602.3096)

Вычислено, %: C 67.80, H 4.85, N 2.33.

Тетрилены на основе ONNO-лигандов

Гермилен Ge[2,9-(OC[*cyclo*-C_6H_{10}]CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Me)$_2$-4,7] (2.28)



2.28

Синтезирован аналогично **2.23** с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Ge$ (0.27 г, 0.70 ммоль) и 2,9-(HOC[*cyclo*-C_6H_{10}]CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Me)$_2$-4,7 (**1.20**) (0.25 г, 0.70 ммоль). После удаления летучих компонентов остаток промыли *н*-гексаном (3x3 мл). Получили гермилен **2.28** (0.31 г, 62 %) в виде порошка сероватого цвета.

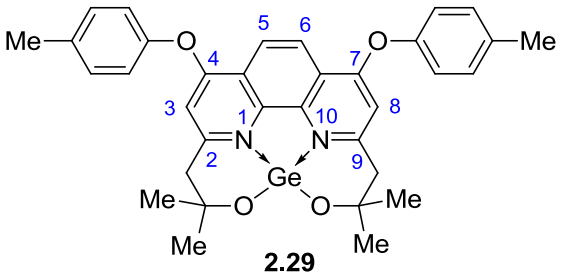
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.25-1.57 (м, 20H, 2*cyclo*-C_6H_{10}), 2.42 (с, 6H, 2*p*-C_6H_4Me), 3.03 (с, 4H, 2PhenCH_2), 6.74 (с, 2H, $Phen_H$), 7.03, 7.12 (2д, J = 7.6 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4), 8.28 (с, 2H, $Phen_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.9 (*p*-C_6H_4Me), 23.0, 25.9, 38.0 ($3CH_2$/*cyclo*-C_6H_{10}), 50.3 (PhenCH_2), 72.5 (COH), 107.6, 119.5, 120.2, 120.7, 129.9, 138.3, 150.2, 158.8, 161.2, 163.4 (*p*-C_6H_4, $Phen_C$).

Найдено, %: C 69.99, H 6.23, N 4.03. $C_{40}H_{42}GeN_2O_4$ (M_w 687.4125)

Вычислено, %: C 69.89, H 6.16, N 4.08.

Гермилен Ge[2,9-(OCMe$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Me)$_2$-4,7] (2.29)



2.29

Получен аналогично **2.23** с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Ge$ (0.27 г, 0.70 ммоль) и 2,9-(HOCMe$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Me)$_2$-4,7 (**1.21**) (0.41 г, 0.70 ммоль). После удаления летучих компонентов промыли *н*-гексаном (3x3 мл). Получили гермилен **2.29** (0.20 г, 50 %) в виде порошка серо-зеленого цвета.

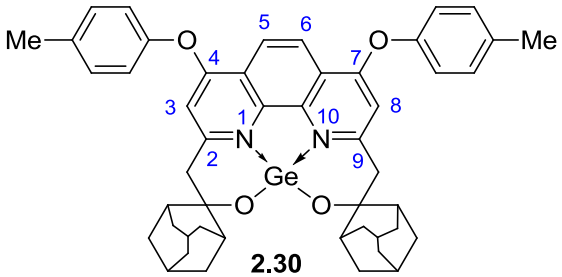
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.20 (с, 12H, OC*Me*$_2$), 2.43 (с, 6H, 2*p*-C_6H_4*Me*), 3.01 (с, 4H, 2CH_2), 6.61 (с, 2H, Phen$_H$), 6.92, 7.25 (2д, *J* = 8.6 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4,), 8.50 (с, 2H, Phen$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 20.8 (*p*-C_6H_4*Me*), 29.6 (C*Me*$_2$), 52.6 (Phen*C*H_2), 74.7 (*C*OH), 106.7, 118.3, 119.7, 120.8, 129.8, 135.3, 149.6, 152.1, 160.3, 162.4 (*p*-C_6H_4, Phen$_C$).

Найдено, %: C 67.34, H 5.72, N 4.59. $C_{34}H_{34}GeN_2O_4$ (M_w 607.2848)

Вычислено, %: C 67.24, H 5.64, N 4.61.

Гермилен Ge[2,9-(O[Ad]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7] (2.30)



2.30

Получен по аналогии с синтезом **2.23** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.27 г, 0.70 ммоль) и 2,9-(HO[Ad]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7 (**1.22**) (0.50 г, 0.70 ммоль). После удаления летучих компонентов промыли *н*-гексаном (3x3 мл). Гермилен **2.30** (0.36 г, 65 %) выделен в виде порошка серого цвета.

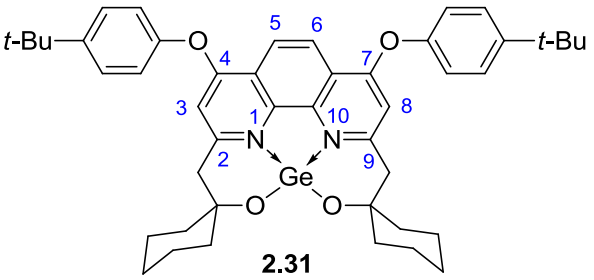
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.32-2.34 (м, 28H, Ad$_H$), 2.40 (с, 6H, 2*p*-C_6H_4*Me*), 3.25 (с, 4H, Phen*C*H_2), 6.64 (с, 2H, Phen$_H$), 7.07, 7.27 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4), 8.25 (с, 2H, Phen$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.5 (*p*-C_6H_4*Me*), 27.5, 27.9, 32.8, 34.7, 37.3, 38.7 (Ad$_C$), 47.4 (Phen*C*H_2), 78.1 (*C*OH), 108.3, 119.8, 120.5, 120.7, 130.8, 134.4, 149.9, 155.1, 161.5, 162.1 (*p*-C_6H_4, Phen$_C$).

Найдено, %: C 72.90, H 6.42, N 3.50. $C_{48}H_{50}GeN_2O_4$ (M_w 791.5616)

Вычислено, %: C 72.83, H 6.37, N 3.54.

Гермилен Ge[2,9-(OC[*cyclo*-C$_6$H$_{10}$]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7] (2.31)



2.31

Получен аналогично **2.23** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.27 г, 0.70 ммоль) и 2,9-(HOC[*cyclo*-C$_6$H$_{10}$]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7 (**1.23**) (0.25 г, 0.70 ммоль). После удаления летучих компонентов промыли *н*-гексаном (3x3 мл). Получили гермилен **2.31** (0.32 г, 60 %) в виде порошка серого цвета.

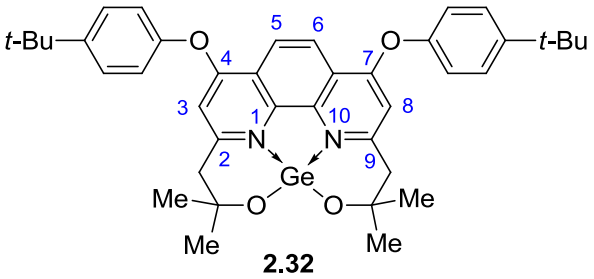
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.20 (с, 18H, 2*Me*$_3$C), 1.22-1.45 (м, 20H, 2*cyclo*-C$_6$H$_{10}$), 2.70 (с, 4H, 2Phen*C*H_2), 6.65 (с, 2H, Phen$_H$), 7.02, 7.27 (2д, *J* = 8.1 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4), 8.47 (с, 2H, Phen$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 21.8, 22.9, 38.9 (3CH_2/*cyclo*-C$_6$H$_{10}$), 31.8 (*Me*$_3$C), 34.9 (Me$_3$*C*), 49.8 (Phen*C*H_2), 71.6 (*C*OH), 109.0, 119.4, 121.2, 126.0, 129.7, 147.0, 149.1, 153.1, 161.2, 162.9 (Phen$_C$, *p*-*C*$_6$H$_4$).

Найдено, %: C 71.44, H 7.19, N 3.65. $C_{46}H_{54}GeN_2O_4$ (M_w 771.5720)

Вычислено, %: C 71.61, H 7.05, N 3.63.

Гермилен Ge[2,9-(OCMe$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7] (2.32)



2.32

Получен аналогично **2.23** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.27 г, 0.70 ммоль) и 2,9-(HOCMe$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7 (**1.24**) (0.43 г, 0.70 ммоль). После удаления летучих компонентов промыли *н*-гексаном (3х3 мл). Гермилен **2.32** (0.24 г, 50 %) выделен в виде порошка серо-зеленого цвета.

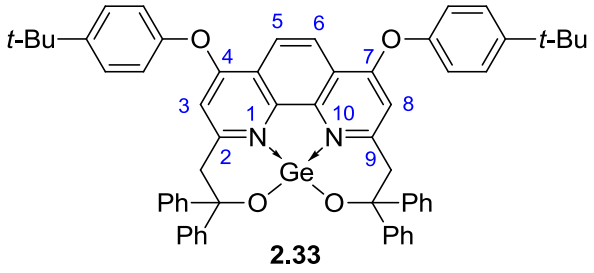
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.20 (с, 12H, 2C*Me$_2$*), 1.23 (с, 18H, 2*Me$_3$*C), 2.47 (с, 4H, 2PhenC*H$_2$*), 6.61 (с, 2H, Phen$_H$), 6.92, 7.25 (2д, *J* = 8.7 Гц, каждый 4H, 2*p*-C$_6$H$_4$), 8.50 (с, 2H, Phen$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 31.8 (*Me$_3$*C), 38.0 (Me$_3$*C*), 43.1 (C*Me$_2$*), 54.7 (PhenCH$_2$), 77.2 (*C*OH), 105.6, 112.9, 120.2, 121.2, 127.8, 148.7, 150.7, 153.9, 162.7, 167.2 (Phen$_C$, *p*-C$_6$H$_4$).

Найдено, %: C 69.95, H 6.88, N 3.99. $C_{40}H_{46}GeN_2O_4$ (M_w 691.4442)

Вычислено, %: C 69.48, H 6.71, N 4.05.

Гермилен [2,9-(OCPh$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7]Ge (2.33)



2.33

Получен аналогично **2.23** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.1130 г, 0.29 ммоль) и 2,9-(HOCPh$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Bu-*t*)$_2$-4,7 (**1.25**) (0.2500 г, 0.29 ммоль). После перекристаллизации из толуола получили гермилен **2.33** (0.1008 г, 37 %) в виде светло-красного порошка.

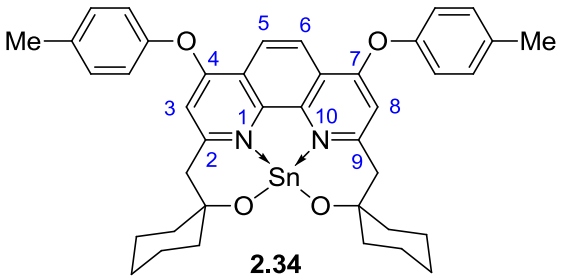
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.25 (с, 18H, 2*Me$_3$*C), 3.53 (с, 4H, 2CH$_2$), 6.53 (с, 2H, Phen$_H$), 6.92-7.01 (м, 8H, Ar$_H$), 7.12-7.16 (м, 8H, Ar$_H$), 7.35 (д, *J* = 8.6 Гц, 4H, *p*-C$_6$H$_4$), 7.68-7.75 (м, 8H, Ar$_H$), 8.05 (с, 2H, Phen$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 31.9 (*Me$_3$*C), 34.9 (Me$_3$*C*), 49.1 (CH$_2$), 79.0 (O*C*Ph$_2$), 109.4, 119.3, 120.9, 121.1, 126.8, 127.4, 127.9, 128.5, 146.2, 148.1, 148.8, 153.0, 162.1, 162.6 (Ar$_C$).

Найдено, %: C 77.02, H 6.11, N 2.74. $C_{60}H_{54}GeN_2O_4$ (M_w 939.7218)

Вычислено, %: C 76.69, H 5.79, N 2.98.

Станнилен Ge[2,9-(OC[*cyclo*-C$_6$H$_{10}$]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7] (2.34)



2.34

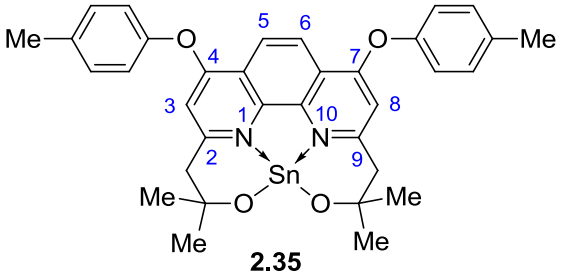
Синтезирован аналогично **2.23** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.25 г, 0.48 ммоль) и 2,9-(HOC[*cyclo*-C$_6$H$_{10}$]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7 (**1.20**) (0.29 г, 0.48 ммоль). После перекристаллизации из смеси толуол/*н*-гексан получили станнилен **2.34** (0.23 г, 51 %) в виде порошка серо-коричневого цвета.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 1.22-1.59 (м, 20H, 2*cyclo*-C$_6$H$_{10}$), 2.40 (с, 6H, 2*p*-C$_6$H$_4$*Me*), 3.00 (с, 4H, 2PhenCH$_2$), 6.61 (с, 2H, Phen$_H$), 7.07, 7.25 (2д, *J* = 7.1 Гц, каждый 4H, 2*p*-C$_6$H$_4$), 8.22 (с, 2H, Phen$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.9 (*p*-C_6H_4*Me*), 22.5, 29.9, 38.2 (3CH_2/*cyclo*-C_6H_{10}), 48.0 (Phen*C*H_2), 71.5 (*C*OH), 107.8, 118.8, 120.3, 120.7, 130.8, 138.8, 146.4, 158.6, 161.4, 162.3 (*p*-C_6H_4, $Phen_C$).

Найдено, %: C 64.98, H 5.63, N 3.99. $C_{40}H_{42}N_2O_4Sn$ (M_w 733.4825)

Вычислено, %: C 65.50, H 5.77, N 3.82.



2.35

Станнилен Sn[2,9-(OCMe$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7] (2.35)

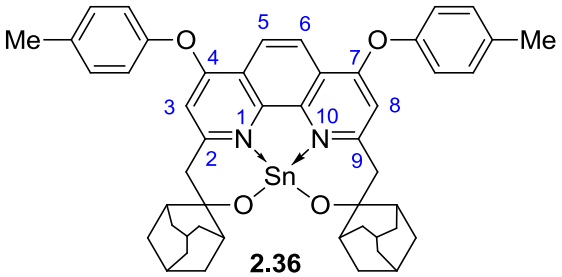
Синтезирован по методу, аналогичному для **2.23** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.27 г, 0.61 ммоль) и 2,9-(HOCMe$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7 (**1.21**) (0.43 г, 0.70 ммоль). После перекристаллизации из смеси толуол/*н*-гексан получили гермилен **2.35** (0.22 г, 52 %) в виде порошка серо-коричневого цвета.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.21 (с, 12H, 2OC*Me*$_2$), 2.41 (с, 6H, 2*p*-C_6H_4*Me*), 2.99 (с, 4H, 2Phen*C*H_2), 6.63 (с, 2H, $Phen_H$), 7.08, 7.25 (2д, *J* = 8.6 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4), 8.25 (с, 2H, $Phen_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.9 (*p*-C_6H_4*Me*), 29.6 (C*Me*$_2$), 49.6 (Phen*C*H_2), 70.6 (*C*OH), 107.8, 118.7, 119.9, 120.7, 130.7, 139.0, 145.6, 152.6, 160.8, 161.8 (*p*-C_6H_4, $Phen_C$).

Найдено, %: C 63.18, H 5.35, N 4.10. $C_{34}H_{34}N_2O_4Sn$ (M_w 653.3548)

Вычислено, %: C 62.50, H 5.25, N 4.29.



2.36

Станнилен Sn[2,9-(O[Ad]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7] (2.36)

Получен аналогично **2.23** с использованием [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.30 г, 0.68 ммоль) и 2,9-(HO[Ad]CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C$_6$H$_4$Me)$_2$-4,7 (**1.22**) (0.49 г, 0.68 ммоль). После перекристаллизации из смеси толуол/*н*-гексан получили гермилен **2.30** (0.30 г, 51 %) в виде порошка красно-серого цвета.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.36-2.09 (м, 28H, Ad_H), 2.43 (с, 6H, 2*p*-C_6H_4*Me*), 2.57, 2.81 (2 уш. с, каждый 2H, Phen*C*H_2), 6.70 (с, 2H, $Phen_H$), 7.08, 7.31 (2д, *J* = 7.8, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4), 8.24 (с, 2H, $Phen_H$).

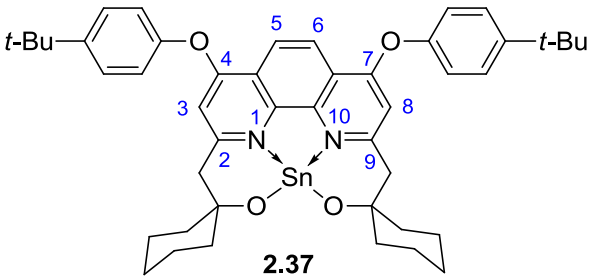
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.7 (*p*-C_6H_4*Me*), 27.4, 27.9, 33.1, 34.2, 38.6, 39.2 (Ad_C), 45.9 (Phen*C*H_2), 78.1 (*C*OH), 108.9, 119.6, 120.5, 120.8, 131.0, 135.8, 149.8, 151.7, 161.9, 162.9 (*p*-C_6H_4, $Phen_C$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): -365.2.

Найдено, %: C 69.50, H 6.45, N 3.58. $C_{48}H_{50}N_2O_4Sn$ (M_w 837.6316)

Вычислено, %: C 68.83, H 6.02, N 3.34.

Станнилен Sn[2,9-(OC[*cyclo*-C_6H_{10}]CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7] (2.37)



2.37

Получен аналогично **2.23** с использованием [(Me_3Si)$_2$N]$_2$Sn (0.25 г, 0.57 ммоль) и 2,9-(HOC[*cyclo*-C_6H_{10}]CH_2)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (**1.23**) (0.40 г, 0.57 ммоль). После перекристаллизации из смеси толуол/*н*-гексан получили станнилен **2.37** (0.20 г, 50 %) в виде порошка серого цвета.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.38 (с, 18H, 2*Me*$_3$C), 1.32-1.60 (м, 20H, 2*cyclo*-C_6H_{10}), 3.05 (с, 4H, 2PhenC*H*$_2$), 6.70 (с, 2H, Phen$_H$), 7.13, 7.49 (2д, *J* = 8.6 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4), 8.26 (с, 2H, Phen$_H$).

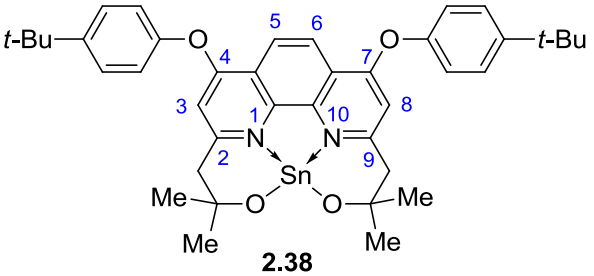
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 22.4, 26.0, 38.1 (3CH_2/*cyclo*-C_6H_{10}), 31.5 (*Me*$_3$C), 34.6 (Me_3*C*), 48.3 (Phen*C*H$_2$), 71.5 (*C*OH), 108.4, 118.7, 120.1, 120.2, 127.1, 148.5, 149.6, 152.2, 161.5, 162.1 (Phen$_C$, *p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -320.1.

Найдено, %: C 67.48, H 6.85, N 3.54. $C_{46}H_{54}N_2O_4Sn$ (M_w 817.6420)

Вычислено, %: C 67.57, H 6.66, N 3.43.

Станнилен Sn[2,9-(OCMe$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7] (2.38)



2.38

Синтезирован аналогично **2.23** с использованием [(Me_3Si)$_2$N]$_2$Sn (0.27 г, 0.61 ммоль) и 2,9-(HOCMe$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (**1.24**) (0.30 г, 0.61 ммоль). После перекристаллизации из смеси толуол/*н*-гексан получили станнилен **2.38** (0.20 г, 60 %) в виде порошка серо-коричневого цвета.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.38 (с, 18H, 2*Me*$_3$C), 1.44 (с, 12H, 2C*Me*$_2$), 3.03 (с, 4H, 2PhenC*H*$_2$), 6.71 (с, 2H, Phen$_H$), 7.08, 7.50 (2д, *J* = 8.9 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4), 8.24 (с, 2H, Phen$_H$).

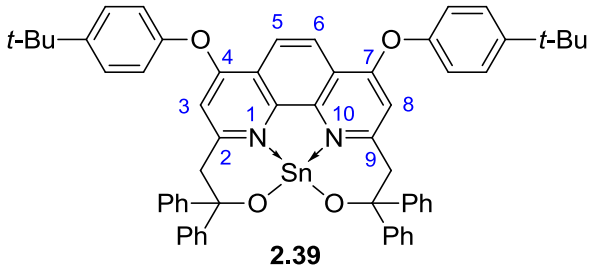
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 31.4 (*Me*$_3$C), 34.6 (Me_3*C*), 48.8 (C*Me*$_2$), 53.2 (Phen*C*H$_2$), 70.5 (*C*OH), 108.0, 118.7, 120.3, 120.7, 128.2, 148.6, 149.7, 151.9, 161.5, 164.2 (Phen$_C$, *p*-C_6H_4).

ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): -349.6.

Найдено, %: C 67.04, H 6.45, N 3.99. $C_{40}H_{46}N_2O_4Sn$ (M_w 737.5142)

Вычислено, %: C 65.14, H 6.29, N 3.80.

Станнилен [2,9-(OCPh$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7]Sn (2.39)



2.39

Получен аналогично **2.23** с использованием [(Me_3Si)$_2$N]$_2$Sn (0.2720 г, 0.62 ммоль) и 2,9-(HOCPh$_2$CH$_2$)$_2$Phen(O-*p*-C_6H_4Bu-*t*)$_2$-4,7 (**1.25**) (0.5387 г, 0.62 ммоль). После перекристаллизации из толуола получили станнилен **2.39** (0.2444 г, 40 %) в виде зеленого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.28 (с, 18H, 2*Me*$_3$C), 3.56, 3.80 (2д, *J* = 13.6 Гц, каждый 2H, 2CH_2), 6.50 (с, 2H, Phen$_H$), 6.92-6.98 (м, 8H, Ar$_H$), 7.22-7.28 (м, 5H, Ar$_H$), 7.40 (д, *J* = 8.8 Гц, 4H, *p*-C_6H_4), 7.50-7.57 (м, 5H, Ar$_H$), 7.81-7.87 (м, 4H, Ar$_H$), 7.94-8.02 (м, 4H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 31.9 (*Me*$_3$C), 35.0 (Me$_3$*C*), 50.1 (Phen*C*H$_2$), 79.0 (O*C*Ph$_2$), 110.4, 119.0, 121.0, 121.4, 127.4, 127.6, 127.9, 130.6, 148.4, 149.7, 152.4, 153.9, 162.1, 163.0 (Ar$_C$).

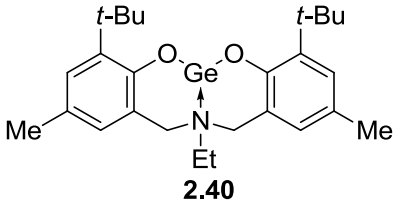
Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): -448.0.

Найдено, %: C 73.55, H 5.93, N 2.69. $C_{60}H_{54}N_2O_4Sn$ (M_w 985.7918)

Вычислено, %: C 73.10, H 5.52, N 2.84.

Тетрилены на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов))

Гермилен EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)O]$_2$Ge (2.40)



2.40

Синтезирован аналогично **2.23** с использованием лиганда EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)OH]$_2$ (**1.27**) (1.12 г, 2.82 ммоль) и [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (1.11 г, 2.82 ммоль). После удаления летучих компонентов остаток промыли *н*-гексаном (3x3 мл). Получили гермилен **2.40** (0.92 г, 70 %) в виде белого порошка.

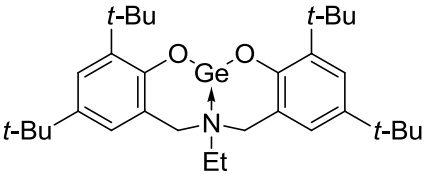
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.60 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 1.70 (с, 18H, 2C*Me*$_3$), 2.24 (квадр, *J*= 7.2 Гц, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 2.25 (с, 6H, 2Me$_{Ar}$), 2.95, 3.21 (2д, *J* = 12.4 Гц, каждый 2H, 2NC*H*$_2$Ar), 6.47, 7.29 (2д, *J* = 1.8 Гц, каждый 2H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 8.0 (CH$_2$*C*H$_3$), 21.1 (Me$_{Ar}$), 30.4 (C*Me*$_3$), 34.9 (*C*Me$_3$), 49.9 (*C*H$_2$CH$_3$), 53.4 (N*C*H$_2$), 124.0, 127.7, 128.9, 129.0, 141.1, 154.6 (Ar$_C$).

Найдено, %: C 66.46, H 7.93, N 3.03. $C_{26}H_{37}GeNO_2$ (M_w 468.2175)

Вычислено, %: C 66.70, H 7.97, N 2.99.

Гермилен EtN[CH$_2$-2,4,6-C$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ge (2.41)



2.41

Синтезирован способом, аналогичным для **2.23**, с использованием лиганда EtN[CH$_2$-2,4,6-C$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.28**) (0.80 г, 1.67 ммоль) и [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.66 г, 1.68 ммоль). После удаления летучих компонентов остаток промыли *н*-гексаном (3x3 мл). Получили гермилен **2.41** (0.39 г, 42 %) в виде белого порошка.

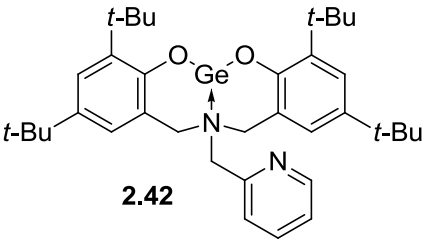
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.60 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 1.38, 1.72 (2с, каждый 18H, 4C*Me*$_3$), 2.24 (квадр, *J* = 7.2 Гц, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 2.99, 3.25 (2д, *J* = 12.4 Гц, каждый 2H, 2NC*H*$_2$Ar), 6.75, 7.61 (2д, *J*= 2.3 Гц, каждый 2H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 8.0 (CH$_2$*C*H$_3$), 30.5, 32.0 (2C*Me*$_3$), 34.4, 35.3 (2*C*Me$_3$), 50.1 (*C*H$_2$CH$_3$), 54.0 (N*C*H$_2$Ar), 123.4, 125.0, 125.1, 140.5, 141.2, 154.5 (Ar$_C$).

Найдено, %: C 69.64, H 9.01, N 2.48. $C_{32}H_{49}GeNO_2$ (M_w 552.3759)

Вычислено, %: C 69.58, H 8.94, N 2.54.

Гермилен 2-PyCH$_2$N[CH$_2$-2,4,6-C$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ge (2.42)



2.42

Получен аналогично **2.23** с использованием лиганда 2-PyCH$_2$N[CH$_2$-2,4,6-C$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.29**) (0.87 г, 1.59 ммоль) и [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.63 г, 1.59 ммоль). После концентрирования раствора (до 3 мл) добавили *н*-гексан (4 мл), выпавший осадок отфильтровали, промыли *н*-гексаном (3х3 мл). Получили гермилен **2.42** (0.85 г, 87 %) в виде белого порошка.

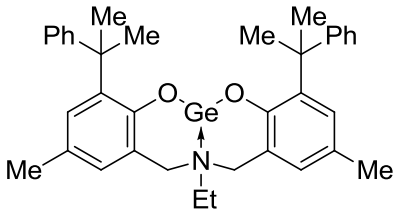
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.34, 1.76 (2с, каждый 18H, 4C*Me$_3$*), 3.63, 3.82 (2д, *J* = 12.6 Гц, каждый 2H, 2NC*H*$_2$Ar), 3.68 (с, 2H, NC*H*$_2$Py), 6.45–6.55 (м, 2H, Py$_H$), 6.83–6.92 (м, 3H, Py$_H$, Ar$_H$), 7.62 (д, *J* = 2.5 Гц, 2H, Ar$_H$), 8.27-8.34 (м, 1H, Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 30.6, 31.9 (2C*Me$_3$*), 34.3, 35.3 (2*C*Me$_3$), 54.5, 59.3 (N*C*H$_2$Ar, N*C*H$_2$Py), 122.9, 123.7, 125.0, 125.8, 125.9, 135.8, 140.4, 141.1, 149.6, 153.2, 155.0 (Py$_C$, Ar$_C$).

Найдено, %: C 70.14, H 7.87, N 4.34. $C_{36}H_{50}GeN_2O_2$ (M_w 615.4344)

Вычислено, %: C 70.26, H 8.19, N 4.55.

Гермилен EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(CMe$_2$Ph)$_2$O]$_2$Ge (2.43)



2.43

Синтезирован аналогично **2.23** с использованием лиганда EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(CMe$_2$Ph)$_2$OH]$_2$ (**1.30**) (0.15 г, 0.29 ммоль) и [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Ge (0.11 г, 0.29 ммоль). После удаления летучих компонентов остаток промыли *н*-гексаном (3х3 мл). Получили гермилен **2.43** (0.13 г, 76 %) в виде белого порошка.

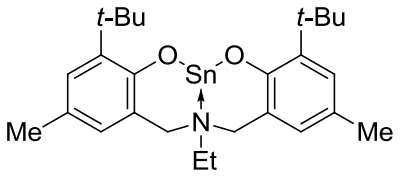
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 1.10 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 1.59, 1.78 (2с, каждый 6H, 2C*Me*$_2$Ph), 2.33 (с, 6H, Me$_{Ar}$), 2.64 (квадр, *J* = 7.1 Гц, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 3.26, 3.42 (2д, *J* = 12.4 Гц, каждый 2H, 2NC*H*$_2$Ar), 6.64 (с, 2H, Ar$_H$), 7.05–7.30 (м, 12H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 8.0 (CH$_2$*C*H$_3$), 20.9 (Me$_{Ar}$), 26.7, 32.3 (C*Me*$_2$Ph), 41.7 (*C*Me$_2$), 49.8, 53.0 (*C*H$_2$CH$_3$, N*C*H$_2$Ar), 124.0, 124.9, 126.3, 127.1, 127.6, 128.5, 128.9, 140.6, 151.6, 153.4 (Ar$_C$).

Найдено, %: C 72.94, H 7.03, N 2.41. $C_{36}H_{41}GeNO_2$ (M_w 592.3562)

Вычислено, %: C 72.99, H 6.98, N 2.36.

Станнилен EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)O]$_2$Sn (2.44)



2.44

Синтезирован аналогично **2.23** с использованием лиганда EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)OH]$_2$ (**1.27**) (0.65 г, 1.64 ммоль) и [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.73 г, 1.64 ммоль). После удаления летучих компонентов остаток промыли *н*-гексаном (3х3 мл). Получили станнилен **2.44** (0.45 г, 54 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 0.57 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 1.70 (с, 18H, 2C*Me$_3$*), 2.14 (квадр, *J*= 7.3 Гц, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 2.27 (с, 6H, Me$_{Ar}$), 3.00, 3.25 (2д, *J* = 12.6 Гц, каждый 2H, 2NC*H*$_2$Ar), 6.48, 7.31 (2д, *J* = 2.3 Гц, каждый 2H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 9.4 (CH$_2$*C*H$_3$), 21.0 (Me$_{Ar}$), 30.4 (C*Me$_3$*), 35.0 (*C*Me$_3$), 50.0 (*C*H$_2$CH$_3$), 54.7 (N*C*H$_2$Ar), 123.7, 126.2, 129.1, 129.8, 140.8, 156.8 (Ar$_C$).

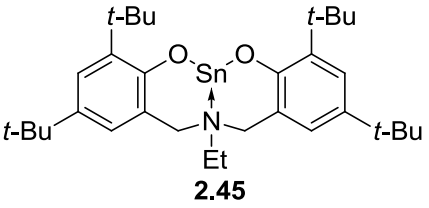
Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C$_6$D$_6$): -420.4.

МС (MALDI-TOF, m/z): 553 [M+K]$^+$.

Найдено, %: C 60.61, H 7.32, N 2.63. $C_{26}H_{37}NO_2Sn$ (M_w 514.2864)

Вычислено, %: C 60.72, H 7.25, N 2.72.

Станнилен EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Sn (2.45)



2.45

Синтезирован аналогично **2.23** с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.28**) (0.77 г, 1.61 ммоль) и [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.71 г, 1.61 ммоль). После удаления летучих компонентов остаток промыли *н*-гексаном (3x3 мл). Получили станнилен **2.45** (0.61 г, 64 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.56 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.39, 1.73 (2с, каждый 18H, 4C*Me*$_3$), 2.16 (квадр, *J* = 7.2 Гц, 2H, CH_2CH_3), 3.06, 3.30 (2д, *J* = 12.4 Гц, каждый 2H, 2NCH_2Ar), 6.75, 7.62 (2д, *J*= 2.5 Гц, каждый 2H, Ar$_H$).

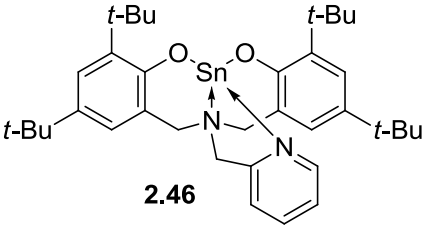
Спектр ЯМР (δ, м.д., C_6D_6): 9.4 (CH_2CH_3), 30.4, 32.0 (2C*Me*$_3$), 34.3, 35.3 (2*C*Me$_3$), 50.1 (CH_2CH_3), 55.3 (NCH_2Ar), 123.2, 125.1, 125.9, 139.7, 140.2, 156.7 (Ar$_C$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): -422.7.

Найдено, %: C 64.52, H 8.24, N 2.33. $C_{32}H_{49}NO_2Sn$ (M_w 598.4459)

Вычислено, %: C 64.22, H 8.25, N 2.34.

Станнилен 2-PyCH_2N[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Sn (2.46)



2.46

Синтезирован аналогично синтезу **2.23** с использованием лиганда 2-PyCH_2N[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.29**) (0.47 г, 0.86 ммоль) и [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.38 г, 0.87 ммоль). После упаривания раствора (до 3 мл) добавили *н*-гексан (4 мл), выпавший осадок отфильтровали, промыли *н*-гексаном (3x3 мл). Получили гермилен **2.42** (0.38 г, 67 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.36, 1.79 (2с, каждый 18H, 4C*Me*$_3$), 3.30, 3.54 (2д, *J* = 12.1 Гц, каждый 2H, 2NCH_2Ar), 3.34 (с, 2H, NCH_2Py), 6.14 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H, Py$_H$), 6.20–6.25 (м, 1H, Py$_H$), 6.62 (д, *J* = 2.5 Гц, 2H, Ar$_H$), 6.68–6.74 (м, 1H, Py$_H$), 7.51 (д, *J* = 2.5 Гц, 2H, Ar$_H$), 7.68 (д, *J* = 4.6 Гц, 1H, Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 30.6, 32.1 (2C*Me*$_3$), 34.1, 35.4 (2*C*Me$_3$), 59.5, 62.2 (NCH_2Ar, NCH_2Py), 122.1, 122.3, 123.4, 124.5, 125.4, 136.7, 137.9, 139.2, 146.9, 154.2, 158.5 (Py$_C$, Ar$_C$).

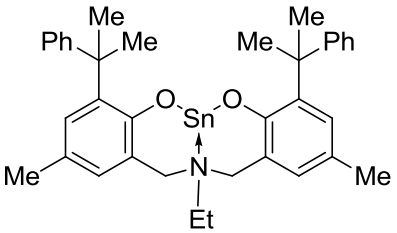
Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): -514.2.

ESI-HRMS: Вычислено: 663.2957 $[M+H]^+$.

Найдено: 663.2967 $[M+H]^+$.

Кристаллы **2.46**, пригодные для РСА, получены при кристаллизации из насыщенного раствора в *н*-гексане.

Станнилен EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(CMe_2Ph)$_2$O]$_2$Ge (2.47)



2.47

Получен аналогично **2.23** с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(CMe_2Ph)$_2$OH]$_2$ (**1.30**) (0.21 г, 0.40 ммоль) и [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$Sn (0.18 г, 0.40 ммоль). После удаления летучих компонентов остаток промыли *н*-гексаном (3x3 мл). Получили

станнилен **2.47** (0.15 г, 60 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР (δ, м.д., C_6D_6): 0.38 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.74, 2.03 (2с, каждый 6H, $2CMe_2Ph$), 1.97 (квадр, *J* = 7.3 Гц, 2H, CH_2CH_3), 2.33 (с, 6H, Me_{Ar}), 2.77, 3.14 (2д, *J* = 12.3 Гц, каждый 2H, $2NCH_2Ar$), 6.52 (д, *J* = 1.8 Гц 2H, Ar_H), 7.20–7.33, 7.41–7.45, 7.46–7.51 (3м, 12H, Ar_H).

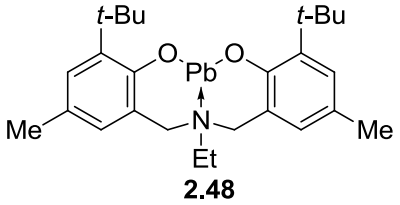
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 9.4 (CH_2CH_3), 21.2 (Me_{Ar}), 27.2, 32.2 (CMe_2Ph), 42.2 (CMe_2), 50.0, 54.6 (CH_2CH_3, NCH_2Ar), 124.5, 125.3, 125.7, 126.8, 128.1, 128.7, 130.1, 141.1, 152.7, 156.3 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): -448.5.

Найдено, %: C 67.22, H 6.31, N 2.11. $C_{36}H_{41}NO_2Sn$ (M_w 638.4262)

Вычислено, %: C 67.73, H 6.47, N 2.19.

Плюмбилен EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$Sn (2.48)



2.48

Синтезирован аналогично **2.23** с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)OH]$_2$ (**1.27**) (0.33 г, 0.84 ммоль) и [$(Me_3Si)_2N]_2Pb$ (0.45 г, 0.85 ммоль). После удаления летучих компонентов остаток промыли *н*-гексаном (3х3 мл). Получили плюмбилен **2.48** (0.39 г, 78 %) в виде белого порошка.

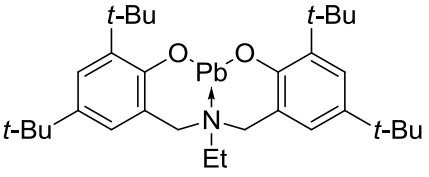
Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 0.50 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.73 (с, 18H, $2CMe_3$), 2.23 (квадр, *J*= 7.1 Гц, 2H, CH_2CH_3), 2.35 (с, 6H, Me_{Ar}), 3.37, 3.51 (2д, *J* = 11.6 Гц, каждый 2H, NCH_2Ar), 6.52-6.59, 7.37-7.43 (2м, каждый 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 10.3 (CH_2CH_3), 21.0 (Me_{Ar}), 30.7 (CMe_3), 35.0 (CMe_3), 48.9 (CH_2CH_3), 54.7 (NCH_2Ar), 124.6, 125.2, 128.9, 130.2, 141.4, 158.8 (Ar_C).

Найдено, %: C 51.99, H 6.19, N 2.21. $C_{26}H_{37}NO_2Pb$ (M_w 602.7764)

Вычислено, %: C 51.81, H 6.19, N 2.32.

Плюмбилен EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Pb (2.49)



2.49

Синтезирован аналогично **2.23** с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.28**) (0.43 г, 0.89 ммоль) и [$(Me_3Si)_2N]_2Pb$ (0.48 г, 0.91 ммоль). После удаления летучих компонентов остаток промыли *н*-гексаном (3х3 мл). Получили плюмбилен **2.49** (0.48 г, 79 %) в виде белого порошка.

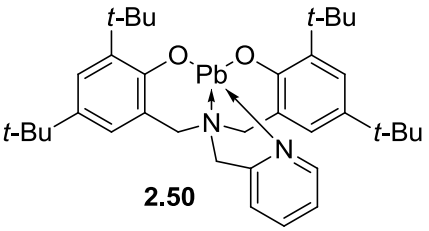
Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 0.49 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.40, 1.75 (2с, каждый 18H, $4CMe_3$), 2.29 (квадр, *J* = 7.0 Гц, 2H, CH_2CH_3), 3.44, 3.57 (2д, *J* = 11.4 Гц, каждый 2H, $2NCH_2Ar$), 6.79-6.86, 7.68-7.74 (2м, каждый 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 10.4 (CH_2CH_3), 30.7, 32.2 (CMe_3), 34.1, 35.4 (CMe_3), 49.0 (CH_2CH_3), 55.3 (NCH_2Ar), 124.1, 124.8, 126.3, 138.7, 140.7, 158.8 (Ar_C).

Найдено, %: C 55.71, H 7.19, N 1.97. $C_{32}H_{49}NO_2Pb$ (M_w 686.9359)

Вычислено, %: C 55.95, H 7.19, N 2.04.

Плюмбилен 2-$PyCH_2N$[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Pb (2.50)



2.50

Синтезирован методом, аналогичным для **2.23**, с использованием лиганда 2-$PyCH_2N$[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$

(**1.29**) (0.52 г, 0.98 ммоль) и $[(Me_3Si)_2N]_2Pb$ (0.53 г, 0.99 ммоль). После упаривания раствора (до 3 мл) добавили *н*-гексан (4 мл), выпавший осадок отфильтровали, промыли *н*-гексаном (3х3 мл). Получили плюмбилен **2.50** (0.54 г, 74 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.41, 1.81 (2с, каждый 18H, 4C*Me*$_3$), 3.57, 3.80 (2д, *J* = 11.7 Гц, каждый 2H, 2NC*H*$_2$Ar), 3.57 (с, 2H, NC*H*$_2$Py), 6.22–6.37 (м, 2H, Py$_H$), 6.73–6.80 (м, 1H, Py$_H$), 6.84 (д, *J* = 2.4 Гц, 2H, Ar$_H$), 7.58 (д, *J* = 4.7 Гц, 1H, Py$_H$), 7.66 (д, *J* = 2.4 Гц, 2H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 30.8, 32.3 (2C*Me*$_3$), 34.0, 35.4 (2*C*Me$_3$), 59.1 (уш. с, *C*H$_2$Py), 61.9 (NCH$_2$Ar), 122.2, 123.0, 123.9, 124.5, 126.1, 137.0, 140.0, 147.3, 156.4, 160.3 (Py$_C$, Ar$_C$). Сигнал одного ароматического атома углерода не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

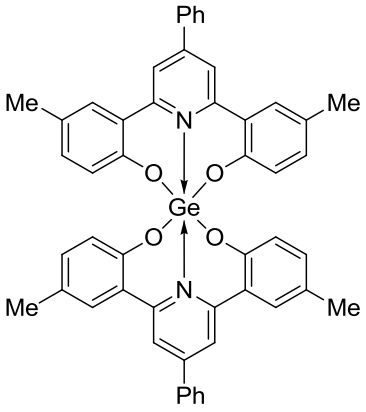
Найдено, %: C 57.87, H 6.91, N 3.58. $C_{36}H_{50}N_2O_2Pb$ (M_w 749.9933)

Вычислено, %: C 57.65, H 6.72, N 3.74.

Тетрилены на основе ONO-лигандов (пиридинобис(фенолов))

Общая методика. Раствор лиганда (2.00 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили по каплям к раствору $M[N(SiMe_3)_2]_2$ (M = Ge, Sn) (2.00 ммоль) в толуоле (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч, затем летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси толуол/*н*-гексан.

Герман (2,6-Py(4-Ph)[2,5-MeC$_6$H$_3$O]$_2$)$_2$Ge (2.51)



2.51

Получен по общей методике с использованием лиганда 2,6-Py(4-Ph)[2,5-MeC$_6$H$_3$OH]$_2$ (**1.31**) (0.4016 г, 1.10 ммоль) и $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$ (0.4300 г, 1.10 ммоль). Получили герман **2.51** (0.2784 г, 63 %) в виде желтого порошка.

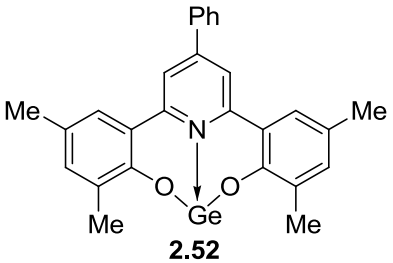
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.33 (с, 12H, 4Me$_{Ar}$), 7.03, 7.20 (д, *J*= 7.8 Гц, каждый 4H, Ar$_H$), 7.37-7.44 (м, 4H, Ar$_H$), 7.48-7.56 (м, 6H, Ar$_H$), 7.63-7.71 (м, 8H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.6 (Me$_{Ar}$), 119.1, 123.5, 123.5, 127.2, 127.8, 129.5, 130.1, 134.5, 137.1, 150.4, 153.1, 153.8 (Ar$_C$, Py$_C$). Сигнал одного Ar$_C$ не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

Найдено, %: C 75.27, H 4.91, N 3.31. $C_{50}H_{38}GeN_2O_4$ (M_w 803.4877)

Вычислено, %: C 74.74, H 4.77, N 3.49.

Гермилен 2,6-Py(4-Ph)[2,3,5-Me$_2$C$_6$H$_2$O]$_2$Ge (2.52)



2.52

Получен по общей методике с использованием лиганда 2,6-Py(4-Ph)[2,3,5-Me$_2$C$_6$H$_2$OH]$_2$ (**1.32**) (0.1900 г, 0.48 ммоль) и $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$ (0.1889 г, 0.48 ммоль). Получили гермилен **2.52** (0.1208 г, 54 %) в виде желтоватого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.21, 2.46 (2с, каждый 6H, 4Me$_{Ar}$), 6.97-7.04, 7.09-7.15 (2м, каждый 2H, Ar$_H$), 7.18-7.24 (м, 5H, Ar$_H$), 7.22 (с, 2H, Py$_H$).

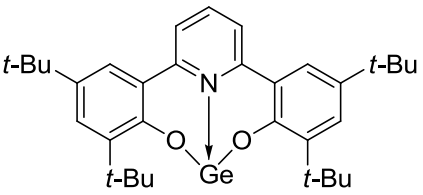
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 18.0, 21.1 ($2Me_{Ar}$), 119.8, 124.0, 126.3, 127.9, 128.5, 128.9, 129.6, 130.1, 133.2, 136.1, 151.5, 152.7, 158.8 (Ar_C, Py_C).

МС (MALDI-TOF, m/z): 467 $[M+1]^+$.

Найдено, %: C 69.12, H 4.85, N 2.95. $C_{27}H_{23}GeNO_2$ (M_w 466.1170)

Вычислено, %: C 69.57, H 4.97, N 3.00.

Гермилен 2,6-Py [2,3,5-(*t*-Bu)$_2$C$_6$H$_2$O]$_2$Ge (2.53)



2.53

Получен по общей методике с использованием лиганда 2,6-Py[2,4,6-(*t*-Bu)$_2$C$_6$H$_2$OH]$_2$ (**1.33**) (0.4877 г, 1.00 ммоль) и Ge[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$ (0.3934 г, 1.00 ммоль). Получили гермилен **2.53** (0.4243 г, 76 %) в виде желтоватого порошка.

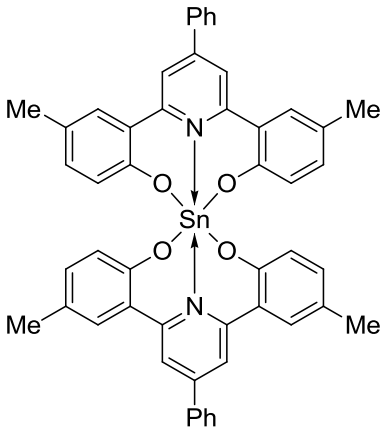
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.36, 1.50 (2с, каждый 18H, $2Me_3C$), 7.37 (д, *J* = 2.5 Гц, 2H, Ar_H), 7.47-7.54 (м, 4H, Ar_H), 7.94 (т, *J* = 8.1 Гц, 1H, Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 29.9, 31.5 ($2Me_3C$), 34.4, 35.1 ($2Me_3C$), 121.5, 122.5, 124.4, 128.1, 141.3, 141.9, 142.7, 151.2, 151.3 (Ar_C, Py_C).

Найдено, %: C 70.72, H 7.46, N 2.32. $C_{33}H_{43}GeNO_2$ (M_w 558.3400)

Вычислено, %: C 70.99, H 7.76, N 2.51.

Станнан (2,6-Py(4-Ph)[2,5-MeC$_6$H$_3$O]$_2$)$_2$Sn (2.54)



2.54

Получен по общей методике с использованием лиганда 2,6-Py(4-Ph)[2,5-MeC$_6$H$_3$OH]$_2$ (**1.31**) (0. 7349 г, 2.00 ммоль) и Sn[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$ (0.8790 г, 2.00 ммоль). Получили станнан **2.54** (0.2719 г, 32 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.37 (с, 12H, $4Me_{Ar}$), 6.65-6.73, 7.15-7.20 (2м, каждый 4H, Ar_H), 7.40-7.46 (м, 6H, Ar_H), 7.54–7.63 (м, 4H, Ar_H), 7.73-7.78 (м, 4H, Ar_H), 7.90 (с, 4H, Py_H).

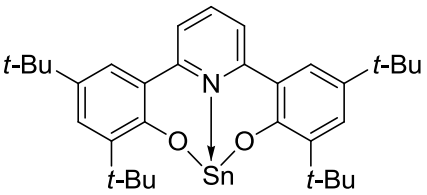
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.8 (Me_{Ar}), 121.5, 121.7, 121.9, 127.2, 127.3, 128.1, 128.2, 129.0, 129.4, 133.2, 152.9, 158.5, 159.4 (Ar_C, Py_C).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -709.1.

Найдено, %: C 70.84, H 4.61, N 3.38. $C_{50}H_{38}N_2O_4Sn$ (M_w 849.5577)

Вычислено, %: C 70.69, H 4.51, N 3.30.

Станнилен 2,6-Py [2,3,5-(*t*-Bu)$_2$C$_6$H$_2$O]$_2$Ge (2.55)



2.55

Получен по общей методике с использованием лиганда 2,6-Py[2,4,6-(*t*-Bu)$_2$C$_6$H$_2$OH]$_2$ (**1.33**) (0.2242 г, 0.46 ммоль) и Sn[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$ (0.2020 г, 0.46 ммоль). Получили станнилен **2.55** (0.2252 г, 81 %) в виде желтоватого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.35, 1.51 (2с, каждый 18H, $2Me_3C$), 7.29 (д, *J* = 1.9 Гц, 2H, Ar_H), 7.44 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H, Py_H), 7.48 (д, *J* = 1.9 Гц, 2H, Ar_H), 7.94 (т, *J* = 8.1 Гц, 1H, Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 29.9, 31.6 (2*Me*$_3$C), 34.3, 35.2 (2Me$_3$*C*), 122.7, 123.8, 126.1, 127.7, 140.7, 141.2, 142.6, 153.5, 154.0 (Ar_C, Py_C).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -496.6.

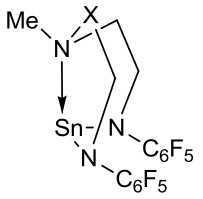
Найдено, %: C 65.89, H 7.36, N 2.48. $C_{33}H_{43}NO_2Sn$ (M_w 604.4100)

Вычислено, %: C 65.58, H 7.17, N 2.32.

Тетрилены на основе NNN-лигандов

Общая методика. К раствору $[(Me_3Si)_2N]_2M$ (M = Ge, Sn) (2.00 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили по каплям раствор соответствующего лиганда (2.00 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение суток. После удаления летучих компонентов к остатку добавили *н*-гексан (5 мл), осадок отфильтровали, промыли *н*-гексаном (2х2 мл).

MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)Sn (2.56)



X=(CH$_2$)$_2$

2.56

Синтезирован по общей методике с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$ (1.01 г, 2.23 ммоль) и MeN(CH$_2$CH$_2$NHC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NHC$_6$F$_5$) (**1.36**) (1.03 г, 2.23 ммоль). Получили MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)Sn (**2.56**) (0.76 г, 57 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.82-1.92, 2.12-2.23 (2м, каждый 1H, CH$_2$C*H*$_2$CH$_2$), 2.61 (с, 3H, Me), 2.90-3.02, 3.18-3.28 (2м, каждый 1H, MeNC*H*$_2$CH$_2$N), 3.18-3.28, 3.39-3.43 (2м, каждый 1H, MeNC*H*$_2$CH$_2$CH$_2$N), 3.45-3.53, 3.60-3.70, 3.86-3.95, 3.97-4.04 (4м, каждый 1H, CH$_2$NC$_6$F$_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 29.7 (Me), 44.6 (CH$_2$*C*H$_2$CH$_2$), 46.6, 49.8 (2т, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 4.4 Гц, *C*H$_2$NC$_6$F$_5$), 57.0, 98.6 (MeN*C*H$_2$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

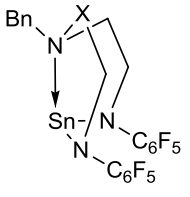
Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -151.2 - (-140.4) (м).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -176.86 – (-176.50), -175.57 – (-175.22) (2м, каждый 1F), - 166.50, -166.10 (2т, $^3J_{19F\text{-}19F}$ = 20.7 Гц, каждый 2F), -156.22 (д, $^3J_{19F\text{-}19F}$ = 16.6 Гц, 2F), -154.35 (д, $^3J_{19F\text{-}19F}$ = 18.4 Гц, 2F).

Найдено, %: C 37.34, H 2.31, N 7.18. $C_{18}H_{13}F_{10}N_3Sn$ (M_w 580.0100)

Вычислено, %: C 37.27, H 2.26, N 7.24.

BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)Sn (2.57)



X=(CH$_2$)$_2$

2.57

Синтезирован по общей методике с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$ (0.36 г, 0.82 ммоль) и BnN(CH$_2$CH$_2$NHC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NHC$_6$F$_5$) (**1.37**) (0.44 г, 0.82 ммоль). Получили [BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)]Sn (**2.57**) (0.34 г, 63 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.90-1.95, 2.07-2.13 (2м, каждый 1H, CH$_2$C*H*$_2$CH$_2$), 2.83-2.89, 2.98-3.04, 3.05-3.14, 3.34-3.38, 3.60-3.66 (5м, 8H, CH$_2$N), 3.99, 4.14 (2д, *J* = 13.4 Гц, каждый 1H, PhC*H*$_2$), 7.33-7.37, 7.40-7.44 (2м, 5H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 26.8 ($CH_2\mathit{C}H_2CH_2$), 44.8-44.9, 49.3-49.4 (2м, $2\mathit{C}H_2NC_6F_5$), 51.6, 54.7 ($2PhCH_2N\mathit{C}H_2$), 59.2 ($Ph\mathit{C}H_2$), 128.8, 129.4, 131.7, 138.7 (Ph_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

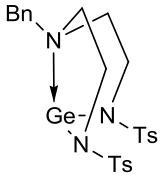
Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -153.2- (-140.7) (м).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -176.48 – (-176.27) (м, 1F), -175.82 – (-175.60) (м, 1F), -166.46 - (-166.33) (м, 2F), -166.12 - (-165.98) (м, 2F), -156.70 - (-156.59) (м, 2F), -154.63 - (-154.50) (м, 2F).

Найдено, %: C 43.87, H 2.64, N 6.51. $C_{24}H_{17}F_{10}N_3Sn$ (M_w 656.1059)

Вычислено, %: C 43.93, H 2.61, N 6.40.

BnN(CH$_2$CH$_2$NTs)$_2$Ge (2.58)



2.58

Синтезирован по общей методике с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Ge$ (0.39 г, 1.00 ммоль) и $BnN(CH_2CH_2N(H)Ts)_2$ (**1.40**) (0.50 г, 1.00 ммоль). Выпавший осадок отфильтровали, промыли *н*-гексаном (3х5 мл) и перекристаллизовали из минимального количества толуола. Получили гермилен **2.58** (0.52 г, 91 %) в виде белого порошка.

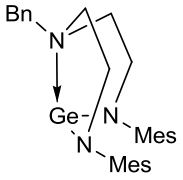
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.36 (с, 6H, $2Me_{Ts}$), 2.68–2.80, 2.95–3.07, 3.08–3.20, 3.35–3.46 (4м, каждый 2H, $4NC\mathit{H}_2$), 4.14 (с, 2H, $PhC\mathit{H}_2N$), 7.18 (д, J = 7.8 Гц, 4H, *p*-C_6H_4), 7.27–7.41 (м, 5H, Ph_H), 7.74 (д, J = 7.8 Гц, 4H, *p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 (Me_{Ts}), 46.9, 58.1, 63.6 ($3NC\mathit{H}_2$), 127.0, 129.1, 129.4, 129.7, 131.3, 138.6, 142.3 (Ar_C). Сигнал одного Ar_C не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

Найдено, %: C 52.38, H 5.16, N 6.99. $C_{25}H_{29}GeN_3O_4S_2$ (M_w 572.2855)

Вычислено, %: C 52.47, H 5.11, N 7.34.

BnN(CH$_2$CH$_2$NMes)$_2$Ge (2.59)



2.59

Получен по общей методике с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Ge$ (0.68 г, 1.73 ммоль) и $BnN(CH_2CH_2N(H)Mes)_2$ (**1.41**) (0.74 г, 1.73 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 суток, затем летучие компоненты удалили в вакууме, добавили *н*-гексана (5 мл). Осадок отфильтровали, промыли *н*-гексаном (3х2 мл). Получили гермилен **2.59** (0.23 г, 28 %) в виде бежевого порошка.

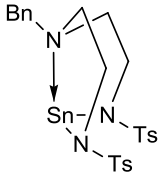
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.25 (с, 6H, $2Me_{Mes}$), 2.48 (с, 12H, $4Me_{Mes}$), 2.16-2.24 (м, 4H, $2NC\mathit{H}_2$), 2.66-2.80, 2.89-3.01 (2м, каждый 2H, $2NC\mathit{H}_2$), 3.94 (с, 2H, $PhC\mathit{H}_2N$), 6.94 (с, 4H, Mes_H), 7.02-7.14 (м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 20.9, 21.3 ($2Me_{Mes}$), 55.8, 60.0, 65.1 ($3NC\mathit{H}_2$), 128.6, 128.8, 129.8, 131.3, 131.6, 133.6, 148.0 (Ar_C). Сигнал одного Ar_C не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

Найдено, %: C 68.95, H 7.32, N 8.23. $C_{29}H_{37}GeN_3$ (M_w 500.2642)

Вычислено, %: C 69.63, H 7.45, N 8.40.

BnN(CH$_2$CH$_2$NTs)$_2$Sn (2.60)



2.60

Синтезирован по общей методике с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$ (0.50 г, 1.00 ммоль) и $BnN(CH_2CH_2N(H)Ts)_2$ (**1.40**) (0.50 г, 1.00 ммоль). Летучие компоненты удалили в вакууме. Полученное вещество перекристаллизовали из минимального

количества толуола. Получили станнилен **2.60** (0.51 г, 83 %) в виде белого порошка.

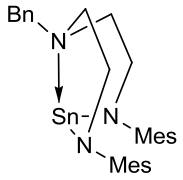
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.36 (с, 6H, $2Me_{Ts}$), 2.72–2.82 (м, 2H, NCH_2), 3.05–3.17 (м, 4H, $2NCH_2$), 3.35–3.42 (м, 2H, NCH_2), 4.03 (с, 2H, $PhCH_2N$), 7.17 (д, J = 7.8 Гц, 4H, p-C_6H_4), 7.25–7.32, 7.35–7.42 (2м, 5H, Ph_H), 7.75 (д, J = 7.8 Гц, 4H, p-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 (Me_{Ts}), 45.0, 57.1, 61.8 ($3NCH_2$), 125.3, 127.1, 129.1, 129.4, 129.7, 131.2, 138.7, 142.0 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): –257.3.

Найдено, %:	C 48.43, H 4.55, N 6.82.	$C_{25}H_{29}N_3O_4S_2Sn$	(M_w 618.3555)
Вычислено, %:	C 48.56, H 4.73, N 6.80.		

$BnN(CH_2CH_2NMes)_2Sn$ (2.61)



2.61

Получен по общей методике с использованием $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$ (0.30 г, 0.70 ммоль) и $BnN(CH_2CH_2N(H)Mes)_2$ (**1.41**) (0.30 г, 0.70 ммоль). Летучие компоненты удалили в вакууме. Полученное вещество промыли *н*-гексаном (3x2 мл), перекристаллизовали из минимального количества толуола. Получили станнилен **2.61** (0.12 г, 30 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.19 (с, 18H, $6Me_{Mes}$), 2.68-2.77, 3.01–3.09 (2м, каждый 4H, $2NCH_2$), 3.69 (с, 2H, $PhCH_2N$), 6.77 (с, 4H, Mes_H), 7.27–7.35 (м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 18.4, 20.4 ($2Me_{Mes}$), 46.0, 54.4, 58.8 ($3NCH_2$), 127.0, 128.2, 128.9, 129.0, 129.3, 130.5, 138.7, 143.8 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): 33.0.

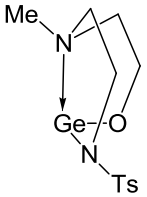
Найдено, %:	C 63.84, H 6.91, N 7.60.	$C_{29}H_{37}N_3Sn$	(M_w 546.3342)
Вычислено, %:	C 63.75, H 6.83, N 7.69.		

Тетрилены на основе NNO-лигандов

Общая методика синтеза тетриленов

К раствору $E[N(SiMe_3)_2]_2$ (E = Ge, Sn, Pb) (3.00 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям раствор лиганда **1.42** или **1.43** (3.00 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч, затем осадок отфильтровали, промыли холодным толуолом (2x10 мл) и высушили в вакууме.

Гермилен $[MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]Ge$ (2.62)



2.62

Получен по общей методике с использованием $MeN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2N(H)Ts$ (**1.42**) (0.82 г, 3.00 ммоль) и $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$ (1.18 г, 3.00 ммоль). Соединение **2.62** (0.81 г, 79 %) выделено в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.37 (с, 3H, Me), 2.66-2.76 (м, 1H, C*H*(H)), 2.82-2.91 (м, 4H, Me, C*H*(H)), 3.10-3.19 (м, 3H, 3C*H*(H)), 3.28-3.37 (м, 1H, C*H*(H)), 3.84 (тд, J = 4.3, 11.4 Гц, 1H, C*H*(H)), 4.17-4.23 (м, 1H, C*H*(H)), 7.24 (д, J = 8.0 Гц, 2H, p-C_6H_4), 7.77 (д, J = 8.0 Гц, 2H, p-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 (C_6H_4*Me*), 46.5, 47.8, 61.0, 61.7, 68.8 (NMe, 4CH_2), 126.9, 129.2, 138.3, 142.0 (*p*-C_6H_4).

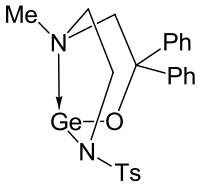
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 1308 (сл, ν_{as} SO_2N), 1154 (ср), 908 (сл).

МС (MALDI-TOF, m/z): 343 [M^+].

Найдено, %: C 41.97, H 5.22, N 7.93, S 9.10 . $C_{12}H_{18}GeN_2O_3S$ (M_w 342.9879)

Вычислено, %: C 42.02, H 5.29, N 8.17, S 9.35.

Гермилен [MeN(CH_2CPh_2O)CH_2CH_2NTs]Ge (2.63)



2.63

Получен по общей методике с использованием MeN(CH_2CPh_2OH)CH_2CH_2N(H)Ts (**1.43**) (1.27 г, 3.00 ммоль) и Ge[$N(SiMe_3)_2$]$_2$ (1.18 г, 3.00 ммоль). Соединение **2.63** (1.23 г, 83 %) выделено в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.31 (с, 3 H, Me), 2.40 (с, 3 H, Me), 2.91-3.09 (м, 3H, 2C*H*(H)), 3.22 (д, *J* = 12.5 Гц, 1H, C*H*(H)CPh_2), 3.33 (дд, *J* = 4.3, 11.4 Гц, 1H, C*H*(H)), 3.70 (д, *J* = 12.5 Гц, 1H, C*H*(H)CPh_2), 7.00 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, C_6H_4), 7.12-7.27 (м, 4H, Ph_H), 7.28-7.42 (м, 4H, Ph_H), 7.68 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H, Ph_H), 7.81 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, *p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 (C_6H_4*Me*), 43.6, 46.1, 61.5, 65.6 (3CH_2, NMe), 85.7 (*C*Ph_2), 125.4, 126.2, 126.9, 127.2, 127.4, 128.2, 128.5, 129.2, 138.2, 141.8, 146.4, 147.4 (2Ph_C, *p*-C_6H_4).

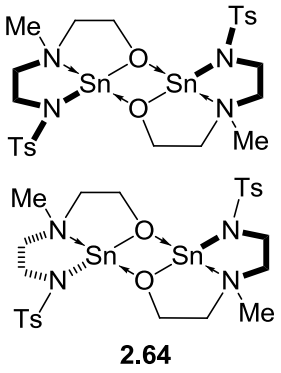
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 1284 (сл, ν_{as} SO_2N), 1149 (ср), 914 (сл).

МС (MALDI-TOF, m/z): 518 [M + Na^+].

Найдено, %: C 58.21, H 5.60, N 5.55, S 6.02. $C_{24}H_{26}GeN_2O_3S$ (M_w 495.1798)

Вычислено, %: C 58.21, H 5.29, N 5.66, S 6.48.

Станнилен ([MeN(CH_2CH_2O)CH_2CH_2NTs]Sn)$_2$ (2.64)



2.64

Получен по общей методике с использованием MeN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2N(H)Ts (**1.42**) (0.82 г, 3.00 ммоль) и Sn[$N(SiMe_3)_2$]$_2$ (1.32 г, 3.00 ммоль). Соединение **2.64** (0.78 г, 67 %) выделено в виде белого порошка; представляет собой смесь двух диастереомеров (1:1).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.21-1.26, 1.90-2.01, 2.14-2.17 (3м, каждый 1H, 3C*H*(H)), 2.31 (с, 3H, Me), 2.33-2.46 (м, 9H, 3Me), 2.47-2.53, 2.56-2.66 (2м, каждый 1H, C*H*(H)), 2.68-2.79 (м, 2H, CH_2), 2.99-3.10 (м, 1H, C*H*(H)), 3.12-3.27 (м, 2H, CH_2), 3.39-3.49 (м, 1H, C*H*(H)), 3.56-3.68 (м, 2H, CH_2), 3.71-3.81, 4.07-4.18, 4.41-4.51 (3м, каждый 1H, C*H*(H)), 7.19-7.26 (м, 4H, *p*-C_6H_4), 7.73, 7.79 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 2H, *p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4, 21.4 (C_6H_4*Me*), 42.7, 43.2, 43.4, 44.4, 57.1, 57.2, 57.5, 58.5, 58.6, 58.9 (8CH_2, 2NMe), 126.7, 127.1, 129.1, 129.2, 140.2, 140.9, 141.3, 141.4 (2*p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -363.0, -379.0.

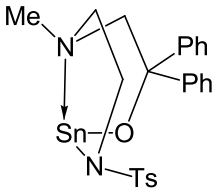
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 1275/1265 (сл, ν_{as} SO_2N), 1134 (сл), 906 (сл).

МС (MALDI-TOF, m/z): 389 [M^+].

Найдено, %: C 37.22, H 4.43, N 7.20, S 8.29. $C_{12}H_{18}N_2O_3SSn$ (M_w 389.0579)

Вычислено, %: C 37.05, H 4.66, N 7.20, S 8.24.

Станнилен [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]Sn (2.65)



2.65

Получен по общей методике с использованием MeN(CH$_2$CPh$_2$OH)CH$_2$CH$_2$N(H)Ts (**1.43**) (1.27 г, 3.00 ммоль) и Sn[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$ (1.32 г, 3.00 ммоль). Соединение **2.65** (1.46 г, 90 %) выделено в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ДМСО-d6): 2.23 (с, 3H, Me), 2.29-2.36 (с, 4H, Me, C*H*(H)), 2.64-2.71, 2.79-2.86, 2.99-3.07, 3.17-3.23, 3.87-3.92 (5м, каждый 1H, C*H*(H)), 7.15-7.27 (м, 6H, Ar$_H$), 7.27-7.36, 7.50-7.56, 7.67-7.72, 7.78-7.83 (4м, каждый 2H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ДМСО-d6): 20.9 (C$_6$H$_4$*Me*), 43.6, 45.3, 62.1, 64.9 (3CH$_2$, NMe), 79.9 (*C*Ph$_2$), 125.1, 125.7, 126.2, 126.4, 126.6, 127.7, 127.9, 129.0, 140.6, 141.4, 149.6, 151.6 (2Ph$_C$, C$_6$H$_4$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., ДМСО-d6): -310.0.

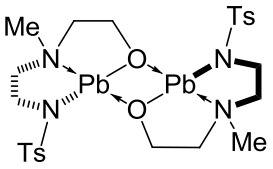
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 1253 (сл, ν_{as} SO$_2$N), 1132 (сл), 912 (сл).

МС (MALDI-TOF, m/z): 541 [M$^+$].

Найдено, %: C 52.92, H 4.86, N 5.19, S 5.26 . C$_{24}$H$_{26}$N$_2$O$_3$SSn (M$_w$ 541.2498)

Вычислено, %: C 53.26, H 4.84, N 5.18, S 5.92.

Плюмбилен ([MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]Pb)$_2$ (2.66)



2.66

Получен по общей методике с использованием MeN(CH$_2$CH$_2$OH)CH$_2$CH$_2$N(H)Ts (**1.42**) (0.82 г, 3.00 ммоль) и Pb[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$ (1.58 г, 3.00 ммоль). Соединение **2.66** (1.27 г, 89 %) выделено в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.30 (с, 3H, Me), 2.35 (с, 3H, Me), 2.45-3.08 (м, 4H, 2CH$_2$), 3.47 (уш. с, 1H, C*H*(H)), 3.77-3.98 (м, 1H, C*H*(H)), 4.11 (уш. с, 1H, C*H*(H)), 4.92 (уш. с, 1H, C*H*(H)), 7.19 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H, *p*-C$_6$H$_4$), 7.75 (уш. с, 2H, *p*-C$_6$H$_4$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 21.3 (C$_6$H$_4$*Me*), 42.0, 45.1, 59.9, 60.0, 60.8 (4CH$_2$, NMe), 126.6, 129.0, 140.9, 142.0 (*p*-C$_6$H$_4$).

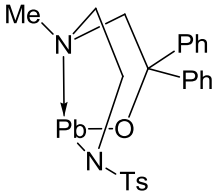
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 1265/1257 (сл, ν_{as} SO$_2$N), 1149 (сл), 916 (сл).

МС (MALDI-TOF, m/z): 477 [M$^+$], 684 [M$^+$ + Pb].

Найдено, %: C 30.42, H 3.74, N 5.91, S 6.58. C$_{12}$H$_{18}$N$_2$O$_3$PbS (M$_w$ 477.5479)

Вычислено, %: C 30.18, H 3.80, N 5.87, S 6.71.

Плюмбилен [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]Pb (2.67)



2.67

Получен по общей методике с использованием MeN(CH$_2$CPh$_2$OH)CH$_2$CH$_2$N(H)Ts (**1.43**) (1.27 г, 3.00 ммоль) и Pb[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$ (1.58 г, 3.00 ммоль). Плюмбилен **2.67** (1.34 г, 71 %) выделен в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 1.83 (с, 3H, Me), 2.37 (с, 3H, Me), 2.53 (уш. с, 1H, C*H*(H)), 2.77 (уш. с, 1H, C*H*(H)), 3.40-3.99 (м, 4H, 2CH$_2$), 7.10-7.70 (м, 14H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 21.4 (C$_6$H$_4$*Me*), 30.9 (NMe), 45.5, 66.1, 68.0 (3CH$_2$), 80.8 (*C*Ph$_2$),126.6, 126.8, 126.9, 128.4, 128.4, 129.2, 141.3, 142.1 (Ar$_C$). Сигналы четырех Ar$_C$ не найдены из-за низкой растворимости.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ДМСО-d6): 2.14 (с, 3H, Me), 2.28 (с, 3H, Me), 2.58-2.69 (м, 1H, C*H*(H)), 2.97-3.08 (м, 3H, CH_2, C*H*(H)), 3.63-3.72 (м, 1H, C*H*(H)), 4.19 (д, *J* = 13.1 Гц, 1H, C*H*(H)), 7.05 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H, Ar_H), 7.08-7.16 (м, 2H, Ar_H), 7.22 (т, *J* = 7.3 Гц, 2H, Ar_H), 7.30 (т, *J* = 7.3 Гц, 2H, Ar_H), 7.59 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H, Ar_H), 7.73 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, Ar_H), 7.81 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ДМСО-d6): 20.8 (C_6H_4*Me*), 44.7 (NMe), 45.1, 63.8, 67.0 ($3CH_2$), 82.2 (*C*Ph_2), 125.4, 125.7, 125.9, 126.3, 126.7, 127.6, 127.7, 128.8, 140.0, 141.7, 151.3, 156.3 (2Ph, *p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{207}Pb (δ, м.д., ДМСО-d6): 870.0.

ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 1249 (сл, ν_{as} SO_2N), 1125 (сл), 912 (сл).

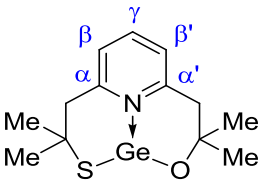
МС (MALDI-TOF, m/z): 629 [M^+], 1259 [M_2^+].

Найдено, %: C 46.02, H 4.19, N 4.63, S 4.89 . $C_{24}H_{26}N_2O_3PbS$ (M_w 629.7398)

Вычислено, %: C 45.77, H 4.16, N 4.45, S 5.09.

Тетрилены на основе серосодержащих SNO- и SOS-лигандов

Гермилен [2,6-Py(CH_2CMe_2S)CH_2CMe_2O]Ge (2.68)



2.68

При -10 °C к раствору гермилена Лапперта $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$ (0.3952 г, 1.00 ммоль) в толуоле (15 мл) по каплям добавили раствор лиганда 2,6-Py(CH_2CMe_2SH)CH_2CMe_2OH (**1.50**) (0.2403 г, 1.00 ммоль) в толуоле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали 12 часов при комнатной температуре, удалили летучие компоненты в вакууме. Желтый остаток промыли *н*-гексаном (3x5 мл) и высушили в вакууме. Получили гермилен **2.68** (0.2982 г, 96 %) в виде желтого порошка.

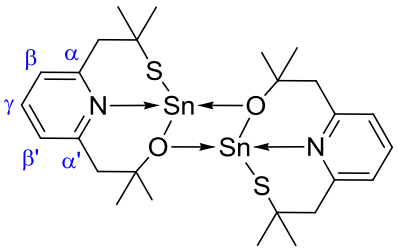
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.06, 1.17, 1.51, 1.75 (4с, каждый 3H, 4Me), 2.33, 2.41 (2д, *J* = 14.1 Гц, каждый 1H, C*H*$_2$C(Me_2)O), 2.75, 3.15 (2д, *J* = 13.9 Гц, каждый 1H, C*H*$_2$C(Me_2)S), 6.23, 6.29 (2д, *J* = 7.7 Гц, каждый 1H, 2*β*-Py_H), 6.85 (уш. с, 1H, *γ*-Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 28.3, 34.1, 35.0, 37.3 (2*Me*$_2$C), 44.5 (Me_2*C*(S)), 47.2, 49.0 (2*C*H_2), 69.7 (Me_2*C*(O)), 123.5, 124.9, 138.4, 157.4, 157.9 (Py_C).

Найдено, %: C 49.84, H 5.93 , N 4.24. $C_{13}H_{19}GeNOS$ (M_w 310.0011)

Вычислено, %: C 50.37, H 6.18, N 4.52.

Станнилен [2,6-Py(CH_2CMe_2S)CH_2CMe_2O]Sn (2.69)



2.69

Получен аналогично синтезу **2.68** с использованием $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ (0.3682 г, 0.84 ммоль) и 2,6-Py(CH_2CMe_2SH)CH_2CMe_2OH (**1.50**) (0.2002 г, 0.84 ммоль). Получили станнилен **2.69** (0.285 г, 95 %) в виде белого порошка.

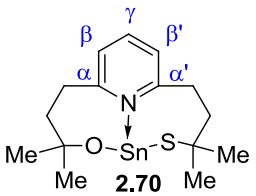
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.22, 1.41, 1.83, 2.09 (4с, каждый 3H, 4Me), 2.43-2.48 (м, 2H, CH_2), 3.30 (д, *J* = 12.5 Гц, 1H, C*H*(H)), 3.37-3.39 (м, 1H, C*H*(H)), 6.37, 6.45 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 1H, 2*β*-Py_H), 6.96 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H, *γ*-Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 29.6, 34.9, 35.0, 39.6 (2*Me*$_2$C), 45.8 (Me_2*C*(S)), 49.7, 52.2 (2*C*H_2), 75.6 (Me_2*C*(O)), 122.5, 123.7, 137.0, 158.4, 158.6 (Py_C).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -228.0.

Найдено, %:	C 43.56, H 5.22 , N 3.78.	$C_{13}H_{19}NOSSn$	(M_w 356.0711)
Вычислено, %:	C 43.85, H 5.38, N 3.93.		

Станнилен [2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CMe$_2$O)CH$_2$CH$_2$CMe$_2$S]Sn (2.70)



2.70

Получен аналогично синтезу **2.68** с использованием Sn[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$ (0.2032 г, 0.46 ммоль) и 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CMe$_2$OH)CH$_2$CH$_2$CMe$_2$SH (**1.51**) (0.1232 г, 0.46 ммоль) Получили станнилен **2.70** (0.1691 г, 96 %) в виде белого порошка.

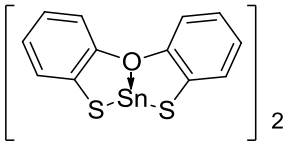
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 1.27, 1.66 (2с, каждый 6H, *Me*$_2$C), 1.80-1.84, 2.13-2.17, 2.79-2.83, 2.92-2.97 (4м, каждый 2H, 4CH$_2$), 6.92, 7.01 (2д, *J* = 7.4 Гц, каждый 1H, *β*-Py$_H$), 7.49 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H, *γ*-Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 29.9, 33.4 (2*Me*$_2$C), 34.0, 34.6, 41.6, 53.2 (4*C*H$_2$), 47.1 (Me$_2$*C*(S)), 73.7 (Me$_2$*C*(O)), 119.6, 128.2, 136.4, 161.2, 162.0 (Py$_C$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., CDCl$_3$): 26.3.

Найдено, %:	C 46.52, H 6.12 , N 3.48.	$C_{15}H_{23}NOSSn$	(M_w 384.1242)
Вычислено, %:	C 46.90, H 6.04, N 3.65.		

Станнилен (O[*o*-C$_6$H$_4$S]$_2$Sn)$_2$ (2.71)



2.71

Получен аналогично синтезу **2.68** с использованием Sn[N(SiMe$_3$)$_2$]$_2$ (0.5712 г, 0.84 ммоль) и O[*o*-C$_6$H$_4$SH]$_2$ (**1.52**) (0.1242 г, 0.84 ммоль) Получили станнилен **2.71** (0.2813 г, 95 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ДМСО-d6): 6.39-7.02 (м, 6H, Ph$_H$), 7.37-7.41 (м, 2H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ДМСО-d6): 119.8, 123.9, 124.7, 133.0, 134.0, 155.1 (Ph$_C$).

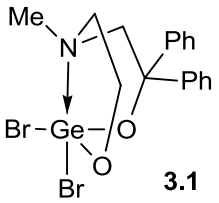
Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., ДМСО-d6): 42.5.

Найдено, %:	C 41.22, H 2.11 .	$C_{12}H_8OS_2Sn$	(M_w 351.0313)
Вычислено, %:	C 41.06, H 2.30.		

Химические свойства тетриленов

Галогенирование

Реакция гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (2.7) с бромом. Синтез MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)GeBr$_2$ (3.1).



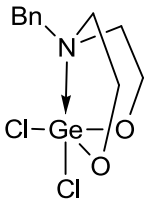
3.1

Бром (0.05 г, 0.30 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям к раствору гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.11 г, 0.30 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч, затем летучие компоненты удалили в вакууме. К остатку добавили эфир (10 мл), осадок отфильтровали. Получили дибромид **3.1** (0.10 г, 66 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.44 (с, 3H, MeN), 2.68–2.75, 2.87–2.93 (2м, каждый 1H, NCH_2), 3.64 (с, 2H, NCH_2CPh_2), 3.86–3.96 (м, 2H, OCH_2), 7.19–7.24 (м, 2H, Ph_H), 7.29–7.35 (м, 4H, Ph_H), 7.53–7.59 (м, 4H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 47.2 (MeN), 56.8, 59.3 ($2NCH_2$), 63.5 (OCH_2), 125.2, 125.4, 127.6, 128.6, 128.7, 144.9, 145.5 (Ph_C). Сигналы $OC(Ph)_2$ и одного Ph_C не найдены из-за перекрывания с другими сигналами. Данные спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C соответствуют литературным данным [258].

Реакция гермилена $[BnN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (2.72) с $KICl_2$ или $GeCl_4$. Синтез $BnN(CH_2CH_2O)_2GeCl_2$ (3.2).



3.2

Метод 1. **Взаимодействие гермилена 2.72 с $KICl_2$.** $KICl_2$ (0.12 г, 0.50 ммоль) добавили к раствору гермилена $[BnN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.72**) (0.13 г, 0.50 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 15 ч, затем профильтровали. Полученный раствор упарили (до 5 мл), выпавший осадок отфильтровали. Получили дихлорид **3.2** (0.02 г, 12 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие гермилена 2.72 с $GeCl_4$.** Раствор $GeCl_4$ (0.12 г, 0.56 ммоль) в толуоле (5 мл) добавили к раствору гермилена $[BnN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.72**) (0.15 г, 0.56 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 3 дней. Образовавшийся осадок ($[GeCl_2]_n$) отфильтровали, из маточного растворителя удалили в вакууме летучие соединения. К остатку добавили эфир (10 мл), выпавший осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x2 мл). Получили дихлорид **3.2** (0.18 г, 95 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.71–2.77, 3.01–3.07 (2м, каждый 2H, $2NCH_2$), 3.97–4.03, 4.08–4.14 (2м, каждый 2H, $2OCH_2$), 4.00 (с, 2H, CH_2Ph), 7.13–7.16, 7.21–7.23, 7.41–7.42 (3м, 5H, Ph_H).

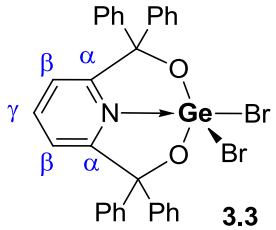
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 49.2 (NCH_2), 57.3 (NCH_2Ph), 58.6 (OCH_2), 129.1, 129.4, 131.0, 131.3 (Ph_C).

Найдено, %:	C 39.35, H 4.50, N 4.28.	$C_{11}H_{15}Cl_2GeNO_2$	(M_w 336.7577)
Вычислено, %:	C 39.23, H 4.49, N 4.16.		

Взаимодействие гермилена $[2,6\text{-}Py(CH_2O)_2Ge]_n$ (2.19) с Br_2

Синтез проводили аналогично описанному для **3.1** с использованием гермилена $[2,6\text{-}Py(CH_2O)_2Ge]_n$ (**2.19**) (0.09 г, 0.40 ммоль) и Br_2 (0.07 г, 0.40 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 суток, летучие компоненты удалили в вакууме. Получили белое твердое вещество, которое по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C представляет собой смесь трудно идентифицируемых соединений.

Взаимодействие $2,6\text{-}Py(CPh_2O)_2Ge$ (2.20) с Br_2. Синтез $2,6\text{-}Py(CPh_2O)_2GeBr_2$ (3.3).



3.3

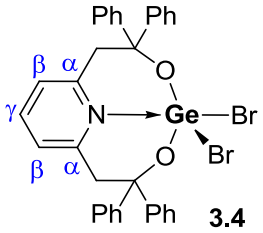
К раствору гермилена $2,6\text{-}Py(CPh_2O)_2Ge$ (**2.20**) (0.23 г, 0.45 ммоль) в ТГФ (10 мл) добавили Br_2 (0.07 г, 0.45 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, к остатку добавили эфир (10 мл). Осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x2 мл). Получили дибромид **3.3** (0.12 г, 40 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.20–7.30, 7.31–7.36 (2м, 20H, Ph_H), 7.61 (д, J = 7.6 Гц, 2H, 2β-Py_H), 8.07 (т, J = 7.6 Гц, 1H, γ-Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 83.9 (CPh_2), 123.3, 127.6, 128.1, 128.3, 142.6, 143.8, 155.8 (Ph_C, Py_C).

Найдено, %:	C 55.24, H 3.43, N 2.08.	$C_{31}H_{23}Br_2GeNO_2$	(M_w 673.9678)
Вычислено, %:	C 55.25, H 3.44, N 2.08.		

Взаимодействие гермилена 2,6-Py(CH_2CPh_2O)$_2$Ge (2.21) с Br_2. Синтез 2,6-Py(CH_2CPh_2O)$_2$GeBr$_2$ (3.4).



3.4

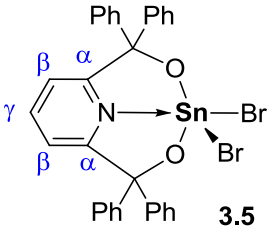
Получен по методу, аналогичному синтезу **3.3** с использованием гермилена 2,6-Py(CH_2CPhO)$_2$Ge (**2.21**) (0.21 г, 0.39 ммоль) и Br_2 (0.06 г, 0.39 ммоль). Дибромид **3.4** (0.16 г, 59 %) получили в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 4.29 (с, 4H, CH_2), 6.48 (д, J = 7.6 Гц, 2H, 2β-Py_H), 7.19–7.24, 7.26–7.31, 7.37–7.44 (3м, 21H, Ph_H, γ-Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 43.5 (CH_2), 84.4 (CPh_2), 125.9, 126.1, 128.1, 128.2, 140.0, 144.9, 155.1 (Ph_C, Py_C).

Найдено, %:	C 56.38, H 3.89, N 2.00.	$C_{33}H_{27}Br_2GeNO_2$	(M_w 702.0210)
Вычислено, %:	C 56.46, H 3.88, N 2.00.		

Взаимодействие станнилена [2,6-Py(CPh_2O)$_2$Sn]$_2$ (2.24) с Br_2. Синтез [2,6-Py(CPh_2O)$_2$]SnBr$_2$ (3.5).



3.5

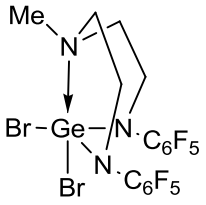
Синтез аналогичен синтезу **3.3** с использованием станнилена [2,6-Py(CPh_2O)$_2$Sn]$_2$ (**2.24**) (0.12 г, 0.21 ммоль) и Br_2 (0.03 г, 0.21 ммоль). Дибромид **3.5** (0.13 г, 87 %) получили в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.26–7.38 (м, 20H, Ph_H), 7.59 (д, J = 7.8 Гц, 2H, 2β-Py_H), 8.04 (т, J = 7.8 Гц, 1H, γ-Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 82.3 (CPh_2), 123.8, 127.9, 127.9, 128.2, 141.6, 145.3, 158.4 (Ph_C, Py_C).

Найдено, %:	C 51.60, H 3.23, N 1.95.	$C_{31}H_{23}Br_2NO_2Sn$	(M_w 720.0378)
Вычислено, %:	C 51.71, H 3.22, N 1.95.		

Взаимодействие MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (2.73) с Br_2. Синтез MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$GeBr$_2$ (3.6).



3.6

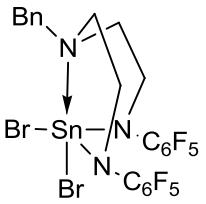
К раствору гермилена MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (**2.73**) (0.45 г, 0.87 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили Br_2 (0.14 г, 0.87 ммоль). Через сутки растворитель удалили в вакууме, к остатку добавили эфир (10 мл), осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x5 мл). Получили дибромид **3.6** (0.45 г, 76 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.85 (с, 3H, NMe), 1.92–1.98, 2.14–2.20 (2м, каждый 2H, NCH_2), 2.70-2.78 (м, 4H, $CH_2NC_6F_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 43.6 (MeN), 45.27, 50.5 (NCH_2). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Данные спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C соответствуют приведенным в литературе [72].

Взаимодействие станнилена $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (2.76) с Br_2. Синтез $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2SnBr_2$ (3.7).



3.7

Синтез проведен аналогично синтезу **3.6** с использованием станнилена $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.76**) (0.45 г, 0.70 ммоль) и Br_2 (0.11 г, 0.70 ммоль). Дибромид **3.7** (0.42 г, 75 %) получили в виде белого порошка.

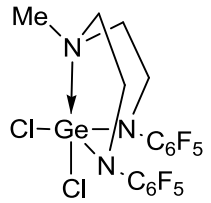
Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 2.13–2.25, 2.28–2.38, 2.89–3.07 (3м, 8H, $4NCH_2$), 3.80 (с, 2H, $PhCH_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 45.2, 48.3 (NCH_2), 56.9 ($PhCH_2$), 127.9, 128.5, 128.8, 131.8 (Ph_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Найдено, %: C 34.52, H 1.92, N 5.20. $C_{23}H_{15}Br_2F_{10}N_3Sn$ (M_w 801.8873)

Вычислено, %: C 34.45, H 1.89, N 5.24.

Взаимодействие гермилена $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (2.73) с $GeCl_4$. Синтез $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2GeCl_2$ (3.8).



3.8

При 0 °C к раствору гермилена $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.73**) (0.50 г, 0.96 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили $GeCl_4$ (0.21 г, 0.96 ммоль). Реакционную смесь постепенно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение суток. Осадок $[GeCl_2]_n$ отфильтровали, растворитель из фильтрата удалили в вакууме. К остатку добавили эфир (10 мл), осадок отфильтровали и промыли эфиром (2x2 мл). Получили дихлорид **3.8** (0.30 г, 53 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 1.93 (с, 3H, NMe), 1.93–1.98, 2.20–2.25 (2м, каждый 2H, $2NCH_2$), 2.83–2.69 (м, 4H, CH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 43.4 (NMe), 45.0, 51.0 ($2NCH_2$). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

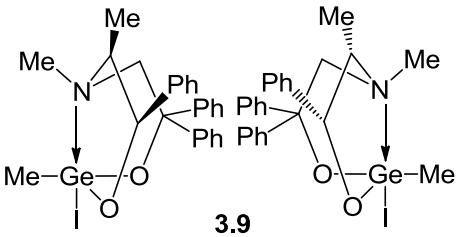
Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соответствуют приведенным в литературе данным [72].

Взаимодействие с алкилгалогенидами и родственными соединениями

Взаимодействие $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (2.10) с метилиодидом

К раствору $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.10**) (0.15 г, 0.80 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям раствор MeI (0.23 г, 1.60 ммоль) в толуоле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 суток. После удаления летучих компонентов к остатку добавили эфир (10 мл), выпавший осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x2 мл). Получили белое твердое вещество, которое по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C представляет собой смесь трудно идентифицируемых соединений.

Взаимодействие гермилена (7*S*,8*R*)-$MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge$ (2.9) с метилиодидом. Синтез (7*S*,8*R*)-$MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge(Me)I$ (3.9).



3.9

При -60 ºC к раствору гермилена (7*S*,8*R*)-$MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge$ (**2.9**) (0.35 г, 0.81 ммоль) в

ТГФ (8 мл) добавили MeI (0.23 г, 1.62 ммоль). Реакционную смесь выдержали при -60 ºС в течение 20 мин, после чего медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 7 суток. Осадок отфильтровали, промыли смесью эфир/толуол (10:3, 5 мл). Получили иодид (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge(Me)I (**3.9**) (0.30 г, 65 %) в виде белого порошка, который представляет собой смесь двух диастереомеров в соотношении 2:1.

*Диастереомер **3.9а**:* Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.37 (д, *J* = 6.6 Гц, 3H, NCH*Me*), 1.38 (с, 3H, MeGe), 1.62 (с, 3H, NMe), 2.62–2.64 (м, 1H, C*H*Me), 3.33, 3.63 (2д, *J* = 13.7 Гц, каждый 1H, NCH_2), 5.10–5.15 (м, 1H, OC*H*Ph), 6.85–7.01, 7.05–7.10, 7.57–7.67, 7.74–7.84 (4м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 10.5 (NCH*Me*), 24.0 (MeGe), 41.9 (NMe), 60.6, 66.0 (N*C*H_2CPh, N*C*HMe), 73.7 (O*C*HPh), 79.8 (O*C*Ph_2), 125.4, 126.0, 126.5, 126.9, 127.3, 127.6, 128.1, 128.4, 128.8, 140.9, 146.0, 147.7 (Ph_C).

*Диастереомер **3.9б**:* Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.72 (д, *J* = 6.8 Гц, 3H, NCH*Me*), 1.43 (с, 3H, MeGe), 1.58 (с, 3H, NMe), 2.62–2.65 (м, 1H, C*H*Me), 2.95–3.09 (м, 2H, NCH_2), 4.96 (д, *J* = 6.6 Гц, 1H, OC*H*Ph), 6.85–7.01, 7.05–7.10, 7.57–7.67, 7.74–7.84 (4м, 10H, Ph_H).

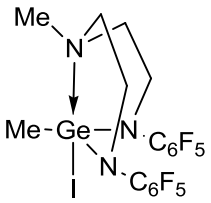
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 10.7 (NCH*Me*), 26.8 (MeGe), 45.4 (NMe), 64.9 (N*C*H_2CPh), 66.6 (N*C*HMe), 73.7 (O*C*HPh), 77.6 (O*C*Ph_2), 125.1, 125.8, 126.4, 126.8, 127.2, 127.6, 127.9, 128.5, 128.8, 140.0, 146.6, 147.0 (Ph_C).

Найдено, %:	C 52.38, H 4.90, N 2.42.	$C_{25}H_{28}GeINO_2$	(M_w 574.0398)
Вычислено, %:	C 52.31, H 4.92, N 2.44.		

Взаимодействие станнилена [MeN(CH_2CH_2O)$_2$Sn]$_2$ (2.12) с метилиодидом

К раствору станнилена [MeN(CH_2CH_2O)$_2$Sn]$_2$ (**2.12**) (0.26 г, 1.1 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям раствор MeI (0.31 г, 2.2 ммоль) в толуоле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 суток. После удаления летучих компонентов получили белое твердое вещество, которое по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C представляет собой смесь трудно идентифицируемых соединений.

Взаимодействие гермилена MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (2.73) с метилиодидом. Синтез MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge(Me)I (3.10).



3.10

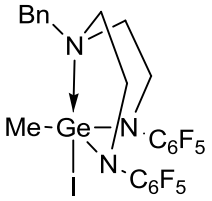
К раствору гермилена MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (**2.73**) (0.50 г, 0.96 ммоль) в толуоле (8 мл) добавили MeI (0.27 г, 1.92 ммоль). Через 4 суток выпавший осадок отфильтровали, промыли толуолом (4 мл). Иодид MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge(Me)I (**3.10**) (0.58 г, 91 %) получили в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.04 (с, 3H, MeGe), 1.47 (с, 3H, NMe), 1.61–1.71, 2.16–2.23, 2.60–2.71, 2.91–3.02 (4м, 8H, 4NCH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 22.2 (GeMe), 43.1 (NMe), 48.2, 56.3 (NCH_2). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Найдено, %:	C 32.43, H 2.09, N 6.44.	$C_{18}H_{14}F_{10}GeIN_3$	(M_w 661.8524)
Вычислено, %:	C 32.66, H 2.13, N 6.35.		

Взаимодействие гермилена BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (2.74) с метилиодидом. Синтез BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge(Me)I (3.11).



3.11

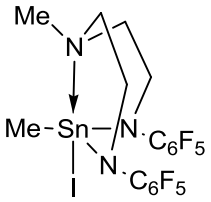
Получен аналогично синтезу **3.10** с использованием гермилена BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (**2.74**) (0.70 г, 1.17 ммоль) и MeI (0.33 г, 2.34 ммоль). Иодид BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge(Me)I (**3.11**) (0.51 г, 59 %) получили в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$, 50 ^{o}C): 1.60 (с, 3H, MeGe), 2.19–2.36 (м, 4H, 2NCH$_2$), 2.90–2.98, 3.03–3.11 (2м, каждый 2H, 2NCH$_2$), 3.33 (с, 2H, PhCH$_2$), 6.70–6.74, 6.98–7.05 (2м, 5H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$, 50 ^{o}C): 23.1 (GeMe), 46.4, 48.1 (2NCH$_2$), 56.8 (PhCH$_2$), 127.9, 128.8, 129.1, 131.3 (Ph$_C$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Найдено, %:	C 39.23, H 2.40, N 5.50.	C$_{24}$H$_{18}$F$_{10}$GeIN$_3$	(M$_w$ 737.9483)
Вычислено, %:	C 39.06, H 2.46, N 5.69.		

Взаимодействие станнилена MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (2.75) с метилиодидом. Синтез MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn(Me)I (3.12).



3.12

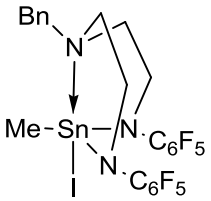
Получен аналогично синтезу **3.10** с использованием станнилена MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.75**) (0.96 г, 1.70 ммоль) и MeI (0.48 г, 3.40 ммоль). Иодид MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn(Me)I (**3.12**) (0.30 г, 25 %) получили в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.00 (с, 3H, GeMe), 1.39 (с, 3H, NMe), 1.57–1.66, 2.05–2.14, 2.60–2.68, 3.09–3.18 (4м, 8H, 4NCH$_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 11.6 (GeMe), 42.5 (NMe), 46.1, 55.9 (2NCH$_2$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Найдено, %:	C 30.33, H 1.85, N 5.81.	C$_{18}$H$_{14}$F$_{10}$IN$_3$Sn	(M$_w$ 707.9224)
Вычислено, %:	C 30.54, H 1.99, N 5.94.		

Взаимодействие станнилена BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (2.76) с метилиодидом. Синтез BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn(Me)I (3.13).



3.13

Получен аналогично синтезу **3.10** с использованием станнилена BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.76**) (0.50 г, 0.78 ммоль) и MeI (0.22 г, 1.56 ммоль). После удаления летучих компонентов к остатку добавили *н*-пентан (5 мл), осадок отфильтровали, промыли *н*-пентаном (2x5 мл). Получили иодид BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn(Me)I (**3.13**) (0.58 г, 95 %) в виде белого порошка.

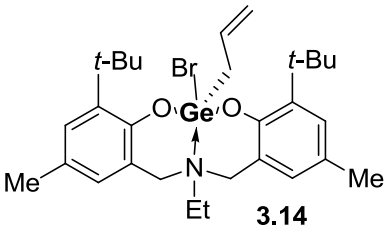
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.21 (с, 3H, CH3), 2.10–2.23 (м, 4H, 2NCH$_2$), 2.86–2.96 (м, 2H, NCH$_2$), 3.23 (с, 2H, PhC*H*$_2$), 3.10-3.30 (м, 2H, NCH$_2$), 6.64–6.69, 7.00–7.19 (2м, 5H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 12.5 (SnMe), 45.9, 50.2 (2NCH$_2$), 56.3 (Ph*C*H$_2$), 128.8, 129.3, 130.1, 131.4 (Ph$_C$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C$_6$D$_6$): (–165.20) – (–164.92) (м, 2F), (–163.15) (т, 1F), (–147.65) – (–147.46) (м, 2F).

Найдено, %:	C 36.62, H 2.34, N 5.25.	C$_{24}$H$_{18}$F$_{10}$IN$_3$Sn	(M$_w$ 784.0183)
Вычислено, %:	C 36.77, H 2.31, N 5.36.		

Реакция гермилена EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$Ge (2.40) с аллилбромидом. Синтез бромида EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$Ge(All)Br (3.14).



3.14

К раствору гермилена **2.40** (0.42 г, 0.90 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили свежеперегнанный аллилбромид (0.80 мл, 9.24 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 70 °C в течение 70 ч. Затем реакционную смесь упарили (до 2 мл), добавили *н*-гексан (2 мл), осадок отфильтровали, промыли смесью толуол/*н*-гексан (1:6, 5 мл). Получили бромид **3.14** (0.26 г, 49 %) в виде светло-бежевого порошка.

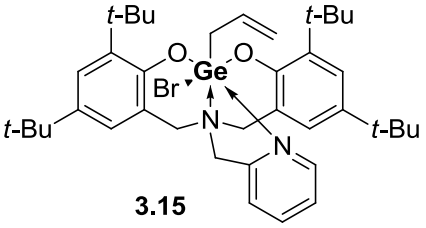
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.35 (т, *J* = 6.8 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.73 (с, 18H, 2C*Me*$_3$), 2.18 (с, 6H, 2Me_{Ar}), 2.31-2.36 (м, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 2.75 (д, *J* = 7.1 Гц, 2H, C*H*$_2$CH=CH$_2$), 3.11, 3.63 (2д, *J* = 14.4 Гц, каждый 2H, 2NC*H*$_2$Ar), 5.02–5.14 (м, 2H, CH$_2$CH=C*H*$_2$), 6.33 (м, 2H, Ar$_H$), 6.39–6.53 (м, 1H, CH$_2$C*H*=CH$_2$), 7.19–7.21 (м, 2H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 5.0 (CH_2CH_3), 20.8 (Me_{Ar}), 30.1 (C*Me*$_3$), 35.2 (*C*Me$_3$), 39.5 (*C*H$_2$CH=CH$_2$), 46.7 (*C*H$_2$CH$_3$), 54.6 (N*C*H$_2$Ar), 117.7, 119.0, 127.3, 128.6, 128.9, 132.0, 140.6, 154.5 (Ar$_C$, *C*H=*C*H$_2$).

Найдено, %: C 59.04, H 7.44, N 2.33. $C_{29}H_{42}BrGeNO_2$ (M_w 589.1933)

Вычислено, %: C 59.12, H 7.18, N 2.38.

Реакция гермилена 2-PyCH_2N[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ge (2.42) с аллилбромидом. Синтез бромида 2-PyCH_2N[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ge(All)Br (3.15).



3.15

К раствору гермилена **2.42** (0.33 г, 0.54 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили свежеперегнанный аллилбромид (0.06 мл, 0.70 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 дней при комнатной температуре и 10 ч при 60 °C. Затем к реакционной смеси добавили новую порцию аллилбромида (0.60 мл, 6.90 ммоль), после чего реакционную смесь нагревали дополнительно 8 ч при 70 °C. Осадок отфильтровали, промыли смесью толуол/*н*-гексан (1:1, 5 мл). Получили бромид **3.15** (0.11 г, 28 %) в виде белого порошка.

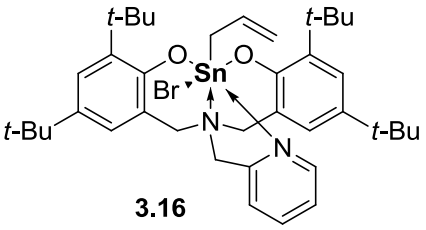
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.11, 1.38 (2с, каждый 18H, 4C*Me*$_3$), 3.41 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, C*H*$_2$CH=CH$_2$), 4.44 (д, *J* = 13.1 Гц, 2H, NC*H*$_2$), 5.15–5.29 (м, 2H, CH$_2$CH=C*H*$_2$), 5.68 (уш. с, 2H, NC*H*$_2$Py), 6.25–6.40 (м, 1H, CH$_2$C*H*=CH$_2$), 6.77–6.85 (м, 2H, Ar$_H$), 7.08–7.15 (м, 3H, Py$_H$, Ar$_H$), 7.55 (д, *J*= 8.1 Гц, 1H, Py$_H$), 7.63–7.71 (м, 1H, Py$_H$), 8.15 (д, *J* = 5.3 Гц, 1H, Py$_H$). Сигнал одной CH_2 группы отсутствует в спектре.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 30.0, 31.4 (2C*Me*$_3$), 34.2, 34.9 (2*C*Me$_3$), 40.6 (*C*H$_2$CH=CH$_2$), 61.5, 61.8 (N*C*H$_2$Ar, N*C*H$_2$Py), 100.0, 118.3, 119.7, 122.8, 124.2, 124.6, 125.2, 132.3, 140.6, 142.9, 143.9, 150.6, 170.9 (Py$_C$, Ar$_C$, *C*H=*C*H$_2$).

Найдено, %: C 63.72, H 7.40, N 3.85. $C_{39}H_{55}BrGeN_2O_2$ (M_w 736.4102)

Вычислено, %: C 63.61, H 7.53, N 3.80.

Реакция станнилена 2-PyCH$_2$N[CH$_2$-2,4,6-C$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Sn (2.46) с аллилбромидом. Синтез бромида 2-PyCH$_2$N[CH$_2$-2,4,6-C$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Sn(All)Br (3.16).



3.16

К раствору станнилена **2.46** (0.27 г, 0.41 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили свежеперегнанный аллилбромид (0.08 мл, 0.92 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 70°C в течение 66 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли толуолом (4 мл). Получили бромид **3.16** (0.16 г, 50 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.25, 1.45 (2с, каждый 18H, 4C*Me*$_3$), 2.96–3.01, 3.02–3.11, 3.49–3.56, 3.78–3.85, 4.56–4.62, 5.01–5.07, 6.03–6.09 (7м, 8H, 3NC*H*$_2$ и C*H*$_2$CH=CH$_2$), 5.13–5.15, 5.32–5.35 (2м, каждый 1H, CH$_2$CH=C*H*$_2$), 6.50–6.52 (м, 1H, Ar$_H$), 6.50–6.58 (м, 1H, CH$_2$C*H*=CH$_2$), 6.82–6.85 (м, 2H, Ar$_H$), 6.99 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H, Py$_H$), 7.12–7.16 (м, 1H, Py$_H$), 7.27–7.29 (м, 1H, Ar$_H$), 7.57–7.61 (м, 1H, Py$_H$), 8.30 (д, *J* = 5.1 Гц, 1H, Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 29.7, 31.7 (2C*Me*$_3$), 34.7, 35.2 (2*C*Me$_3$), 38.0 (*C*H$_2$CH=CH$_2$), 59.1, 63.0 (N*C*H$_2$Ar, N*C*H$_2$Py), 114.8, 122.8, 124.0, 124.2, 124.2, 124.3, 124.5, 124.7, 136.2, 140.0, 145.3, 150.9 (Py$_C$, Ar$_C$, *C*H=*C*H$_2$). Сигнал одного ароматического атома углерода не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -528.5.

ESI-HRMS: Найдено: $[M\text{-}Br]^+$ = 703.3251.

Вычислено: $[M\text{-}Br]^+$ = 703.3280.

Взаимодействие (C$_6$F$_5$)$_3$GeGe(*p*-Tol)$_3$ (5.24) с [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (2.7)

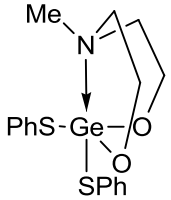
Смесь [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.1115 г, 0.33 ммоль), (C$_6$F$_5$)$_3$GeGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.24**) (0.3000 г, 0.33 ммоль) и C$_6$D$_6$ (0.50 мл) нагревали при 70 °C в течение 4 дней. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F, получена смесь исходных соединений. Данные спектроскопии ЯМР для гермилена **2.7** (см. выше) и дигермана **5.24** (см. ниже) приведены в настоящей Работе.

Взаимодействие (*p*-FC$_6$H$_4$)$_3$GeH с [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (2.7)

Смесь [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.1115 г, 0.33 ммоль), (*p*-F$_3$CC$_6$H$_4$)$_3$GeH (**5.35**) (0.1680 г, 0.33 ммоль) и C$_6$D$_6$ (0.50 мл) нагревали при 70 °C в течение 4 дней. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F, получена смесь исходных соединений. Данные спектроскопии ЯМР для гермилена **2.7** (см. выше) и германа **5.35** (см. ниже) приведены в настоящей Работе.

Взаимодействие с органическими дисульфидами

Взаимодействие гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (2.10) с Ph$_2$S$_2$. Синтез [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$]$_2$Ge, Ge(SPh)$_4$ и MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge(SPh)$_2$ (3.17).



3.17

При -40 °C к раствору гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (**2.10**) (0.06 г, 0.32 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили порциями в течение 10 мин раствор Ph$_2$S$_2$ (0.07 г, 0.32 ммоль) в толуоле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при -40 °C в течение 20 мин, постепенно довели температуру до комнатной и перемешивали в течение 4-х суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, к остатку добавили ТГФ (2 мл). Осадок

([$MeN(CH_2CH_2O)_2]_2Ge$, 0.02 г, 41 %, белый порошок) отфильтровали, промыли ТГФ (2х2 мл). Из маточного раствора удалили летучие компоненты в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества толуола. Получили $Ge(SPh)_4$ (0.02 г, 25 %, желтоватый порошок). После удаления растворителя из маточного раствора получили **3.17** (0.02 г, 15 %) в виде желтого порошка.

Соединение [MeN(CH₂CH₂O)₂]₂Ge: Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.46 (с, 6H, 2MeN), 2.58 (т, *J* = 5.8 Гц, 8H, $4NCH_2$), 3.71 (т, *J* = 5.8 Гц, 8H, $4OCH_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 45.5 (NMe), 57.3 (NCH_2), 58.1 (OCH_2).

Параметры спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C соответствуют приведенным в литературе данным [19].

Соединение Ge(SPh)₄: Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 6.91–6.98, 7.45–7.50 (2м, 20H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 127.1, 128.1, 129.0, 129.5 (Ph_C).

Найдено, %: C 56.43, H 3.92. $C_{24}H_{20}GeS_4$ (M_w 509.3156)

Вычислено, %: C 56.60, H 3.96.

MeN(CH₂CH₂O)₂Ge(SPh)₂ (3.17): Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.10 (т, *J* = 5.6 Гц, 4H, NCH_2), 2.11 (с, 3H, MeN), 3.73 (т, *J* = 5.6 Гц, 4H, OCH_2), 6.91–6.98, 7.45–7.50 (2м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 47.1 (MeN), 55.3 ($2NCH_2$), 57.6 ($2OCH_2$), 127.4, 128.8, 135.6, 136.9 (Ph_C).

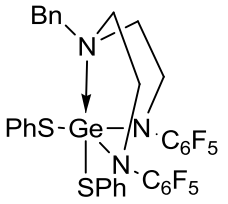
Взаимодействие $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (2.12) с Ph_2S_2

Реакцию проводили аналогично описанной для **3.17** с использованием $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) (0.31 г, 1.30 ммоль) и Ph_2S_2 (0.28 г, 1.30 ммоль). По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, получили смесь трудно идентифицируемых соединений.

Реакция гермилена EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$Ge (2.40) с Ph_2S_2

К раствору гермилена EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$Ge (**2.40**) (0.05 г, 0.11 ммоль) в толуоле (5 мл) добавили Ph_2S_2 (0.024 г, 0.11 ммоль) в толуоле (10 мл). После перемешивания в течение двух дней при комнатной температуре и нагревания смеси в течение 9 ч при 80 °C летучие компоненты удалили при пониженном давлении. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, получена смесь исходных соединений.

Взаимодействие $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (2.74) с Ph_2S_2. Синтез $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge(SPh)_2$ (3.18).



3.18

При -40 °C к раствору $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.74**) (0.57 г, 0.96 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили порциями в течение 10 мин раствор Ph_2S_2 (0.21 г, 0.96 ммоль) в толуоле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при -40 °C в течение 20 мин, постепенно довели температуру до комнатной и перемешивали в течение 4-х суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, к остатку добавили *н*-пентан (10 мл). Осадок отфильтровали, промыли *н*-пентаном (2х5 мл). Получили **3.18** (0.60 г, 77 %) в виде белого порошка.

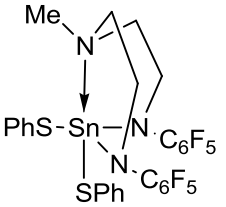
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.41, 3.07 (2т, *J* = 5.6 Гц, 8H, NCH_2), 4.09 (с, 3H, PhC*H*$_2$), 6.79–6.96, 6.98–7.06, 7.34–7.42 (3м, 15H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 48.5, 49.0, 57.6 (Ph*C*H$_2$, 2NCH$_2$), 125.6, 127.3, 128.5, 128.7, 129.3, 131.1, 133.6, 136.1 (Ph$_C$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Найдено, %: C 51.68, H 3.17, N 5.20. $C_{35}H_{25}F_{10}GeN_3S_2$ (M_w 814.3471)

Вычислено, %: C 51.62, H 3.09, N 5.16.

Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (2.75) с Ph$_2$S$_2$. Синтез MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn(SPh)$_2$ (3.19).



3.19

Получен по методу, аналогичному для синтеза **3.18**, с использованием MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.75**) (0.52 г, 0.92 ммоль) и Ph$_2$S$_2$ (0.20 г, 0.92 ммоль). Соединение **3.19** (0.30 г, 42 %) получили в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.85–1.95 (м, 2H, NCH$_2$), 2.00 (с, 3H, NMe), 2.20–2.31, 2.67–2.78 м, 3.08–3.21 (3м, каждый 2H, 3NCH$_2$), 6.65–6.74, 6.82–7.00, 7.03–7.10, 7.75–7.83 (4м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 43.1 (NMe), 45.8, 54.5 (4NCH$_2$), 125.4, 127.8, 128.2, 129.0, 130.4, 131.8, 134.2, 136.5 (Ph$_C$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C_6D_6): (–164.68) – (–164.44) (м, 2F), –163.12 (т, 1F), (–146.44) – (–146.19) (м, 2F).

Найдено, %: C 44.23, H 2.45, N 5.20. $C_{29}H_{21}F_{10}N_3S_2Sn$ (M_w 784.3212)

Вычислено, %: C 44.41, H 2.70, N 5.36.

Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (2.73) с Et$_2$S$_2$

Реакцию проводили аналогично синтезу **3.18** с использованием MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (**2.73**) (0.27 г, 0.50 ммоль) и Et$_2$S$_2$ (0.06 г, 0.52 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 суток. Растворитель удалили в вакууме. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, получена смесь исходных соединений.

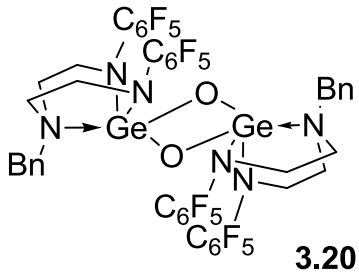
Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (2.75) с Et$_2$S$_2$

Метод 1. **Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (2.75) с Et$_2$S$_2$ при комнатной температуре.** Реакцию проводили аналогично синтезу **3.18** с использованием MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.75**) (0.34 г, 0.60 ммоль) и Et$_2$S$_2$ (0.07 г, 0.60 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 суток. Растворитель удалили в вакууме. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, получена смесь исходных соединений.

Метод 2. **Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (2.75) с Et$_2$S$_2$ при УФ облучении.** Раствор MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.75**) (0.30 г, 0.53 ммоль) и Et$_2$S$_2$ (0.06 г, 0.53 ммоль) в ТГФ (20 мл) облучали УФ в течение 4-х часов при 20 °C. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 суток. Растворитель удалили в вакууме. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь исходных соединений.

Реакции окисления

Взаимодействие $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (2.74) с окисью триметиламина. Синтез $[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]_2(\mu\text{-}O)_2$ (3.20).



3.20

К раствору $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.74**) (0.32 г, 0.54 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили порциями окись триметиламина (0.04 г, 0.54 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток. Растворитель удалили в вакууме. К остатку добавили эфир (10 мл). Осадок отфильтровали, промыли эфиром (2х5 мл). Получили соединение **3.20** (0.14 г, 42 %) в виде белого порошка.

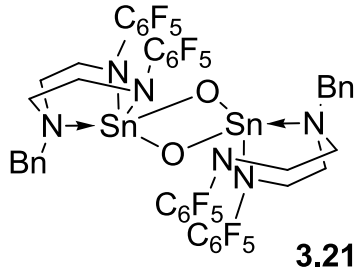
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.16–2.32, 2.41–2.54, 2.73–2.85, 3.15–3.28 (4м, каждый 4H, 8NCH_2), 3.72 (с, 4H, 2PhCH_2), 6.79–6.90, 6.96–7.12 (2м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 43.6, 47.2, 56.4 (2NCH_2, CH_2Ph), 128.9, 128.9, 131.3, 138.7 (Ph_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Найдено, %: C 45.30, H 2.55, N 6.90. $C_{46}H_{30}F_{20}Ge_2N_6O_2$ (M_w 1224.0175)

Вычислено, %: C 45.14, H 2.47, N 6.87.

Взаимодействие $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (2.76) с окисью триметиламина. Синтез $[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_2(\mu\text{-}O)_2$ (3.21).



3.21

Получен аналогично синтезу **3.20** с использованием $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.76**) (0.66 г, 1.03 ммоль) и окиси триметиламина (0.08 г, 1.03 ммоль). Получили соединение **3.21** (0.23 г, 34 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.22–2.32, 2.36–2.47 (2м, каждый 4H, 4NCH_2), 2.96–3.03, 3.27–3.36 (2м, каждый 4H, 4NCH_2), 3.40 (с, 4H, 2PhCH_2), 6.99–7.12, 7.17–7.24, 7.25-7.30 (3м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 45.4, 51.6, 52.0, 55.2, 59.4 (NCH_2, CH_2Ph), 128.9, 129.0, 131.4, 139.8 (Ph_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

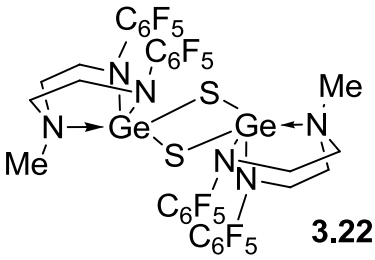
Найдено, %: C 41.63, H 2.19, N 6.22. $C_{46}H_{30}F_{20}N_6O_2Sn_2$ (M_w 1316.1575)

Вычислено, %: C 41.98, H 2.30, N 6.39.

Взаимодействие станнилена $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (2.12) с окисью триметиламина

Реакцию проводили аналогично синтезу **3.20** с использованием $[MeN(CH_2CH_2O)_2Sn]_2$ (**2.12**) (0.24 г, 1.00 ммоль) и окиси триметиламина (0.08 г, 1.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 суток. Растворитель удалили в вакууме. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь исходных соединений.

Взаимодействие гермиленаMeN$(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (2.73) с S_8. Синтез $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]_2(\mu\text{-}S)_2$ (3.22).



3.22

К раствору гермилена $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.73**) (0.40 г, 0.77 ммоль) в ТГФ (15 мл) добавили горячий раствор 0.03 г (0.10 ммоль) S_8 в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 5

суток, после чего летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества толуола. Получили соединение **3.22** (0.19 г, 45 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.67 (с, 6H, NMe), 2.02–2.10, 2.34–2.43, 2.73–2.83, 3.03–3.12 (4м, каждый 4H, 8NCH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 42.7 (NMe), 45.7, 51.0 (2NCH_2). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Найдено, %: C 36.82, H 1.95, N 7.55, S 5.97. $C_{34}H_{22}F_{20}Ge_2N_6S_2$ (M_w 1103.9567)

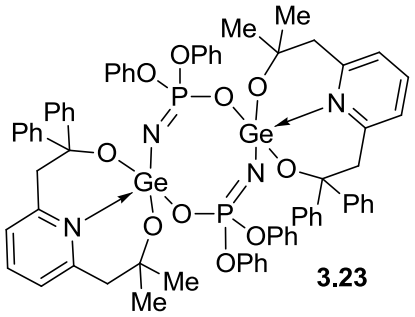
Вычислено, %: C 36.99, H 2.01, N 7.61, S 5.81.

Взаимодействие $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (2.10) с S_8

Реакцию проводили аналогично описанной для **3.22** с использованием $[MeN(CH_2CH_2O)_2Ge]_2$ (**2.10**) (0.15 г, 0.80 ммоль) и S_8 (0.03 г, 0.10 ммоль). По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь исходных соединений.

Взаимодействие с азидами

Взаимодействие гермилена 2,6-Py$(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)$Ge (2.22) с $(PhO)_2P(O)N_3$. Синтез *cyclo*-([2,6-Py$(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)$Ge][-OP$(OPh)_2$=N-])$_2$ (3.23).



3.23

К раствору гермилена 2,6-Py$(CH_2CMe_2O)(CH_2CPh_2O)$Ge (**2.22**) (0.17 г, 0.41 ммоль) в толуоле (15 мл) добавили раствор $(PhO)_2P(O)N_3$ (0.11 г, 0.41 ммоль) в толуоле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток. Образовавшийся белый осадок отфильтровали, промыли толуолом (3x3 мл). Получили соединение **3.23** (0.16 г, 59 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.36, 1.71 (2с, каждый 6H, 4Me), 2.42, 3.64, 4.39, 4.79 (4д, J = 15.1 Гц, каждый 2H, 2CH_2OCPh$_2$, 2CH_2OCMe$_2$), 6.34–6.39, 6.47–6.51, 6.73–6.93, 6.98–7.07, 7.37-7.43, 7.76–7.82, 8.15–8.21 (7м, 46H, Ar_H).

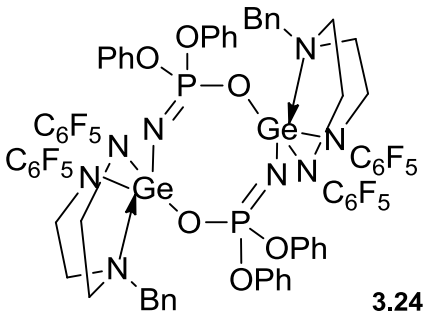
Спектры ЯМР ^{13}C не регистрировались вследствие низкой растворимости соединения **3.23** в C_6D_6, $CDCl_3$ и ТГФ-d8.

Спектр ЯМР ^{31}P (δ, м.д., C_6D_6): -9.67.

Найдено, %: C 63.34, H 4.89, N 4.11. $C_{70}H_{66}Ge_2N_4O_{10}P_2$ (M_w 1330.5214)

Вычислено, %: C 63.19, H 5.00, N 4.21.

Взаимодействие гермилена BnN$(CH_2CH_2NC_6F_5)_2$Ge (2.74) с $(PhO)_2P(O)N_3$. Синтез *cyclo*-([BnN$(CH_2CH_2NC_6F_5)_2$Ge][-OP$(OPh)_2$=N-])$_2$ (3.24).



3.24

К раствору гермилена BnN$(CH_2CH_2NC_6F_5)_2$Ge (**2.74**) (0.35 г, 0.59 ммоль) в толуоле (15 мл) добавили раствор $(PhO)_2P(O)N_3$ (0.16 г, 0.59 ммоль) в толуоле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток. Образовавшийся белый осадок отфильтровали, промыли толуолом (3x3 мл). Получили

соединение **3.24** (0.27 г, 54 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.29–2.44 (м, 8H, 4NCH_2), 2.89–2.97 (м, 4H, 2NCH_2), 3.10–3.19 (м, 4H, 2NCH_2), 3.46 (с, 4H, 2PhCH_2), 6.72–6.83, 6.96–7.01, 7.03–7.12 (3м, 30H, Ph_H).

Спектры ЯМР ^{13}C не регистрировались из-за низкой растворимости соединения **3.24** в C_6D_6, $CDCl_3$ и ТГФ-d8.

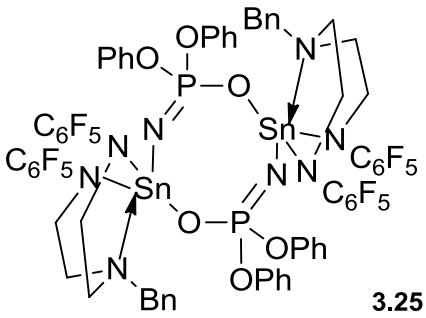
Спектр ЯМР ^{31}P (δ, м.д., C_6D_6): -34.19.

Найдено, %:	C 49.95, H 2.91, N 6.51.	$C_{70}H_{50}F_{20}Ge_2N_8O_6P_2$	(M_w 1686.3916)
Вычислено, %:	C 49.85, H 2.99, N 6.64.		

Взаимодействие станнилена BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (2.76) с (PhO)$_2$P(O)N$_3$.

Синтез *cyclo*-([BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn][-OP(OPh)$_2$=N-])$_2$ (3.25).

Синтез осуществили аналогично синтезу **3.24** с использованием BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.76**) (0.50 г, 0.78 ммоль) и (PhO)$_2$P(O)N$_3$ (0.21 г, 0.78 ммоль). Получили соединение **3.25** (0.28 г, 41 %) в виде белого порошка.



3.25

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.09–2.17 (м, 8H, 4NCH_2), 2.33–2.41 (м, 4H, 2NCH_2), 3.12– 3.20 (м, 4H, 2NCH_2), 3.44 (с, 4H, 2PhCH_2), 6.66–6.70, 6.75–6.82, 6.98–7.08 (3м, 30H, Ph_H).

Спектры ЯМР ^{13}C не регистрировались из-за незначительной растворимости соединения **3.25** в C_6D_6, $CDCl_3$ и ТГФ-d8.

Спектр ЯМР ^{31}P (δ, м.д., C_6D_6): -14.66.

Найдено, %:	C 47.30, H 2.88, N 6.34.	$C_{70}H_{50}F_{20}N_8O_6P_2Sn_2$	(M_w 1778.5316)
Вычислено, %:	C 47.27, H 2.83, N 6.30.		

Взаимодействие гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (2.10) с (PhO)$_2$P(O)N$_3$

Реакцию проводили аналогично синтезу **3.24** с использованием [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (**2.10**) (0.10 г, 0.53 ммоль) и (PhO)$_2$P(O)N$_3$ (0.15 г, 0.53 ммоль). По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь трудно идентифицируемых соединений.

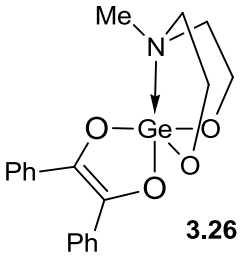
Взаимодействие станнилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Sn]$_2$ (2.17) с (PhO)$_2$P(O)N$_3$

Реакцию проводили аналогично синтезу **3.24** с использованием [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Sn]$_2$ (**2.17**) (0.10 г, 0.26 ммоль) и (PhO)$_2$P(O)N$_3$ (0.07 г, 0.26 ммоль). По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь трудно идентифицируемых соединений.

Реакции циклоприсоединения

Взаимодействие с бензилом

Взаимодействие [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (2.10) с бензилом PhC(O)C(O)Ph. Синтез [4+1]-циклоаддукта MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge–*cyclo*-(OC(Ph)C(Ph)O) (3.26).



3.26

К раствору [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (**2.10**) (0.12 г, 0.63 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили PhC(O)C(O)Ph (0.13 г, 0.63 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток, затем летучие компоненты удалили в вакууме, к остатку добавили эфир (10 мл). Осадок отфильтровали, промыли эфиром (2х2 мл). Получили соединение **3.26** (0.16 г, 64 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 3.05 (с, 3H, MeN), 3.06–3.12, 3.21–3.24 (2м, каждый 2H, 2NCH$_2$), 4.16-4.18 (м, 4H, 2OCH$_2$), 7.32–7.40, 7.56–7.58, 7.65–7.67 (3м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 44.1 (MeN), 55.4 (NCH$_2$), 57.2 (OCH$_2$), 126.1, 126.6, 127.1, 127.5, 127.7, 127.9, 133.9, 135.3, 135.4, 138.1 (=C, Ph$_C$).

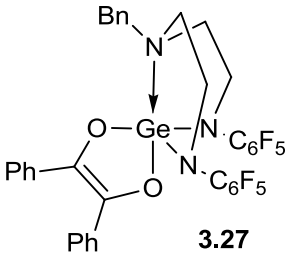
Найдено, %: C 57.26, H 5.33, N 3.68. $C_{19}H_{21}GeNO_4$ (M_w 400.0143)

Вычислено, %: C 57.05, H 5.29, N 3.50.

Взаимодействие [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (2.12) с бензилом

К раствору [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (**2.12**) (0.18 г, 0.76 ммоль) в толуоле (15 мл) добавили PhC(O)C(O)Ph (0.16 г, 0.76 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 суток. Летучие компоненты удалили в вакууме. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь трудно идентифицируемых соединений.

Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (2.74) с бензилом. Синтез [4+1]-циклоаддукта BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge–*cyclo*-(OC(Ph)C(Ph)O) (3.27).



3.27

К раствору BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (**2.74**) (0.74 г, 1.24 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили порциями PhC(O)C(O)Ph (0.26 г, 1.24 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток, затем летучие компоненты удалили в вакууме, к остатку добавили эфир (10 мл). Осадок отфильтровали, промыли эфиром (2х2 мл). Получили соединение **3.27** (0.43 г, 43 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 2.18–2.23, 2.38–2.44 (2м, каждый 2H, 2NCH$_2$), 2.91–2.99 (м, 4H, 2NCH$_2$), 4.18 (с, 2H, NCH$_2$), 6.70–6.72, 6.82–6.86, 6.92–6.99, 7.03–7,13, 7.25–7.27, 7.65–7.68 (6м, 15H Ph$_H$).

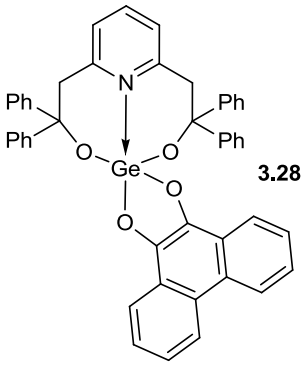
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 43.5, 47.8 (2NCH$_2$), 57.1 (PhCH$_2$), 126.6, 127.1, 127.6, 128.8, 129.2, 130.9, 131.8, 135.4, 136.0, 136.6, 138.3, 139.2, 145.3, 147.7 (=C, Ph$_C$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C$_6$D$_6$): –148.33 - (–148.17) (м, 1F), –161.28 – (–161.12) (м, 3F), –164.98 - (-164.86) (м, 1F).

Найдено, %: C 55.48, H 3.28, N 5.24. $C_{37}H_{25}F_{10}GeN_3O_2$ (M_w 806.2373)

Вычислено, %: C 55.12, H 3.13, N 5.21.

Взаимодействие гермилена 2,6-Py(CH$_2$CPhO)$_2$Ge (2.21) с 9,10-фенантренхиноном. Синтез [4+1]-циклоаддукта 2,6-Py(CH$_2$CPhO)$_2$Ge–*cyclo*-(OC$_{14}$H$_8$O) (3.28).



3.28

Раствор 9,10-фенантренхинона (0.08 г, 0.41 ммоль) в толуоле (5 мл) добавили по каплям к раствору гермилена 2,6-Py(CH$_2$CPhO)$_2$Ge (**2.21**) (0.22 г, 0.41 ммоль) в толуоле (15 мл), реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. Затем летучие компоненты удалили в вакууме, к остатку добавили эфир (10 мл), осадок отфильтровали, перекристаллизовали из минимального количества толуола. Получили [4+1]-циклоаддукта **3.28** (0.18 г, 60 %) в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 3.81, 4.02 (2д, *J* = 15.0 Гц, каждый 2H, C*H*$_2$CPh$_2$O), 7.03-7.07, 7.08-7.12, 7.14-7.21, 7.28-7.35 (4м, каждый 4H, Ar$_H$), 7.38-7.45, 7.58-7.67 (2м, каждый 6H, Ar$_H$), 7.86-7.95, 8.43-8.51, 8.59-8.68 (3м, каждый 1H, Py$_H$).

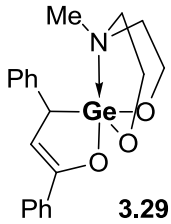
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 46.1 (CH_2), 82.0 (CPh_2), 124.4, 125.1, 125.3, 125.6, 125.7, 125.8, 125.9, 126.2, 126.4, 126.5, 126.6, 126.9, 127.4, 127.9, 128.0, 128.1, 128.2, 129.1, 140.9, 144.4, 147.8, 150.2, 154.8, 156.0 (Ar$_C$). Сигнал одного Ar$_C$ не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

Найдено, %: C 75.41, H 4.78, N 1.69. $C_{47}H_{35}GeNO_4$ (M_w 750.4251)

Вычислено, %: C 75.22, H 4.70, N 1.87.

Кристаллы **3.28**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией в толуоле при -20 °C.

Взаимодействие с халконом и его ферроценильными аналогами



3.29

Взаимодействие гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (2.10) с (*E*)-PhC(O)CH=CHPh. Синтез [4+1]-циклоаддукта MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge-*cyclo*-(OC(Ph)CHCHPh) (3.29).

К раствору гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (**2.10**) (0.14 г, 0.74 ммоль) в толуоле (15 мл) добавили *(E)*-PhC(O)CH=CHPh (0.15 г, 0.74 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x2 мл), перекристаллизовали из минимального количества толуола. Получили герман **3.29** (0.23 г, 80 %) белого порошка.

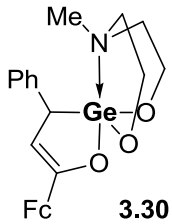
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.55 (с, 3H, MeN), 1.94–2.20 (м, 4H, 2NCH_2), 3.21-3.62 (м, 5H, 2OCH_2, C*H*Ph), 5.60-5.67 (м, 1H, C*H*=C(O)Ph), 6.92–7.09, 7.36–7.38, 7.99–8.10 (3м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 38.4 (*C*HPh), 42.6 (MeN), 55.4, 55.7, 58.2, 58.3 (4CH_2), 98.4 (*C*H=C(O)Ph), 125.6, 125.8, 125.9, 128.5, 129.3, 129.9 (Ph$_C$), 145.4 (Ph*C*(O)=CH). Сигналы двух ароматических атомов углерода Ph$_C$ в спектре не найдены из-за перекрывания с другими сигналами.

Найдено, %: C 60.47, H 5.78, N 3.45. $C_{20}H_{23}GeNO_3$ (M_w 398.0415)

Вычислено, %: C 60.35, H 5.82, N 3.52.

Взаимодействие гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (2.10) с (*E*)-FcC(O)CH=CHPh. Синтез [4+1]-циклоаддукта MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge-*cyclo*-(OC(Fc)CHCHPh) (3.30).



3.30

Получен аналогично описанному для **3.29** с использованием [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Ge]$_2$ (**2.10**) (0.18 г, 0.95 ммоль) и *(E)*-FcC(O)CH=CHPh (0.30 г, 0.95 ммоль). Получили герман **3.30** (0.23 г, 48 %) в виде оранжевого порошка.

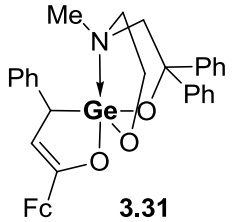
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.43 (с, 3H, MeN), 2.09–2.26, 2.65–2.78 (2м, каждый 1H, NCH$_2$), 2.94–3.08 (м, 2H, NCH$_2$), 3.42–5.53 (м, 1H, C*H*Ph), 3.68–4.23 (м, 6H, 2CH$_2$O, Fc$_H$), 4.26 (с, 5H, Fc$_H$), 4.63–4.70 (м, 2H, Fc$_H$), 5.13–5.18 (м, 1H, C*H*=C(O)Fc), 7.31–7.51 (м, 5H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 37.3 (Ph*C*H), 43.0 (MeN), 55.5, 55.8, 58.1, 58.2 (4CH$_2$), 66.2, 66.5, 68.1, 68.2, 81.3 (Fc$_C$), 69.4 (Fc$_C$), 96.1 (*C*H=C(O)Ph), 125.7, 128.5, 129.3, 142.2 (Ph$_C$), 156.6 (CH=*C*(O)Ph).

Найдено, %: C 56.72, H 5.34, N 2.60. $C_{24}H_{27}FeGeNO_3$ (M_w 505.9611)

Вычислено, %: C 56.97, H 5.38, N 2.77.

Взаимодействие гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (2.7) с (*E*)-FcC(O)CH=CHPh. Синтез [4+1]-циклоаддукта MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge-*cyclo*-(OC(Fc)CHCHPh) (3.31).



3.31

Получен аналогично описанному для **3.29** с использованием гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.15 г, 0.44 ммоль) и *(E)*-FcC(O)CH=CHPh (0.14 г, 0.44 ммоль) после перекристаллизации из минимального количества толуола получили герман **3.31** (0.13 г, 45 %) в виде оранжевого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.61 (с, 3H, NMe), 1.44–1.55, 1.67–1.78 (2м, каждый 1H, NC*H*$_2$CH$_2$), 2.67, 2.86 (2д, *J* = 13.5 Гц, каждый 1H, NC*H*$_2$CPh$_2$), 3.07–3.11 (м, 1H, PhC*H*), 3.32–3.41 (м, 2H, CH$_2$O), 4.38 (с, 5H, Fc$_H$), 4.02–4.14, 4.84–4.93 (2м, 4H, Fc$_H$), 5.33–5.36 (м, 1H, C*H*=C(O)Fc), 7.04–7.10, 7.20–7.38, 7.60–7.71 (3м, 15H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C не регистрировались из-за низкой растворимости.

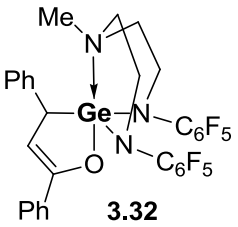
Найдено, %: C 65.50, H 5.23, N 2.05. $C_{36}H_{35}FeGeNO_3$ (M_w 658.1530)

Вычислено, %: C 65.70, H 5.36, N 2.13.

Взаимодействие станнилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (2.12) с (*E*)-PhC(O)CH=CHPh

Реакция проведена аналогично описанному для **3.29** с использованием станнилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (**2.12**) (0.12 г, 0.51 ммоль) и (*E*)-PhC(O)CH=CHPh (0.11 г, 0.51 ммоль). По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь исходных соединений.

Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (2.73) с (*E*)-PhC(O)CH=CHPh. Синтез [4+1]-циклоаддукта MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge-*cyclo*-(OC(Ph)CHCHPh) (3.32).



3.32

К раствору MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (**2.73**) (0.22 г, 0.42 ммоль) в толуоле (15 мл) добавили (*E*)-PhC(O)CH=CHPh (0.09 г, 0.42 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х суток. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x2 мл). Получили герман **3.32** (0.23 г, 74 %) в виде белого порошка.

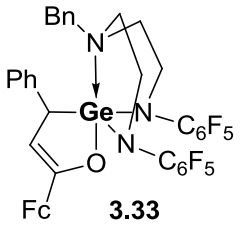
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.45–1.52, 1.61–1.71 (2м, каждый 2H, 2NCH_2), 1.79 (с, 3H, MeN), 2.61–2.89 (м, 4H, 2NCH_2), 3.56 (д, *J* = 3.3 Гц, 1H, C*H*Ph), 5.40 (д, *J* = 3.3 Гц, 1H, C*H*=C(O)Ph), 6.87–6.99, 7.04–7.09, 7.20–7.30, 7.35–7.39 (4м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 40.0 (*C*HPh), 41.7 (MeN), 44.3, 44.7, 52.9, 53.1 (4NCH_2), 99.4 (*C*H=C(O)Ph), 124.5, 126.0, 128.6, 128.7, 130.0, 135.5, 143.4 (Ph_C), 145.4 (Ph*C*(O)=CH). Сигнал одного ароматического Ph_C атома углерода не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

Найдено, %: C 52.58, H 3.28, N 5.58. $C_{32}H_{23}F_{10}GeN_3O$ (M_w 728.1686)

Вычислено, %: C 52.78, H 3.18, N 5.77.

Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (2.74) с (*E*)-FcC(O)CH=CHPh. Синтез [4+1]-циклоаддукта BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge-*cyclo*-(OC(Fc)CHCHPh) (3.33).



3.33

Синтез выполнен аналогично описанному для **3.32** с использованием BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (**2.74**) (0.15 г, 0.25 ммоль) и (*E*)-FcC(O)CH=CHPh (0.08 г, 0.25 ммоль). Получили герман **3.33** (0.10 г, 44%) виде оранжевого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.87–3.06 (м, 8H, 4NCH_2), 3.64 (д, *J* = 2.9 Гц, 1H, PhC*H*), 3.83 (с, 5H, Fc_H), 3.86 (с, C*H*$_2$Ph), 3.69–3.79, 3.90–3.96, 4.01–4.05, 4.09–4.14 (4м, 4H, Fc_H), 5.12 (д, *J* = 2.9 Гц, 1H, C*H*=C(O)Fc), 6.65–6.70, 7.03–7.11, 7.20–7.27, 7.40–7.45 (4м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 43.3 (*C*HPh), 53.2, 63.5 (2NCH_2), 64.3, 67.1, 67.5 (Fc_C), 67.9 (Fc_C), 68.7 (*C*H$_2$Ph), 96.5 (*C*H=C(O)Fc), 125.5, 127.5, 127.9, 128.7 (Ph_C), 130.2 (CH=*C*(O)Fc). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Найдено, %: C 55.16, H 3.52, N 4.80. $C_{42}H_{31}F_{10}FeGeN_3O$ (M_w 912.1841)

Вычислено, %: C 55.30, H 3.43, N 4.61.

Взаимодействие [BnN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (2.16) с (*E*)-FcC(O)CH=CHPh

Аналогично описанному для **3.32** с использованием [BnN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (**2.16**) (0.09 г, 0.29 ммоль) и (*E*)-FcC(O)CH=CHPh (0.09 г, 0.29 ммоль). По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь исходных соединений.

Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (2.76) с (*E*)-PhC(O)CH=CHPh

Аналогично описанному для **3.32** с использованием BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.76**) (0.47 г, 0.73 ммоль) и (*E*)-PhC(O)CH=CHPh (0.15 г, 0.73 ммоль). По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь исходных соединений.

Реакция EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)O]$_2$Ge (2.40) с (*E*)-халконом

К перемешиваемому раствору гермилена EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)O]$_2$Ge (**2.40**) (0.09 г, 0.19 ммоль) в толуоле (8 мл) добавили (*E*)-халкон (0.04 г, 0.19 ммоль). После перемешивания в течение двух дней при комнатной температуре и нагревания смеси в течение 8 ч при 95 °C летучие компоненты удалили в вакууме. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь исходных соединений.

Реакция станнилена EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Sn (2.45) с (*E*)-халконом

К раствору станнилена EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Sn (**2.45**) (0.28 г, 0.47 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили (*E*)-халкон (0.097 г, 0.47 ммоль). После перемешивания при комнатной температуре в течение трех дней и нагревания в течение 19 ч при 70 °C, 6 ч при 105 °C и 10 ч при кипячении летучие компоненты удалили в вакууме. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь исходных соединений.

Взаимодействие с 2,3-диметилбутадиеном

Взаимодействие [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]$_2$ (2.7) с 2,3-диметилбутадиеном

При -78 °C К раствору [MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.15 г, 0.44 ммоль) в толуоле (20 мл) порциями в течение 10 мин добавили 2,3-диметилбутадиен (0.36 г, 4.39 ммоль). Затем смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали еще 4 суток. Летучие компоненты удалили в вакууме. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь трудно идентифицируемых соединений.

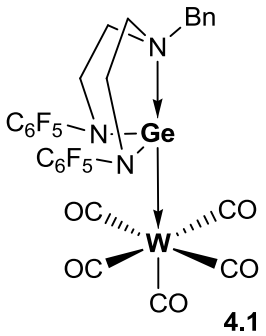
Взаимодействие BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (2.74) с 2,3-диметилбутадиеном

К раствору BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (**2.74**) (0.27 г, 0.45 ммоль) в толуоле (20 мл) порциями добавили 2,3-диметилбутадиен (0.37 г, 4.50 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 60-70 °C в течение 80 ч. Летучие компоненты удалили в вакууме. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, получена смесь трудно идентифицируемых соединений.

Комплексы тетриленов

Комплексы тетриленов с карбонилами переходных металлов

Взаимодействие BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (2.74) с W(CO)$_5$*ТГФ. Синтез [BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge]W(CO)$_5$ (4.1).



4.1

К раствору W(CO)$_5$*ТГФ (0.26 г, 0.62 ммоль), полученному при УФ-облучении раствора W(CO)$_6$ (0.22 г, 0.62 ммоль) в ТГФ (20 мл) ртутной лампой в течение **3 ч**, добавили раствор BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge (**2.74**) (0.37 г, 0.62 ммоль) в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 суток, летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток промыли эфиром (2x5 мл) и высушили в вакууме. Получили [BnN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$Ge]W(CO)$_5$ (**4.1**) (0.14 г, 73 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.95–2.05, 2.81–2.90 (2м, каждый 2H, 2CH_2N), 3.16–3.23, 3.25-3.30 (2м, каждый 2H, 2$CH_2NC_6F_5$), 4.19 (с, 2H, CH_2Ph), 6.73–6.76, 6.96–7.10 (2м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 53.4 (CH_2N), 56.4 (*C*$H_2NC_6F_5$), 64.0 (*C*H_2Ph), 129.2, 129.9, 130.0, 130.9 (Ph_C), 196.6 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 122.0 Гц, *цис*-CO), 198.3 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 150.0 Гц, *транс*-CO). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C_6D_6): -148.50 – (-148.70) (м, 2F), -163.89 – (-164.10) (м, 3F).

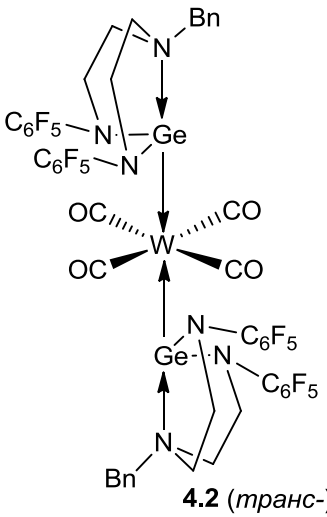
ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 2056 (с, CO), 1986 (с, CO), 1945 (с, CO).

Найдено, %: C 36.62, H 1.77, N 4.59. $C_{28}H_{15}F_{10}GeN_3O_5W$ (M_w 919.8982)

Вычислено, %: C 36.56, H 1.64, N 4.57.

транс-[BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge]$_2$W(CO)$_4$ (4.2)

Метод 1. **Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (2.74) с W(CO)$_5$*ТГФ.** К раствору $W(CO)_6$ (0.18 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (20 мл), который облучали УФ-лампой в течение **5 ч**, добавили раствор $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.74**) (0.30 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 суток, летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток экстрагировали толуолом (3x10 мл). Органические вытяжки объединили, полученный раствор сконцентрировали. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровали и высушили в вакууме. Получили *транс*-$[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]_2W(CO)_4$ (**4.2**) (0.06 г, 24 %). Фильтрат упарили, остаток промыли эфиром (2x3 мл) и высушили в вакууме. Получили $[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]W(CO)_5$ (**4.1**) (0.10 г, 68 %) в виде желтого порошка.



4.2 (*транс*-)

Метод 2. **Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge (2.74) с [BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Ge]W(CO)$_5$ (4.1) при УФ облучении.** К раствору $[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]W(CO)_5$ (**4.1**) (0.15 г, 0.16 ммоль) в ТГФ (10 мл) добавили раствор $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.74**) (0.10 г, 0.16 ммоль) в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь облучали УФ-лампой в течение **5 ч**. Летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток экстрагировали толуолом (3x10 мл). Органические вытяжки объединили, растворитель удалили в вакууме. Получили *транс*-$[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]_2W(CO)_4$ (**4.2**) (0.15 г, 63 %) в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 1.86–1.96, 2.70–2.78 (2м, каждый 2H, $2CH_2N$), 3.10–3.17, 3.18-3.24 (2м, каждый 2H, $2CH_2NC_6F_5$), 4.06 (с, 2H, CH_2Ph), 6.65–6.70, 7.03–7.12, 7.16-7.20 (3м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 51.3 (CH_2N), 56.5 ($CH_2NC_6F_5$), 63.8 (CH_2Ph), 129.0, 129.4, 131.0, 131.5 (Ph_C), 202.6 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 111.0 Гц, CO). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 1896 (с, CO).

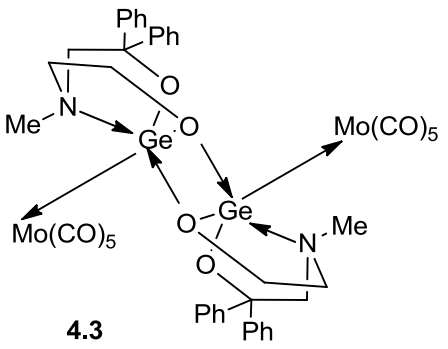
Найдено, %: C 39.92, H 1.82, N 5.39. $C_{50}H_{30}F_{20}Ge_2N_6O_4W$ (M_w 1487.8980)

Вычислено, %: C 40.36, H 2.03, N 5.65.

Кристаллы *транс*-$[BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge]_2W(CO)_4$ (**4.2**), пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены при охлаждении до -18° С концентрированного раствора в толуоле.

Взаимодействие [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_2$ (2.7) с Mo(CO)$_5$*ТГФ. Синтез ([MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]Mo(CO)$_5$)$_2$ (4.3).

К раствору $Mo(CO)_6$ (0.31 г, 1.20 ммоль) в ТГФ (20 мл), который облучали УФ-лампой в течение **3 ч**, добавили раствор



4.3

[MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.40 г, 0.60 ммоль) в ТГФ (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 суток, летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток промыли эфиром (2x3 мл) и высушили в вакууме. Получили ([MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]Mo(CO)$_5$)$_2$ (**4.3**) (0.58 г, 85 %) в виде белого порошка.

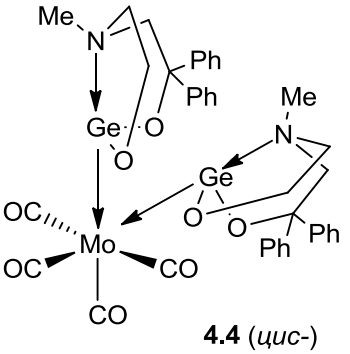
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.90–2.03, 2.43–2.60, 2.70–2.87, 3.14–3.29 (4м, каждый 1H, CH$_2$N), 2.19 (с, 3H, MeN), 3.58–3.80 (м, 2H, CH$_2$O), 6.87–7.04, 7.29–7.39, 7.49–7.57, 7.78–7.90 (4м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 46.2 (MeN), 63.0 (CH$_2$N), 63.3 (N*C*H$_2$CPh$_2$), 65.4 (CH$_2$O), 84.1 (*C*Ph$_2$), 125.4, 127.2, 127.3, 128.4, 128.4, 128.8, 145.2, 147.9 (Ph$_C$), 206.6 (*цис*-CO), 211.0 (*транс*-CO).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2067 (с, CO), 1942 (с, CO), 1903 (с, CO).

Найдено, %: C 45.59, H 3.40, N 2.48. $C_{22}H_{19}GeMoNO_7$ (M_w 577.9671)

Вычислено, %: C 45.72, H 3.31, N 2.42.



4.4 (*цис*-)

цис-[MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$Mo(CO)$_4$ (4.4)

Метод 1. **Взаимодействие [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (2.7) с Mo(CO)$_5$*ТГФ.** К раствору Mo(CO)$_6$ (0.26 г, 1.00 ммоль) в ТГФ (20 мл), который облучали УФ-лампой в течение **5 ч**, добавили раствор [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.34 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 суток, летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток промыли толуолом (2x3 мл) и высушили в вакууме. Получили [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]Mo(CO)$_5$ (**4.3**) (0.10 г, 53 %) в виде белого порошка. Органические вытяжки объединили, растворитель удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (3x2 мл) и высушили в вакууме. Получили *цис*-[MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$Mo(CO)$_4$ (**4.4**) (0.08 г, 27 %) в виде светло-желтого порошка. Согласно данным спектров ЯМР, соединение **4.4** представляет собой смесь диастереомеров в соотношении 1.5:1.

Метод 2. **Взаимодействие [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (2.7) с [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]Mo(CO)$_5$ (4.3) при УФ облучении.** К раствору [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]Mo(CO)$_5$ (**4.3**) (0.40 г, 0.69 ммоль) в ТГФ (20 мл) добавили раствор [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.24 г, 0.35 ммоль) в ТГФ (20 мл). Реакционную смесь облучали УФ-лампой в течение **5 ч**. Летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток экстрагировали толуолом (10 мл). Органические вытяжки объединили, растворитель удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (3x2 мл) и высушили в вакууме. Получили *цис*-[MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$Mo(CO)$_4$ (**4.4**) (0.56 г, 91 %) в виде светло-желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 1.90–2.03, 2.43–2.60, 2.70–2.87, 3.14–3.29 (4м, каждый 1H, CH$_2$N), 2.40 (с, 3H, MeN), 3.58–3.80 (м, 2H, CH$_2$O), 6.87–7.04, 7.29–7.39, 7.49–7.57, 7.78–7.90 (4м, 10H, Ph$_H$).

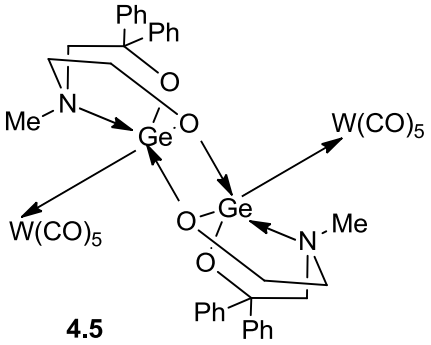
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 46.3 (MeN), 62.3 (CH$_2$N), 63.4 (N*C*H$_2$CPh$_2$), 66.3 (CH$_2$O), 84.0 (*C*Ph$_2$), 125.6, 126.9, 127.0, 127.9, 128.5, 128.9, 147.1, 148.1 (Ph$_C$), 210.4, 216.6 (2CO).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2048 (ср, CO), 1935 (с, CO), 1924 (с, CO), 1876 (с, CO).

Найдено, %: C 51.29, H 4.18, N 3.10. $C_{38}H_{38}Ge_2MoN_2O_8$ (M_w 891.9358)

Вычислено, %: C 51.17, H 4.29, N 3.14.

Взаимодействие $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (2.7) с $W(CO)_5$*ТГФ. Синтез $([MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]W(CO)_5)_2$ (4.5).



4.5

Синтез выполнен аналогично описанному для **4.3** с использованием $W(CO)_6$ (0.23 г, 0.64 ммоль) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (**2.7**) (0.22 г, 0.32 ммоль). Получили **4.5** (0.31 г, 71 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.85–1.91, 1.94–2.03 (2м, каждый 2H, CH_2N), 2.11 (с, 3H, MeN), 2.57, 3.17 (2д, 2H, J = 13.4 Гц, NCH_2CPh_2), 3.58–3.64 (м, 2H, CH_2O), 6.97–7.20, 7.39–7.44, 7.57–7.63 (3м, 10H, Ph_H).

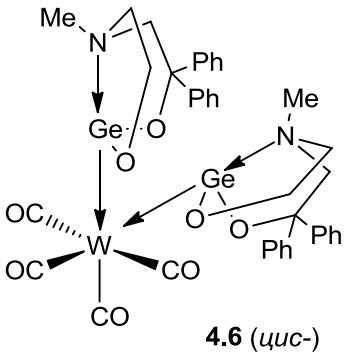
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 46.4 (MeN), 63.1 (CH_2N), 63.4 (NCH_2CPh_2), 65.4 (CH_2O), 83.5 ($OCPh_2$), 125.3, 126.7, 127.4, 128.1, 128.4, 128.9, 144.9, 147.2 (Ph_C), 196.6 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 123.0 Гц, *цис*-CO), 199.6 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 145.0 Гц, *транс*-CO).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2065 (с, CO), 1938 (с, CO), 1900 (с, CO).

Найдено, %: C 40.05, H 3.02, N 1.98 $C_{22}H_{19}GeNO_7W$ (M_w 665.8677)

Вычислено, %: C 39.68, H 2.88, N 2.10.

***цис*-$[MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]_2W(CO)_4$ (4.6)**



4.6 (*цис*-)

Метод 1. **Взаимодействие $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (2.7) с $W(CO)_5$*ТГФ.** К раствору $W(CO)_6$ (0.36 г, 1.00 ммоль) в ТГФ (20 мл), который облучали УФ-лампой в течение **5 ч**, добавили раствор $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (**2.7**) (0.34 г, 1.00 ммоль) в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 суток, летучие компоненты удалили в вакууме. К остатку добавили 10 мл толуола, выпавший осадок отфильтровали. После перекристаллизации из минимального количества толуола выделили *цис*-$[MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]_2W(CO)_4$ (**4.6**) (0.05 г, 14 %) в виде желтого порошка. Из фильтрата удалили летучие компоненты, остаток промыли эфиром (10 мл) и высушили в вакууме. Получили $([MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]W(CO)_5)_2$ (**4.5**) (0.14 г, 64 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие $[MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]W(CO)_5$ (4.5) с $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (2.7) при УФ облучении.** Реакцию осуществили аналогично описанной для **4.4** (*Метод 2*), с использованием $[MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]W(CO)_5$ (**4.5**) (0.15 г, 0.23 ммоль) и $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (**2.7**) (0.08 г, 0.12 ммоль). Получили *цис*-$[MeN(CH_2CH_2O)(CH_2CPh_2O)Ge]_2W(CO)_4$ (**4.6**) (0.10 г, 45 %) в виде светло-желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.97–2.06, 2.14–2.27, 2.29-2.41 (3м, 4H, CH_2N, NCH_2CPh_2), 2.10 (с, 3H, MeN), 3.56-3.75, 3.92-3.96 (2м, каждый 1H, CH_2O), 7.40–7.45, 7.67–7.72 (м, 10H, Ph_H).

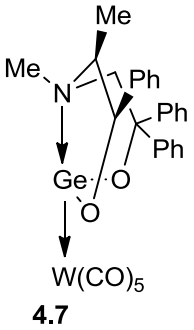
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 45.3 (MeN), 62.6 (CH_2N), 63.1 (NCH_2CPh_2), 66.1 (CH_2O), 83.9 ($OCPh_2$), 125.7, 127.0, 127.0, 127.9, 128.5, 128.6, 148.0, 149.0 (Ph_C), 201.4, 205.6 (2CO).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2046 (с, CO), 1930 (с, CO), 1926 (с, CO), 1882 (с, CO).

Найдено, %: C 45.12, H 3.83, N 2.99 $C_{38}H_{38}Ge_2N_2O_8W$ (M_w 979.8369)

Вычислено, %: C 46.58, H 3.91, N 2.86.

Взаимодействие (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge (2.9) с $W(CO)_5$*ТГФ. Синтез (7*S*,8*R*)-[MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge]$W(CO)_5$ (4.7).



4.7

Синтезирован аналогично описанному для **4.3** с использованием $W(CO)_6$ (0.16 г, 0.46 ммоль) и (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge (**2.9**) (0.20 г, 0.46 ммоль). Получили **4.7** (0.32 г, 91 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.57 (д, 3H, *J* = 6.8 Гц, *Me*CH), 2.10 (с, 3H, MeN), 2.40–2.49 (м, 1H, C*H*CH_3), 3.13, 3.61 (2д, *J* = 13.6 Гц, 2H, NC$H_2$$CPh_2$), 5.47 (уш. с, 1H, OC*H*Ph), 6.93–7.01, 7.03–7.12, 7.18–7.26, 7.45–7.52, 7.64–7.74 (5м, 15H, Ph_H).

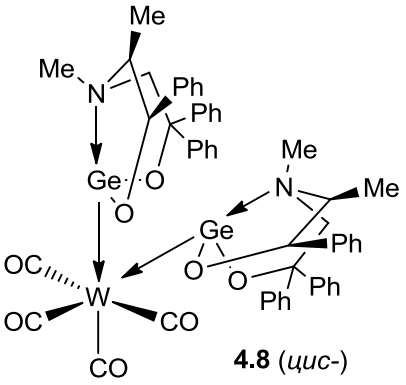
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 10.5 (*Me*CHN), 42.0 (MeN), 67.8 (*C*HCH$_3$), 71.2 (CH_2N), 77.8 (O*C*HPh), 83.4 (O*C*Ph_2), 125.0, 126.0, 126.7, 127.5, 127.6, 127.9, 128.6, 128.8, 129.0, 140.4, 144.9, 147.6 (Ph_C), 196.4 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 123.0 Гц, *цис*-CO), 199.2 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 146.0 Гц, *транс*-CO).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2063 (с, CO), 1942 (с, CO), 1908 (с, CO).

Найдено, %: C 46.13, H 3.22, N 1.96. $C_{29}H_{25}GeNO_7W$ (M_w 755.9908)

Вычислено, %: C 46.07, H 3.33, N 1.85.

***цис*-(7*S*,8*R*)-[MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge]$_2W(CO)_4$ (4.8)**



4.8 (*цис*-)

Синтезирован аналогично описанному для **4.4** (*Метод 2*) с использованием (7*S*,8*R*)-[MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge]$W(CO)_5$ (**4.7**) (0.09 г, 0.12 ммоль) и (7*S*,8*R*)-MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge (**2.9**) (0.05 г, 0.12 ммоль). Получили *цис*-(7*S*,8*R*)-[MeN(CHMeCHPhO)(CH_2CPh_2O)Ge]$_2W(CO)_4$ (**4.8**) (0.10 г, 70 %) в виде светло-желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.52 (д, *J* = 7.0 Гц, 3H, *Me*CH), 1.90 (с, 3H, MeN), 2.43–2.57 (м, 1H, C*H*CH_3), 3.15-3.22, 3.40-3.52 (2м, каждый 1H, C$H_2$$CPh_2$), 5.44–5.49 (м, 1H, OC*H*Ph), 6.71–6.91, 6.97–7.20, 7.25–7.45, 7.51–7.61, 7.98–8.05 (5м, 15H, Ph_H).

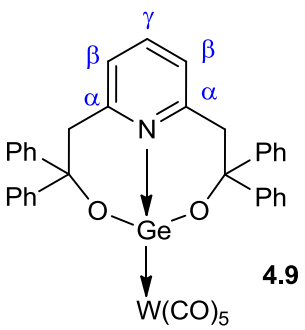
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 14.3 (*Me*CHN), 46.3 (MeN), 63.3 (*C*HCH$_3$), 63.5 (CH_2N), 65.4 (O*C*HPh), 83.5 (O*C*Ph_2), 125.2, 126.6, 127.4, 127.9, 128.1, 128.5, 128.6, 128.9, 129.3, 130.17, 144.8, 147.0 (Ph_C), 201.6, 205.3 (2CO).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2038 (с, CO), 1928 (с, CO), 1919 (с, CO), 1884 (с, CO).

Найдено, %: C 53.21, H 4.12, N 2.52. $C_{52}H_{50}Ge_2N_2O_8W$ (M_w 1160.0820)

Вычислено, %: C 53.84, H 4.34, N 2.41.

Взаимодействие 2,6-Py(CH_2CPh_2O)$_2$Ge (2.21) с $W(CO)_5$*ТГФ. Синтез [2,6-Py(CH_2CPh_2O)$_2$Ge]$W(CO)_5$ (4.9).



4.9

Синтезирован аналогично описанному для **4.1** с использованием $W(CO)_6$ (0.24 г, 0.68 ммоль) и 2,6-Py(CH_2CPh_2O)$_2$Ge (**2.21**) (0.37 г, 0.68 ммоль). Получили **4.9** (0.56 г, 95 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 3.57, 3.93 (2д, *J* = 14.4 Гц, каждый 2H, C$H_2$$CPh_2$), 6.06 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, β-Py_H), 6.36 (т, 1H, *J* = 7.8 Гц, γ-Py_H), 6.85–6.92, 7.07–7.13, 7.19–7.29, 7.70–7.75 (4м, 20H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 44.6 (CH_2), 79.0 ($OCPh_2$), 125.2, 126.4, 126.5, 126.6, 126.7, 127.5, 128.6, 140.8, 147.9, 148.4, 154.8 (Ph_C, Py_C), 197.0 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 123.0 Гц, *цис*-CO), 199.3 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 152.0 Гц, *транс*-CO).

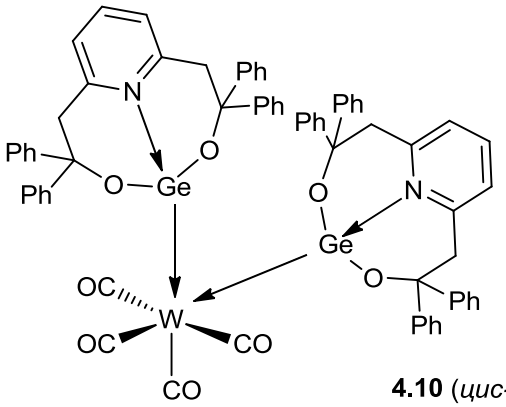
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2067 (ср, CO), 1928 (с, CO), 1902 (ср, CO).

Найдено, %: C 52.65, H 3.20, N 1.55. $C_{38}H_{27}GeNO_7W$ (M_w 866.1018)

Вычислено, %: C 52.70, H 3.14, N 1.62.

цис-[2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge]$_2$W(CO)$_4$ (4.10)

Метод 1. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge (2.21) с W(CO)$_5$*ТГФ.** Реакцию проводили аналогично описанному для **4.6** (*Метод 1*) с использованием $W(CO)_6$ (0.36 г, 1.00 ммоль) и 2,6-Py($CH_2CPh_2O)_2Ge$ (**2.21**) (0.16 г, 1.00 ммоль). Получили *цис*-[2,6-Py($CH_2CPh_2O)_2Ge]_2W(CO)_4$ (**4.10**) (0.08 г, 18 %) в виде светло-желтых кристаллов и [2,6-Py($CH_2CPh_2O)_2Ge]W(CO)_5$ (**4.9**) (0.18 г, 64 %) в виде белого порошка.



4.10 (*цис*-)

Метод 2. **Взаимодействие [2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge]W(CO)$_5$ (4.9) с 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge (2.21) при УФ облучении.** Реакцию проводили аналогично описанному для **4.2** (*Метод 2*) с использованием [2,6-Py($CH_2CPh_2O)_2Ge]W(CO)_5$ (**4.9**) (0.26 г, 0.30 ммоль) и 2,6-Py($CH_2CPh_2O)_2Ge$ (**2.21**) (0.16 г, 0.30 ммоль). Получили *цис*-[2,6-Py($CH_2CPh_2O)_2Ge]_2W(CO)_4$ (**4.10**) (0.26 г, 64 %) в виде светло-желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 3.67, 4.20 (2д, J = 14.4 Гц, 4H, CH_2CPh_2), 6.19 (д, J = 7.8 Гц, 2H, 2β-Py_H), 6.46 (т, J = 7.8 Гц, 1H, γ-Py_H), 6.84-6.87, 6.92-6.94, 6.97-7.07, 7.35–7.45, 7.88–7.92 (5м, 20H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 44.1 (CH_2), 79.1 ($OCPh_2$), 125.0, 126.2, 126.7, 126.8, 127.0, 128.5, 139.0, 140.3, 148.8, 149.4, 154.7 (Ph_C, Py_C), 201.3 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 122.0 Гц, CO), 207.2 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ =148.0 Гц, CO).

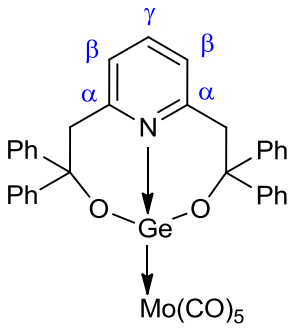
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2023 (с, CO), 1944 (с, CO), 1934 (с, CO), 1886 (с, CO).

Найдено, %: C 61.09, H 3.90, N 2.08. $C_{70}H_{54}Ge_2N_2O_8W$ (M_w 1380.3053)

Вычислено, %: C 60.91, H 3.94, N 2.03.

Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge (2.21) с Mo(CO)$_5$*ТГФ. Синтез [2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge]Mo(CO)$_5$ (4.11).

Синтез проводили аналогично описанному для **4.3** с использованием $Mo(CO)_6$ (0.21 г, 0.81 ммоль) и 2,6-Py($CH_2CPh_2O)_2Ge$ (**2.21**) (0.44 г, 0.81 ммоль). Получили **4.11** (0.56 г, 89 %) в виде белого порошка.



4.11

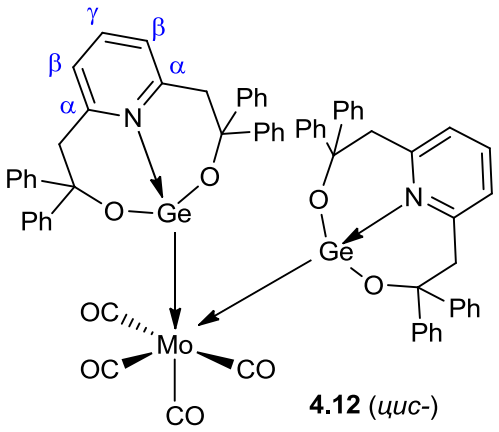
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 3.56, 3.95 (2д, J = 14.4 Гц, 4H, $2CH_2N$), 6.06 (д, J = 7.8 Гц, 2H, β-Py_H), 6.41 (т, J = 7.8 Гц, 1H, γ-Py_H), 6.82–7.02, 7.07-7.14, 7.20–7.26, 7.40–7.45, 7.70–7.75 (5м, 20H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 44.9 (CH_2), 78.9 ($OCPh_2$), 125.1, 126.4, 126.5, 126.7, 127.8, 128.3, 128.5, 140.7, 147.9, 148.6, 154.8 (Ph_C, Py_C), 206.4 (*цис*-CO), 209.9 (*транс*-CO).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2071 (с, CO), 1950 (с, CO), 1918 (с, CO).

Найдено, %: C 58.91, H 3.44, N 1.95. $C_{38}H_{27}GeMoNO_7$ (M_w 778.2029)

Вычислено, %: C 58.65, H 3.50, N 1.80.



4.12 (*цис*-)

цис-[2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge]$_2$Mo(CO)$_4$ (4.12)

Реакцию осуществляли аналогично описанному для **4.4** (*Метод 2*) с использованием [2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge]Mo(CO)$_5$ (**4.11**) (0.32 г, 0.41 ммоль) и 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge (**2.21**) (0.22 г, 0.41 ммоль). Получили *цис*-[2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge]$_2$Mo(CO)$_4$ (**4.12**) (0.49 г, 87 %) в виде желтоватого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 3.65, 4.23 (д, *J* = 14.8 Гц, каждый 2H, 2CH_2), 6.24 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, 2β-Py$_H$), 6.51 (т, *J*= 7.8 Гц, 1H, γ-Py$_H$), 6.80–6.94, 7.25–7.30, 7.33–7.41, 7.86–7.91 (4м, 20H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 44.4 (CH_2), 79.0 (O*C*Ph$_2$), 124.8, 126.1, 126.7, 126.8, 127.0, 127.5, 128.5, 139.9, 148.8, 149.5, 155.1 (Ph$_C$, Py$_C$), 209.9, 217.4 (2CO).

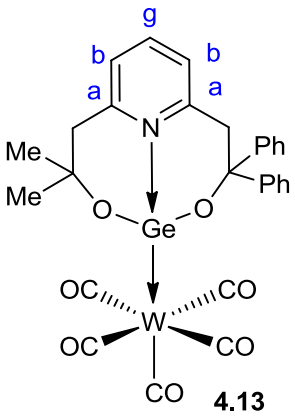
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2017 (с, CO), 1939 (с, CO), 1917 (с, CO), 1897 (с, CO).

Найдено, %: C 65.26, H 4.07, N 2.24. $C_{70}H_{54}Ge_2MoN_2O_8$ (M_w 1292.4064)

Вычислено, %: C 65.05, H 4.21, N 2.17.

Перекристаллизацией из концентрированного раствора в эфире были получены светло-желтые кристаллы **4.12**, пригодные для РСА.

Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge (2.22) с W(CO)$_5$*ТГФ. Синтез [2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]W(CO)$_5$ (4.13).



4.13

Синтез проводили аналогично описанному для **4.1** с использованием W(CO)$_6$ (0.11 г, 0.30 ммоль) и 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CMe$_2$O)Ge (**2.22**) (0.13 г, 0.30 ммоль). Получили соединение **4.13** (0.18 г, 82 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.58, 1.53 (с, 6H, 2Me), 2.22, 3.19 (2д, каждый 1H, *J* = 14.9 Гц, C*H*$_2$CMe$_2$), 3.55, 3.89 (2д, *J* = 14.9 Гц, каждый 1H, C*H*$_2$CPh$_2$), 6.10, 6.16 (2д, *J* = 7.8 Гц, 2H, 2β-Py$_H$), 6.56 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H, γ-Py$_H$), 6.76–6.83, 6.88–6.95, 7.04–7.11, 7.33–7.39, 7.66–7.71 (5м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 29.5, 32.7 (2CH_3), 45.5 (*C*H$_2$CMe$_2$), 45.5 (*C*H$_2$CPh$_2$), 71.5 (O*C*Me$_2$), 78.9 (O*C*Ph$_2$), 124.3, 125.3, 126.3, 126.6, 126.8, 127.4, 127.9, 128.5, 140.9, 147.0, 148.5, 155.7, 156.2 (Ph$_C$, Py$_C$), 197.6 ($^1J_{13C\text{-}183W}$= 125.0 Гц, *цис*-CO), 200.0 ($^1J_{13C\text{-}183W}$ = 146.0 Гц, *транс*-CO).

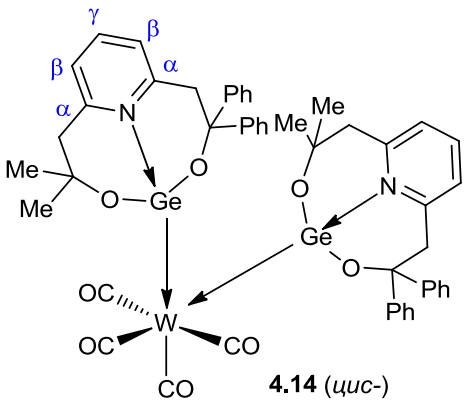
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2063 (с, CO), 1941 (с, CO), 1908 (с, CO).

Найдено, %: C 45.26, H 3.07, N 1.94. $C_{28}H_{23}GeNO_7W$ (M_w 741.9642)

Вычислено, %: C 45.33, H 3.12, N 1.89.

цис-[2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$W(CO)$_4$ (4.14)

Синтез проводили аналогично описанному для **4.6** (*Метод 2*) с использованием [2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]W(CO)$_5$ (**4.13**) (0.09 г, 0.12 ммоль) и 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CMe$_2$O)Ge (**2.22**) (0.05 г, 0.12 ммоль). Получили *цис*-[2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$W(CO)$_4$ (**4.14**) (0.08 г, 57 %) в виде белого порошка.



4.14 (*цис*-)

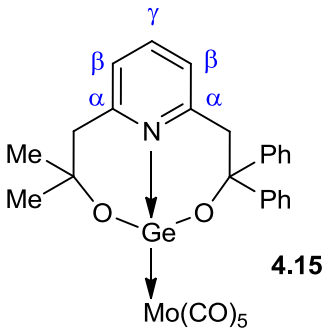
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.57, 1.56 (2с, каждый 3H, 2Me), 2.23-2.27, 2.30-2.40 (2м, каждый 1H, C*H*$_2$CMe$_2$), 3.38-3.47, 3.75-3.84 (2м, каждый 1H, C*H*$_2$CPh$_2$), 6.20-6.26, 6.27-6.35 (2м, каждый 1H, β-Py$_H$), 6.60-6.65 (м, 1H, γ-Py$_H$), 6.85–7.05, 7.20–7.30, 7.38–7.44, 7.59–7.66 (4м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 29.3, 32.3 (2Me), 44.3 (*C*H$_2$CMe$_2$), 45.0 (*C*H$_2$CPh$_2$), 71.3 (O*C*Me$_2$), 78.8 (O*C*Ph$_2$), 124.1, 125.2, 126.0, 126.2, 126.9, 127.2, 127.6, 128.1, 141.0, 147.2, 148.1, 155.2, 156.2 (Ph$_C$, Py$_C$), 201.7, 207.8 (2CO).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2018 (с, CO), 1946 (с, CO), 1936 (с, CO), 1916 (с, CO).

Найдено, %:	C 53.24, H 3.92, N 2.62.	$C_{50}H_{46}Ge_2N_2O_8W$	(M_w 1132.0288)
Вычислено, %:	C 53.05, H 4.10, N 2.47.		

Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge (2.22) с Mo(CO)$_5$*ТГФ. Синтез [2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]Mo(CO)$_5$ (4.15).



4.15

Аналогично описанному для **4.3** с использованием Mo(CO)$_6$ (0.21 г, 0.79 ммоль) и 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CMe$_2$O)Ge (**2.22**) (0.33 г, 0.79 ммоль) получили соединение **4.15** (0.41 г, 80 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.61, 1.54 (2с, каждый 3H, 2Me), 2.23, 3.22 (2д, *J* = 14.9 Гц, каждый 1H, C*H*$_2$CMe$_2$), 3.55, 3.91 (д, 2H, *J* = 14.9 Гц, C*H*$_2$CPh$_2$), 6.11, 6.16 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 1H, 2β-Py$_H$), 6.56 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H, γ-Py$_H$), 6.77–6.83, 7.03–7.08, 7.20–7.25, 7.35–7.42, 7.68–7.72 (5м, 10H, Ph$_H$).

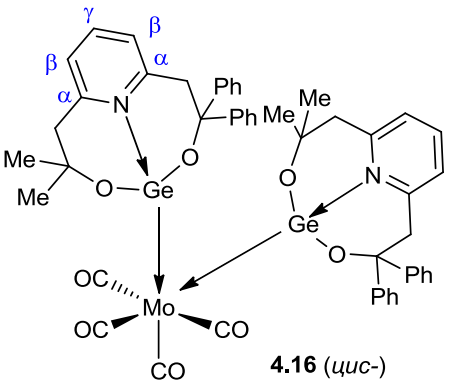
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 29.5, 32.8 (2Me), 45.6 (*C*H$_2$CMe$_2$), 45.8 (*C*H$_2$CPh$_2$), 71.4 (CH$_2$*C*Me$_2$), 78.7 (CH$_2$*C*Ph$_2$), 124.3, 125.6, 126.4, 126.8, 127.3, 128.4, 128.5, 136.7, 140.9, 147.1, 148.7, 155.5, 156.1 (Ph$_C$, Py$_C$), 207.1 (*цис*-CO), 211.1 (*транс*-CO).

ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2070 (с, CO), 1945 (с, CO), 1910 (с, CO).

Найдено, %:	C 51.35, H 3.51, N 2.15.	$C_{28}H_{23}GeMoNO_7$	(M_w 654.0652)
Вычислено, %:	C 51.42, H 3.54, N 2.14.		

цис-[2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$Mo(CO)$_4$ (4.16)

Реакцию проводили аналогично описанному для **4.4** (*Метод 2*) с использованием [2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]Mo(CO)$_5$ (**4.15**) (0.20 г, 0.31 ммоль) и 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CMe$_2$O)Ge (**2.22**) (0.13 г, 0.31 ммоль). Получили соединение **4.16** (0.26 г, 79 %) в виде светло-желтого порошка.



4.16 (*цис*-)

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 0.59, 1.60 (2с, каждый 3H, 2Me), 2.32-2.38, 3.37-3.43 (2м, каждый 1H, C*H*$_2$CMe$_2$), 3.57-3.64, 4.03-4.09 (2м, каждый 1H, C*H*$_2$CPh$_2$), 6.18-6.23, 6.26-6.28 (2м, каждый 1H, 2β-Py$_H$), 6.54-6.65 (м, 1H, γ-Py$_H$), 6.84–6.87, 7.08–7.14, 7.22–7.27, 7.34–7.47, 7.69–7.74 (5м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 29.4, 33.0 (CH$_3$), 45.4 (*C*H$_2$CMe$_2$), 45.6 (*C*H$_2$CPh$_2$), 71.3 (CH$_2$*C*Me$_2$), 78.6 (CH$_2$*C*Ph$_2$), 125.3, 126.3, 126.5, 126.6, 127.0, 127.1, 127.4, 137.8, 140.0, 147.0, 148.2, 155.7, 156.5 (Ph$_C$, Py$_C$), 209.1, 214.5 (2CO).

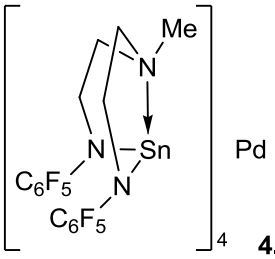
ИК (ν, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2020 (с, CO), 1951 (с, CO), 1930 (с, CO), 1911 (с, CO).

Найдено, %: C 57.93, H 4.68, N 2.53. C$_{50}$H$_{46}$Ge$_2$MoN$_2$O$_8$ (M$_w$ 1044. 1288)

Вычислено, %: C 57.52, H 4.44, N 2.68.

Комплексы тетриленов с палладием

Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (2.75) с Pd(PPh$_3$)$_4$. Синтез комплекса [MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn]$_4$Pd (4.17).



4.17

К раствору MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.75**) (0.39 г, 0.68 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили Pd(PPh$_3$)$_4$ (0.20 г, 0.17 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Летучие компоненты удалили в вакууме. К остатку добавили бензол (3 мл). Выпавший белый осадок отфильтровали, промыли холодным бензолом (2x2 мл) и высушили в вакууме. Получили комплекс **4.17** (0.32 г, 78 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.88 (с, 3H, Me), 2.97–3.07, 3.14–3.25 (2м, каждый 2H, 2NCH$_2$), 3.67–3.78, 3.87–4.02 (2м, каждый 2H, CH$_2$NC$_6$F$_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 42.9 (Me), 49.47 (CH$_2$N), 57.25 (*C*H$_2$NC$_6$F$_5$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

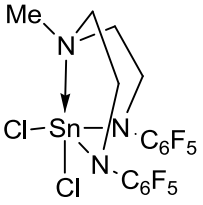
Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., CDCl$_3$): –176.15 – (-175.87) (м, 1F), –166.05 – (-165.85) (м, 2F), –152.65 – (-152.19) (м, 2F).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., CDCl$_3$): 118.7.

Найдено, %: C 33.56, H 1.97, N 7.30. C$_{68}$H$_{44}$F$_{40}$N$_{12}$PdSn$_4$ (M$_w$ 2370.3524)

Вычислено, %: C 34.46, H 1.87, N 7.09.

MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$SnCl$_2$ (4.18)



4.18

К раствору MeN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.34**) (0.45 г, 1.00 ммоль) в толуоле (15 мл) при охлаждении до -78 °C по каплям добавили *n*-BuLi (0.84 мл, 2.10

ммоль, 2.5 М раствор в гексане). Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение часа, затем постепенно довели температуру до комнатной. После чего реакционную смесь вновь охладили до -78°С и при перемешивании добавили раствор $SnCl_4$ (0.12 г, 1.00 ммоль) в толуоле (5 мл). Температуру реакционной смеси постепенно довели до комнатной, а затем перемешивали 24 ч. Выпавший белый осадок LiCl отделили фильтрованием, смесь экстрагировали толуолом (4x10 мл). Органические вытяжки объединили, растворитель удалили в вакууме. Получили $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2SnCl_2$ (**4.18**) (0.55 г, 86 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.78 (с, 3H, NMe), 2.98–3.05, 3.25–3.35 (2м, каждый 2H, $2NCH_2$), 3.40–3.49, 3.60–3.69 (2м, каждый 2H, $NCH_2C_6F_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 43.8 (NMe), 45.1 (CH_2N), 54.9 ($CH_2NC_6F_5$). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): –164.32 – (-164.09) (м, 2F), –161.11 – (-160.91) (м, 1F), –147.36 – (-147.10) (м, 2F).

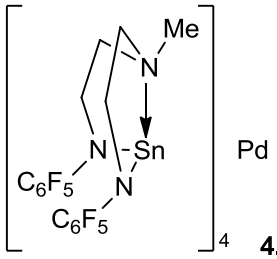
Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): –273.7.

Найдено, %: C 32.35, H 1.96, N 6.57. $C_{17}H_{11}Cl_2F_{10}N_3Sn$ (M_w 636.8894)

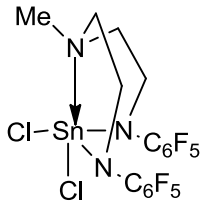
Вычислено, %: C 32.06, H 1.74, N 6.60.

Взаимодействие $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (2.75) с $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$. Синтез соединений $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (4.17) и $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2SnCl_2$ (4.18).

К раствору $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**) (0.34 г, 0.60 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ (0.03 г, 0.12 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре, летучие компоненты удалили в вакууме, к твердому остатку добавили бензол (3 мл). Осадок отфильтровали, промыли холодным бензолом (2x2 мл). Получили соединение **4.17** (0.25 г, 88 %) в виде белого порошка. Летучие компоненты из фильтрата удалили в вакууме и получили соединение **4.18** (0.03 г, 61 %). Параметры спектров ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{119}Sn) соответствуют описанным выше.



4.17



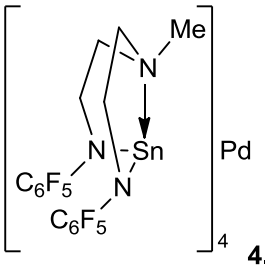
4.18

Взаимодействие $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (2.75) с $Pd(PPh_3)_2Cl_2$

Метод 1. **$MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$: $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2:1).** Реакцию проводили аналогично описанной выше для взаимодействия $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**) с $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, исходя из $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.10 г, 0.15 ммоль) и $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**) (0.17 г, 0.30 ммоль) в толуоле (10 мл). После удаления летучих компонентов получили, согласно данным спектроскопии ЯМР, смесь трудно идентифицируемых соединений.

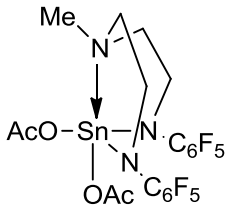
Метод 2. **$MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$: $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5:1).** По методике, описанной выше для реакции $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**) с $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$, исходя из $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.13 г, 0.19 ммоль) и $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**) (0.53 г, 0.94 ммоль) в толуоле (10 мл), получили соединение **4.17** (0.34 г, 74 %) в виде белого порошка. Летучие компоненты из фильтрата удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (2x2 мл), получили соединение **4.18** (0.08 г, 75 %). Данные спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{119}Sn соответствуют приведенным выше для этого соединения.

Взаимодействие $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (2.75) с $Pd(OAc)_2$. Синтез комплексов $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (4.17) и $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn(OAc)_2$ (4.19).



4.17

К раствору $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**) (0.27 г, 0.50 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили $Pd(OAc)_2$ (0.02 г, 0.10 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли бензолом (3x2 мл) и высушили в вакууме. Получили соединение **4.17** (0.14 г, 61 %) в виде белого порошка. Данные спектроскопии ЯМР ^1H, ^{13}C, ^{19}F, ^{119}Sn соответствуют приведенным выше. Из фильтрата после удаления летучих компонентов получили соединение **4.19** (0.05 г, 86 %, чистота более 95 %). Попытки очистить соединение **4.19** от примесей привели к разложению целевого соединения.



4.19

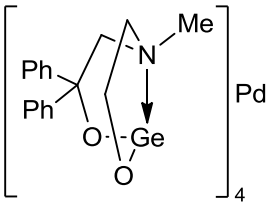
$MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn(OAc)_2$ (4.19). Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 1.69 (с, 3H, CH_3), 1.96–2.06 (м, 2H, NCH_2), 2.07 (с, 6H, OAc), 2.23–2.31 (м, 2H, NCH_2), 2.43–2.55 (м, 2H, $NCH_2C_6F_5$), 3.18–3.30, 3.43–3.51 (2м, 2H, $NCH_2C_6F_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 18.2 (OAc), 40.3 (NMe), 46.4 (CH_2N), 56.6 ($CH_2NC_6F_5$), 168.1 (C=O). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C_6D_6):–176.59 – (-176.30) (м, 1F), –165.19 – (-164.85) (м, 2F), –149.17 – (-148.67) (м, 2F).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., C_6D_6): –559.7.

Взаимодействие $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (2.7) с $Pd(PPh_3)_4$. Синтез комплекса $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (4.20).



4.20

К раствору $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_2$ (**2.7**) (0.22 г, 0.33 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили $Pd(PPh_3)_4$ (0.23 г, 0.13 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Полученный оранжевый раствор упарили до половины объема. Выпавший осадок отфильтровали, промыли охлажденным толуолом (2x2 мл) и высушили в вакууме. Получили соединение **4.20** (0.14 г, 74 %) в виде белого порошка. Согласно данным спектроскопии ЯМР, соединение **4.20** представляет собой смесь двух диастереомеров в соотношении 1:1.5.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 2.15–2.52 (м, 2H, CH_2CH_2O), 2.73, 2.82 (2с, 3H, Me), 3.24–3.42 (м, 2H, CH_2CPh_2), 3.61–3.85 (м, 2H, CH_2O), 6.98–7.05, 7.10–7.19, 7.37–7.44, 7.64–7.70, 7.72–7.80 (5м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 47.8, 47.9 (CH_3), 60.4, 60.5 (CH_2CH_2O), 63.2, 63.4 (CH_2CPh_2), 67.8, 67.9 (CH_2O), 84.5, 84.6 (CH_2CPh_2), 125.6, 125.7, 126.5, 126.6, 126.8, 127.0, 127.3, 127.5, 127.9, 128.3, 128.4, 128.5, 149.5, 149.6, 150.0, 150.4 (Ph_C).

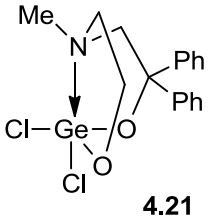
Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.21, 2.25 (2с, 3H, Me), 2.30–2.51 (м, 2H, CH_2CH_2O), 3.34–3.68 (м, 4H, CH_2CPh_2, CH_2O), 6.93–7.67 (м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 46.0, 46.3 (Me), 56.5, 57.6 (CH_2CH_2O), 62.8, 63.11 (CH_2CPh_2), 67.1, 67.2 (CH_2O), 74.3, 75.2 (CH_2CPh_2), 124.9, 125.1, 125.5, 125.9, 127.0, 127.1, 127.4, 127.6, 127.8, 127.9, 128.2, 128.3, 145.9, 146.5, 148.7, 148.8 (Ph_C).

Найдено, %: C 54.96, H 5.38, N 4.02. $C_{68}H_{76}Ge_4N_4O_8Pd$ (M_w 1474.3341)

Вычислено, %: C 55.40, H 5.20, N 3.80.

MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)GeCl$_2$ (4.21)



4.21

К раствору [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.20 г, 0.29 ммоль) в толуоле (10 мл) по каплям добавили $GeCl_4$ (0.07 мл, 0.58 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 10 часов, затем постепенно довели температуру до комнатной. Желтоватый осадок $[GeCl_2]_n$ отделили фильтрованием, смесь экстрагировали толуолом (20 мл). Органические вытяжки объединили, растворитель удалили в вакууме. Получили соединение **4.21** (0.19 г, 78 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.80 (с, 3H, Me), 1.76–1.83 (м, 2H, C*H*$_2$CH$_2$O), 2.55–2.60, 2.87–2.94 (2м, каждый 1H, C*H*$_2$CPh$_2$), 3.16–3.26, 3.29–3.37 (2м, каждый 1H, CH$_2$O), 6.95–6.99, 7.23–7.29, 7.50–7.58 (3м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 46.3 (NMe), 56.9 (NCH$_2$), 58.6 (NCH$_2$), 63.4 (CH$_2$O), 77.7 (*C*Ph$_2$), 125.5, 127.5, 127.6, 128.1, 128.8, 129.0, 145.5, 145.7 (Ph$_C$).

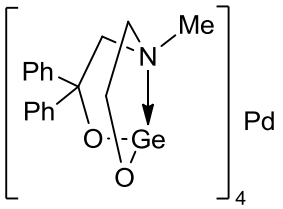
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.22 (с, 3H, Me), 2.57–2.65, 2.76–2.87 (2м, каждый 1H, C*H*$_2$CH$_2$O), 3.52–3.60 (м, 2H, C*H*$_2$CPh$_2$), 3.70–3.80 (м, 2H, CH$_2$O), 7.16–7.25, 7.42–7.48 (2м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 46.8 (Me), 56.9 (NCH$_2$), 58.8 (NCH$_2$), 63.6 (CH$_2$O), 77.6 (*C*Ph$_2$), 125.3, 125.4, 127.6, 128.0, 128.6, 128.8, 144.9, 145.4 (Ph$_C$).

Найдено, %: C 47.35, H 4.71, N 3.42. $C_{17}H_{19}Cl_2GeNO_2$ (M_w 412.8843)

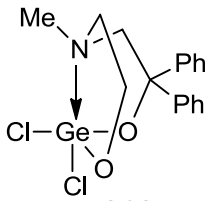
Вычислено, %: C 49.45, H 4.64, N 3.39.

Взаимодействие [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_2$ (2.7) с Pd(CH$_3$CN)$_2$Cl$_2$. Синтез соединений [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_4$Pd (4.20) и MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)GeCl$_2$ (4.21).



4.20

Синтез проводили аналогично описанному выше для реакции MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.75**) с Pd(CH$_3$CN)$_2$Cl$_2$ с использованием [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.15 г, 0.22 ммоль) и Pd(CH$_3$CN)$_2$Cl$_2$ (0.02 г, 0.09 ммоль). Получили соединения **4.20** (0.09 г, 70 %) и **4.21** (0.03 г, 75 %). Данные спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C соответствуют приведенным выше.

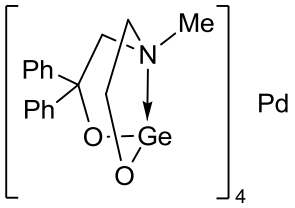


4.21

Взаимодействие [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_2$ (2.7) с Pd(PPh$_3$)$_2$Cl$_2$. Синтез соединений [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_4$Pd (4.20) и MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)GeCl$_2$ (4.21).

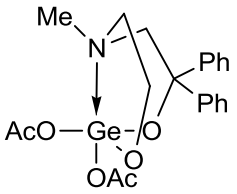
Аналогично описанному выше для реакции MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$Sn (**2.75**) с Pd(CH$_3$CN)$_2$Cl$_2$ с использованием [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.42 г, 0.61 ммоль) и Pd(PPh$_3$)$_2$Cl$_2$ (0.17 г, 0.25 ммоль) получили соединение **4.20** (0.34 г, 75 %) в виде белого порошка. После удаления в вакууме летучих компонентов из фильтрата, полученного после выделения соединения **4.20** из реакционной смеси, остаток промыли эфиром (3 мл). Получили комплекс **4.21** (0.08 г, 76 %) в виде белого порошка. Данные спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C соответствуют приведенным выше.

Взаимодействие [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_2$ (2.7) с Pd(OAc)$_2$. Синтез комплекса [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_4$Pd (4.20) и MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge(OAc)$_2$ (4.22).



4.20

К раствору [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.24 г, 0.35 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили Pd(OAc)$_2$ (0.03 г, 0.14 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли охлажденным бензолом (3x2 мл) и высушили в вакууме. Получили соединение **4.20** (0.16 г, 76 %) в виде белого порошка. Фильтрат после отделения **4.20** упарили, промыли эфиром (3 мл) и *н*-гексаном (3x3 мл). Получили соединение **4.22** (0.04 г, 64 %) в виде белого порошка.



4.22

MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$O)Ge(OAc)$_2$ (4.22): Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 1.98 (с, 6H, OAc), 2.15–2.23 (м, 2H, C*H*$_2$CH$_2$O), 2.57 (с, 3H, NMe), 3.05–3.19 (м, 2H, C*H*$_2$CPh$_2$), 3.42–3.52 (м, 2H, CH$_2$O). Спектры ЯМР ^{13}C не зарегистрированы из-за низкой растворимости **4.22**.

Найдено, %:	C 64.56, H 5.34, N 3.22.	$C_{21}H_{25}GeNO_6$	(M_w 460.0363)
Вычислено, %:	C 54.83, H 5.48, N 3.04.		

Олигоорганотетреланы

Олигоорганотетреланы на основе полидентатных лигандов

(Me$_3$Si)$_3$GeGeCl$_3$ (5.1)

Получено по описанной методике [391]. Соединение очищали возгонкой (0.4 мм рт. ст., 340 °C).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, *н*-гексан; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 231 (1.4 x 10^4).

Кристаллы **5.1**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из *н*-гексана при –30 °C.

(Me$_3$Si)$_3$GeGeCl$_2$GeCl$_2$Ge(SiMe$_3$)$_3$ (5.1a)

Получено по описанной методике [392].

Спектр УФ (λ_{max}, нм, *н*-гексан; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 297 (4.8 × 10^4), 265 (пл, 1.6 x 10^4).

Реакция трифенилгермиллития, [Ph$_3$GeLi], с тетрахлоридом германия, GeCl$_4$

Стадия 1. **Получение [Ph$_3$GeLi] *in situ* [1037].** К суспензии лития (0.16 г, 23.50 ммоль) в ТГФ (10 мл) добавили раствор Ph$_3$GeCl (1.60 г, 4.70 ммоль) в ТГФ (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение ночь, затем профильтровали. Полученный раствор использовали далее без выделения [Ph$_3$GeLi]. [*Внимание! Остатки лития пирофорны!*]

Стадия 2. **Взаимодействие [Ph$_3$GeLi] с GeCl$_4$.** При -78 °C к раствору [Ph$_3$GeLi], полученному *in situ* как описано выше, в ТГФ добавили по каплям раствор тетрахлорида германия (1.60 мл, 14.10 ммоль) в эфире (20 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение ночи. Летучие компоненты удалили в вакууме, к остатку добавили эфир (20 мл) и профильтровали. Растворитель удалили при пониженном давлении. Анализ смеси методом

спектроскопии ЯМР показал присутствие только Ph_3GeCl (Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.43-7.49, 7.62-7.69 (2м, 15H, Ph_H). Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 128.6, 130.5, 134.0, 134.7 (Ph_C) *[228]*).

Взаимодействие $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (1) с основаниями

К раствору $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (0.0200 г, 0.04 ммоль) в C_6D_6 (0.45 мл) добавили соответствующее основание (0.04 ммоль) (пиридин, трифенилфосфин, ацетонитрил, 4-диметиламинопиридин). Во всех случаях практически сразу выпал красный осадок. Анализ полученных растворов методом спектроскопии ЯМР показал наличие трудно идентифицируемых соединений.

Взаимодействие $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (1) с *N,N*-диметил-2-(триметилсилилокси)ацетамидом

При -78 °C к раствору $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (0.23 г, 0.49 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавили $Me_3SiOCH_2CONMe_2$ (0.09 г, 0.49 ммоль). Через 1 ч после добавления при комнатной температуре выпал красный осадок. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли *н*-гексаном (2x5 мл). Анализ методом спектроскопии ЯМР показал, что получена смесь трудно идентифицируемых соединений.

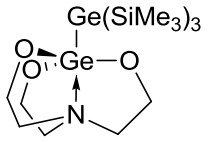
Взаимодействие $(Me_3Si)_3GeGeCl_2GeCl_2Ge(SiMe_3)_3$ (5.1a) с *N,N*-диметил-2-(триметилсилилокси)ацетамидом

К раствору $(Me_3Si)_3GeGeCl_2GeCl_2Ge(SiMe_3)_3$ (**5.1a**) (0.28 г, 0.32 ммоль) в *н*-гексане (15 мл) добавили $Me_3SiOCH_2CONMe_2$ (0.06 г, 0.34 ммоль) при -78 ˚C. Спустя 1 ч при комнатной температуре выпал белый осадок. Смесь профильтровали и удалили растворитель при пониженном давлении. Остаток изменил цвет от белого на красно-коричневый при удалении растворителя. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли *н*-гексаном (2x5 мл). Анализ методом спектроскопии ЯМР показал, что получена смесь трудно идентифицируемых соединений.

Взаимодействие $(Me_3Si)_3GeGeCl_2GeCl_2Ge(SiMe_3)_3$ (5.1a) с *N*-бензилдиэтаноламином

К раствору $(Me_3Si)_3GeGeCl_2GeCl_2Ge(SiMe_3)_3$ (**5.1a**) (0.15 г, 0.17 ммоль) в CH_2Cl_2 (12 мл) добавили $BnN(CH_2CH_2OH)_2$ (0.34 г, 0.17 ммоль), Et_3N (0.04 г, 0.34 ммоль) в CH_2Cl_2 (5 мл) при -78 °C в течение 1 часа при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться на 1 час. Растворитель удалили в вакууме, затем добавили бензол (20 мл) и профильтровали. Летучие компоненты удалили при пониженном давлении, остаток промыли *н*-гексаном (10 мл). Анализ методом спектроскопии ЯМР показал, что получена смесь трудно идентифицируемых соединений.

Герматран $N(CH_2CH_2O)_3GeGe(SiMe_3)_3$ (5.2)



5.2

Метод 1. **Взаимодействие $N(CH_2CH_2OH)_3$ (1.53) с $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (5.1) в присутствии триэтиламина.** При -78 ˚C раствор $N(CH_2CH_2OH)_3$ (**1.53**) (0.16 мл, 1.17 ммоль), Et_3N (0.50 мл, 3.50 ммоль) в CH_2Cl_2 (30 мл) добавили по каплям в течение 1 ч к раствору $(Me_3Si)_3GeGeCl_3$ (**5.1**) (0.55 г, 1.17 ммоль) в CH_2Cl_2 (70 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение 1 ч. Затем летучие компоненты удалили в вакууме, добавили бензол (50 мл). Реакционную смесь профильтровали, удалили растворитель при пониженном давлении, добавили *н*-гексан (40 мл) и профильтровали. Удалили летучие компоненты в вакууме, а остаток перекристаллизовали из

минимального количества смеси *н*-гексан/CH_2Cl_2 (1:5). После выдерживания при -18 °С в течение 3 дней получили соединение **5.2** (0.11 г, 19 %) в виде белого порошка, т. пл. 102-103 °С (разл.).

Метод 2. **Взаимодействие [$(Me_3Si)_3GeK$*ТГФ] с $TfOGe(OCH_2CH_2)_3N$.** Раствор [$(Me_3Si)_3GeK$*ТГФ] [423], полученный *in situ* из $(Me_3Si)_4Ge$ (0.91 г, 2.50 ммоль) и *t*-BuOK (0.28 г, 2.50 ммоль) в ТГФ (50 мл), добавили по каплям к суспензии $TfOGe(OCH_2CH_2)_3N$ в ксилоле (15 мл; смесь изомеров) в течение 1 ч. Реакционную смесь оставили на ночь, затем летучие компоненты удалили в вакууме, добавили *н*-пентан (30 мл) и профильтровали. После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из минимального количества ацетонитрила. После выдерживания при -30 °С получили герматран **5.2** (0.43 г, 34 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.25 (с, 27H, $3SiMe_3$), 2.68 (т, *J* = 5.6 Гц, 6H, $3NCH_2$), 3.65 (т, *J* = 5.6 Гц, 6H, $3OCH_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.67 (SiMe), 53.53 (NCH_2), 57.84 (OCH_2).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.26 (с, 27H, $3SiMe_3$), 2.04 (т, *J* = 5.4 Гц, 6H, $3NCH_2$), 3.43 (т, *J* = 5.4 Гц, 6H, $3OCH_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.79 ($SiMe_3$), 52.87 (NCH_2), 57.88 (OCH_2).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -6.37 ($SiMe_3$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 221 (2.3 x 10^4).

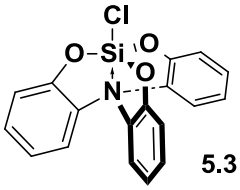
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 513 (5) [M^+], 367 (12) [A = M^+ – 2(Me_3Si)], 293 (4) [$(Me_3Si)_3Ge^+$], 220 (6) [$Ge(OCH_2CH_2)_3N^+$], 219 (12) [$(Me_3Si)_2Ge – H^+$], 147 (15) [Me_3SiGe^+], 132 (5) [$Me_3SiGe – Me^+$], 73 (100) [Me_3Si^+].

Найдено, %: C 35.18, H 7.79, N 2.70. $C_{15}H_{39}Ge_2NO_3Si_3$ (M_w 511.0116)

Вычислено, %: C 35.26, H 7.69, N 2.74.

Кристаллы **5.2**, пригодные для РСА получены перекристаллизацией из *н*-пентана.

Аминотрис(фенил-2'-окси)силилхлорид, $ClSi(OC_6H_4)_3N$ (5.3)



5.3

Смесь лиганда $(HOC_6H_4)_3N$ (**1.54**) (0.3480 г, 1.18 ммоль, 1.0 экв.) и $SiCl_4$ (0.2220 г, 1.30 ммоль, 1.1 экв.) в *n*-Bu_2O (5 мл) кипятили в течение 3 ч. Затем летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли *н*-гексаном (3 мл). Получили силан **5.3** (0.4120 г, 71 %) в виде бежевого порошка, т. пл. 270-275 °С.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.02 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H, Ph_H), 7.12 (д, *J* = 7.1 Гц, 3H, Ph_H), 7.25-7.20 (м, 3H, Ph_H), 7.82 (д, *J* = 7.2 Гц, 3H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ДМСО-d_6): 7.07-7.13 (м, 6H, Ph_H), 7.23-7.28 (м, 3H, Ph_H), 8.36-8.42 (м, 3H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ДМСО-d_6): 116.9, 122.6, 126.4, 129.7, 136.2, 152.0 (Ph_C).

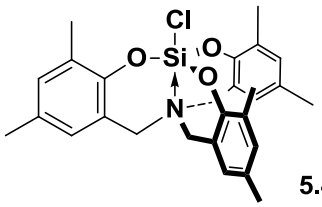
Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., ДМСО-d_6): −97.8 (SiCl).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 353 (100) [M^+], 337 (3) [M^+-O], 324 (15) [$SiC_{17}H_{11}ClNO_2^+$], 318 (27) [M^+-Cl], 300 (3) [$SiC_{15}H_{11}ClNO_2^+$], 288 (3) [$SiC_{17}H_{10}NO_2^+$], 261 (15) [$SiC_{12}H_8ClNO_2^+$], 243 (1) [$SiC_{12}H_9NO_3^+$], 225 (2) [$SiC_{12}H_7NO_2^+$], 206 (2) [$SiC_9H_5ClNO^+$], 176 (3) [$SiC_5H_7ClNO_2^+$], 166 (2) [$C_{12}H_8N^+$], 153 (2) [$C_{11}H_7N^+$], 139 (2) [$C_{10}H_5N^+$], 128 (1) [$C_9H_6N^+$], 105 (1) [$C_7H_7N^+$], 91 (1) [$C_6H_5N^+$], 77 (3) [$C_6H_5^+$], 63 (7) [$SiCl^+$].

Найдено, %: C 62.22, H 3.11, N 3.72. $C_{18}H_{12}ClNO_3Si$ (M_w 353.8313)

Вычислено, %: C 61.10, H 3.42, N 3.96.

Аминотрис(3',5'-диметилбензил-2'-окси)силилхлорид, ClSi[(OC$_6$H$_2$Me$_2$CH$_2$)$_3$N] (5.4)



5.4

Тионил хлорид (5.00 мл, 68.55 ммоль) добавили к MeOSi[(OC$_6$H$_2$Me$_2$CH$_2$)$_3$N] (0.7030 г, 1.48 ммоль), реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч. Удалили в вакууме летучие компоненты, остаток промыли *н*-гексаном (2x3 мл). Получили силан **5.4** (0.6920 г, 69 %) в виде белого порошка, т. пл. >200 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.21 (с, 9H, Me$_{Ar}$), 2.30 (с, 9H, Me$_{Ar}$), 3.64 (уш. с, 6H, NC*H*$_2$), 6.62 (с, 3H, Ar$_H$), 6.93 (с, 3H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 16.4, 20.5 (2Me$_{Ar}$), 58.0 (N*C*H$_2$), 121.4, 126.3, 129.2, 131.3, 131.6, 148.0 (Ar$_C$).

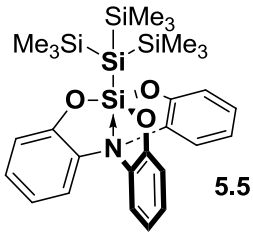
Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., CDCl$_3$): −124.5 (SiCl).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 479 (26) [M$^+$], 463 (2) [SiC$_{26}$H$_{26}$ClNO$_3^+$], 444 (100) [M$^+$-Cl], 360 (2) [SiC$_{18}$H$_{19}$ClNO$_3^+$], 344 (63) [SiC$_{18}$H$_{19}$ClNO$_2^+$], 330 (19) [SiC$_{17}$H$_{17}$ClNO$_2^+$], 317 (9) [SiC$_{16}$H$_{16}$ClNO$_2^+$], 309 (5) [SiC$_{18}$H$_{19}$NO$_2^+$], 287 (4) [SiC$_{15}$H$_{17}$NO$_3^+$], 281 (2) [C$_{18}$H$_{19}$NO$_2^+$], 237 (3) [SiC$_{10}$H$_8$ClNO$_2^+$], 221 (3) [C$_{16}$H$_{15}$N$^+$], 183 (3) [C$_{13}$H$_{13}$N$^+$], 134 (13) [C$_8$H$_8$NO$^+$], 118 (16) [C$_9$H$_{10}^+$], 105 (10) [C$_8$H$_9^+$], 77 (6) [C$_6$H$_5^+$].

Найдено, %: C 66.42, H 5.70, N 2.81. C$_{27}$H$_{30}$ClNO$_3$Si (M$_w$ 480.0705)

Вычислено, %: C 67.55, H 6.30, N 2.92.

1,1,1-Аминотрис(фенил-2'-окси)-2,2-бис(триметилсилил)триметилтрисилан, (Me$_3$Si)$_3$SiSi(OC$_6$H$_4$)$_3$N (5.5)



5.5

Смесь (Me$_3$Si)$_4$Si (0.1000 г, 0.312 ммоль, 1.00 экв.) и *t*-BuOK (0.0360 г, 0.321 ммоль, 1.03 экв.) растворили в ТГФ (1 мл). После того как, согласно данным ЯМР, *in situ* количественно получился [(Me$_3$Si)$_3$SiSiK*ТГФ] (~5 ч), удалили летучие компоненты в вакууме. Остаток растворили в толуоле (2 мл) и добавили его по каплям в течение 1 ч к суспензии силана ClSi(OC$_6$H$_4$)$_3$N (**5.3**) (0.1100 г, 0.312 ммоль, 1.00 экв.) в толуоле (1 мл). Через 12 ч летучие компоненты удалили в вакууме, остаток растворили в бензоле (10 мл) и профильтровали. После удаления растворителя остаток перекристаллизовали из минимального количества эфира. Получили силан **5.5** (0.1050 г, 60 %) в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 253-257 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 0.35 (с, 27H, 3Me$_3$Si), 6.87-6.94 (м, 6H, Ar$_H$), 7.09-7.16 (м, 3H, Ar$_H$), 7.68-7.75 (м, 3H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.2 (SiMe$_3$), 118.1, 121.9, 127.9, 128.6, 136.5, 154.4 (Ar$_C$).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., CDCl$_3$): −9.8 (Me$_3$Si), −46.1 (SiO$_3$), −135.7 (*Si*(SiMe$_3$)$_3$).

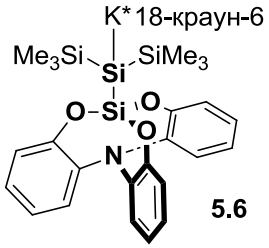
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 565 (21) [M$^+$], 550 (8) [M$^+$-Me], 492 (6) [M$^+$- SiMe$_3$], 434 (2) [Si$_4$C$_{20}$H$_{20}$NO$_3^+$], 407 (8) [Si$_3$C$_{20}$H$_{21}$NO$_3^+$], 392 (31) [Si$_4$C$_{16}$H$_{26}$NO$_3^+$], 376 (14) [Si$_4$C$_{16}$H$_{26}$NO$_2^+$], 335 (5) [Si$_4$C$_{13}$H$_{21}$NO$_2^+$], 318 (100) [SiC$_{18}$H$_{12}$NO$_3^+$], 305 (7) [SiC$_{17}$H$_{11}$NO$_3^+$], 300 (6) [Si$_3$C$_{13}$H$_{14}$NO$_2^+$], 267 (4) [SiC$_{14}$H$_9$NO$_3^+$]; 232 (73) [Si$_4$C$_8$H$_{24}^+$], 217 (2) [Si$_4$C$_7$H$_{21}^+$], 174 (31) [Si$_3$C$_6$H$_{18}^+$], 159 (26) [Si$_3$C$_5$H$_{15}^+$], 131 (15) [C$_8$H$_5$NO$^+$], 115 (11) [C$_8$H$_5$N$^+$], 91 (8) [C$_6$H$_5$N$^+$], 73 (100) [SiMe$_3^+$].

Спектр УФ (λ_{max}, нм, Et$_2$O; ε, M^{-1} см$^{-1}$): 276 (1.1 x 10^4), 282 (1.1 x 10^4).

Найдено, %: C 56.95, H 6.79, N 2.50. C$_{27}$H$_{39}$NO$_3$Si$_5$ (M$_w$ 566.0310)

Вычислено, %: C 57.29, H 6.94, N 2.47.

$(Me_3Si)_2Si(K)Si(OC_6H_4)_3N$*(18-краун-6) (5.6)



5.6

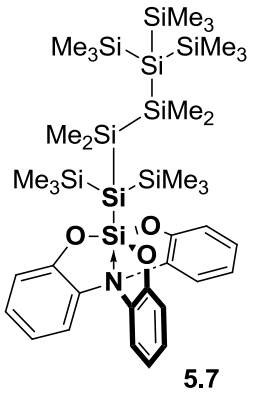
Смесь $(Me_3Si)_3SiSi(OC_6H_4)_3N$ (**5.5**) (0.0530 г, 0.093 ммоль, 1.00 экв.), *t*-BuOK (0.0110 г, 0.098 ммоль, 1.05 экв.) и 18-краун-6 (0.0260 г, 0.098 ммоль, 1.05 экв.) растворили в C_6D_6 (1 мл), реакционную смесь перемешивали в течение 14 ч. После того как, согласно данным ЯМР, *in situ* количественно получился **5.6** (~5 ч), растворитель декантировали. Получили силан **5.6** (0.074 г, >99 %) в виде красного вязкого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.72 (с, 18H, $3Me_3Si$), 3.20 (с, 24H, $12OCH_2$, 18-краун-6), 6.71-6.77 (м, 3H, Ar_H), 6.89-6.95 (м, 3H, Ar_H), 7.107-7.14 (м, 3H, Ar_H), 7.39-7.46 (м, 3H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 7.0 ($SiMe_3$), 69.9 (OCH_2, 18-краун-6), 121.2, 126.8, 129.3, 131.4, 138.8, 156.5 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., C_6D_6): -3.6 (Me_3Si), -9.5 (SiO_3), -213.2 ($Si(SiMe_3)_2$).

$(Me_3Si)_3SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2Si(OC_6H_4)_3N$ (5.7)



5.7

Смесь $(Me_3Si)_3SiSi(OC_6H_4)_3N$ (**5.5**) (0.1190 г, 0.210 ммоль, 1.00 экв.) и *t*-BuOK (0.0240 г, 0.220 ммоль, 1.05 экв.) растворили в ТГФ (1 мл). После того как, согласно данным ЯМР, *in situ* количественно получился **5.6** (~5 ч), летучие соединения удалили в вакууме. Остаток растворили в толуоле (2 мл) и добавили полученный раствор к $ClSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_3$ (0.0840 г, 0.210 ммоль, 1.00 экв.) в толуоле (2 мл). Через 4 ч растворитель удалили при пониженном давлении, остаток растворили в *н*-пентане (10 мл), профильтровали. Раствор сконцентрировали и после выдерживания при −55 °C получили силан **5.7** (0.1250 г, 71 %) в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 112-118 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.33 (с, 27H, $(Me_3Si)_3Si$), 0.54 (с, 18H, $(Me_3Si)_2Si$), 0.65 (с, 6H, $SiMe_2$), 0.77 (с, 6H, $SiMe_2$), 6.67-6.61, 6.84-6.79, 7.03-7.00, 7.40-7.37 (4м, каждый 3H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 1.2, 1.2 ($2SiMe_2$), 3.3 ($(SiMe_3)_2Si$), 3.7 ($(SiMe_3)_3Si$), 118.4, 122.4, 128.1, 128.9, 137.0, 154.5 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., C_6D_6): -9.1 ($(Me_3Si)_2Si$), -9.8 ($(Me_3Si)_3Si$), -29.7, -31.1 ($2SiMe_2$), -46.3 (SiO_3), -129.3 и -130.6 (Si_q).

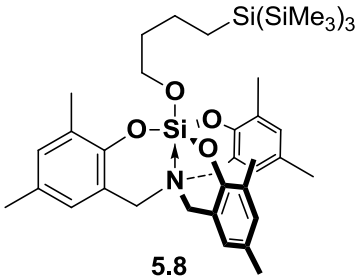
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 840 (1) [M^+-Me], 608 (10) [$C_{28}H_{42}NO_3Si_6^+$], 550 (57) [$C_{26}H_{36}NO_3Si_5^+$], 502 (10) [$C_{20}H_{32}NO_3Si_6^+$], 492 (2) [$C_{24}H_{30}NO_3Si_4^+$], 450 (2) [$C_{15}H_{46}Si_8^+$], 414 (7) [$C_{17}H_{24}NO_2Si_5^+$], 392 (6) [$C_{13}H_{40}Si_7^+$], 376 (3) [$C_{12}H_{36}NO_3Si_7^+$], 318 (14) [$C_{18}H_{12}NO_3Si^+$], 264 (15) [$C_{16}H_{10}NO_3^+$], 232 (3) [$C_8H_{24}Si_4^+$], 219 (59) [$C_{15}H_9NO^+$], 173 (3) [$C_6H_{17}Si_3^+$], 157 (3) [$C_{10}H_7NO^+$], 131 (34) [$C_8H_5NO^+$], 119 (6) [$C_7H_5NO^+$], 100 (8) [$C_3H_8Si_2^+$], 91 (100) [$C_6H_5N^+$], 73 (14) [$SiMe_3^+$], 69 (66) [$C_3H_3NO^+$].

Спектр УФ (λ_{max}, нм, Et_2O; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 254 (6.5 x 10^4), 278 (1.0 x 10^4), 285 (1.1 x 10^4).

Найдено, %: C 51.54, H 7.63, N 1.61. $C_{38}H_{69}NO_3Si_9$ (M_w 856.8037)

Вычислено, %: C 51.87, H 8.12, N 1.63.

$(Me_3Si)_3Si(CH_2)_4OSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (5.8)



5.8

Смесь $(Me_3Si)_4Si$ (0.2800 г, 0.873 ммоль, 1.00 экв.) и *t*-BuOK (0.1010 г, 0.899 ммоль, 1.03 экв.) растворили в ТГФ (3 мл). После того как, согласно данным ЯМР, *in situ* количественно получился $[(Me_3Si)_3SiK*ТГФ]$ (~5 ч), летучие соединения удалили в вакууме. Затем $[(Me_3Si)_3SiK*ТГФ]$ растворили в толуоле (5 мл) и добавили по каплям в течение 10 мин к суспензии силана $ClSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.4**) (0.4190 г, 0.873 ммоль, 1.00 экв.) в толуоле (3 мл). Через 12 ч летучие соединения удалили в вакууме, остаток растворили в бензоле (10 мл) и профильтровали. После перекристаллизации из минимального количества смеси ацетонитрил/эфир (1:2) получили силан **5.8** (0.4250 г, 64 %) в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 144-145 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.17 (с, 27H, $3Me_3Si$), 0.86-0.92 (м, 2H, $SiCH_2$), 1.54-1.59, 1.75-1.81 (2м, каждый 2H, $2CH_2$), 2.19, 2.28 (2с, каждый 9H, Me_{Ar}), 3.45 (с, 6H, $3NCH_2$), 4.14 (т, J = 6.5 Гц, 2H, OCH_2), 6.67 (с, 3H, Ar_H), 6.87 (с, 3H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., бензол, D_2O-капилляр): 1.1 (Me_3Si-Si), 7.9 (CH_2), 17.0, 20.2 ($2Me_{Ar}$), 25.9, 37.7 ($2CH_2$), 56.4 (NCH_2), 63.0 (CH_2), 127.2, 129.0, 129.2, 130.7, 131.1, 149.0 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -12.8 (Me_3Si), -82.1 ($(Me_3Si)_3Si$), -117.1 (SiO_3).

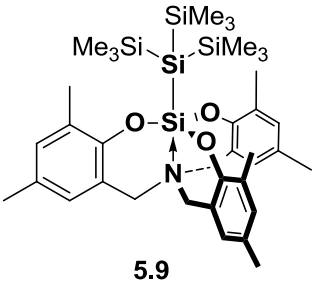
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 763 (2) $[M^+]$, 690 (1) $[M^+$-$SiMe_3]$, 628 (37) $[Si_5C_{31}H_{54}NO_3^+]$, 556 (3) $[Si_4C_{28}H_{46}NO_3^+]$, 500 (20) $[Si_3C_{25}H_{38}NO_4^+]$, 444 (100) $[SiC_{27}H_{30}NO_3^+]$, 417 (4) $[Si_3C_{20}H_{31}NO_3^+]$, 382 (15) $[Si_3C_{16}H_{28}NO_4^+]$, 326 (5) $[SiC_{18}H_{20}NO_3^+]$, 263 (4) $[Si_2C_{13}H_{19}O_2^+]$, 247 (13) $[Si_4C_9H_{27}^+]$, 231 (34) $[Si_4C_8H_{23}^+]$, 191 (6) $[SiC_{10}H_{13}NO^+]$, 175 (59) $[Si_3C_6H_{19}^+]$, 147 (7) $[SiC_8H_7O^+]$, 131 (22) $[C_8H_5NO^+]$, 119 (18) $[C_8H_7O^+]$, 91 (9) $[C_7H_7^+]$, 73 (93) $[SiMe_3^+]$.

Спектр УФ (λ_{max}, нм, Et_2O; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 225 (пл, 2.6 x 10^4), 273 (0.4 x 10^4), 281 (0.4 x 10^4).

Найдено, %: C 62.84, H 8.38, N 1.92. $C_{40}H_{65}NO_4Si_5$ (M_w 764.3759)

Вычислено, %: C 62.85, H 8.57, N 1.83.

$(Me_3Si)_3SiSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (5.9)



5.9

Смесь $(Me_3Si)_4Si$ (0.4000 г, 1.25 ммоль, 1.00 экв.), *t*-BuOK (0.1440 г, 1.29 ммоль, 1.03 экв.) и 18-краун-6 (0.3400 г, 1.29 ммоль, 1.03 экв.) растворили в толуоле (5 мл). После того как, согласно данным ЯМР, *in situ* количественно получился $[(Me_3Si)_3SiK*(18\text{-краун-}6)]$ (~5 ч), полученный раствор добавили по каплям в течение 5 мин к суспензии силана $ClSi[(O\text{-}2,4,6\text{-}C_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.4**) (0.6000 г, 1.25 ммоль, 1.00 экв.) в толуоле (2 мл). Через 12 ч добавили дистиллированную воду (5 мл), органическую фазу отделили, водную фазу экстрагировали толуолом (3x5 мл), объединенную органическую фазу высушили над Na_2SO_4. После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из эфира. Получили силан **5.9** (0.6350 г, 73 %) в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 185-190 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$, −40 °C): 0.23 (с, 27H, $3Me_3Si$), 2.24 (с, 9H, Me_{Ar}), 2.27 (с, 9H, Me_{Ar}), 2.96, 4.46 (2д, J = 14.4 Гц, каждый 3H, $3NCH_2$), 6.60, 6.95 (2с, каждый 3H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.26 (с, 27H, $3Me_3Si$), 2.22, 2.28 (с 9H, Me_{Ar}), 3.66 (уш. с, 6H, $3NCH_2$), 6.57, 6.91 (2с, каждый 3H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 4.4 (Me_3Si-Si), 17.9, 20.5 ($2Me_{Ar}$), 57.9 (NCH_2), 119.8, 125.8, 127.4, 129.6, 130.9, 148.5 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -10.4 (Me_3Si), -107.7 ($(Me_3Si)_3Si$), -123.6 (SiO_3).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 676 (1) [M^+-Me], 557 (21) [$Si_5C_{27}H_{47}NO_2^+$], 542 (14) [$Si_5C_{26}H_{44}NO_2^+$], 484 (55) [$Si_4C_{24}H_{38}NO_2^+$], 444 (100) [$SiC_{27}H_{30}NO_3^+$], 410 (7) [$Si_3C_{20}H_{24}NO_3^+$], 382 (31) [$Si_4C_{16}H_{32}NO_2^+$], 366 (3) [$Si_4C_{15}H_{28}NO_2^+$], 352 (4) [$Si_4C_{14}H_{26}NO_2^+$], 322 (15) [$Si_4C_{13}H_{24}NO^+$], 310 (21) [$SiC_{18}H_{20}NO_2^+$], 292 (6) [$Si_5C_9H_{28}O^+$], 248 (4) [$Si_4C_9H_{28}^+$], 235 (6) [$Si_4C_6H_{19}O_2^+$], 221 (6) [$SiC_{10}H_{11}NO_3^+$], 207 (6) [$SiC_9H_9NO_3^+$], 174 (15) [$Si_3C_6H_{18}^+$], 159 (10) [$Si_3C_5H_{15}^+$], 134 (43) [$C_9H_{10}O^+$], 119 (9) [$C_8H_7O^+$], 105 (19) [$C_7H_5O^+$], 73 (80) [$SiMe_3^+$].

Спектр УФ (λ_{max}, нм, Et_2O; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 235 (пл) (3.7 x 10^4), 278 (0.6 x 10^4), 287 (0.6 x 10^4).

Найдено, %: C 61.52, H 8.14, N 2.11. $C_{36}H_{57}NO_3Si_5$ (M_w 692.2702)

Вычислено, %: C 62.46, H 8.30, N 2.02.

Трифлатные производные

$Ph_3GeSiMe_3$ (5.10)

Получен по литературной методике [1038] с использованием Ph_3GeH (1.55 г, 5.08 ммоль), *n*-BuLi (2.5 М в гексане, 2.10 мл, 5.20 ммоль), Me_3SiCl (0.57 мл, 5.30 ммоль) в эфире (30 мл). Соединение $Ph_3GeSiMe_3$ (**5.10**) (1.67 г, 87 %) выделено в виде белого порошка, т. пл. 115-116 °C; т. пл. [1038] 113-114 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.39 (с, 9H, $SiMe_3$), 7.35-7.41 (м, 9H, Ph_H), 7.46-7.53 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.3 ($SiMe_3$), 128.2, 128.3, 135.4, 138.4 (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -13.93 ($SiMe_3$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 224 (2.2 x 10^4).

1,1,1-Триметил-2,2,2-трифенилдигерман, $Ph_3GeGeMe_3$ (5.11)

Стадия 1. **Синтез [Ph_3GeLi] *in situ* [1037].** К суспензии порошкообразного лития (0.05 г, 5.40 ммоль) в ТГФ (10 мл) добавили по каплям раствор Ph_3GeCl (0.37 г, 1.10 ммоль) в ТГФ (20 мл), оставили перемешиваться на ночь. Полученный коричневый раствор [Ph_3GeLi] профильтровали и использовали далее. [*Внимание! Остатки лития пирофорны!*]

Стадия 2. **Получение $Ph_3GeGeMe_3$ (5.11).** При -78 °C к раствору [Ph_3GeLi], полученному как описано выше, добавили по каплям раствор Me_3GeBr (0.22 г, 1.10 ммоль) в эфире (20 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. К реакционной смеси добавили воду (20 мл), водный слой экстрагировали эфиром (2x20 мл), объединенные органические вытяжки высушили над прокаленным Na_2SO_4, растворитель удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси *н*-гексан/CH_2Cl_2. Получили $Ph_3GeGeMe_3$ (**5.11**) (0.38 г, 82 %) в виде белого порошка, т. пл. 110-111 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.45 (с, 9H, $GeMe_3$), 7.33-7.38 (м, 9H, Ph_H), 7.42-7.48 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 0.36 (с, 9H, $GeMe_3$), 7.16-7.10 (м, 9H, Ph_H), 7.55-7.50 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.8 ($GeMe_3$), 128.2, 128.4, 135.2, 138.2 (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): -0.9 ($GeMe_3$), 128.8 (*p*-C_6H_5), 135.6, 128.7 (*o*- и *m*-C_6H_5), 138.5 (*ipso*-C_6H_5).

t-BuSi(Me)$_2$GePh$_3$ (5.12)

Стадия 1. **Получение [Ph$_3$GeLi] *in situ*.** К раствору Ph$_3$GeH (1.55 г, 5.08 ммоль) в эфире (20 мл) добавили при комнатной температуре раствор *n*-BuLi (2.5 M, 2.10 мл, 5.20 ммоль) в гексане. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч. Полученный раствор [Ph$_3$GeLi] использовали далее без выделения.

Стадия 2. **Синтез *t*-BuSi(Me)$_2$GePh$_3$ (5.12).** Полученный выше раствор [Ph$_3$GeLi] в эфире добавили по каплям к раствору *t*-BuSi(Me)$_2$Cl (0.81 г, 5.30 ммоль) в эфире (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение ночи. Затем добавили воду (20 мл), водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x20 мл). Объединенную органическую фракцию высушили над безводным Na_2SO_4. Летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили *t*-BuSi(Me)$_2$GePh$_3$ (**5.12**) (1.83 г, 86 %) в виде белых кристаллов, т. пл. 112-113 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.33 (с, 6H, $SiMe_2$), 0.91 (с, 9H, CMe_3), 7.32-7.37 (м, 9H, Ph_H), 7.47-7.54 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -3.6 ($SiMe_2$), 18.7 (*C*Me_3), 27.2 (C*Me*$_3$), 128.1, 128.2, 135.6, 139.1 (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.60 (*t*-BuSi(Me)$_2$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 230 (2.0 x 10^4).

Найдено, %:	C 68.65, H 7.18.	$C_{24}H_{30}GeSi$	(M_w 419.2205)
Вычислено, %:	C 68.76, H 7.21.		

t-BuSi(Me)$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (5.13)

Стадия 1. **Получение [(*p*-Tol)$_3$GeLi] *in situ*.** К раствору (*p*-Tol)$_3$GeH (4.00 г, 11.53 ммоль) в эфире (20 мл) добавили раствор *n*-BuLi (2.5 M, 4.70 мл, 11.75 ммоль) в гексане. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч. Полученный раствор использовали далее без выделения [(*p*-Tol)$_3$GeLi].

Стадия 2. **Синтез *t*-BuSi(Me)$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (5.13).** Раствор [(*p*-Tol)$_3$GeLi] в эфире, полученный как описано выше, добавили по каплям к раствору *t*-BuSi(Me)$_2$Cl (1.74 г, 11.53 ммоль) в эфире (25 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение ночи. Затем добавили воду (30 мл), водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x20 мл). Объединенную органическую фазу высушили над безводным Na_2SO_4. Летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили *t*-BuSi(Me)$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (**5.13**) (3.88 г, 73 %) в виде белых кристаллов, т. пл. 108-109 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.33 (с, 6H, $SiMe_2$), 0.92 (с, 9H, CMe_3), 2.37 (с, 9H, C_6H_4*Me*), 7.17 (д, 6H, *J* = 7.5 Гц, Ar_H), 7.40 (д, 6H, *J* = 7.5 Гц, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -3.6 ($SiMe_2$), 18.7 (*C*Me_3), 21.4 (C_6H_4*Me*), 27.8 (C*Me*$_3$), 128.9, 135.5, 135.7, 137.7 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.23 (*t*-BuSi(Me)$_2$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 235 (4.5 x 10^4).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, *н*-гексан; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 208 (5.4 x 10^4), 233 (3.2 x 10^4).

Найдено, %:	C 70.18, H 7.77.	$C_{27}H_{36}GeSi$	(M_w 461.3002)
Вычислено, %:	C 70.30, H 7.87.		

Трифенилгермилтрифлат, Ph_3GeOTf (5.14)

Метод 1. **Реакция Ph_4Ge с HOTf (1:1).** При 0 °C к раствору тетрафенилгермания Ph_4Ge (0.18 г, 0.47 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавили трифторметансульфоновую кислоту HOTf (0.04 мл, 0.47 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться на ночь. Летучие компоненты удалили в вакууме, добавили *н*-гексан (5 мл) и минимальное количество CH_2Cl_2. Смесь оставили при -30 °C на ночь, выпавшие кристаллы отделили. Получили трифенилгермилтрифлат Ph_3GeOTf (**5.14**) (0.20 г, 91 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Реакция Ph_4Ge с HOTf (1:2).** При 0 °C к раствору тетрафенилгермания Ph_4Ge (0.16 г, 0.42 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) трифторметансульфоновую кислоту HOTf (0.07 мл, 0.84 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Бесцветный раствор аккуратно отделили от выпавшего коричневого масла, летучие компоненты удалили в вакууме, добавили *н*-гексан (5 мл) и минимальное количество CH_2Cl_2. Смесь оставили при -30 °C на ночь, выпавшие кристаллы отделили. Получили трифенилгермилтрифлат Ph_3GeOTf (**5.14**) (0.15 г, 66 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.48-7.58 (м, 9H, Ph_H), 7.66-7.76 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 118.6 (квадр, $J_{13C\text{-}19F}$ = 318.0 Гц, CF_3), 129.1, 130.5, 131.9, 134.7 (Ph_C). Параметры спектра ЯМР ^{13}C соответствуют литературным данным [477].

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -77.03 (с, 3F, CF_3).

Найдено, %: C 49.78, H 3.51. $C_{19}H_{15}F_3GeO_3S$ (M_w 453.0208)

Вычислено, %: C 50.37, H 3.34.

Кристаллы Ph_3GeOTf (**5.14**), пригодные для РСА, получены из раствора в CH_2Cl_2 при -30 °C.

Взаимодействие $Me_3SiGePh_3$ (5.10) с HOTf

При 0 °C к раствору $Me_3SiGePh_3$ (**5.10**) (0.48 г, 1.27 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавили трифторметансульфоновую кислоту HOTf (0.12 мл, 1.34 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч. Летучие компоненты удалили в вакууме. Согласно данным спектроскопии ЯМР, получена смесь трудно идентифицируемых соединений.

$Ph_3GeGePh_2OTf$ (5.15)

При 0 °C HOTf (0.18 мл, 1.97 ммоль) добавили по каплям к суспензии $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) (1.20 г, 1.97 ммоль) в CH_2Cl_2 (40 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 3 ч. Затем летучие компоненты удалили в вакууме. ЯМР анализ реакционной смеси показал присутствие $Ph_3GeGePh_2OTf$ (**5.15**) и $Ph_2Ge(OTf)Ge(OTf)Ph_2$ (**5.18**) (4:1). Остаток дважды перекристаллизовали при -30 °C из минимального количества смеси *н*-гексан/CH_2Cl_2. Получили $Ph_3GeGePh_2OTf$ (**5.15**) (0.86 г, 64 %) в виде желтоватого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.35-7.39 (м, 9H, Ph_H), 7.40-7.46 (м, 6H, Ph_H), 7.50-7.56 (м, 8H, Ph_H), 7.70-7.77 (м, 2H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 118.3 (квадр, $J_{13C\text{-}19F}$ = 315.0 Гц, CF_3), 128.9, 128.9, 130.0, 131.3, 133.3, 134.4, 135.4, 137.6 (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -76.96 (с, 3F, OSO_2CF_3).

ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 1306 (сл, ν_{as} SO_2N), 1240 (с), 1203 (с), 1189 (сл), 1153 (ср), 1087 (с), 1066 (ср), 997 (с), 956 (с).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 236 (2.1 x 10^5).

Найдено, %: C 55.12, H 3.82. $C_{31}H_{25}F_3Ge_2O_3S$ (M_w 679.8686)

Вычислено, %: C 54.77, H 3.71.

Кристаллы **5.15**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из смеси CH_2Cl_2/*н*-октан при -30 °C.

1,1,1-Триметил-2,2-дифенил-2-(трифторметилоксисульфонил)дигерман, $Ph_2(OTf)GeGeMe_3$ (5.16)

При 0 °C к раствору $Ph_3GeGeMe_3$ (**5.11**) (0.50 г, 1.19 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавили HOTf (0.11 мл, 1.19 ммоль). Через 2 ч летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси *н*-гексан/хлористый метилен при -30 °C. Получили $Ph_2(OTf)GeGeMe_3$ (**5.16**) (0.23 г, 39 %) в виде бежевого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.68 (с, 9H, $GeMe_3$), 7.44-7.52 (м, 6H, Ar_H), 7.60-7.53 (м, 4H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.8 ($GeMe_3$), 118.6 (квадр, $J_{13C\text{-}19F}$ = 318.4 Гц, CF_3), 129.0, 131.1, 133.9, 135.5 (Ar_C).

Найдено, %: C 38.06, H 4.15. $C_{16}H_{19}F_3Ge_2O_3S$ (M_w 493.6605)

Вычислено, %: C 38.93, H 3.88.

При выдерживании раствора $Ph_2(OTf)GeGeMe_3$ (**5.16**) в CH_2Cl_2 при комнатной температуре получены кристаллы $Ph_2(OTf)GeGePh_2GeMe_3$ (**5.16a**).

Реакция 1,1,1-триметил-2,2,2-трифенилдигермана, $Ph_3GeGeMe_3$ (5.11), с двумя эквивалентами трифторметансульфоновой кислоты, HOTf

При -78 °C к раствору $Ph_3GeGeMe_3$ (**5.11**) (0.24 г, 0.59 ммоль) в CH_2Cl_2 (8 мл) добавили по каплям HOTf (0.11 мл, 1.19 ммоль). Через 2 ч реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и удалили летучие компоненты в вакууме. Согласно данным ЯМР, получили смесь трудно идентифицируемых продуктов.

***t*-BuSi(Me)$_2$GePh$_2$OTf (5.17)**

При 0 °C к раствору *t*-$BuSi(Me)_2GePh_3$ (**5.12**) (1.18 г, 2.80 ммоль) в CH_2Cl_2 (20 мл) добавили по каплям HOTf (0.25 мл, 2.80 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, затем летучие компоненты удалили в вакууме, остаток растворили в минимальном количестве *н*-пентана. После выдерживания при -30 °C в течение 2 дней получили трифлат *t*-$BuSi(Me)_2GePh_2OTf$ (**5.17**) (1.13 г, 82 %, чистота более 95 %) в виде желтоватого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.60 (с, 6H, $SiMe_2$), 0.95 (с, 9H, CMe_3), 7.46-7.52 (м, 6H, Ph_H), 7.60-7.67 (м, 4H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -4.8 (Si*Me*$_2$), 18.7 (*C*Me_3), 27.2 (C*Me*$_3$), 118.5 (квадр, $J_{13C\text{-}19F}$ = 318.5 Гц, CF_3), 128.8, 131.0, 134.3, 136.4 (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -77.80 (с, 3F, CF_3).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): 11.28 (*t*-$BuSi(Me)_2$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 227 (1.4 x 10^4).

1,1,2,2-Тетрафенил-1,2-бис(трифторметилоксисульфонил)дигерман, $Ph_2Ge(OTf)Ge(OTf)Ph_2$ (5.18)

При 0 °С к суспензии гексафенилдигермана $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) (1.79 г, 2.95 ммоль) в CH_2Cl_2 (50 мл) добавили трифторметансульфоновую кислоту HOTf (0.87 г, 5.90 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 48 часов. Удалили в вакууме летучие компоненты, остаток промыли *н*-гексаном (2x5 мл) и перекристаллизовали из минимального количества смеси *н*-гексан/CH_2Cl_2. Получили $Ph_2Ge(OTf)Ge(OTf)Ph_2$ (**5.18**) (1.48 г, 54 %) в виде бежевых кристаллов.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.47-7.53 (м, 8H, Ar_H), 7.55-7.63 (м, 4H, Ar_H), 7.71-7.78 (м, 8H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 118.2 (квадр, $J_{13C\text{-}19F}$ = 318.4 Гц, CF_3), 129.1, 131.7, 133.6, 134.5 (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -76.53 (с, 3F, CF_3).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 616 ($[M - 2CF_3]^+$, 1), 454 ($[M - 2H - 2CF_3SO_3]^+$, 3), 377 ($[Ph_2Ge(O_3SCF_3)]^+$, 3), 306 ($[M - 2H - Ph_2Ge(CF_3SO_3) - CF_3]^+$, 100), 77 ($[Ph]^+$, 75).

ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 1347 (сл, ν_{as} SO_2N), 1225 (с), 1208 (с), 1148 (ср), 1090 (с), 1068 (сл), 1027 (ср), 990 (с).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 224 (5.0 x 10^4).

Найдено, %:	C 41.37, H 2.60, S 8.49.	$C_{26}H_{20}F_6Ge_2O_6S_2$	(M_w 751.8338)
Вычислено, %:	C 41.54, H 2.68, S 8.53.		

Кристаллы $Ph_2Ge(OTf)Ge(OTf)Ph_2$ (**5.18**), пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из CH_2Cl_2 при комнатной температуре.

Химические свойства трифлатных производных

Пентафенилхлордигерман, $Ph_3GeGePh_2Cl$ (5.19)

Измельченный NH_4Cl (1.00 г, 18.70 ммоль) добавили порциями к раствору $Ph_3GeGePh_2OTf$ (**5.15**) (0.88 г, 1.30 ммоль) в CH_2Cl_2 (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение суток, затем профильтровали, летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси CH_2Cl_2/*н*-гексан, затем из смеси толуол/*н*-гексан. Получили $Ph_3GeGePh_2Cl$ (**5.19**) (0.61 г, 82 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.22-7.28 (м, 7H, Ph_H), 7.33-7.38 (м, 7H, Ph_H). 7.40-7.44 (м, 9H, Ph_H), 7.52-7.58 (м, 2H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 128.5, 128.6, 129.4, 129.9, 133.8, 135.0, 135.4, 137.8 (Ph_C). Параметры спектра ЯМР ^{13}C соответствуют литературным данным [1039].

1-Хлор-1,1-дифенил-2,2,2-триметилдигерман, $Ph_2(Cl)GeGeMe_3$ (5.20)

К раствору $Ph_2(OTf)GeGeMe_3$ (**5.16**) (0.40 г, 0.81 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавили измельченный хлорид аммония (1.00 г, 18.70 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение двух суток, затем профильтровали, летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли *н*-гексаном (3x5 мл). Получили $Ph_2(Cl)GeGeMe_3$ (**5.20**) (0.29 г, 94 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.54 (с, 9H, $GeMe_3$), 7.37-7.45 (м, 6H, Ph_H), 7.55-7.61 (м, 4H, Ph_H). Параметры спектра ЯМР ^{1}H соответствуют описанным в литературе [1040].

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -1.4 ($GeMe_3$), 128.5, 129.7, 133.5 138.2 (Ph_C).

_t_-BuSi(Me)$_2$GePh$_2$Cl (5.21)

Получен аналогично синтезу **5.20** с использованием *t*-BuSi(Me)$_2$GePh$_2$OTf (**5.17**) (1.38 г, 2.80 ммоль) и хлорида аммония (1.00 г, 18.70 ммоль). После перегонки в вакууме получили *t*-BuSi(Me)$_2$GePh$_2$Cl (**5.21**) (0.80 г, 76 %) в виде бесцветного масла, т. кип. 135-140 °C (0.4 мм рт. ст.).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.40 (с, 6H, $SiMe_2$), 0.96 (с, 9H, CMe_3), 7.37-7.42 (м, 6H, Ph_H), 7.59-7.65 (м, 4H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -4.9 ($SiMe_2$), 18.8 (*C*Me_3), 27.3 (C*Me*$_3$), 128.4, 129.5, 133.6, 139.1 (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.59 (*t*-BuSi(Me)$_2$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 220 (2.3 x 10^4).

Найдено, %:	C 56.88, H 6.56.	$C_{18}H_{25}ClGeSi$	(M_w 377.5696)
Вычислено, %:	C 57.26, H 6.67.		

_t_-BuSi(Me)$_2$Ge(*p*-Tol)$_2$Cl (5.22)

К раствору *t*-BuSi(Me)$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (**5.13**) (1.18 г, 2.80 ммоль) в CH_2Cl_2 (20 мл) добавили по каплям HOTf (0.25 мл, 2.80 ммоль). Через 2 ч, не выделяя [*t*-BuSi(Me)$_2$Ge(*p*-Tol)$_2$OTf], удалили в вакууме летучие соединения, добавили CH_2Cl_2 (20 мл) и измельченный NH_4Cl (1.00 г, 18.70 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 3 суток. Затем профильтровали, удалили в вакууме летучие соединения, остаток экстрагировали *н*-гексаном (20 мл), профильтровали и сконцентрировали до 3 мл, выдерживали при -30 °C. Получили *t*-BuSi(Me)$_2$Ge(*p*-Tol)$_2$Cl (**5.22**) (1.01 г, 94 %) в виде желтоватого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.47 (с, 6H, $SiMe_2$), 1.02 (с, 9H, CMe_3), 2.37 (с, 6H, C_6H_4*Me*), 7.22-7.16 (м, 6H, Ar_H), 7.30-7.25 (м, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -3.0 ($SiMe_2$), 18.1 (*C*Me_3), 24.7 (C_6H_4*Me*), 25.7 (C*Me*$_3$), 125.3, 128.2, 129.0, 137.9 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.27 (*t*-BuSi(Me)$_2$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 228 (1.9 x 10^4).

Найдено, %:	C 58.78, H 6.89.	$C_{20}H_{29}ClGeSi$	(M_w 405.6228)
Вычислено, %:	C 59.22, H 7.21.		

ClGePh$_2$GePh$_2$Cl (5.23)

Аналогично синтезу **5.20** с использованием $Ph_2Ge(OTf)Ge(OTf)Ph_2$ (**5.18**) (4.57 г, 6.08 ммоль) и хлорида аммония (3.00 г, 56.08 ммоль). После перекристаллизации из минимального количества смеси *н*-гексан/CH_2Cl_2 получили ClGePh$_2$GePh$_2$Cl (**5.23**) (2.36 г, 74 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.38-7.47 (м, 12H, Ph_H), 7.60-7.65 (м, 8H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 128.8 (*m*-Ph_C), 130.6 (*p*-Ph_C), 133.7 (*o*-Ph_C), 135.4 (*ipso*-Ph_C). Параметры спектра ЯМР ^{13}C соответствуют литературным данным [1039].

Взаимодействие $Ph_2ClGeGeMe_3$ (5.20) с *N,N*-диметилэтаноламином

К раствору $Ph_2ClGeGeMe_3$ (**5.20**) (0.44 г, 1.16 ммоль) в CH_2Cl_2 (20 мл) при -78 °С добавили по каплям раствор *N,N*-диметилэтаноламина (0.10 г, 1.16 ммоль) и триэтиламина (0.16 мл, 1.16 ммоль) в CH_2Cl_2 (20 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили при перемешивании на ночь. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток экстрагировали бензолом (3х20 мл). Растворитель удалили в вакууме. Согласно данным ЯМР, получили смесь трудно идентифицируемых продуктов.

Донорно-акцепторные олигоорганотетреланы

1,1,1-Трис(*n*-толил)-2,2,2-трис(пентафторфенил)дигерман, $(p\text{-Tol})_3GeGe(C_6F_5)_3$ (5.24)

Метод 1. **Взаимодействие $[(p\text{-Tol})_3GeLi]$ с $(C_6F_5)_3GeCl$.** ***Стадия 1.*** **Генерирование $[(p\text{-Tol})_3GeLi]$ *in situ*.** К раствору $(p\text{-Tol})_3GeH$ (0.35 г, 1.00 ммоль) в эфире (20 мл) добавили раствор *n*-BuLi в гексане (0.40 мл, 2.5 М, 1.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч; полученный раствор $[(p\text{-Tol})_3GeLi]$ использовали далее.

Стадия 2. **Получение $(p\text{-Tol})_3GeGe(C_6F_5)_3$ (5.24).** При -78 °С к раствору $(C_6F_5)_3GeCl$ (0.61 г, 1.00 ммоль) в эфире (20 мл) добавили по каплям раствор $[(p\text{-Tol})_3GeLi]$, полученный как описано выше. Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться на ночь. К полученной смеси добавили воду (20 мл), экстрагировали эфиром (3х20 мл), объединенную органическую фазу промыли насыщенным раствором NaCl (50 мл) и водой (50 мл), высушили над прокаленным Na_2SO_4. Растворитель удалили в вакууме. Согласно данным спектроскопии ЯМР, получили смесь $(C_6F_5)_3GeGe(p\text{-Tol})_3$, $(C_6F_5)_2Ge[Ge(p\text{-Tol})_3]_2$ и трудно идентифицируемых соединений. Остаток очищали хроматографией (силикагель). Получили $(p\text{-Tol})_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.24**) (0.07 г, 8 %, R_f 0.3, петролейный эфир/CH_2Cl_2 40:3, белый порошок) и $[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.25**) (0.16 г, 15 %, R_f 0.3, петролейный эфир/CH_2Cl_2 2:1, белый порошок).

Метод 2. **Реакция гидрогермолиза.** К раствору $(p\text{-Tol})_3GeNMe_2$ (0.38 г, 0.97 ммоль) в *н*-гексане (10 мл) добавили $(C_6F_5)_3GeH$ (0.56 г, 0.97 ммоль). Реакционную смесь заморозили в жидком азоте, отвакуумировали, медленно нагрели до комнатной температуры (повторили 3 раза). Не заполняя аргоном, нагревали полученную смесь при 100 °С в течение 2 ч. Смесь охладили, летучие компоненты удалили в вакууме, остаток растворили в CH_2Cl_2 и профильтровали, растворитель удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси CH_2Cl_2/*н*-гексан. Получили $(p\text{-Tol})_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.24**) (0.59 г, 66 %) в виде белого порошка, т. пл. 237-238 °С.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.33 (с, 9H, $3C_6H_4\mathit{Me}$), 7.06, 7.18 (2д, J = 7.6 Гц, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 1.98 (с, 9H, 3Me), 6.85, 7.39 (2д, J = 7.7 Гц, каждый 6H, $p\text{-}C_6H_4$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 ($C_6H_4\mathit{Me}$), 129.1, 129.5, 134.8, 139.8 (Ar_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 21.1 (CH_3), 130.3 (*ipso*-C_6H_4), 129.5 и 135.2 (*o*- и *m*-C_6H_4), 140.3 (*ipso*-C_6H_4). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -160.45 – (-160.25) (м, 2F), -150.17 – (-149.97) (м, 1F), -124.63 – (-124.43) (м, 2F).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C_6D_6): -124.18 – (-124.23) (м, 2F), -149.84 – (-149.93) (м, 1F), -160.17 – (-160.30) (м, 2F).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 575 ([$(C_6F_5)_3Ge]^+$, 4), 347 ([$(p\text{-Tol})_3Ge]^+$, 100), 167 ([$C_6F_5]^+$, 4), 164 ([$(p\text{-Tol})Ge]^+$, 14), 91 ([p-Tol]$^+$, 9).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 234 (4.6 x 10^4).

Найдено, %: C 50.95, H 2.26. $C_{39}H_{21}F_{15}Ge_2$ (M_w 919.8401)

Вычислено, %: C 50.92, H 2.30.

Кристаллы **5.24**, пригодные для РСА, получены при кристаллизации из *н*-гексана при -30 °C.

1,1,1,3,3,3-Гексакис(*н*-толил)-2,2-бис(пентафторфенил)тригерман, $[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (5.25)

К раствору $(p\text{-Tol})_3GeNMe_2$ (0.99 г, 2.54 ммоль) в *н*-гексане (10 мл) добавили раствор $(C_6F_5)_2GeH_2$ (0.52 г, 1.27 ммоль) в *н*-гексане (5 мл). Реакционную смесь заморозили в жидком азоте, отвакуумировали, медленно нагрели до комнатной температуры (повторили 3 раза). Не заполняя аргоном, нагревали полученную смесь при 100 °C в течение 3 ч. Реакционную смесь охладили, летучие компоненты удалили в вакууме, остаток растворили в CH_2Cl_2 и профильтровали, растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли *н*-гексаном (3x5 мл). Получили $[(p\text{-Tol})_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.25**) (0.56 г, 51 %) в виде белого порошка, т. пл. > 200 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.33 (с, 18H, 3Me), 7.03, 7.10 (2д, J = 7.6 Гц, каждый 12H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.4 (Me), 128.9, 132.0, 135.0, 139.0 (Ar_H). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -161.31 – (-161.11) (м, 2F), -153.18 – (-152.98) (м, 1F), -119.42 – (-119.23) (м, 2F).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 347 ([$(p\text{-Tol})_3Ge]^+$, 100), 167 ([$C_6F_5]^+$, 9), 91 ([p-Tol]$^+$, 4).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 258 (1.4 x 10^4).

Найдено, %: C 58.90, H 3.93. $C_{54}H_{42}F_{10}Ge_3$ (M_w 1098.8153)

Вычислено, %: C 59.03, H 3.85.

Кристаллы **5.25**, пригодные для РСА, получены при кристаллизации из *н*-гексана при -30 °C.

1,1,1-Трифенил-2,2,2-трис(пентафторфенил)дигерман, $Ph_3GeGe(C_6F_5)_3$ (5.26)

Получен аналогично синтезу **5.25** с использованием Ph_3GeNMe_2 (0.32 г, 0.92 ммоль) и $(C_6F_5)_3GeH$ (0.53 г, 0.92 ммоль). После перекристаллизации из минимального количества смеси CH_2Cl_2/*н*-гексан получили $Ph_3GeGe(C_6F_5)_3$ (**5.26**) (0.70 г, 86 %) в виде белого порошка, т. пл. >200 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.20-7.30 (м, 9H, Ph_H), 7.32-7.38 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 6.87-6.95 (м, 6H, Ph_H), 6.98-7.06 (м, 3H, Ph_H), 7.33-7.41 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 128.4, 129.8, 132.9, 134.8 (Ph_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 130.1 (*p*-C_6H_5), 133.2 (*ipso*-C_6H_5), 128.7, 135.1 (*o*- и *m*-C_6H_5). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -160.05 – (-159.85) (м, 2F), -149.50 – (-149.30) (м, 1F), -129.69 – (-124.49) (м, 2F).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C_6D_6): -159.78 – (-159.68) (м, 2F), -149.13 – (-149.03) (м, 1F), -124.60 – (-124.52) (м, 2F).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 226 (3.7 x 10^4).

Найдено, %: C 48.96, H 1.64. $C_{36}H_{15}F_{15}Ge_2$ (M_w 877.7603)

Вычислено, %: C 49.26, H 1.72.

Кристаллы **5.26**, пригодные для РСА, получены кристаллизацией из смеси хлороформ/*н*-гексан при -30 °C.

(*N*,*N*-Диметиламино)хлордиметилгерман, $Me_2Ge(NMe_2)Cl$ (5.27)

Стадия 1. **Синтез $Me_2Ge(NMe_2)_2$.** Me_2GeCl_2 (6.03 г, 35.00 ммоль) добавили по каплям к суспензии $LiNMe_2$ (3.90 г, 76.40 ммоль) в эфире (40 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч, затем кипятили 5 ч, охладили до комнатной температуры, профильтровали, летучие компоненты удалили в вакууме, остаток фракционировали. Получили $Me_2Ge(NMe_2)_2$ (5.17 г, 78 %) в виде бесцветного масла, т. кип. 142-143 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 0.18 (с, 6H, $GeMe_2$), 2.54 (с, 12H, NMe_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): -5.2 ($GeMe_2$), 40.4 (NMe_2).

Стадия 2. **Синтез $Me_2Ge(NMe_2)Cl$ (5.27).** При 0 °C Me_2GeCl_2 (0.87 мл, 1.30 г, 7.50 ммоль) добавили по каплям к $Me_2Ge(NMe_2)_2$ (1.43 г, 7.50 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 дня при комнатной температуре, удалили в вакууме летучие соединения, остаток перегнали. Получили $Me_2Ge(NMe_2)Cl$ (**5.27**) (1.97 г, 72 %) в виде бесцветного масла, т. кип. 121 °C; т. кип. 142 °C (1013 мбар) [521], 114 °C [522].

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 0.43 (с, 6H, $GeMe_2$), 2.41 (с, 6H, NMe_2). Параметры спектра ЯМР ^1H соответствуют литературным данным [521].

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 2.4 ($GeMe_2$), 39.5 (NMe_2).

$Ph_3GeGeMe_2NMe_2$ (5.28)

Стадия 1. **Синтез [Ph_3GeLi] *in situ*.** При -78 °C добавили по каплям *n*-BuLi (6.00 мл, 2.5 М раствор в гексане, 15.00 ммоль) к раствору Ph_3GeH (4.57 г, 15.00 ммоль) в эфире (60 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение 3 ч. Полученный *in situ* раствор [Ph_3GeLi] в эфире использовали далее без выделения.

Стадия 2. **Синтез $Ph_3GeGeMe_2NMe_2$ (5.28).** При -78 °C раствор [Ph_3GeLi], полученный как описано выше, добавили по каплям к раствору амида $Me_2Ge(NMe_2)Cl$ (**5.27**) (2.73 г, 15.00 ммоль) в эфире (20 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться на ночь. Удалили в вакууме летучие соединения, остаток растворили в *н*-гексане (20 мл) и профильтровали, растворитель удалили в вакууме. Получили амид $Ph_3GeGeMe_2NMe_2$ (**5.28**) (5.54 г, 82 %) в виде белого легкоплавкого стеклообразного вещества.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 0.48 (с, 6H, $GeMe_2$), 2.51 (с, 6H, NMe_2), 7.15-7.23 (м, 9H, Ph_H), 7.67-7.61 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): -1.0 ($GeMe_2$), 42.2 (NMe_2), 128.9 (*p*-Ph_C), 128.7, 135.7 (*m*-/*o*-Ph_C), 138.59 (*ipso*-Ph_C).

Найдено, %: C 57.74, H 5.73, N 5.64. $C_{22}H_{27}Ge_2N$ (M_w 450.7365)

Вычислено, %: C 58.62, H 6.04, N 6.04.

$Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (5.29)

Синтез **5.29** аналогичен синтезу **5.25** с использованием $Ph_3GeGeMe_2NMe_2$ (**5.28**) (0.44 г, 0.98 ммоль) и $(C_6F_5)_3GeH$ (0.56 г, 0.98 ммоль) при нагревании до 100 °C в течение 84 ч. После перекристаллизации из *н*-гексана получили $Ph_3GeGeMe_2Ge(C_6F_5)_3$ (**5.29**) (0.75 г, 78 %) в виде белого порошка, т. пл. 163-164 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.78 (с, 6H, $GeMe_2$), 7.27-7.37 (м, 15H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.9 ($GeMe_2$), 129.1 (*p*-Ph_C), 128.3, 134.9 (*m*-/*o*-Ph_C), 135.7 (*ipso*-Ph_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -159.33 – (-159.21) (м, 2F), -149.60 – (-149.48) (м, 1F), -124.73 – (-124.56) (м, 2F).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 246 (2.1 x 10^4).

Найдено, %:	C 46.12, H 1.88.	$C_{38}H_{21}F_{15}Ge_3$	(M_w 980.4694)
Вычислено, %:	C 46.55, H 2.16.		

Кристаллы **5.29**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из *н*-гексана при -30 °C.

$[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (5.30)

Синтез **5.30** аналогичен синтезу **5.25** с использованием $Ph_3GeGeMe_2NMe_2$ (**5.28**) (0.48 г, 1.07 ммоль) и $H_2Ge(C_6F_5)_2$ (0.22 г, 0.54 ммоль) при нагревании до 100 °C в течение 72 ч. После перекристаллизации из минимального количества смеси *н*-гексан/толуол получили $[Ph_3GeGeMe_2]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.30**) (0.55 г, 84 %) в виде белого порошка, т. пл. 206-207 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.71 (с, 12H, $2GeMe_2$), 7.21-7.26 (м, 24H, Ph_H), 7.34-7.31 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.5 ($GeMe_2$), 128.8 (*p*-Ph_C), 128.1, 134.8 (*m*-/*o*-Ph_C), 136.5 (*ipso*-Ph_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -159.45 – (-159.29) (м, 2F), -152.43 – (-152.29) (м, 1F), -121.23 – (-121.14) (м, 2F),

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 267 (4.5 x 10^4).

Найдено, %:	C 51.06, H 3.62.	$C_{52}H_{42}F_{10}Ge_5$	(M_w 1220.0739)
Вычислено, %:	C 51.19, H 3.47.		

Кристаллы **5.30**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из смеси *н*-гексан/CH_2Cl_2 при –30 °C.

Олигоорганотетреланы, содержащие исключительно акцепторные группы

Смесь хлор(трис(*п*-трифторметилфенил))германа, $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeCl$ (5.31), и бром(трис(*п*-трифторметилфенил))германа, $(p\text{-}F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (5.32).

Стадия 1. **Синтез $[p\text{-}F_3CC_6H_4MgBr]$ *in situ*.** К суспензии магния (7.30 г, 300.00 ммоль) в ТГФ (40 мл) медленно добавили раствор 1-бром-4-трифторметилбензола (42.00 мл, 67.52 г, 300.00 ммоль) в ТГФ (100 мл) с такой скоростью, чтобы смесь равномерно кипела. После добавления смесь кипятили в течение 2 ч. Раствор [*p*-$F_3CC_6H_4MgBr$] профильтровали и использовали далее.

Стадия 2. **Получение смеси (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeCl$ (5.31) и (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$.** Реактив Гриньяра [*p*-$F_3CC_6H_4MgBr$], полученный как описано выше, добавили при 0 °С по каплям к раствору $GeCl_4$ (11.18 мл, 98.00 ммоль) в ТГФ (120 мл) в течение 2 ч. Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и кипятили в течение 12 ч. Отогнали ТГФ (120 мл), добавили *н*-гексан (150 мл) и профильтровали. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток фракционировали. Собрали две фракции: 1) неразделимая смесь (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeCl$ (**5.31**) и (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.32**) (6:5) (5.81 г, 20 %) в виде желтоватого масла, т. кип. 110-150 (0.08 мм рт. ст.); 2) (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (2.09 г, 8 %) в виде желтоватого масла, которое затвердевает при комнатной температуре, т. кип. 155-170 (0.08 мм рт. ст.).

Трис(*п*-трифторметилфенил)герман, (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeH$ (5.35)

При 0 °С к смеси (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeCl$ (**5.31**) и (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.32**) (0.50 г, 0.89 ммоль), полученной выше, добавили эфир (40 мл) и порциями $LiAlH_4$ (0.05 г, 1.20 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч, затем добавили по каплям 2.0 М H_2SO_4 (40 мл), органический слой отделили от выпавшего осадка. Осадок промыли эфиром (3x20 мл), объединенную органическую фазу высушили (Na_2SO_4), растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeH$ (**5.35**) (0.34 г, 76 %) в виде белого порошка, т. пл. 51-52 °С.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 5.88 (с, 1H, GeH), 7.64, 7.67 (2д, J = 8.3 Гц, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 5.60 (с, 1H, GeH), 6.82 (т, J = 8.8 Гц, 6H, *p*-C_6H_4), 7.12-7.18 (м, 6H, *p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 123.0 (квадр, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 273.0 Гц, CF_3). 125.3 (квадр, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 3.7 Гц, *m*-GeC_6H_4), 132.0 (квадр, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 32.9 Гц, *ipso*-C_6H_4), 135.4 (*o*-GeC_6H_4), 138.7 (*ipso*-GeC_6H_4) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -63.17 (с, 9F, $3CF_3$).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C_6D_6): -111.12 – (-111.04) (м, 3F).

Найдено, %: C 49.58, H 2.48. $C_{21}H_{13}F_9Ge$ (M_w 508.9535)

Вычислено, %: C 49.56, H 2.57.

Трис(*п*-(трифторметил)фенил)хлоргерман, (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeCl$ (5.31)

К раствору (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeH$ (**5.35**) (1.40 г, 2.75 ммоль) в CCl_4 (40 мл) добавили каталитические количества АИБН (0.0226 г, 0.14 ммоль, 5 мол. %). Реакционную смесь поместили в жидкий азот, отвакуумировали и нагрели до комнатной температуры (повторили 3 раза), а затем нагревали при 90 °С в течение 2 ч. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeCl$ (**5.31**) (1.34 г, 90 %) в виде белого порошка, т. пл. 112-113 °С.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.80, 7.89 (2д, J = 7.8 Гц, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 123.5 (квадр, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 272.8 Гц, CF_3), 125.8 (квадр, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 3.8 Гц, *m*-GeC_6H_4), 133.1 (*o*-GeC_6H_4), 133.9 (квадр, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 32.8 Гц, *ipso*-C_6H_4), 138.8 (квадр, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 1.5 Гц, *ipso*-GeC_6H_4) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -63.40 (с, 9F, $3CF_3$).

Найдено, %: C 46.24, H 2.25. $C_{21}H_{12}ClF_9Ge$ (M_w 543.3986)

Вычислено, %: C 46.42, H 2.23.

Трис(*п*-(трифторметил)фенил)бромгерман, (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (5.32)

К раствору (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeH$ (**5.35**) (1.40 г, 2.75 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили *N*-бромсукцинимид (0.54 г, 3.03 ммоль) и каталитические количества перекиси бензоила (0.0339 г, 0.14 ммоль, 5 мол. %). Реакционную смесь кипятили в течение 2 ч. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток экстрагировали *н*-гексаном (3х15 мл) и перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.32**) (1.47 г, 92 %) в виде белого порошка, т. пл. 128-129 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.73, 7.77 (2д, J = 8.6 Гц, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 123.7 (квадр, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 272.6 Гц, CF_3), 125.6 (квадр, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 3.8 Гц, *m*-C_6H_4), 133.1 (квадр, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 32.8 Гц, *ipso*-C_6H_4), 134.5 (*o*-GeC_6H_4), 137.8 (квадр, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 1.5 Гц, *ipso*-GeC_6H_4) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -63.31 (с, 9F, $3CF_3$).

Найдено, %: C 42.87, H 1.98. $C_{21}H_{12}BrF_9Ge$ (M_w 587.8496)

Вычислено, %: C 42.91, H 2.06.

Смесь хлор(трис(*п*-фторфенил))германа, (*p*-$FC_6H_4)_3GeCl$ (5.33), и бром(трис(*п*-фторфенил))германа, (*p*-$FC_6H_4)_3GeBr$ (5.34)

Стадия 1. **Синтез [*p*-FC_6H_4MgBr] *in situ*.** К суспензии магния (7.05 г, 290.00 ммоль) в ТГФ (40 мл) медленно добавили раствор 1-бром-4-фторбензола (33.00 мл, 300.00 ммоль) в ТГФ (100 мл) с такой скоростью, чтобы смесь равномерно кипела. После добавления смесь кипятили в течение 2 ч. Полученный черный раствор [*p*-FC_6H_4MgBr] профильтровали и использовали далее.

Стадия 2. **Получение смеси (*p*-$FC_6H_4)_3GeCl$ (5.33) и (*p*-$FC_6H_4)_3GeBr$ (5.34).** Реактив Гриньяра [*p*-FC_6H_4MgBr], полученный как описано выше, добавили при 0 °C по каплям к раствору $GeCl_4$ (11.00 мл, 97.00 ммоль) в ТГФ (120 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и кипятили в течение 19 ч. Отогнали 180 мл ТГФ, добавили *н*-гексан (200 мл) и профильтровали, остаток промыли *н*-гексаном (2х50 мл). Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили неразделимую смесь (*p*-$FC_6H_4)_3GeCl$ (**5.33**) и (*p*-$FC_6H_4)_3GeBr$ (**5.34**) (1:4) (9.16 г, 22 %) как бесцветную аморфную массу. Далее эту смесь использовали для получения (*p*-$FC_6H_4)_3GeH$ (**5.36**).

Трис(*п*-фторфенил)герман, (*p*-$FC_6H_4)_3GeH$ (5.36)

Аналогично синтезу (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeH$ (**5.35**) с использованием $LiAlH_4$ (0.06 г, 1.58 ммоль), смеси (*p*-$FC_6H_4)_3GeCl$ (**5.33**) и (*p*-$FC_6H_4)_3GeBr$ (**5.34**) (0.65 г, 1.52 ммоль) в эфире (40 мл). Получили (*p*-$FC_6H_4)_3GeH$ (**5.36**) (0.46 г, 84 %) в виде белого порошка, т. пл. 53-54 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 5.70 (с, 1H, GeH), 7.07-7.12, 7.43-7.48 (2м, каждый 6H, Ar_H),

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 115.8 (д, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 20.6 Гц), 130.2 (д, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 3.8 Гц), 136.8 (д, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 7.6 Гц), 163.9 (д, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 248.7 Гц) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -111.33 – (-111.25) (м, 3F, 3 *p*-C_6H_4F).

Найдено, %: C 49.58, H 2.48. $C_{21}H_{13}F_9Ge$ (M_w 508.9535)

Вычислено, %: C 49.56, H 2.57.

Хлор(трис(*п*-фторфенил))германа, (p-$FC_6H_4)_3GeCl$ (5.33)

Синтез **5.33** аналогичен синтезу (p-$F_3CC_6H_4)_3GeCl$ (**5.31**) с использованием АИБН (0.0457 г, 0.28 ммоль, 5 мол. %), (p-$FC_6H_4)GeH$ (**5.36**) (2.00 г, 5.57 ммоль) в CCl_4 (40 мл). Получили (p-$FC_6H_4)_3GeCl$ (**5.33**) (2.06 г, 94 %) в виде белого порошка, т. пл. 114-115 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.14-7.19, 7.56-7.61 (2м, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 116.2 (д, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 20.5 Гц), 129.7 (д, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 3.7 Гц), 136.0 (д, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 8.1 Гц), 164.6 (д, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 251.0 Гц) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -108.87 – (-108.79) (м, 3F, 3 p-C_6H_4F).

Найдено, %:	C 55.18, H 2.88.	$C_{18}H_{12}ClF_3Ge$	(M_w 383.3761)
Вычислено, %:	C 54.96, H 3.07.		

Бром(трис(*п*-фторфенил))германа, (p-$FC_6H_4)_3GeBr$ (5.34)

Аналогично синтезу (p-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.32**) с использованием перекиси бензоила (0.0678 г, 0.28 ммоль, 5 мол. %), (p-$FC_6H_4)GeH$ (**5.36**) (2.00 г, 5.57 ммоль) и *N*-бромсукцинимида (1.09 г, 5.13 ммоль) в толуоле (40 мл). Получили (p-$FC_6H_4)_3GeBr$ (**5.34**) (2.15 г, 88 %) в виде белого порошка, т. пл. 131-132 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.13-7.18, 7.56-7.61 (2м, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 116.1 (д, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 20.5 Гц), 129.6 (д, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 3.3 Гц), 136.1 (д, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 8.1 Гц), 164.5 (д, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 251.0 Гц) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -108.97 – (-108.90) (м, 3F, 3 p-C_6H_4F).

Найдено, %:	C 49.02, H 2.82.	$C_{18}H_{12}BrF_3Ge$	(M_w 437.8271)
Вычислено, %:	C 49.38, H 2.76.		

Трис(*п*-(трифторметил)фенил)гермилдиметиламид, (p-$F_3CC_6H_4)_3GeNMe_2$ (5.37)

К суспензии диметиламида лития (0.32 г, 6.30 ммоль) в толуоле (40 мл) добавили раствор смеси (p-$F_3CC_6H_4)_3GeCl$ (**5.31**)/(p-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.32**) (2.86 г, 5.07 ммоль) в толуоле (15 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 дней, затем профильтровали, летучие компоненты удалили в вакууме. Получили (p-$F_3CC_6H_4)_3GeNMe_2$ (**5.37**) (2.46 г, 88 %) как бесцветное масло, которое при комнатной температуре затвердевает.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 2.52 (с, 6H, NMe_2), 7.43, 7.34 (2д, J = 8.1 Гц, каждый 6H, Ar_H),

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 41.2 (NMe_2), 124.7 (квадр, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 272.3 Гц, CF_3), 125.3 (квадр, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 3.7 Гц), 132.2 (квадр, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 32.2 Гц), 139.4 (*ipso*-GeC_6H_4), 135.4 (*o*-GeC_6H_4) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C_6D_6): -62.76 (с, 9F, $3CF_3$).

Найдено, %:	C 49.24, H 3.03, N 2.38.	$C_{23}H_{18}F_9GeN$	(M_w 551.0213)
Вычислено, %:	C 50.04, H 3.29, N 2.54.		

Трис(*п*-(фторфенил)гермилдиметиламид, (p-$FC_6H_4)_3GeNMe_2$ (5.38)

Реакцию проводили аналогично синтезу (p-$F_3CC_6H_4)_3GeNMe_2$ (**5.37**) с использованием (p-$FC_6H_4)_3GeCl$ (**5.33**)/(p-$FC_6H_4)_3GeBr$ (**5.34**) (5.36 г, 12.53 ммоль) и $LiNMe_2$ (0.80 г, 15.68 ммоль). Получили (p-$FC_6H_4)_3GeNMe_2$ (**5.38**) (4.33 г, 86 %) бесцветного аморфного вещества.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 2.59 (с, 6H, NMe_2), 7.37-7.32, 6.91-6.86 (2м, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 41.3 (NMe_2), 115.9 (д, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 20.2 Гц), 131.0 (д, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 3.8 Гц), 137.1 (д, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 7.6 Гц), 164.4 (д, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 248.7 Гц) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C_6D_6): -110.66 – (-110.58) (м, 3F, 3 *p*-C_6H_4F).

Найдено, %: C 57.78, H 4.73, N 3.06. $C_{20}H_{18}F_3GeN$ (M_w 401.9988)

Вычислено, %: C 59.75, H 4.51, N 3.48.

Гексакис(*п*-(трифторметил)фенил)дигерман, (*p*-$F_3CC_6H_4$)$_3$GeGe($C_6H_4CF_3$-*p*)$_3$ (5.39)

К раствору (*p*-$F_3CC_6H_4$)$_3$$GeNMe_2$ (**5.37**) (0.44 г, 0.80 ммоль) в MeCN (20 мл) добавили (*p*-$F_3CC_6H_4$)$_3$GeH (**5.35**) (0.41 г, 0.80 ммоль). Реакционную смесь помещали в жидкий азот и вакуумировали, затем медленно нагревали до комнатной температуры (повторили три раза). Не заполняя аргоном, смесь нагревали при 100 ºС в закрытой колбе в течение 86 ч. Реакционную смесь охладили, летучие компоненты удалили в вакууме, остаток растворили в CH_2Cl_2 (40 мл) и профильтровали, растворитель удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из смеси минимального количества CH_2Cl_2/*н*-гексан. Получили (*p*-$F_3CC_6H_4$)$_3$GeGe($C_6H_4CF_3$-*p*)$_3$ (**5.39**) (0.37 г, 46 %) в виде белого порошка, т. пл. >250 ºС.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.34, 7.59 (2д, *J* = 7.7 Гц, каждый 12H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 123.8 (квадр, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 272.4 Гц, CF_3), 125.6 (квадр, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 3.7 Гц), 132.2 (квадр, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 32.6 Гц), 139.6 (*ipso*-GeC_6H_4), 135.4 (*o*-GeC_6H_4) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -63.21 (с, 18F, 6 *p*-$C_6H_4CF_3$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 1016 ($[M]^+$, 3), 509 ([(*p*-$F_3CC_6H_4$)$_3$Ge+H]$^+$, 100), 490 ([(*p*-$F_3CC_6H_4$)$_3$Ge+ H - F]$^+$, 38), 219 ([(*p*-$F_3CC_6H_4$)Ge+ H]$^+$, 15).

МС (MALDI-TOF, m/z): 1016 ($[M]^+$, 100).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 239 (2.3 x 10^4).

Найдено, %: C 49.12, H 2.13. $C_{42}H_{24}F_{18}Ge_2$ (M_w 1015.8912)

Вычислено, %: C 49.66, H 2.38.

Кристаллы **5.39**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из смеси CH_2Cl_2/*н*-гексан.

Гексакис(*p*-фторфенил)дигерман, (*p*-FC_6H_4)$_3$GeGe(C_6H_4F-*p*)$_3$ (5.40)

Аналогично синтезу (*p*-$F_3CC_6H_4$)$_3$GeGe($C_6H_4CF_3$-*p*)$_3$ (**5.39**) с использованием (*p*-FC_6H_4)$_3$$GeNMe_2$ (**5.38**) (0.32 г, 0.80 ммоль) и (*p*-FC_6H_4)$_3$GeH (**5.36**) (0.41, 0.80 ммоль). Получили (*p*-FC_6H_4)$_3$GeGe(C_6H_4F-*p*)$_3$ (**5.40**) (0.32 г, 56 %) в виде белого порошка, т. пл. >250 ºС.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 6.96-7.02, 7.13-7.18 (2м, каждый 12H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 116.0 (д, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 19.8 Гц), 131.5 (д, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 3.8 Гц), 136.9 (д, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 7.6 Гц), 163.8 (д, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 249.5 Гц) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -111.25 – (-111.16) (м, 6F, 6 *p*-C_6H_4F).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 716 ($[M]^+$, 12), 359 ([(*p*-FC_6H_4)$_3$Ge+ H]$^+$, 100), 264 ([(*p*-FC_6H_4)$_2$Ge+ H]$^+$, 3), 169 ([(*p*-FC_6H_4)Ge+ H]$^+$, 10).

МС (MALDI-TOF, m/z): 716 ($[M]^+$, 100).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 237 (4.1 x 10^4).

Найдено, %: C 58.42, H 3.08. $C_{36}H_{24}F_6Ge_2$ (M_w 715.8462)

Вычислено, %: C 60.40, H 3.38.

Кристаллы **5.40**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из хлороформа.

2,2-Бис(пентафторфенил)-1,1,1,3,3,3-гексакис(*п*-трифторметилфенил)тригерман, (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6F_5)_2Ge(p$-$F_3CC_6H_4)_3$ (5.41)

Синтез проводили аналогично синтезу (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeGe(C_6H_4CF_3$-*p*$)_3$ (**5.39**) с использованием (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeNMe_2$ (**5.37**) (0.44 г, 0.80 ммоль) и $(C_6F_5)_2GeH_2$ (0.16 г, 0.40 ммоль). Получили [(*p*-$F_3CC_6H_4)_3Ge]_2Ge(C_6F_5)_2$ (**5.41**) (0.32 г, 57 %) в виде оранжевых кристаллов, т. пл. 152-154 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.30, 7.54 (2д, J = 7.6 Гц, каждый 12H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 123.6 (квадр, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 273.0 Гц, CF_3), 125.4 (уш. с), 132.6 (квадр, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 32.9 Гц), 135.1 (*o*-GeC_6H_4), 138.3 (*ipso*-GeC_6H_4) (Ar_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -63.31 (с, 18F, 6 *p*-$C_6H_4CF_3$), -123.26 – (-123.21) (м, 4F, C_6F_5), -148.34 – (-148.26) (м, 2F, *p*-C_6F_5), -158.92 – (-158.76) (м, 4F, C_6F_5).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 509 ([(*p*-$F_3CC_6H_4)_3Ge+H]^+$, 100), 218 ([(*p*-$F_3CC_6H_4)Ge]^+$, 12), 167 ([$C_6F_5]^+$, 9).

МС (MALDI-TOF, m/z): 1423 ([M]$^+$, 100).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 264 (2.4 x 10^4).

Найдено, %:	C 45.08, H 1.82.	$C_{54}H_{24}F_{28}Ge_3$	(M_w 1422.6436)
Вычислено, %:	C 45.59, H 1.70.		

Кристаллы **5.41**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из смеси CH_2Cl_2/*н*-октан.

Реакция бис(диметиламино)диметилгермана с трис(пентафторфенил)германом

К раствору $Me_2Ge(NMe_2)_2$ (0.08 г, 0.42 ммоль) в *н*-гексане (15 мл) добавили $(C_6F_5)_3GeH$ (0.48 г, 0.84 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 110 °C в течение 7 ч. Летучие компоненты удалили при пониженном давлении. Согласно данным спектроскопии ЯМР, получена смесь исходных соединений.

Реакция бис(диметиламино)дифенилгермана с трис(пентафторфенил)германом

К раствору $Ph_2Ge(NMe_2)_2$ (0.14 г, 0.43 ммоль) в *н*-гексане (15 мл) добавили $(C_6F_5)_3GeH$ (0.50 г, 0.87 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 110 °C в течение 7 ч. Летучие компоненты удалили при пониженном давлении. Согласно данным спектроскопии ЯМР, получена смесь исходных соединений.

Олигоорганотетреланы смешанной природы

Трис(*п*-толил)(триметилсилил)германа, $Me_3SiGe(p$-$Tol)_3$ (5.42)

Стадия 1. **Получение [(*p*-$Tol)_3GeLi$] *in situ*.** К раствору (*p*-$Tol)_3GeH$ (0.50 г, 1.44 ммоль) в эфире (20 мл) добавили при комнатной температуре раствор *n*-BuLi (2.5 M, 0.58 мл, 1.44 ммоль) в гексане. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч. Полученный раствор [(*p*-$Tol)_3GeLi$] использовали далее.

Стадия 2. **Синтез $Me_3SiGe(p\text{-}Tol)_3$ (5.42).** К полученному выше раствору [$(p\text{-}Tol)_3GeLi$] в эфире добавили по каплям Me_3SiCl (0.18 мл, 1.44 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение ночи. Затем добавили воду (20 мл), водную фазу экстрагировали эфиром (3х20 мл). Объединенную органическую фазу высушили над безводным Na_2SO_4, летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили $Me_3SiGe(p\text{-}Tol)_3$ (**5.42**) (0.58 г, 97 %) в виде белых кристаллов, т. пл. 96 °С.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.38 (с, 9H, $J_{1H\text{-}29Si}$ = 3.3 Гц, $SiMe_3$), 2.41 (с, 9H, $C_6H_4\mathit{Me}$), 7.21, 7.39 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.3 ($SiMe_3$), 21.4 ($C_6H_4\mathit{Me}$), 128.95 (*m*-C_6H_4), 135.0 (*p*-GeC_6H_4), 135.3 (*o*-GeC_6H_4), 137.8 (*ipso*-GeC_6H_4) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -10.40 ($SiMe_3$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 231 (1.8 x 10^4), 268 (пл, 0.1 x 10^4).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, *н*-гексан; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 230 (3.3 x 10^4).

Найдено, %: C 68.75, H 7.15. $C_{24}H_{30}GeSi$ (M_w 419.2205)

Вычислено, %: C 68.76, H 7.21.

Кристаллы **5.42**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из *н*-гексана при -30 °С.

1,1,1-Триметил-3,3,3-(трис(*п*-толил))дигерман, $Me_3GeGe(p\text{-}Tol)_3$ (5.43)

Синтезирован аналогично $Me_3SiGe(p\text{-}Tol)_3$ (**5.42**) с использованием $(p\text{-}Tol)_3GeH$ (3.66 г, 10.60 ммоль), *n*-BuLi (2.82 M, 3.90 мл, 11.00 ммоль), Me_3GeBr (1.35 мл, 10.60 ммоль). Получили $Me_3GeGe(p\text{-}Tol)_3$ (**5.43**) (2.71 г, 55 %) в виде белых кристаллов, т. пл. 97-98 °С.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.39 (с, 9H, $GeMe_3$), 2.34 (с, 9H, $3C_6H_4\mathit{Me}$), 7.14, 7.30 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 0.45 (с, 9H, $GeMe_3$), 2.10 (с, 9H, $3C_6H_4\mathit{Me}$), 7.06, 7.57 (2д, *J* = 7.7 Гц, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.9 ($GeMe_3$), 21.4 ($C_6H_4\mathit{Me}$), 129.0 (*m*-GeC_6H_4), 134.7 (*p*-GeC_6H_4), 135.2 (*o*-GeC_6H_4), 138.0 (*ipso*-GeC_6H_4) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): -0.8 ($GeMe_3$), 21.3 ($C_6H_4\mathit{Me}$), 129.5 (*m*-GeC_6H_4), 134.2 (*p*-GeC_6H_4), 135.7 (*o*-GeC_6H_4), 138.3 (*ipso*-GeC_6H_4) (Ar_C).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 232 (2.3 x 10^4), 265 (пл, 0.1 x 10^4).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, *н*-гексан; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 234 (3.7 x 10^4).

Найдено, %: C 62.03, H 6.56. $C_{24}H_{30}Ge_2$ (Mw 463.7750)

Вычислено, %: C 62.15, H 6.52.

Кристаллы **5.43**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из *н*-гексана при -30 °С.

Трис(*п*-толил)(триметилстаннил)герман, $Me_3SnGe(p\text{-}Tol)_3$ (5.44)

Получено аналогично $Me_3SiGe(p\text{-}Tol)_3$ (**5.42**) с использованием $(p\text{-}Tol)_3GeH$ (0.50 г, 1.44 ммоль), *n*-BuLi (2.5 M, 0.58 мл, 1.44 ммоль), Me_3SnCl (0.29 г, 1.44 ммоль). После перекристаллизации из минимального количества смеси *н*-гексан/толуол получили $Me_3SnGe(p\text{-}Tol)_3$ (0.47 г, 65 %) в виде белых кристаллов, т. пл. 142-143 °С.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.32 (с, 9H, $^{2}J_{1H\text{-}117Sn}$ = 24.0 Гц, $^{2}J_{1H\text{-}119Sn}$ = 25.2 Гц, $SnMe_3$), 2.37 (с, 9H, C_6H_4*Me*), 7.18, 7.33 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -9.8 ($^{1}J_{13C\text{-}119Sn}$ = 136.2 Гц, $SnMe_3$), 21.4 (C_6H_4*Me*), 129.1 ($^{3}J_{13C\text{-}119Sn}$ = 10.7 Гц, *o*-GeC_6H_4), 135.1 ($^{4}J_{13C\text{-}119Sn}$ = 5.3 Гц, *m*-GeC_6H_4), 135.5 ($^{2}J_{13C\text{-}119Sn}$ = 24.4 Гц, *ipso*-GeC_6H_4), 138.1 (*p*-GeC_6H_4) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -90.5 ($SnMe_3$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 241 (2.8 x 10^4).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, *н*-гексан; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 240 (3.1 x 10^4).

Найдено, %:	C 56.34, H 5.76.	$C_{24}H_{30}GeSn$	(M_w 509.8450)
Вычислено, %:	C 56.54, H 5.93.		

1,1,1-Трифенил-2,2,2-трис(триметилсилил)дигерман, $Ph_3GeGe(SiMe_3)_3$ (5.45)

Стадия 1. **Синтез [$(Me_3Si)_3GeK$*ТГФ] [423] *in situ*.** К раствору $(Me_3Si)_4Ge$ (3.03 г, 8.30 ммоль) в ТГФ (30 мл) добавили порциями *t*-BuOK (0.95 г, 8.40 ммоль). Реакционную смесь оставили на ночь. Полученный раствор [$(Me_3Si)_3GeK$*ТГФ] в ТГФ использовали далее.

Стадия 2. **Синтез $Ph_3GeGe(SiMe_3)_3$ (5.45) (обратное прибавление).** При -78 °C раствор [$(Me_3Si)_3GeK$*ТГФ] в ТГФ, полученный как описано выше, добавили по каплям к раствору Ph_3GeCl (2.82 г, 8.30 ммоль) в ТГФ (40 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение ночи. Затем летучие соединения удалили в вакууме, остаток очистили хроматографически (силикагель, петролейный эфир, R_f 0.3). После перекристаллизации из минимального количества *н*-гексана получили $Ph_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.45**) (3.07 г, 62 %) в виде белого порошка, т. пл. 242-243 °C, т. пл. [391] 97-99 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.15 (с, $^{2}J_{1H\text{-}29Si}$ = 3.3 Гц, 27H, $Ge(SiMe_3)_3$), 7.28-7.35 (м, 9H, Ph_H), 7.48-7.43 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 3.2 ($SiMe_3$), 127.9 (*m*-C_6H_5), 128.3 (*p*-C_6H_5), 135.5 (*o*-C_6H_5), 140.0 (*ipso*-C_6H_5) (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -4.35 ($SiMe_3$). Параметры спектра ЯМР соответствуют литературным данным (в C_6D_6) [391].

Спектр УФ (λ_{max}, нм, *н*-гексан; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 234 (2.7 x 10^4).

1,1,1,3,3,3-Гексафенил-2,2-бис(триметилсилил)тригерман, $Ph_3GeGe(SiMe_3)_2GePh_3$ (5.46)

Стадия 1. **Синтез [$(Me_3Si)_3GeK$*ТГФ] [423] *in situ*.** К раствору $(Me_3Si)_4Ge$ (1.01 г, 2.77 ммоль) в ТГФ (30 мл) добавили порциями *t*-BuOK (0.32 г, 2.77 ммоль). Реакционную смесь оставили на ночь. Полученный раствор [$(Me_3Si)_3GeK$*ТГФ] в ТГФ использовали далее.

Стадия 2. **Синтез $[Ph_3Ge]_2Ge(SiMe_3)_2$ (5.46) (прямое прибавление).** При -78 °C раствор Ph_3GeCl (0.94 г, 2.77 ммоль) в ТГФ (40 мл) добавили по каплям к раствору [$(Me_3Si)_3GeK$*ТГФ] в ТГФ, полученному как описано выше. Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться на ночь. Затем летуче компоненты удалили в вакууме, остаток очищали хроматографически (силикагель, петролейный эфир). Выделили две фракции: 1) $Ph_3GeGe(SiMe_3)_3$ (**5.45**) (0.18 г, 32 %, R_f 0.3) как белый порошок; 2) $Ph_3GeGe(SiMe_3)_2GePh_3$ (**5.46**) (0.28 г, 36 %, R_f 0.1) в виде белого порошка после перекристаллизации из минимального количества смеси *н*-гексан/толуол (3:1), т. пл. > 250°C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.12 (с, 27H, $Ge(SiMe_3)_3$), 7.14-7.20 (м, 12H, Ph_H), 7.20-7.33 (м, 18H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.28 (с, 27H, $Ge(SiMe_3)_3$), 7.06-7.13 (м, 18H, Ph_H), 7.54-7.47 (м, 12H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 3.7 ($SiMe_3$), 127.8 (*m*-GeC_6H_5), 128.3 (*p*-GeC_6H_5), 135.7 (*o*-GeC_6H_5), 139.7 (*ipso*-C_6H_5) (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 3.7 ($SiMe_3$), 128.3 (*m*-GeC_6H_5), 128.8 (*p*-GeC_6H_5), 136.2 (*o*-GeC_6H_5), 140.2 (*ipso*-C_6H_5) (Ph_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.46 ($SiMe_3$).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., C_6D_6): -2.69 ($SiMe_3$).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 247 (3.8 x 10^4).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, *н*-гексан; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 245 (8.4 x 10^4).

Найдено, %: C 61.14, H 5.77. $C_{42}H_{48}Ge_3Si_2$ (M_w 826.9215)

Вычислено, %: C 61.00, H 5.85.

Кристаллы **5.46**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из толуола при -30 °C.

$(Me_3Si)_3GeSnPh_3$ (5.47)

Стадия 1. **Синтез [$(Me_3Si)_3GeK$*(18-краун-6)] [423] *in situ*.** Толуол (50 мл) и 18-краун-6 (0.63 г, 2.38 ммоль) добавили к смеси *t*-BuOK (0.27 г, 2.41 ммоль) и $(Me_3Si)_4Ge$ (0.88 г, 2.41 ммоль). Смесь оставили на ночь. Полученный раствор [$(Me_3Si)_3GeK$*(18-краун-6)] в толуоле использовали далее.

Стадия 2. **Синтез $(Me_3Si)_3GeSnPh_3$ (5.47).** При -78 °C раствор [$(Me_3Si)_3GeK$*(18-краун-6)] в толуоле, полученный как описано выше, добавили по каплям к раствору Ph_3SnCl (0.92 г, 2.39 ммоль) в толуоле (50 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Затем добавили водный раствор H_2SO_4 (20 мл, 0.5 М), экстрагировали эфиром (3x30 мл), объединенную органическую фазу высушили над Na_2SO_4, летучие соединения удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили $(Me_3Si)_3GeSnPh_3$ (**5.47**) (0.76 г, 52 %) в виде белого порошка, т. пл. 158-160 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.24 (с, 27H, $Ge(SiMe_3)_3$), 7.30-7.37 (м, 9H, *m*- и *p*-C_6H_5), 7.48-7.64 (м, 6H, *o*-C_6H_5).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 3.5 ($^{3}J_{^{13}C\text{-}^{119}Sn}$ = 7.3 Гц, $^{1}J_{^{13}C\text{-}^{29}Si}$ = 22.7 Гц, $Ge(SiMe_3)_3$), 128.2 ($^{3}J_{^{13}C\text{-}^{119}Sn}$ = 22.0 Гц, *m*-C_6H_5), 128.2 ($^{4}J_{^{13}C\text{-}^{119}Sn}$ = 5.1 Гц, *p*-C_6H_5), 137.4 ($^{2}J_{^{13}C\text{-}^{119}Sn}$ = 19.8 Гц, *o*-C_6H_5), 141.4 ($^{1}J_{^{13}C\text{-}^{119}Sn}$ = 186.6 Гц, *ipso*-C_6H_5) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.68 ($SiMe_3$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ, м.д., $CDCl_3$): -111.1 ($^{2}J_{^{29}Si\text{-}^{119}Sn}$ = 20.7 Гц, *Sn*Ph_3).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, *н*-гексан; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 242 (2.9 x 10^4).

Найдено, %: C 50.27, H 6.53. $C_{27}H_{42}GeSi_3Sn$ (M_w 642.2289)

Вычислено, %: C 50.49, H 6.59.

(*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_2$SiMe$_3$ (5.48)

Стадия 1. **Получение [(*p*-Tol)$_3$GeLi] *in situ*.** К раствору (*p*-Tol)$_3$GeH (0.40 г, 1.15 ммоль) в эфире (20 мл) добавили раствор *n*-BuLi (2.5 M, 0.46 мл, 1.15 ммоль) в гексане. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч. Полученный раствор [(*p*-Tol)$_3$GeLi] использовали далее без выделения.

Стадия 2. **Синтез (*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_2$SiMe$_3$ (5.48).** К раствору [(*p*-Tol)$_3$GeLi] в эфире, полученному как описано выше, добавили по каплям раствор Me$_3$SiMe$_2$SiCl (0.24 мл, 1.15 ммоль) в эфире (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение ночи. Затем добавили воду (20 мл), водную фазу экстрагировали эфиром (3x20 мл). Объединенную органическую фазу высушили над безводным Na_2SO_4. Летучие компоненты удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили Me$_3$SiMe$_2$SiGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.48**) (0.32 г, 58 %) в виде белого порошка, т. пл. 80-81 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.01 (с, 9H, $^2J_{1H\text{-}29Si}$ = 3.1 Гц, SiMe$_3$), 0.33 (с, $^2J_{1H\text{-}29Si}$ = 3.1 Гц, 6H, SiMe$_2$), 2.35 (с, 9H, 3C$_6$H$_4$*Me*), 7.32, 7.14 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 6H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -4.6 (SiMe$_3$), -1.5 (SiMe$_2$), 21.4 (*p*-C$_6$H$_4$*Me*), 135.3, 128.9 (*p*- и *m*-*C*$_6$H$_4$), 137.8 (*ipso*-*C*$_6$H$_4$) (Ar$_C$). Сигнал одного *ipso*-*C*$_6$H$_4$ перекрывается с другими сигналами.

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -38.94 (SiMe$_3$), -15.36 (SiMe$_2$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 477 ([M$^+$], 17), 462 ([M – Me]$^+$, 4), 404 ([M – SiMe$_3$]$^+$, 11), 346 ([Tol$_3$Ge]$^+$, 100), 313 ([M – SiMe$_3$ – Tol]$^+$, 16), 255 ([Tol$_2$Ge]$^+$, 41), 165 ([TolGe + H]$^+$, 17), 131 ([Si$_2$Me$_5$]$^+$, 12).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} см$^{-1}$): 241 (пл, 2.5 x 10^4).

Найдено, %:	C 65.24, H 7.49.	$C_{26}H_{36}GeSi_2$	(M_w 477.3450)
Вычислено, %:	C 65.42, H 7.60.		

(*p*-Tol)$_3$GeGeMe$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (5.49)

Получен аналогично Me$_3$SiMe$_2$SiGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.48**) с использованием (*p*-Tol)$_3$GeH (1.17 г, 3.37 ммоль), *n*-BuLi (2.5 M, 1.35 мл, 3.37 ммоль), Me$_2$GeCl$_2$ (0.20 мл, 1.69 ммоль). После перекристаллизации из минимального количества смеси CH_2Cl_2/*н*-гексан получили [(*p*-Tol)$_3$Ge]$_2$GeMe$_2$ (**5.49**) (1.12 г, 84 %) в виде белого порошка, т. пл. 205-206 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.59 (с, 6H, GeMe$_2$), 2.35 с (18H, C$_6$H$_4$*Me*), 7.03, 7.18 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 6H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.1 (GeMe$_2$), 21.4 (*p*-C$_6$H$_4$*Me*), 128.9, 135.5 (*p*- и *m*-*C*$_6$H$_4$Me), 134.7, 137.9 (2 *ipso*-C$_6$*H*$_4$Me-*p*) (Ar$_C$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 795 ([M$^+$], 3), 780 ([M – Me]$^+$, 2), 449 ([M – GeTol$_3$]$^+$, 9), 346 ([Tol$_3$Ge]$^+$, 100), 255 ([Tol$_2$Ge]$^+$, 21), 165 ([TolGe + H]$^+$, 14).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} см$^{-1}$): 251 (4.0 x 10^4).

Найдено, %:	C 66.40, H 6.03.	$C_{44}H_{48}Ge_3$	(M_w 794.6819)
Вычислено, %:	C 66.50, H 6.09.		

(*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_2$SiMe$_2$Ge(*p*-Tol)$_3$ (5.50)

Получен аналогично Me$_3$SiMe$_2$SiGe(*p*-Tol)$_3$ (**5.48**) с использованием (*p*-Tol)$_3$GeH (0.45 г, 1.30 ммоль), *n*-BuLi (2.5 M, 0.52 мл, 1.30 ммоль), ClMe$_2$SiMe$_2$SiCl (0.12 мл, 0.64 ммоль). После перекристаллизации из минимального количества смеси CH_2Cl_2/*н*-гексан получили [(*p*-Tol)$_3$GeSiMe$_2$]$_2$ (**5.50**) (0.32 г, 68%) в виде белого порошка, т. пл. 233-234 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.23 с (6H, $SiMe_2$), 2.37 (с, 9H, C_6H_4*Me*), 7.15, 7.32 (2д, *J* = 7.8 Гц, каждый 6H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -3.0 ($SiMe_2$), 21.4 (*p*-C_6H_4*Me*), 128.9, 135.4 (*p*- и *m*-C_6H_4Me), 135.2, 137.9 (2 *ipso*-$C_6H_4CH_3$) (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -34.66 ($SiMe_2$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 809 ([M^+], 1), 687 ([M – 2Me - Tol]$^+$, 1), 462 ([M – $GeTol_3$]$^+$, 41), 346 ([Tol_3Ge]$^+$, 100), 405 ([$Tol_3GeSiMe_2$]$^+$, 2), 255 ([Tol_2Ge]$^+$, 10).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 258 (4.7 x 10^4).

Найдено, %:	C 68.23, H 6.68.	$C_{46}H_{54}Ge_2Si_2$	(M_w 808.3120)
Вычислено, %:	C 68.35, H 6.73.		

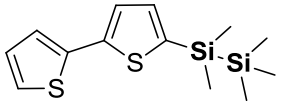
Тиенильные олигоорганотетреланы

Общая методика монолитирования 2,2'-битиофена (Th$_2$) или 2,2':5',2''-тертиофена (Th$_3$). Синтез [5-Li(Th$_2$)] или [5-Li(Th$_3$)] in situ. При -78 °C раствор *n*-BuLi в гексане (2.5 M, 6.28 ммоль, 1.10 экв.) добавили по каплям к раствору 2,2'-битиофена или 2,2':5',2''-тертиофена (5.71 ммоль, 1.00 экв.) в эфире (50 мл). Через 1 ч реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 2 ч. Полученный раствор [5-Li(Th_2)] или [5-Li(Th_3)] в эфире использовали далее.

Общая методика дилитирования 2,2'-битиофена (Th$_2$) или 2,2':5',2''-тертиофена (Th$_3$). Получение [5,5'-Li$_2$(Th$_2$)] или [5,5''-Li$_2$(Th$_3$)] in situ. Аналогично синтезу [5-Li(Th_2)] или [5-Li(Th_3)] с использованием 2.1 экв. *n*-BuLi.

Общая методика синтеза Th$_2$SiMe$_2$SiMe$_3$ (5.51), Th$_3$GeMe$_2$GeMe$_2$ (5.52). При -78 °C раствор $ClEMe_2EMe_3$ (E = Si, Ge) (6.28 ммоль, 1.00 экв.) в эфире (20 мл) добавили по каплям к раствору [5-Li(Th_2)] или [5-Li(Th_3)] (6.28 ммоль, 1.00 экв.) в эфире, полученным как указано выше. Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. Затем добавили насыщенный водный раствор NH_4Cl (40 мл), экстрагировали эфиром (3x20 мл), объединенную органическую фазу высушили над $MgSO_4$, летучие соединения удалили в вакууме. Остаток очищали хроматографически (силикагель).

$Th_2SiMe_2SiMe_3$ (5.51)



5.51

Получен по общей методике. После колоночной хроматографии (силикагель, петролейный эфир, R_f 0.4) получили $Th_2SiMe_2SiMe_3$ (**5.51**) (1.16 г, 62 %) в виде желтоватого масла, которое затвердевает в при -30 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.12 (с, 9H, $SiMe_3$), 0.38 (с, 6H, $SiMe_2$), 6.98-7.03 (м, 1H, Th_H), 7.17-7.21 (м, 2H, Th_H), 7.08, 7.24 (2д, *J* = 3.5 Гц, каждый 1H, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.8 ($SiMe_3$), -2.4 ($SiMe_2$), 123.6, 124.2, 125.1, 127.8, 134.7 (Th_{CH}), 137.5, 138.8, 142.4 (*ipso*-Th_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -24.05 ($SiMe_2$), -19.22 ($SiMe_3$).

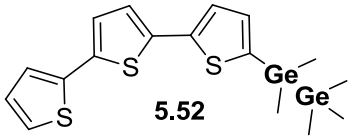
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 297 ($[M]^+$, 21), 296 ($[M - 1]^+$, 94), 281 ($[M - Me]^+$, 57), 223 ($[M – SiMe_3]^+$, 100), 208 ($[M - SiMe_3 – Me]^+$, 10), 165 ($[Th_2 – H]^+$, 3), 133 ($[Th_2 – S - H]^+$, 18).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 240 (4.6 x 10^3), 316 (1.6 x 10^4).

Найдено, %: C 52.05, H 6.98. $C_{13}H_{20}S_2Si_2$ (M_w 296.5989)

Вычислено, %: C 52.64, H 6.80.

$Th_3GeMe_2GeMe_3$ (5.52)



5.52

Получен по общей методике. После хроматографии на колонке (силикагель, петролейный эфир, R_f 0.4) выделили $Th_3GeMe_2GeMe_3$ (**5.52**) (1.65 г, 56 %) в виде бесцветного масла, которое медленно кристаллизуется при комнатной температуре, т. пл. 83-84 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.31 (с, 9H, $GeMe_3$), 0.54 (с, 6H, $GeMe_2$), 7.15-7.18 (м, 1H, Th_H), 7.19-7.23, 7.05-7.09, 6.98-7.03 (3м, каждый 2H, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.3 ($GeMe_3$), -2.2 ($GeMe_2$), 123.7, 124.0, 124.3, 124.5, 124.6, 127.9, 133.6 (Th_{CH}), 123.5, 124.8, 136.1, 140.4, 141.5 (5 *ipso*-Th_C).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 469 ($[M]^+$, 24), 453 ($[M - Me]^+$, 3), 438 ($[M – GeMe_2]^+$, 22), 350 ($[Th_3GeMe_2]^+$, 6), 248 ($[Th_3]^+$, 21), 215 ($[Th_3 – S - H]^+$, 10), 202 ($[Th_3 - CHS]^+$, 6), 171 ($[Th_3 – CHS-S]^+$, 4), 118 ($[Me_3Ge]^+$, 100).

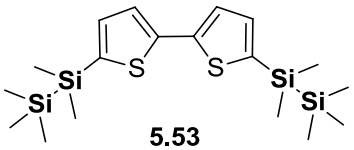
Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 246 (8.7 x 10^3), 366 (2.1 x 10^4).

Найдено, %: C 42.87, H 4.86. $C_{17}H_{22}Ge_2S_3$ (M_w 467.8316)

Вычислено, %: C 43.64, H 4.74.

Общая методика синтеза 5.53-5.55. Реакции проведены аналогично методу синтеза **5.51**, **5.52** с использованием [5,5'-$Li_2(Th_2)$] или [5,5''-$Li_2(Th_3)$] (6.28 ммоль, 1.00 экв.) и $ClEMe_2EMe_3$ (E = Si, Ge) (12.56 ммоль, 2.00 экв.).

$Me_3SiSiMe_2Th_2SiMe_2SiMe_3$ (5.53)



5.53

Получали по общей методике. После хроматографической очистки (силикагель, петролейный эфир, R_f 0.6) вещество перекристаллизовали из минимального количества MeOH. Получили $Me_3SiSiMe_2Th_2SiMe_2SiMe_3$ (**5.53**) (1.18 г, 44 %) в виде желтоватых пластинок, т. пл. 72-73 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.12 (с, 18H, $2SiMe_3$), 0.38 (с, 12H, $2SiMe_2$), 7.07, 7.24 (2д, *J*= 3.5 Гц, каждый 2H, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.8 ($SiMe_3$), -2.4 ($SiMe_2$), 125.0, 134.8 (Th_{CH}), 138.6, 142.5 (2 *ipso*-Th_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -24.14 ($SiMe_2$), -19.31 ($SiMe_3$).

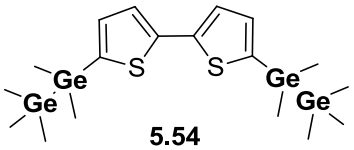
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 427 ($[M]^+$, 29), 412 ($[M – Me]^+$, 9), 354 ($[M – SiMe_3]^+$, 100), 336 ($[M–SiMe_2 – S]^+$, 50), 321 ($[M – SiMe_3 – S]^+$, 29), 296 ($[M – Si_2Me_5]^+$, 6), 281 ($[M – Si_2Me_5 – Me]^+$, 3), 266 ($[M – 2SiMe_3 – Me]^+$, 39), 248 ($[M – 2SiMe_3 – S]^+$, 5), 233 ($[M – 2SiMe_3 – S – Me]^+$, 7), 165 ($[Th_2 – H]^+$, 11), 131 ($[Si_2Me_5]^+$, 8), 115 ($[Si_2Me_4 – H]^+$, 7), 73 ($[SiMe_3]^+$, 70).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 246 (3.9 x 10^3), 332 (2.1 x 10^4).

Найдено, %: C 50.40, H 8.01, S 14.99. $C_{18}H_{34}S_2Si_4$ (M_w 426.9346)

Вычислено, %: C 50.64, H 8.03, S 15.02.

$Me_3GeGeMe_2Th_2GeMe_2GeMe_3$ (5.54)



5.54

Синтезировали по общей методике. После хроматографической очистки (силикагель, петролейный эфир, R_f 0.5) вещество перекристаллизовали из минимального количества MeOH. Получили $Me_3GeGeMe_2Th_2GeMe_2GeMe_3$ (**5.54**) (2.01 г, 53 %) в виде бесцветного масла, которое затвердевает при -30 °C, т. пл. 70-71 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.30 (с, 18H, $2GeMe_3$), 0.53 (с, 12H, $2GeMe_2$), 6.99, 7.21 (2д, J = 3.3 Гц, каждый 2H, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.3 ($GeMe_3$), -2.2 ($GeMe_2$), 124.6, 133.5 (Th_{CH}), 139.9, 141.8 (2 *ipso*-Th_C).

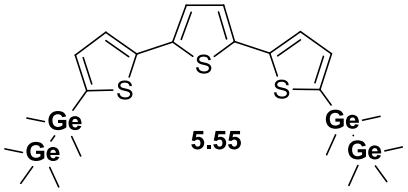
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 605 ($[M]^+$, 3), 590 ($[M - Me]^+$, 2), 545 ($[M - 4Me]^+$, 16), 502 ($[M - GeMe_2]^+$, 1), 487 ($[M - GeMe_3]^+$, 14), 385 ($[M - Ge_2Me_5]^+$, 37), 370 ($[M - Ge_2Me_5 - Me]^+$, 6), 355 ($[M - 2GeMe_3 - Me]^+$, 39), 340 ($[Th_2Ge_2Me_2]^+$, 8), 268 ($[Th_2GeMe_2]^+$, 12), 220 ($[Ge_2Me_5]^+$, 3), 205 ($[Ge_2Me_4]^+$, 9), 165 ($[Th_2 - H]^+$, 1), 120 ($[Th_2 - CS]^+$, 43), 118 ($[GeMe_3]^+$, 100).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 235 (1.6 x 10^4), 325 (3.9 x 10^4).

Найдено, %: C 35.27, H 5.62. $C_{18}H_{34}Ge_4S_2$ (M_w 605.1526)

Вычислено, %: C 35.73, H 5.66.

$Me_5Ge_2Th_3Ge_2Me_5$ (5.55)



5.55

Синтезировали по общей методике. После хроматографической очистки (силикагель, петролейный эфир, R_f 0.7) получили $Me_5Ge_2Th_3Ge_2Me_5$ (**5.55**) (2.64 г, 62 %) в виде желтоватого порошка, т. пл. 108-109 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.31 (с, 18H, $2GeMe_3$), 0.54 (с, 12H, $2GeMe_2$), 7.05 (с, 2H, Th_H), 7.01, 7.22 (2д, J = 3.4 Гц, каждый 2H, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.3 ($GeMe_3$), -2.2 ($GeMe_2$), 124.0, 124.6, 133.6 (3 Th_{CH}), 136.1, 140.4, 141.5 (3 *ipso*-Th_C).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 687 ($[M]^+$, 100), 672 ($[M - Me]^+$, 5), 626 ($[M - 4Me]^+$, 23), 585 ($[M - GeMe_2]^+$, 14), 570 ($[M - GeMe_3]^+$, 25), 524 ($[M - GeMe_3 - 3Me]^+$, 17), 509 ($[M - GeMe_3 - 4Me]^+$, 17), 482 ($[M - Ge_2Me_4]^+$, 32), 467 ($[M - Ge_2Me_5]^+$, 23), 437 ($[M - Ge_2Me_5 - 2Me]^+$, 36), 423 ($[M - Ge_2Me_5 - CS]^+$, 2), 349 ($[M - Ge_2Me_5 - GeMe_3]^+$, 6), 333 ($[M - Ge_2Me_5 - GeMe_3 - Me]^+$, 3), 220 ($[Ge_2Me_5]^+$, 2), 119 ($[Me_3Ge - H]^+$, 19).

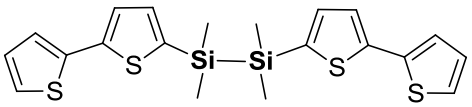
Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 240 (1.4 x 10^4), 372 (3.7 x 10^4).

Найдено, %: C 37.96, H 5.14. $C_{22}H_{36}Ge_4S_3$ (M_w 687.2762)

Вычислено, %: C 38.45, H 5.28.

Общая методика синтеза соединений 5.56-5.59. Аналогично **5.51**, **5.52** с использованием [5-Li(Th_2)] или [5-Li(Th_3)] (12.56 ммоль, 1.00 экв.) и соответствующего $ClEMe_2EMe_2Cl$ (E = Si, Ge) (6.28 ммоль, 0.50 экв.).

$Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2$ (5.56)



5.56

Синтезировали по общей методике. После флэш-хроматографии (силикагель, петролейный эфир/толуол 40:1, R_f 0.3) получили $Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2$ (**5.56**) (1.18 г, 42 %) в виде желтоватых кристаллов, т. пл. 108-109 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.45 (с, 12H, $2SiMe_2$), 7.18-7.21 (м, 4H, Th_H), 6.99-7.02, 7.06-7.09, 7.24-7.27 (3м, каждый 2H, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.8 ($SiMe_2$), 123.8, 124.4, 125.2, 127.8, 135.3 (5 Th_{CH}), 137.3, 137.4, 142.8 (3 *ipso*-Th_C).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -24.56 ($SiMe_2$).

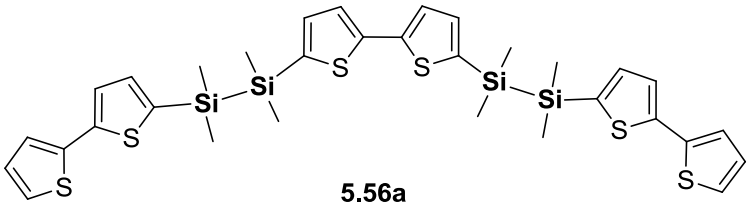
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 447 ($[M]^+$, 26), 432 ($[M - Me]^+$, 65), 357 ($[M - 2HCS]^+$, 100), 341 ($[M-2HCS - Me]^+$, 42), 281 ($[Th_2Si_2Me_4]^+$, 3), 223 ($[Th_2SiMe_2]^+$, 98), 207 ($[Th_2SiMe - H]^+$, 23), 193 ($[Th_2Si]^+$, 10), 148 ($[Th_2Si - CHS]^+$, 11), 133 ($[Th_2 – S - H]^+$, 43), 115 ($[Si_2Me_4 - H]^+$, 43).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 248 (7.6 x 10^3), 321 (2.0 x 10^4).

Найдено, %: C 53.63, H 4.64, S 29.24. $C_{20}H_{22}S_4Si_2$ (M_w 446.8197)

Вычислено, %: C 53.76, H 4.96, S 28.71.

$[Th_2SiMe_2SiMe_2Th]_2$ (5.56a)



5.56a

Выделена как вторая фракция при синтезе $Th_2SiMe_2SiMe_2Th_2$ (**5.56**) (0.37 г, 16 %) (силикагель, петролейный эфир/толуол 20:1, R_f 0.5) в виде зеленовато-желтых пластинок после перекристаллизации из минимального количества изопропанола, т. пл. 123-124 °C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.43 (с, 24H, $4SiMe_2$), 6.98-7.02 (м, 2H, Th_H), 7.04-7.07, 7.17-7.21, 7.23-7.25 (3м, каждый 4H, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.8 ($SiMe_2$), 123.8, 124.3, 125.2, 125.3, 127.8, 135.3, 135.4, (Th_{CH}), 137.3, 137.4, 142.7, 142.8 (*ipso*-Th_{CH}). Два *ipso*-Th_C сигнала перекрываются.

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -24.34 (уш. с, $SiMe_2$).

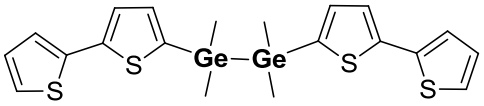
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 727 ($[M]^+$, 41), 654 ($[M – 5Me]^+$, 2), 637 ($[M – 2CHS/6Me]^+$, 53), 546 ($[M – Th_2 – Me]^+$, 7), 503 ($[M – Th_2SiMe_2]^+$, 44), 488 ($[M – Th_2SiMe_2 – Me]^+$, 7), 445 ($[Th_2Si_2Me_4Th_2 – H]^+$, 6), 432 ($[Th_2Si_2Me_4Th_2 – Me]^+$, 1), 357 ($[Th_2Si_2Me_4Th_2 – 2HCS]^+$, 100), 341 ($[Th_2Si_2Me_4Th_2 – 2HCS – Me]^+$, 1), 281 ($[Th_2Si_2Me_4]^+$, 6), 265 ($[Th_2SiMe_2SiMe – H]^+$, 5), 223 ($[Th_2SiMe_2]^+$, 100), 207 ($[Th_2SiMe – H]^+$, 11), 165 ($[Th_2 – H]^+$, 4), 133 ($[Th_2 – S – H]^+$, 14), 115 ($[Si_2Me_4 – H]^+$, 11).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 233 (2.2 x 10^4), 327 (5.7 x 10^4).

Найдено, %: C 52.27, H 5.44. $C_{32}H_{38}S_6Si_4$ (M_w 727.3761)

Вычислено, %: C 52.84, H 5.27.

$Th_2GeMe_2GeMe_2Th_2$ (5.57)



5.57

Синтезировали по общей методике. После флэш-хроматографии (силикагель, петролейный эфир, R_f 0.3) вещество обработали метанолом (10 мл). Получили $Th_2GeMe_2GeMe_2Th_2$ (**5.57**) (2.19 г, 65 %) в виде желтых кристаллов после перекристаллизации из минимального количества *н*-гексана, т. пл. 97-98 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.62 (с, 12H, $2GeMe_2$), 7.03-6.98 (м, 4H, Th_H), 7.19 (дд, 2H, *J*= 3.4 Гц, *J* = 1.0 Гц, Th_H), 7.20 (дд, 2H, *J* = 5.1 Гц, *J* = 1.3 Гц, Th_H), 7.23 (д, 2H, *J* = 3.4 Гц, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.1 ($GeMe_2$), 123.6, 124.2, 125.0, 127.8, 134.0 (5 Th_{CH}), 137.5, 138.6, 142.0 (3 *ipso*-Th_C).

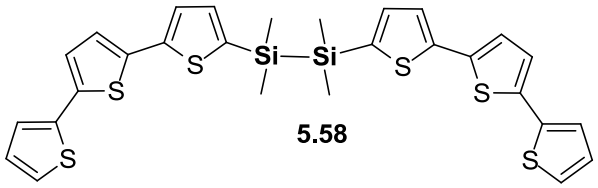
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 536 ($[M]^+$, 48), 521 ($[M - Me]^+$, 8), 472 ($[M - 2S]^+$, 2), 446 ($[M - 2HCS]^+$, 2), 268 ($[Th_2GeMe_2]^+$, 100), 253 ($[Th_2GeMe]^+$, 1), 238 ($[Th_2Ge]^+$, 25), 165 ($[Th_2 - H]^+$, 2), 133 ($[Th_2 - S - H]^+$, 24).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 235 (8.4 x 10^3), 319 (1.8 x 10^4).

Найдено, %: C 45.12, H 4.35. $C_{20}H_{22}Ge_2S_4$ (M_w 535.9287)

Вычислено, %: C 44.82, H 4.14.

$Th_3SiMe_2SiMe_2Th_3$ (5.58)



5.58

Синтезировали по общей методике. После флэш-хроматографии (силикагель, петролейный эфир, затем петролейный эфир/толуол 7:1, R_f 0.4) вещество обработали метанолом (20 мл). Получили $Th_3SiMe_2SiMe_2Th_3$ (**5.58**) (1.50 г, 39 %) в виде желтоватого порошка, т. пл. 135-136 °C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.44 (с, 12H, $2SiMe_2$), 7.05-7.08 (м, 6H, Th_H), 7.15-7.18, 6.99-7.03 (2м, каждый 2H, Th_H), 7.20-7.23 (м, 4H, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.9 ($SiMe_2$), 123.6, 124.3, 124.4, 125.1, 127.9, 136.4 (6 Th_{CH}), 136.2, 136.2, 137.2, 137.6, 142.5 (5 *ipso*-Th_C). Сигнал одного *ipso*-Th_{CH} не найден из-за перекрывания с другими сигналами.

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м.д., $CDCl_3$): -24.44 ($SiMe_2$).

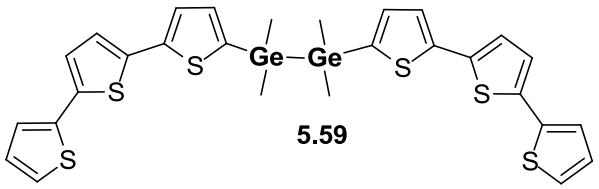
Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 250 (2.0 x 10^4), 366 (5.4 x 10^4).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 611 ($[M]^+$, 26), 596 ($[M - Me]^+$, 4), 521 ($[M - 2HCS]^+$, 45), 364 ($[Th_3Si_2Me_4]^+$, 3), 306 ($[Th_3SiMe_2]^+$, 100), 215 ($[Th_3 - S - H]^+$, 44), 171 ($[Th_3 - CHS - S]^+$, 14), 115 ($[Me_4Si_2 - H]^+$, 17).

Найдено, %: C 55.26, H 3.96. $C_{28}H_{26}S_6Si_2$ (M_w 611.0670)

Вычислено, %: C 55.03, H 4.29.

$Th_3GeMe_2GeMe_2Th_3$ (5.59)



5.59

Синтезировали по общей методике. После флэш-хроматографии (силикагель, петролейный эфир, затем петролейный эфир/толуол 7:1, R_f 0.2) вещество перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана. Получили $Th_3GeMe_2GeMe_2Th_3$ (**5.59**) (1.85 г, 42 %) в виде кристаллов желтого цвета, т. пл. 129-130 °С.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.63 (с, 12H, $2GeMe_2$), 7.05-7.09, 6.99-7.03 (2м, каждый 4H, Th_H), 7.16 (дд, J = 3.7 Гц, J = 1.2 Гц, 2H, Th_H), 7.21 (дд, J = 5.2 Гц, J = 1.2 Гц, 2H, Th_H), 7.23 (д, J= 3.5 Гц, 2H, Th_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -2.1 ($GeMe_2$), 123.6, 124.2, 124.3, 124.4, 124.9, 127.9, 134.1, (7 Th_{CH}), 136.0, 136.3, 137.2, 138.9, 141.7 (5 *ipso*-Th_C).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 246 (1.8 x 10^4), 318 (4.7 x 10^4).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 700 ($[M]^+$, 18), 655 ($[M - HCS]^+$, 2), 598 ($[M - GeMe_2 + H]^+$, 2), 350 ($[Th_3GeMe_2]^+$, 100), 321 ($[Th_3Ge + H]^+$, 42), 248 ($[Th_3]^+$, 2), 215 ($[Th_3 - S - H]^+$, 2), 202 ($[Th_3 - CHS]^+$, 9), 171 ($[Th_3 - CHS - S]^+$, 10).

Найдено, %:	C 48.31, H 3.59.	$C_{28}H_{26}Ge_2S_6$	(M_w 700.1760)
Вычислено, %:	C 48.03, H 3.74.		

Комплексы олигоорганогерманов с переходными металлами

$Ph_3GeGeMe_2GePh_3$ (5.60)

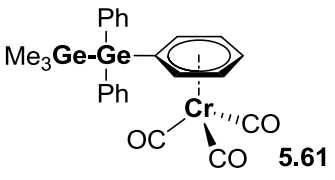
Стадия 1. **Синтез [Ph_3GeLi] *in situ*.** Раствор *n*-BuLi в гексане (2.5 М, 2.0 мл, 5.00 ммоль) добавили по каплям к раствору Ph_3GeH (1.52 г, 5.00 ммоль) в эфире (50 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч. Раствор [Ph_3GeLi] использовали далее.

Стадия 2. **Синтез $Ph_3GeGeMe_2GePh_3$ (5.60).** При -78 °С к раствору [Ph_3GeLi] в эфире, полученному как описано выше, добавили по каплям Me_2GeCl_2 (0.43 г, 2.50 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Затем добавили воду (50 мл), экстрагировали эфиром (3x20 мл), объединенную органическую фазу высушили над $MgSO_4$, летучие компоненты удалили в вакууме. После перекристаллизации из минимального количества смеси толуол/*н*-гептан получили $Ph_3GeGeMe_2GePh_3$ (**5.60**) (1.49 г, 84 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.70 (с, 6H, $GeMe_2$), 7.14-7.03 (м, 18H, Ph_H), 7.46-7.39 (м, 12H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): -2.0 ($GeMe_2$), 128.8 (*p*-C_6H_5), 128.6, 135.9 (*o*- и *m*-C_6H_5), 138.10 (*ipso*-C_6H_5). Параметры спектра ЯМР ^{13}C в $CDCl_3$ соответствуют литературным данным [495].

$Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (5.61)



5.61

К раствору $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**) (0.46 г, 1.09 ммоль) в ТГФ (20 мл) добавили $(MeCN)_3Cr(CO)_3$ (0.34 г, 1.31 ммоль), реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. Затем летучие соединения удалили в вакууме, остаток очищали флэш-хроматографией (силикагель, петролейный

эфир/толуол 4:1, R_f 0.3). Получили $Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.61**) (0.25 г, 42 %) в виде желтого порошка, т. пл. 162-163 °C (разл.).

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 0.49 (с, 9H, $GeMe_3$), 4.23 (т, J = 6.3 Гц, 2H, *m*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 4.56 (тт, J = 6.3 Гц, J = 1.0 Гц, 1H, *p*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 5.03 (дд, J = 6.6 Гц, J = 1.0 Гц, 2H, *o*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 7.59-7.53 (м, 4H, Ph_H), 7.26-7.17 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): -0.5 ($GeMe_3$), 94.8 (*p*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 100.1, 90.8 (*o*- и *m*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 100.3 (*ipso*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 129.4 (*p*-C_6H_5), 135.6, 128.8 (*o*- и *m*-C_6H_5), 136.9 (*ipso*-C_6H_5), 233.5 ($Cr(CO)_3$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 558 ($[M]^+$, 2), 474 ($[M - 3CO]^+$, 100), 422 ($[M - Cr(CO)_3]^+$, 42), 412 ($[M - CO - GeMe_3]^+$, 22), 356 ($[M - 3CO - GeMe_3]^+$, 4), 304 ($[Ph_3Ge]^+$, 34), 227 ($[Ph_2Ge]^+$, 24), 52 ($[Cr]^+$, 3).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 232 (пл, 2.5 x 10^4), 263 (пл, 0.5 x 10^4), 320 (0.7 x 10^4).

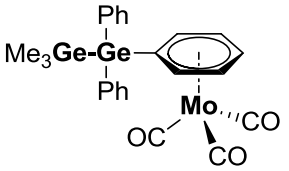
ИК (ν, $см^{-1}$, KBr): 1971 (с, A_1, CO), 1910/1894 (с, E, CO).

ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 1974 (с, A_1, CO), 1897 (с, E, CO).

Найдено, %: C 51.26, H 4.12. $C_{24}H_{24}CrGe_2O_3$ (M_w 557.7200)

Вычислено, %: C 51.68, H 4.34.

$Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Mo(CO)_3$ (5.62)



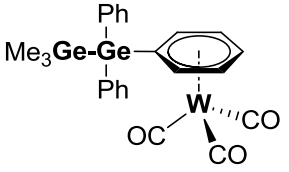
5.62

Получали аналогично синтезу $Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.61**) с использованием $Mo(CO)_3(NCMe)_3$ (0.70 г, 2.30 ммоль) и $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**) (0.89 г, 2.11 ммоль). Реакция сопровождается разложением (выпадает черный осадок). После удаления летучих компонентов в вакууме остаток растворили в эфире (30 мл) и пропустили через слой силикагеля. По данным спектроскопии ЯМР ^1H, получена смесь $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**) (основное соединение) и $Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Mo(CO)_3$ (**5.62**) (следы).

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): 4.44 (т, J = 6.5 Гц, 2H, *m*-C_6H_5*$Mo(CO)_3$), 4.75 (тт, J = 6.5 Гц, J = 0.8 Гц, 1H, *p*-C_6H_5*$Mo(CO)_3$), 5.22 (дд, J = 6.5 Гц, J = 0.8 Гц, 2H, *o*-C_6H_5*$Mo(CO)_3$). Остальные сигналы перекрываются с сигналами $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**).

ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 1978 (с, A_1, CO), 1900 (с, E, CO).

$Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)W(CO)_3$ (5.63)



5.63

Метод 1. **Взаимодействие $W(CO)_3(NCMe)_3$ с $Me_3GeGePh_3$ (5.11).** Аналогично синтезу $Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.61**) с использованием $W(CO)_3(NCMe)_3$ (0.78 г, 1.99 ммоль) и $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**) (0.59 г, 1.40 ммоль). После хроматографии (силикагель) выделили исходный $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**) (0.27 г, R_f 0.6, эфир/петролейный эфир 1:4) и целевой $Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)W(CO)_3$ (**5.63**) (0.14 г, 27 %, конверсия 54 %, R_f 0.3, эфир/петролейный эфир 1:3, оранжевый порошок, т. пл. >150 °C (разл.)).

Метод 2. **Взаимодействие $W(CO)_6$ с $Me_3GeGePh_3$ (5.11) в *n*-Bu_2O.** К раствору $Me_3GeGePh_3$ (**5.11**) (0.50 г, 1.19 ммоль) в *n*-Bu_2O/ТГФ (10:1) (30 мл) добавили $W(CO)_6$ (0.42 г, 1.19 ммоль). Реакционную смесь поместили в жидкий азот, отвакуумировали, медленно нагрели до комнатной температуры (повторили три раза). Не заполняя аргоном, нагревали при 150 °C в течение 5 ч. Процесс сопровождается разложением (выпадает черный осадок). Удалили в вакууме летучие соединения, остаток растворили в эфире (20 мл) и пропустили через слой силикагеля. Данные спектроскопии ЯМР показали наличие только исходного соединения.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.45 (с, 9H, $GeMe_3$), 4.17 (тт, J = 6.3 Гц, J = 1.2 Гц, 2H, *m*-C_6H_5*$W(CO)_3$), 4.50 (тт, J = 6.3 Гц, J = 1.2 Гц, 1H, *p*-C_6H_5*$W(CO)_3$), 4.98 (дд, J = 6.3 Гц, J = 1.2 Гц, 2H, *o*-C_6H_5*$W(CO)_3$), 7.24-7.17 (м, 4H, Ph_H), 7.57-7.53 (м, 6H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): -0.6 ($GeMe_3$), 91.9 (*p*-C_6H_5*$W(CO)_3$), 97.2, 89.2 (*o*- и *m*-C_6H_5*$W(CO)_3$), 97.6 (*ipso*-C_6H_5*$W(CO)_3$), 129.5 (*p*-C_6H_5), 135.5, 128.9 (*o*- и *m*-C_6H_5), 137.0 (*ipso*-C_6H_5), 210.0 ($W(CO)_3$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 690 ($[M]^+$, 4), 606 ($[M – 3CO]^+$, 22), 544 ($[M – CO - GeMe_3]^+$, 16), 488 ($[M – 3CO - GeMe_3]^+$, 2), 422 ($[M – W(CO)_3]^+$, 46), 304 ($[Ph_3Ge]^+$, 100), 227 ($[Ph_2Ge]^+$, 27), 52 ($[Cr]^+$, 2).

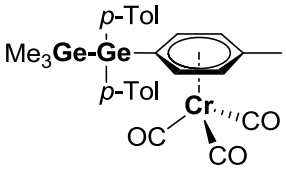
Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 233 (пл, 2.0 x 10^4), 291 (0.4 x 10^4), 322 (0.5 x 10^4).

ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 2924 (с), 2862 (ср), 1980 (с, A_1, CO), 1904 (с, E, CO), 1460 (ср).

Найдено, %: C 39.68, H 2.87. $C_{24}H_{24}Ge_2O_3W$ (M_w 689.5634)

Вычислено, %: C 41.80, H 3.51.

$Me_3GeGe(p\text{-Tol})_2(p\text{-Tol-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (5.64)



5.64

Получен аналогично синтезу $Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.61**) с использованием $Cr(CO)_3(NCMe)_3$ (0.27 г, 1.04 ммоль) и $Me_3GeGe(p\text{-Tol})_3$ (**5.43**) (0.48 г, 1.04 ммоль). После хроматографии (силикагель) выделили исходный $Me_3GeGe(p\text{-Tol})_3$ (**5.43**) (0.15 г, R_f 0.8, толуол/петролейный эфир 1:3) и целевой $Me_3GeGe(p\text{-Tol})_2(p\text{-Tol-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.64**) (0.24 г, 56 %, R_f 0.3, толуол/петролейный эфир 1:3, конверсия 68 %, желтоватые кристаллы, т. пл. 156-157 °C (разл.)).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.58 (с, 9H, $GeMe_3$), 1.58 (с, 3H, C_6H_4Me*$Cr(CO)_3$), 2.10 (с, 6H, $2C_6H_4Me$), 5.23, 4.23 (2д, J = 5.1 Гц, каждый 2H, *p*-C_6H_4*$Cr(CO)_3$), 7.58, 7.11 (2д, J = 6.7 Гц, каждый 4H, 2*p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): -0.5 ($GeMe_3$), 20.3 (C_6H_4Me-*p*$Cr(CO)_3$), 21.3 (C_6H_4Me-*p*), 101.1, 92.0 (2 *o*-C_6H_4Me-*p*$Cr(CO)_3$), 110.6, 98.2 (2 *ipso*-C_6H_4Me-*p*$Cr(CO)_3$), 135.6, 129.7 (2 *o*-C_6H_4Me-*p*), 139.2, 133.5 (2 *ipso*-C_6H_4Me-*p*), 234.1 ($Cr(CO)_3$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 600 ($[M]^+$, 2), 516 ($[M – 3CO]^+$, 100), 464 ($[M – Cr(CO)_3]^+$, 454 ($[M – CO - GeMe_3]^+$, 18), 398 ($[M – 3CO - GeMe_3]^+$, 1), 38), 346 ($[(p\text{-Tol})_3Ge]^+$, 14), 255 ($[(p\text{-Tol})_2Ge]^+$, 32), 52 ($[Cr]^+$, 4).

ИК (ν, $см^{-1}$, ТГФ): 1961 (с, A_1, CO), 1887 (с, E, CO).

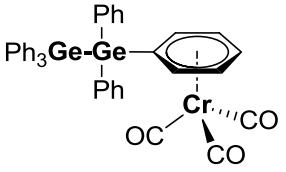
ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 1970 (с, A_1, CO), 1894 (с, E, CO).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 233 (пл, 4.6 x 10^4), 267 (пл, 0.8 x 10^4), 321 (0.9 x 10^4).

Найдено, %: C 52.78, H 4.22. $C_{27}H_{30}CrGe_2O_3$ (M_w 599.7998)

Вычислено, %: C 54.07, H 5.04.

$Ph_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (5.65)



5.65

Метод 1. **Взаимодействие $Ph_3GeGePh_3$ (5.15a) с $Cr(CO)_6$.** Диметил сукцинат (0.46 г, 3.10 ммоль) и $Cr(CO)_6$ (0.76 г, 3.44 ммоль) добавили к суспензии $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) (1.90 г, 3.10 ммоль) в декалине (20 мл). Реакционную смесь выдерживали в жидком азоте, вакуумировали, медленно нагрели до комнатной температуры (повторили три раза). Не заполняя аргоном, нагревали при 190 °C в течение 2 ч. Затем летучие соединения удалили в вакууме, остаток очищали

хроматографически (силикагель, петролейный эфир, затем петролейный эфир/бензол 3:2). Получили $Ph_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.65**) (0.18 г, 28 %, R_f 0.4, конверсия 29 %, желтый порошок, т. пл. >200 °C (разл.)) и исходный $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) (1.37 г, R_f 0.7, бензол).

Метод 2. **Взаимодействие $Ph_3GeGePh_3$ (5.15a) с $Cr(CO)_6$ в *n*-Bu_2O.** Аналогично методике получения $Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)W(CO)_3$ (**5.63**) (*Метод 2*) с использованием $Cr(CO)_6$ (0.31 г, 1.40 ммоль) и $Ph_3GeGePh_3$ (**5.15a**) (0.80 г, 1.32 ммоль) в *n*-Bu_2O/ТГФ (10:1) (20 мл). Реакционную смесь нагревали в течение 26 ч. После хроматографии (силикагель, R_f 0.3, бензол/петролейный эфир 1:3) получили $Ph_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.65**) (0.31 г, 32 %) в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 4.14 (т, *J* = 6.3 Гц, 2H, *m*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 4.48 (т, *J* = 6.3 Гц, 1H, *p*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 5.05 (д, *J* = 6.3 Гц, 2H, *o*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 7.14-7.06 (м, 15H, Ph_H), 7.61-7.54 (м, 6H, Ph_H), 7.75-7.70 (м, 4H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 94.3 (Ge(*p*-C_6H_5)*$Cr(CO)_3$)), 99.8, 90.7 (Ge(*o*- и *m*-C_6H_5)*$Cr(CO)_3$)), 100.6 (Ge(*ipso*-C_6H_5)*$Cr(CO)_3$)), 128.5 (Ge(*ipso*-C_6H_5)$_2$(Ph*$Cr(CO)_3$)), 129.9, 129.5 (Ge(*o*- и *m*-C_6H_5)$_2$(Ph*$Cr(CO)_3$)), 135.8 (Ge(*ipso*-C_6H_5)$_3$), 135.9, 128.9 (Ge(*o*- и *m*-C_6H_5)$_3$), 136.1 (Ge(*p*-C_6H_5)$_3$), 136.8 (Ge(*p*-C_6H_5)$_2$(Ph*$Cr(CO)_3$)), 233.1 ($Cr(CO)_3$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 744 ($[M]^+$, 2), 660 ($[M - 3CO]^+$, 43), 608 ($[M - Cr(CO)_3]^+$, 38), 412 ($[M - CO - GePh_3]^+$, 2), 357 ($[M - 3CO - GePh_3]^+$, 2), 304 ($[Ph_3Ge]^+$, 100), 227 ($[Ph_2Ge]^+$, 21), 151 ($[PhGe + H]^+$, 18), 52 ($[Cr]^+$, 2).

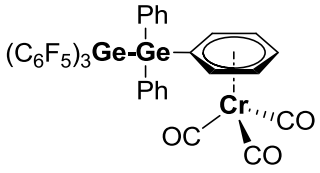
Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 238 (пл, 3.6 x 10^4), 267 (пл, 1.0 x 10^4), 322 (0.6 x 10^4).

ИК (*ν*, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 2932 (с), 1975 (с, A_1, CO), 1900 (с, E, CO), 1454 (с), 1370 (ср).

Найдено, %: C 60.72, H 3.66. $C_{39}H_{30}CrGe_2O_3$ (M_w 743.9282)

Вычислено, %: C 62.97, H 4.06.

$(C_6F_5)_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (5.66)



5.66

Методика получения аналогична синтезу $Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)W(CO)_3$ (**5.63**) (*Метод 2*) с использованием $Cr(CO)_6$ (0.15 г, 0.69 ммоль) и $(C_6F_5)_3GeGePh_3$ (**5.26**) (0.58 г, 0.66 ммоль) в *n*-Bu_2O/ТГФ (10:1) (20 мл). Реакционную смесь нагревали в течение 30 ч. После хроматографии (силикагель, R_f 0.3, эфир/петролейный эфир 1:3) получили $(C_6F_5)_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.66**) (0.11 г, 16 %) в виде оранжевого порошка, т. пл. >200 °C (разл.).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 4.06 (т, *J* = 6.3 Гц, 2H, *m*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 4.35 (т, *J* = 6.3 Гц, 1H, *p*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 4.91 (д, *J* = 6.3 Гц, 2H, *o*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 7.04-7.00 (м, 6H, Ph_H), 7.58-7.54 (м, 4H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 93.5 (*p*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 95.2 (*ipso*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 97.8, 90.9 (*o*- и *m*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 130.9 (*p*-C_6H_5), 131.3 (*ipso*-C_6H_5), 135.2, 129.0 (*o*- и *m*-C_6H_5), 136.3-136.6, 138.9-139.2, 142.1-142.4, 144.8-144.9, 147.2-147.4, 149.7-149.9 (6m, Ge(C_6F_5)$_3$), 232.2 ($Cr(CO)_3$).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., C_6D_6): -159.56 – (-159.46) (2F), 148.72 – (-148.61) (1F), -124.34 – (-124.29) (2F).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 1014 ($[M]^+$, 1), 930 ($[M - 3CO]^+$, 32), 878 ($[M - Cr(CO)_3]^+$, 22), 575 ($[(C_6F_5)_3Ge]^+$, 8), 304 ($[Ph_3Ge]^+$, 100), 167 ($[C_6F_5]^+$, 16), 52 ($[Cr]^+$, 2).

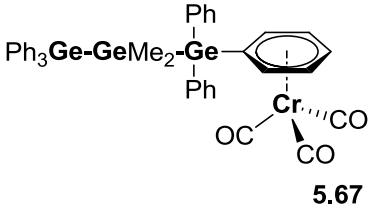
Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 234 (пл, 2.2 x 10^4), 261 (0.8 x 10^4), 322 (0.4 x 10^4).

ИК (*ν*, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 2852 (с), 1976 (с, A_1, CO), 1901 (с, E, CO), 1650 (ср), 1462 (с), 1372 (ср), 1082 (с).

Найдено, %: C 44.64, H 1.07. $C_{39}H_{15}CrF_{15}Ge_2O_3$ (M_w 1013.7851)

Вычислено, %: C 46.20, H 1.49.

$Ph_3GeGeMe_2GePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (5.67)



5.67

Метод 1. **Взаимодействие $[Ph_3Ge]_2GeMe_2$ (5.60) с $Cr(CO)_6$.** Получен аналогично синтезу $Ph_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.65**) (*Метод 1*) с использованием диметил сукцината (0.30 г, 2.02 ммоль, 2.0 экв.), $Cr(CO)_6$ (0.49 г, 2.22 ммоль, 2.2 экв.) и $[Ph_3Ge]_2GeMe_2$ (**5.60**) (0.72 г, 1.01 ммоль, 1.0 экв.) в декалине (20 мл). После хроматографии (силикагель) выделили исходный $[Ph_3Ge]_2GeMe_2$ (**5.60**) (0.48 г, R_f 0.6, эфир/петролейный эфир 1:3) и целевой $Ph_3GeGeMe_2GePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.67**) (0.10 г, 34 %, R_f 0.3, эфир/петролейный эфир 1:2, конверсия 33 %, желтый порошок).

Метод 2. **Взаимодействие $[Ph_3Ge]_2GeMe_2$ (5.60) с $Cr(CO)_3(NCMe)_3$.** Реакция выполнена аналогично синтезу $Me_3GeGePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.61**) с использованием $[Ph_3Ge]_2GeMe_2$ (**5.60**) (0.24 г, 0.33 ммоль), $Cr(CO)_3(NCMe)_3$ (0.19 г, 0.73 ммоль, 2.2 экв.) в ТГФ (20 мл). После хроматографии (силикагель, эфир/петролейный эфир 1:2) выделили исходный $[Ph_3Ge]_2GeMe_2$ (**5.60**) (0.09 г, R_f 0.7) и целевой $Ph_3GeGeMe_2GePh_2(Ph\text{-}\eta^6)Cr(CO)_3$ (**5.67**) (0.08 г, 44 %, R_f 0.2, конверсия 63 %, желтый порошок, т. пл. 92-94 °C (разл.)).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 0.81 (с, 6H, $GeMe_2$), 4.17 (уш. т, J = 5.9 Гц, 2H, *m*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 4.53 (уш. т, J = 5.9 Гц, 1H, *p*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 4.80 (д, J = 5.9 Гц, 2H, *o*-C_6H_5*$Cr(CO)_3$), 7.15-7.07 (м, 15H, Ph_H), 7.44-7.34 (м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): -1.7 ($GeMe_2$), 94.5 (Ge(*p*-C_6H_5)*$Cr(CO)_3$), 100.0, 90.8 (Ge(*o*- и *m*-C_6H_5)*$Cr(CO)_3$), 100.5 (Ge(*ipso*-C_6H_5)*$Cr(CO)_3$), 129.0 (Ge(*p*-$C_6H_5)_3$), 129.5 (Ge(*p*-$C_6H_5)_2$Ph*$Cr(CO)_3$), 135.8, 128.7 (Ge(*o*- и *m*-$C_6H_5)_3$), 135.9, 128.8 (Ge(*o*- и *m*-$C_6H_5)_2$Ph*$Cr(CO)_3$), 136.5 (Ge(*ipso*-$C_6H_5)_2$Ph*$Cr(CO)_3$), 137.6 (Ge(*ipso*-$C_6H_5)_3$), 233.4 ($Cr(CO)_3$).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 847 ($[M]^+$, 1), 763 ($[M - 3CO]^+$, 22), 711 ($[M - Cr(CO)_3]^+$, 100), 407 ($[Ph_3GeGeMe_2]^+$, 12), 304 ($[Ph_3Ge]^+$, 22), 52 ($[Cr]^+$, 2).

Спектр УФ (λ_{max}, нм, CH_2Cl_2; ε, M^{-1} $см^{-1}$): 244 (пл, 3.6 x 10^4), 261 (пл, 2.1 x 10^4), 321 (0.4 x 10^4).

ИК (ν, $см^{-1}$, вазелиновое масло): 2942 (с), 1972 (с, A_1, CO), 1896 (с, E, CO), 1452 (ср).

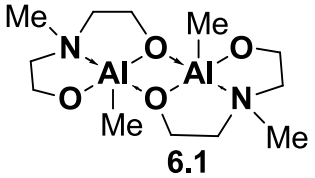
Найдено, %: C 60.12, H 4.52. $C_{41}H_{36}CrGe_3O_3$ (M_w 846.6372)

Вычислено, %: C 58.16, H 4.29.

Комплексы алюминия

Комплексы алюминия на основе ONO-лигандов (диалканоламинов)

$[MeN(CH_2CH_2O)_2AlMe]_2$ (6.1)



6.1

Метод 1. **Взаимодействие $MeN(CH_2CH_2OH)_2$ (1.10) с Me_3Al.** При -30 °C к раствору Me_3Al (0.50 мл, 1.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям раствор $MeN(CH_2CH_2OH)_2$ (**1.10**) (0.12

г, 1.00 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (3х5 мл). Получили комплекс **6.1** (0.13 г, 63 %, смесь диастереомеров) в виде белого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие станнилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (2.12) с Me$_3$Al.** При -30 °C к раствору станнилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (**2.12**) (0.22 г, 0.93 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям раствор Me$_3$Al (0.47 мл, 0.93 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (3х5 мл), перекристаллизовали из минимального количества толуола при -18 °C. Получили комплекс **6.1** (0.13 г, 88 %, смесь диастереомеров).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.95 (с, 6H, 2AlMe), 2.40 (с, 6H, 2NMe), 2.51-2.60, 2.74-2.83 (2м, каждый 4H, 4NCH$_2$), 3.76-3.84 (м, 8H, 4OCH$_2$).

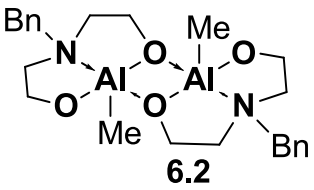
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): -9.2 (AlMe), 42.9 (NMe), 56.0 (NCH$_2$), 58.0 (OCH$_2$).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., CDCl$_3$): 50 ($\omega_{1/2}$ = 6400 Гц).

Найдено, %: C 44.53, H 9.20, N 8.99. $C_6H_{14}AlNO_2$ (M_w 159.1624)

Вычислено, %: C 45.28, H 8.87, N 8.80.

[BnN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$AlMe]$_2$ (6.2)



6.2

Метод 1. **Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$OH)$_2$ (1.12) и Me$_3$Al.** Аналогично синтезу комплекса **6.1** (*Метод 1*) с использованием BnN(CH$_2$CH$_2$OH)$_2$ (**1.12**) (0.10 г, 1.00 ммоль) и Me$_3$Al (0.50 мл, 1.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (20 мл). Получили комплекса **6.2** (0.17 г, 72 %, смесь диастереомеров), белый порошок.

Метод 2. **Взаимодействие станнилена [BnN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (2.16) с Me$_3$Al.** Аналогично синтезу комплекса **6.1** (*Метод 2*) с использованием [BnN(CH$_2$CH$_2$O)$_2$Sn]$_2$ (**2.16**) (0.62 г, 1.98 ммоль) и Me$_3$Al (1.00 мл, 1.98 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (20 мл). Получили комплекс **6.2** (0.34 г, 74 %, смесь диастереомеров) в виде белого порошка.

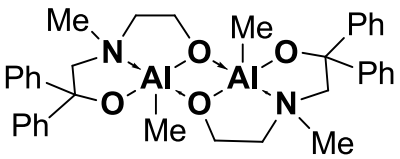
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.85 (с, 6H, 2AlMe), 2.53-2.63, 2.77-2.84 (2м, каждый 4H, 4NCH$_2$), 3.74-3.80 (м, 4H, 2OCH$_2$), 3.84 (с, 4H, 2C*H*$_2$Ph), 3.91-3.97 (м, 4H, 2OCH$_2$), 7.17-7.23, 7.34-7.35 (2м, 10H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 51.8 (NCH$_2$), 56.0 (OCH$_2$), 58.0 (*C*H$_2$Ph), 128.4, 128.5, 131.2, 131.2 (Ph$_C$). Сигнал Al*Me* не найден.

Найдено, %: C 60.73, H 7.66, N 6.39. $C_{12}H_{18}AlNO_2$ (M_w 235.2584)

Вычислено, %: C 61.26, H 7.71, N 5.95.

[MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)AlMe]$_2$ (6.3)



6.3

Метод 1. **Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (1.7) с Me$_3$Al.** Синтезирован аналогично синтезу комплекса **6.1** (*Метод 1*) с использованием MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.7**) (0.13 г, 0.50 ммоль) и Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (20 мл). Получили комплекс **6.3** (0.11 г, 69 %, смесь диастереомеров **6.3а** и **6.3б** в соотношении 3:2) в виде белого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (2.7) с Me$_3$Al.** Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса **6.1** (*Метод 2*) с использованием гермилена [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)Ge]$_2$ (**2.7**) (0.17 г, 0.50 ммоль) и Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Получили комплекс **6.3** (0.14 г, 92 %, смесь диастереомеров **6.3а** и **6.3б** в соотношении 3:2) в виде белого порошка.

*Комплекс **6.3а**:* Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.94 (с, 6H, 2AlMe), 2.20 (с, 6H, 2NMe), 2.47-2.55, 2.62-2.72 (2м, каждый 2H, 2NC*H*$_2$CH$_2$), 3.35, 3.45 (2д, *J* = 12.4 Гц, каждый 2H, 2NC*H*$_2$CPh$_2$), 3.76-3.85, 3.92-4.00 (2м, каждый 2H, 2OCH$_2$), 6.81-6.86, 7.10-7.19, 7.21-7.33, 7.58-7.68 (4м, 20H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 45.0 (NMe), 57.1, 58.6 (2NCH$_2$), 67.3 (OCH$_2$), 75.0 (*C*Ph$_2$), 125.8, 126.1, 127.9, 150.4 (Ph$_C$). Сигнал Al*Me* не найден.

*Комплекс **6.3б**:* Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -1.04 (с, 3H, AlMe), 2.06 (с, 3H, NMe), 2.64-2.72, 2.78-2.84 (2м, 2H, NC*H*$_2$CH$_2$), 3.37, 3.46 (2д, *J* = 12.4 Гц, каждый 1H, NC*H*$_2$CPh$_2$), 3.81-3.88, 4.22-4.31 (2м, каждый 1H, OCH$_2$), 6.94-7.00, 7.23-7.27, 7.36-7.40, 7.58-7.68 (4м, 10H, Ph$_H$).

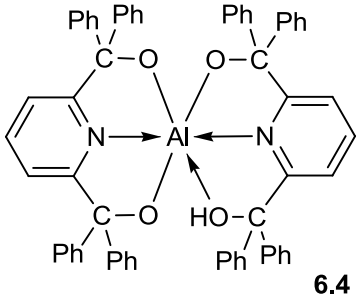
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 45.5 (NMe), 56.7, 59.0 (2NCH$_2$), 68.3 (OCH$_2$), 76.0 (*C*Ph$_2$), 125.7, 126.0, 127.9, 151.2 (Ph$_C$). Сигнал Al*Me* не найден.

Найдено, %: C 68.97, H 7.14, N 4.28. $C_{18}H_{22}AlNO_2$ (M_w 311.3543)

Вычислено, %: C 69.44, H 7.12, N 4.50.

Комплексы алюминия на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов)

Взаимодействие 2,6-Py(CPh$_2$OH)$_2$ (1.14) с Me$_3$Al. Синтез (2,6-Py(CPh$_2$O)$_2$)(2,6Py(CPh$_2$O)(CPh$_2$OH)])Al (6.4).



6.4

При -30 °C к раствору 2,6-Py(CPh$_2$OH)$_2$ (**1.14**) (0.22 г, 0.50 ммоль) в толуоле (15 мл) добавили по каплям раствор Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток. Удалили летучие компоненты в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества толуола при -18 °C. Получили комплекс **6.4** (0.09 г, 37 %) в виде бесцветных кристаллов.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 6.56-6.65, 6.72-6.77, 6.79-6.85, 7.10-7.17, 7.19-7.27, 7.29-7.36, 7.40-7.43, 7.59-7.62, 7.79-7.81 (9м, 23H, Ph$_H$, Py$_H$), 7.86 (уш. с, 1H, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 78.2, 78.2, 78.4 (3*C*Ph$_2$), 122.2, 122.4, 122.7, 126.9, 127.0, 127.1, 127.2, 127.5, 127.7, 127.8, 128.0, 128.5, 128.8, 130.1, 131.5, 138.8, 139.1, 142.0, 143.7, 146.9, 148.4, 161.4, 164.3, 165.2 (Ph$_C$, Py$_C$).

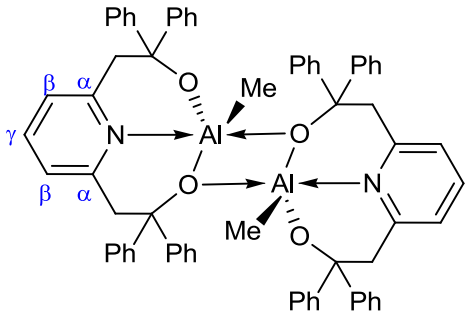
Найдено, %: C 81.24, H 5.04, N 2.96. $C_{62}H_{47}AlN_2O_4$ (M_w 911.0291)

Вычислено, %: C 81.74, H 5.20, N 3.07.

Кристаллы **6.4**, пригодные для исследования методом рентгеноструктурного анализа, получены перекристаллизацией из смеси толуол/хлороформ при -18 °C.

([2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$]AlMe)$_2$ (6.5)

Метод 1. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH)$_2$ (1.15) с Me$_3$Al.** При -30 °C к раствору 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH)$_2$ (**1.15**) (1.08, 2.29 ммоль) в толуоле (10 мл) по каплям прибавили раствор Me$_3$Al (1.15 мл, 2.29 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (3x5 мл). Получили комплекс **6.5** (0.96 г, 82 %) в виде белого порошка.



6.5

Метод 2. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH)$_2$ (1.15) с Me$_3$Al (обратное прибавление).** При -30 °C к раствору Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям раствор 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH)$_2$ (**1.15**) (0.24, 0.50 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (3x5 мл). Получили комплекс **6.5** (0.15 г, 59 %) в виде белого порошка.

Метод 3. **Взаимодействие гермилена 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge (2.21) с Me$_3$Al.** Аналогично синтезу **6.1** (*Метод 2*) с использованием 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$Ge (**2.21**) (0.27 г, 0.50 ммоль) и Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл). Получили комплекс **6.5** (0.23 г, 90 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.52 (с, 6H, 2AlMe), 3.60, 3.86 (2д, J = 14.4 Гц, каждый 4H, 4CH$_2$), 6.93 (д, J = 7.8 Гц, 4H, β-Py$_H$), 7.47 (т, J = 7.83 Гц, 2H, γ-Py$_H$), 6.96-7.00, 7.27-7.33, 7.56-7.61 (3м, 10H, Ph$_H$).

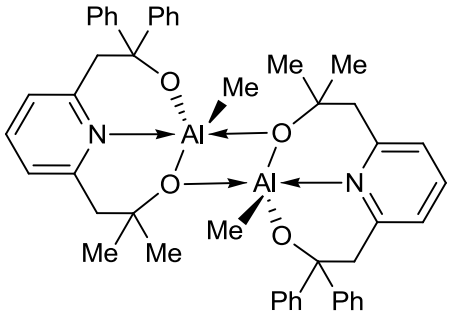
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): -11.0 (уш. с, AlMe), 48.6 (CH$_2$), 78.1 (*C*Ph$_2$), 124.5, 125.8, 125.9, 126.3, 126.4, 127.5, 128.0, 140.8, 147.0, 150.4, 157.4 (Py$_C$, Ph$_C$).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., CDCl$_3$): 40 ($\omega_{1/2}$ = 5300 Гц).

Найдено, %:	C 79.67, H 5.95, N 2.94.	$C_{34}H_{30}AlNO_2$	(M_w 511.5890)
Вычислено, %:	C 79.82, H 5.91, N 2.74.		

(2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)AlMe)$_2$ (6.6)

Метод 1. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (1.16) с Me$_3$Al.** Синтезирован аналогично синтезу комплекса **6.5** (*Метод 1*) с использованием 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.16**) (0.69 г, 2.00 ммоль) и Me$_3$Al (1.00 мл, 2.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (30 мл). Получили комплекс **6.6** (0.75 г, 97 %) в виде белого порошка.



6.6

Метод 2. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (1.16) с Me$_3$Al (обратное прибавление).** Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса **6.5** (*Метод 2*) с использованием Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) и 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.16**) (0.17 г, 0.50 ммоль) в толуоле (30 мл). Получили комплекс **6.6** (0.23 г, 96 %) в виде белого порошка.

Метод 3. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) с [Me$_2$Al(OMe)]$_n$.** При -30 °C к раствору Me$_3$Al (1.0 мл, 2.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям MeOH (0.10 мл, 2.00 ммоль). Постепенно довели температуру до комнатной и перемешивали в течение суток. К полученному *in situ* раствору **[Me$_2$Al(OMe)]$_n$** добавили по каплям раствор 2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.16**) (0.69 г, 1.99 ммоль) в толуоле (20 мл). Реакционную смесь перемешивали при 95 °C в течение 20 ч. После удаления летучих компонентов остаток промыли эфиром (3x5 мл). Получили комплекс **6.6** (0.70 г, 91 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.85 (с, 6H, 2AlMe), 0.66, 1.37 (2с, 12H, 2CMe$_2$), 2.48, 3.31 (2д, *J* = 14.9 Гц, каждый 2H, 2C*H*$_2$CMe$_2$), 3.82, 3.99 (2д, *J* = 13.9 Гц, каждый 2H, 2C*H*$_2$CPh$_2$), 6.75-6.79, 6.90-6.97, 7.10-7.19, 7.21-7.27, 7.38-7.44, 7.46-7.50, 7.63-7.67 (7м, 26H, Py$_H$, Ph$_H$).

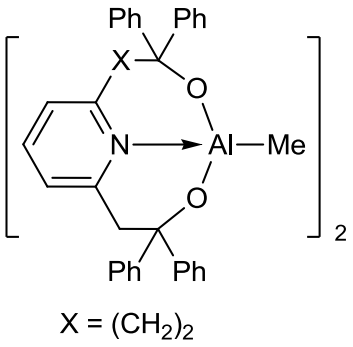
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 26.5, 30.9 (2C*Me*$_2$), 47.1 (*C*H$_2$CMe$_2$), 49.9 (*C*H$_2$CPh$_2$), 73.1 (*C*Me$_2$), 77.4 (*C*Ph$_2$), 122.6, 123.7, 125.4, 125.8, 126.9, 127.3, 127.4, 127.5, 137.9, 149.2, 151.3, 158.0, 158.5 (Py$_C$, Ph$_C$). Сигнал Al*Me* не найден.

Найдено, %: C 74.03, H 6.69, N 3.84. $C_{24}H_{26}AlNO_2$ (M_w 387.4503)

Вычислено, %: C 74.40, H 6.76, N 3.62.

Кристаллы **6.6**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из толуола при -18 °C.

([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlMe)$_2$ (6.7)



6.7

Метод 1. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (1.17) с Me$_3$Al.** Аналогично синтезу комплекса **6.5** (*Метод 1*) с использованием 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.17**) (0.24 г, 0.50 ммоль) и Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (30 мл). Получили комплекс **6.7** (0.24 г, 93 %) в виде бежевого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (1.17) с Me$_3$Al (обратное прибавление).** Аналогично синтезу комплекса **6.5** (*Метод 2*) с использованием Me$_3$Al (0.50 мл, 1.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) и 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.17**) (0.48 г, 1.00 ммоль) в толуоле (30 мл). Получили комплекс **6.7** (0.50 г, 96 %), бежевый порошок.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.79 (с, AlMe), 1.67-1.74, 2.83-2.88, 3.03-3.13 (3м, 4H, C*H*$_2$C*H*$_2$CPh$_2$), 3.62, 3.83 (2д, *J* = 14.9 Гц, каждый 1H, C*H*$_2$CPh$_2$), 6.87-6.91, 6.94-7.03, 7.06-7.12, 7.14-7.24, 7.27-7.33, 7.45-7.52, 7.57-7.67 (7м, 23H, Py$_H$, Ph$_H$).

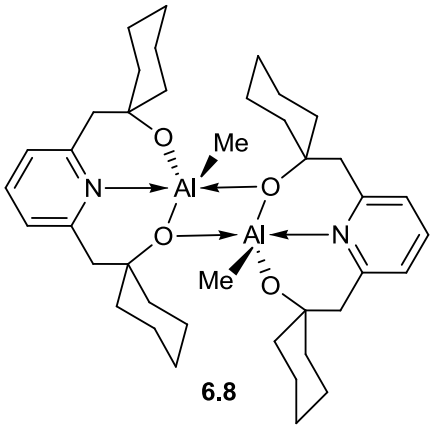
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): -10.8 (уш. с, AlMe), 31.7 (*C*H$_2$CH$_2$CPh$_2$), 41.7 (*C*H$_2$CPh$_2$), 49.5 (CH$_2$*C*H$_2$CPh$_2$), 77.4, 79.4 (2*C*Ph$_2$), 123.1, 124.8, 125.5, 125.6, 125.8, 125.9, 126.4, 126.8, 126.9, 127.4, 127.5, 127.8, 128.0, 128.2, 141.5, 146.9, 148.6, 150.2, 151.5, 158.0, 162.2 (Py$_C$, Ph$_C$).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., CDCl$_3$): 90 ($\omega_{1/2}$ = 5000 Гц).

Найдено, %: C 79.63, H 6.07, N 2.50. $C_{35}H_{32}AlNO_2$ (M_w 526.6156)

Вычислено, %: C 79.98, H 6.14, N 2.66.

([2,6-Py(CH$_2$[Cy]O)$_2$]AlMe)$_2$ (6.8)



6.8

При -30 °C к раствору лиганда 2,6-Py(CH$_2$[Cy]OH)$_2$ (**1.18**) (0.78 г, 2.58 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили по каплям AlMe$_3$ (1.29 мл, 2.58 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Перемешивали при комнатной температуре в течение трех суток. После удаления летучих компонентов перекристаллизовали из минимального количества смеси *н*-гексан/толуол (1:1). Получили комплекс **6.8** (0.57 г, 65 %) в виде белого порошка.

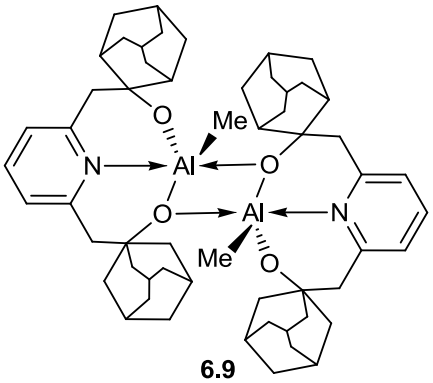
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): –1.02 (с, 6H, 2AlMe), 0.88-1.91 (м, 40H, 2*cyclo*-C$_6$H$_{10}$), 3.04, 3.40 (2д, *J* = 5.5 Гц, каждый 4H, 4C*H*$_2$Py,), 6.98 (д, *J* = 7.4 Гц, 4H, Py$_H$), 7.55 (т, *J* = 7.4 Гц, 2H, Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 23.8, 24.7, 38.4 (3CH$_2$/*cyclo*-C$_6$H$_{10}$), 70.0 (*C*H$_2$Py), 75.2 (O*C*), 123.0, 157.3, 159.2 (Py$_C$). Сигнал Al*Me* не найден.

Найдено, %: C 69.15, H 8.60. $C_{20}H_{30}AlNO_2$ (M_w 343.4392)

Вычислено, %: C 69.94, H 8.80.

([2,6-Py(CH$_2$[Ad]O)$_2$]AlMe)$_2$ (6.9)



6.9

При -30 °C добавили по каплям Me$_3$Al (0.50 мл, 1.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) к раствору лиганда 2,6-Py(CH$_2$[Ad]OH)$_2$ (**1.19**) (0.41 г, 1.00 ммоль) в толуоле (20 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение одного дня. Затем растворитель удалили в вакууме, к остатку добавили диэтиловый эфир (50 мл), перемешивали в течение 30 мин. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром (2x2 мл). Получили комплекс **6.9** (0.42 г, 93 %) в виде белого порошка.

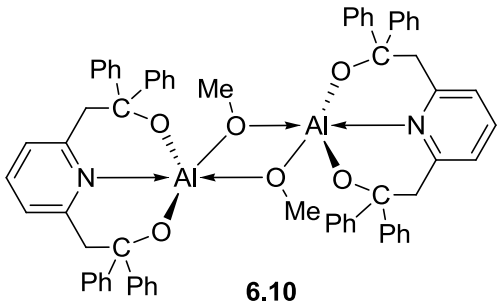
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.76 (с, 3H, AlMe), 1.42-1.90, 2.32-2.37, 2.51-2.59 (3м, 28H, Ad$_H$), 2.80, 3.65 (2д, *J* = 14.4 Гц, 4H, 2C*H*$_2$), 7.23 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, Py$_H$), 7.80 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H, Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 27.5, 27.6, 32.7, 34.7, 37.3, 38.7 (Ad$_C$), 44.7 (Py*C*H$_2$), 75.2 (*C*OAl), 123.8, 140.6, 159.2 (Py$_C$). Сигнал Al*Me* не найден.

Найдено, %: C 74.55, H 8.18, N 3.20. $C_{28}H_{38}AlNO_2$ (M_w 447.5884)

Вычислено, %: C 75.14, H 8.56, N 3.13.

([2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$]AlOMe)$_2$ (6.10)



6.10

Метод 1. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH)$_2$ (1.15) с [Me$_2$Al(OMe)]$_n$.** При -30 °C к раствору Me$_3$Al (0.85 мл, 1.70 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям MeOH (0.0875 мл, 1.70 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток. Затем при -30 °C к полученному *in situ* раствору [**Me$_2$Al(OMe)]$_n$** добавили по

каплям раствор 2,6-Py(CH_2CPh_2OH)$_2$ (**1.15**) (0.80 г, 1.70 ммоль) в толуоле (10 мл). Температуру постепенно довели до комнатной. Реакционную смесь нагревали при 80 °C в течение 20 часов. После удаления летучих компонентов получили соединение **6.10** (0.53 г, 59 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие 2,6-Py(CH_2CPh_2OH)$_2$ (1.15) с [Al(OMe)$_3$]$_n$.** При -30 °C к раствору Me_3Al (0.85 мл, 1.70 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям MeOH (0.2530 мл, 5.10 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток. После удаления летучих компонентов к сухому остатку добавили толуол (20 мл). Затем при -30 °C к полученному *in situ* раствору **[Al(OMe)$_3$]$_n$** добавили по каплям раствор 2,6-Py(CH_2CPh_2OH)$_2$ (**1.15**) (0.80 г, 1.70 ммоль) в толуоле (10 мл). Температуру постепенно довели до комнатной. Реакционную смесь нагревали при 80 °C в течение 40 часов. После удаления летучих компонентов получили соединение **6.10** (0.43 г, 48 %) в виде белого порошка.

Метод 3. **Окисление комплекса ([2,6-Py(CH_2CPh_2O)$_2$]AlMe)$_2$ (6.5) кислородом.** Через раствор комплекса ([2,6-Py(CH_2CPh_2O)$_2$]AlMe)$_2$ (**6.5**) (0.22 г, 0.43 ммоль) в толуоле (30 мл) пропускали ток сухого воздуха (осушка над P_4O_{10}) в течение 12 ч, периодически добавляя растворитель. После удаления в вакууме растворителя остаток обработали *н*-гексаном (5 мл). Получили комплекс **6.10** (0.21 г, 92 %) в виде белого порошка.

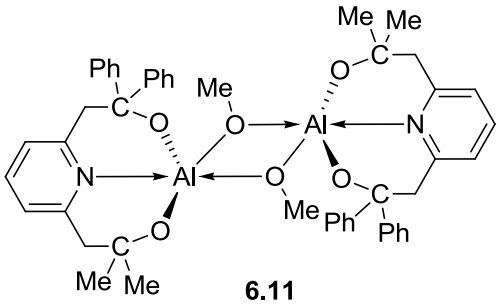
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 3.45 (с, 6H, 2OMe), 3.37, 3.91 (2д, *J* = 14.1 Гц, каждый 4H, 4OCH_2), 6.76-6.79, 6.84-6.88, 7.04-7.08, 7.15-7.18, 7.20-7.24, 7.44-7.55 (6м, 46H, Py_H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 47.8 (CH_2), 49.6 (OMe), 77.5 (*C*Ph_2), 124.6, 124.8, 125.1, 125.2, 126.0, 127.3, 127.4, 138.9, 148.7, 151.5, 157.8 (Py_C, Ph_C).

Найдено, %: C 76.94, H 5.90, N 2.57. $C_{34}H_{30}AlNO_3$ (M_w 527.5884)

Вычислено, %: C 77.40, H 5.73, N 2.65.

([2,6-Py(CH_2CPh_2O)(CH_2CMe_2O)]AlOMe)$_2$ (6.11)



6.11

При -30 °C к раствору Me_3Al (0.55 мл, 1.10 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям MeOH (0.13 мл, 3.30 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток. После удаления летучих компонентов в вакууме к остатку добавили толуол (20 мл). Затем при -30 °C к полученному *in situ* раствору **[Al(OMe)$_3$]$_n$** добавили по каплям раствор 2,6-Py(CH_2CPh_2OH)(CH_2CMe_2OH) (**1.16**) (0.39 г, 1.10 ммоль) в толуоле (20 мл). Температуру постепенно довели до комнатной. Реакционную смесь нагревали при 90 °C в течение 60 часов. Удалили летучие компоненты в вакууме, остаток промыли эфиром (2x5 мл). Получили соединение **6.11** (0.24 г, 55 %) в виде белого порошка.

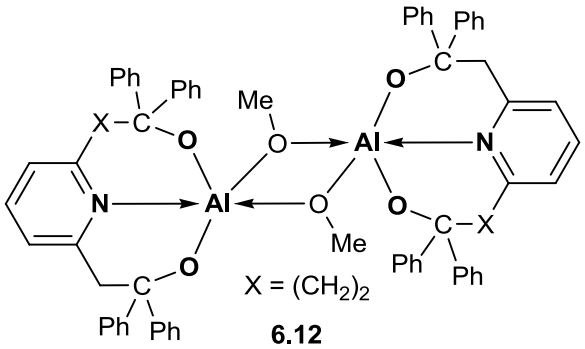
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.58, 0.87 (2с, каждый 6H, 2C*Me*$_2$), 2.58, 2.81, 3.42, 3.89 (4д, *J* = 13.6 Гц, каждый 2H, 4CH_2), 3.17 (с, 6H, 2OMe), 6.85-6.92, 6.98-7.05, 7.10-7.15, 7.21-7.29, 7.46-7.50, 7.75-7.81 (6м, 26H, Ph_H, Py_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 28.6, 33.2 (2C*Me*$_2$), 49.0, 49.2 (2CH_2), 49.4 (OMe), 68.8 (*C*Me_2), 77.1 (*C*Ph_2), 122.9, 123.6, 124.9, 125.4, 125.6, 126.3, 126.8, 127.3, 138.5, 148.2, 151.9, 157.5, 158.8 (Ph_C, Py_C).

Найдено, %: C 71.23, H 6.62, N 3.24. $C_{24}H_{26}AlNO_3$ (M_w 403.4497)

Вычислено, %: C 71.45, H 6.50, N 3.47.

([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlOMe)$_2$ (6.12)



6.12

Метод 1. **Взаимодействие 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (1.17) с [Al(OMe)$_3$]$_n$.** Получен аналогично синтезу **6.10** (*Метод 2*) с использованием Me$_3$Al (0.42 мл, 0.84 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле), MeOH (0.10 мл, 2.52 ммоль) (генерирование **[Al(OMe)$_3$]$_n$** *in situ*), лиганда 2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CPh$_2$OH) (**1.17**) (0.40 г, 0.84 ммоль) в толуоле (20 мл) при 100 ºС в течение 12 ч. Получили комплекс **6.12** (0.26 г, 60 %, смесь двух диастереомеров, **6.12а** и **6.12б**, в соотношении 1.1:1; *транс*- и *цис*-) в виде белого порошка.

Метод 2. **Окисление комплекса ([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlMe)$_2$ (6.7) кислородом.** Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса **6.10** (*Метод 3*) с использованием комплекса **6.7** (0.18 г, 0.34 ммоль). Получили комплекс **6.12** (0.17 г, 94 %) в виде белого порошка.

Найдено, %: C 77.30, H 6.10, N 2.27. $C_{35}H_{32}AlNO_3$ (M_w 541.6150)

Вычислено, %: C 77.61, H 5.96, N 2.59.

Диастереомер **6.12а***:*

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.74-1.86, 2.51-2.59, 2.60-2.68, 3.25-3.34 (4м, каждый 2H, 4C*H*$_2$), 3.13 (с, 6H, 2OMe), 3.60, 3.95 (2д, каждый 2H, *J* = 15.3 Гц, 2C*H*$_2$Ph$_2$), 6.54-7.66 (м, 46H, Py$_H$, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$, 55ºC): 31.3 (*C*H$_2$CH$_2$CPh$_2$), 40.9 (*C*H$_2$CPh$_2$), 48.3 (CH$_2$*C*H$_2$CPh$_2$), 50.0 (OMe), 77.2, 78.0 (2*C*Ph$_2$), 122.5, 124.4, 125.0, 125.2, 125.5, 125.8, 126.3, 126.9, 127.2, 127.5, 127.7, 128.3, 138.9, 147.0, 149.4, 151.9, 152.1, 152.3, 152.6, 160.8, 163.4 (Py$_C$, Ph$_C$).

Диастереомер **6.12б***:*

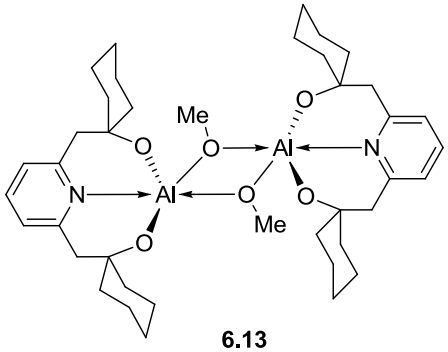
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.91-2.01, 2.69-2.79, 3.01-3.10, 3.39-3.47 (4м, каждый 2H, 4C*H*$_2$), 3.14 (с, 6H, 2OMe), 3.20, 3.69 (2д, каждый 2H, *J* = 14.9 Гц, 2C*H*$_2$Ph$_2$), 6.54-7.66 (м, 46H, Py$_H$, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$, 55ºC): 31.3 (*C*H$_2$CH$_2$CPh$_2$), 40.6 (*C*H$_2$CPh$_2$), 49.0 (CH$_2$*C*H$_2$CPh$_2$), 50.1 (O*Me*), 78.0, 78.1 (2*C*Ph$_2$), 122.4, 124.3, 125.1, 125.3, 125.4, 125.7, 126.2, 126.4, 127.1, 127.4, 127.8, 128.2, 138.8, 147.1, 149.5, 151.8, 152.0, 152.1, 152.8, 160.4, 163.2 (Py$_C$, Ph$_C$).

Кристаллы **6.12**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из толуола при -18 ºС.

(2,6-Py(CH$_2$[Cy]O)$_2$AlOMe)$_2$ (6.13)

При -30 ºС к раствору AlMe$_3$ (2.50 мл, 5.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям MeOH (0.61 мл, 15.00 моль) (генерирование **[Al(OMe)$_3$]$_n$** *in situ*). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. Затем добавили раствор лиганда 2,6-Py(CH$_2$[Cy]OH)$_2$ (**1.18**) (1.52 г, 5.00 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь нагревали при 95 ºС в течение 20 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли толуолом (5 мл). Получили комплекс **6.13** (1.53 г, 85 %) в виде белого порошка.



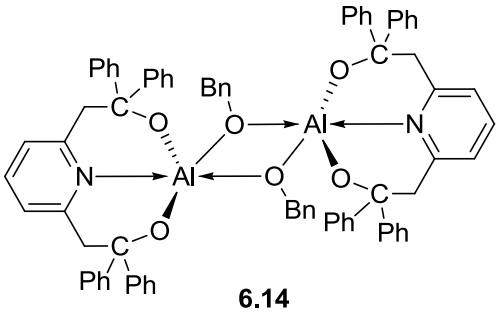
6.13

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ТГФ-d8): 1.54-2.03 (м, 40H, 2*cyclo*-C_6H_{10}), 3.13 (с, 6H, 2OMe), 3.89 (с, 8H, 4CH_2Py), 7.37 (д, J = 7.4 Гц, 4H, Py$_H$), 7.81 (т, J = 7.8 Гц, 2H, Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ТГФ-d8): 23.2, 25.7, 27.2 (3CH_2/*cyclo*-C_6H_{10}), 39.1 (*C*H_2Py), 50.5 (AlOMe), 71.6 (AlO*C*), 123.3, 137.1, 159.5 (Py$_C$).

Найдено, %:	C 66.42, H 8.18, N 3.50.	$C_{20}H_{30}AlNO_3$	(M_w 359.4386)
Вычислено, %:	C 66.83, H 8.41, N 3.90.		

([2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)$_2$]AlOBn)$_2$ (6.14)



6.14

При -30 °C к раствору Me_3Al (0.50 мл, 1.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям BnOH (110 μл, 1.00 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток. Затем при -30 °C к полученному *in situ* раствору **[Me$_2$Al(OBn)]$_n$** добавили по каплям раствор 2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH)$_2$ (**1.15**) (0.43 г, 0.92 ммоль) в толуоле (10 мл). Температуру постепенно довели до комнатной. Реакционную смесь нагревали при 90 °C в течение 20 часов. После удаления летучих компонентов остаток промыли эфиром (2x5 мл). Получили соединение **6.14** (0.35 г, 63 %) в виде белого порошка.

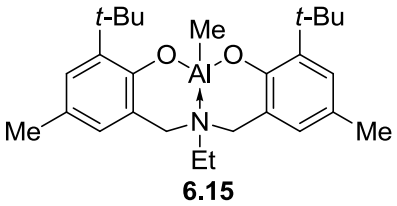
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): 2.10 (с, 4H, 2OCH_2Ph), 3.02, 3.37 (2д, J = 14.4 Гц, каждый 4H, 4CH_2CPh$_2$), 6.22-6.26, 6.52-6.57, 6.73-6.78, 6.93-6.98, 6.99-7.03, 7.17-7.21, 7.53-7.57, 7.59-7.64 (8м, 56H, Py$_H$, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 47.1 (CH_2), 67.1 (O*C*H$_2$Ph), 78.7 (*C*Ph$_2$), 124.6, 125.3, 125.6, 126.7, 126.8, 127.3, 128.1, 128.5, 129.2, 129.3, 138.5, 142.0, 149.4, 152.5, 158.8 (Py$_C$, Ph$_C$).

Найдено, %:	C 79.70, H 5.93, N 2.13.	$C_{40}H_{34}AlNO_3$	(M_w 603.6844)
Вычислено, %:	C 79.58, H 5.68, N 2.32.		

Комплексы алюминия на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов))

EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)O]$_2$AlMe (6.15)



6.15

Метод 1. **Взаимодействие EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)OH]$_2$ (1.27) с AlMe$_3$.** К раствору лиганда EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)OH]$_2$ (**1.27**) (0.75 г, 1.89 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили по каплям $AlMe_3$ (1.02 мл, 2.04 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Полученный раствор перемешивали в течение суток. Затем летучие компоненты удалили в вакууме. К остатку добавили *н*-гексан (5 мл), отфильтровали осадок, промыли эфиром (2x5 мл). Получили комплекс **6.15** (0.68 г, 82 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие гермилена EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)O]$_2$Ge (2.40) с AlMe$_3$.** При -30 °C к раствору гермилена EtN[CH$_2$-2,4,6-MeC$_6$H$_2$(*t*-Bu)O]$_2$Ge (**2.40**) (0.09 г, 0.19 ммоль) в толуоле (7 мл) добавили по каплям $AlMe_3$ (0.095 мл, 0.19 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле), постепенно довели температуру до комнатной и перемешивали в течение двух дней. Летучие компоненты удалили в вакууме, промыли эфиром (2x5 мл). Получили комплекс **6.15** (0.07 г, 88 %) в виде белого порошка.

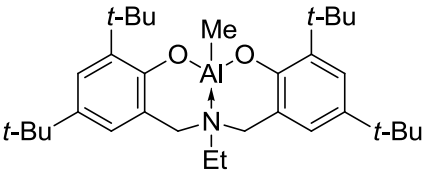
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.62 (с, 3H, AlMe), 1.21 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.38 (с, 18H, $2CMe_3$), 2.22 (с, 6H, $2Ar_{Me}$), 2.89 (квадр, 2H, *J* = 7.3 Гц, CH_2CH_3), 3.65, 3.76 (2д, *J* = 13.3 Гц, каждый 2H, $2NCH_2Ar$), 6.65-6.71 (м, 2H, Ar_H), 7.05 (д, *J* = 2.0 Гц, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 6.3 (CH_2CH_3), 20.7 (Ar_{Me}), 29.5 (CMe_3), 34.7 (CMe_3), 47.5 (CH_2CH_3), 55.0 (NCH_2Ar), 121.2, 126.2, 128.1, 128.4, 139.0, 155.2 (Ar_C). Сигнал Al*Me* в спектре не найден.

Найдено, %: C 74.37, H 9.44, N 3.42. $C_{27}H_{40}AlNO_2$ (M_w 437.5935)

Вычислено, %: C 74.11, H 9.21, N 3.20.

EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$AlMe (6.16)



6.16

Аналогично синтезу комплекса **6.15** (*Метод 1*) с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.28**) (0.24 г, 0.50 ммоль) и $AlMe_3$ (0.26 мл, 0.52 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Получили комплекс **6.16** (0.22 г, 84 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.63 (с, 3H, Al*Me*), 1.22 (т, *J* = 7.4 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.24, 1.38 (2с, каждый 18H, $4CMe_3$), 2.91 (квадр, *J* = 7.4 Гц, 2H, CH_2CH_3), 3.65, 3.76 (2д, *J* = 13.3 Гц, каждый 2H, $2NCH_2Ar$), 6.85, 7.25 (2д, *J* = 2.4 Гц, каждый 2H, Ar_H).

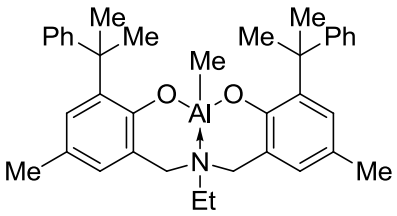
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 6.4 (CH_2CH_3), 29.5, 31.7 ($2CMe_3$), 34.1, 35.0 ($2CMe_3$), 47.7 (CH_2CH_3), 55.5 (NCH_2Ar), 120.5, 124.2, 124.7, 138.3, 139.8, 155.1 (Ar_C). Сигнал Al*Me* в спектре не найден.

Найдено, %: C 72.45, H 9.53, N 2.58. $C_{33}H_{52}AlNO_2$ (M_w 521.7530)

Вычислено, %: C 75.97, H 10.05, N 2.68.

Низкое качество элементного анализа обусловлено высокой гигроскопичностью соединения.

EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(CMe_2Ph)$_2$O]$_2$AlMe (6.17)



6.17

Получен аналогично синтезу комплекса **6.15** (*Метод 1*) с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(CMe_2Ph)$_2$OH]$_2$ (**1.30**) (0.21 г, 0.4 ммоль) и $AlMe_3$ (0.2 мл, 0.4 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Получили комплекс **6.17** (0.17 г, 75 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д.): -1.51 (с, 3H, Al*Me*), 1.03 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H, NCH_2CH_3), 1.57 (с, 12H, 2 $PhCMe_2$), 2.22 (с, 6H, $2Me_{Ar}$), 2.55 (квадр, *J* = 7.0 Гц, 2H, NCH_2CH_3), 3.42, 3.57 (2д, *J* = 13.5 Гц, каждый 2H, $2NCH_2Ar$), 6.64 (с, 2H, Ar_H), 7.01-7.25 (м, 12H, Ar_H).

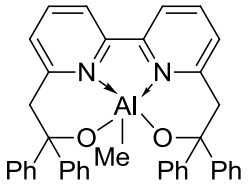
Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 6.2 (CH_2CH_3), 20.8 (Me_{Ar}), 28.2, 30.4 (CMe_2Ph), 41.8 (CMe_2), 47.1, 54.8 (NCH_2Ar, CH_2CH_3), 120.7, 124.7, 125.6, 125.7, 127.4, 128.2, 128.6, 138.6, 151.5, 154.6 (Ar_C). Сигнал Al*Me* в спектре не найден.

Найдено, %: C 79.34, H 7.99, N 2.61. $C_{37}H_{44}AlNO_2$ (M_w 561.7323)

Вычислено, %: C 79.11, H 7.90, N 2.49.

Комплекс алюминия на основе ONNO-лиганда

[(2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O))$_2$]AlMe (6.18)



6.18

При -30 ºС к суспензии лиганда (2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$ (**1.26**) (0.27 г, 0.49 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили по каплям AlMe$_3$ (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение 3 дней. Отфильтровали осадок, промыли толуолом (2 мл). Получили комплекс **6.18** (0.21 г, 69 %) в виде светло-бежевого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.83 (с, Al*Me*), 3.72, 3.97 (2д, *J* = 13.9 Гц, каждый 2H, 2C*H*$_2$), 6.90-7.00, 7.04–7.11 (2м, каждый 2H, Ar$_H$), 7.11-7.18 (м, 9H, Ar$_H$), 7.18-7.23 (м, 5H, Ar$_H$), 7.25-7.28, 7.66-7.72, 7.76-7.81, 7.81–7.86 (4м, каждый 2H, Ar$_H$).

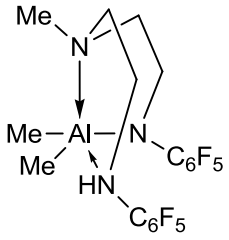
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 29.7 (*C*H$_2$CPh$_2$), 76.4 (*C*Ph$_2$), 120.12, 125.4, 125.7, 126.2, 126.9, 127.4, 127.8, 128.2, 139.8, 146.9, 147.5, 152.5, 160.7 (Ph$_C$, Py$_C$). Сигнал Al*Me* не найден.

Найдено, %: C 79.30, H 5.69, N 4.62. $C_{39}H_{33}AlN_2O_2$ (M_w 588.6731)

Вычислено, %: C 79.57, H 5.65, N 4.76.

Комплексы алюминия на основе NNN-лигандов (диалкилентриаминов)

Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.34) с Me$_3$Al. Синтез [MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$]AlMe$_2$ (6.19).



6.19

При -30 °С к раствору Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) по каплям прибавили раствор лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.34**) (0.22 г, 0.50 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (3х5 мл). Получили комплекс **6.19** (0.24 г, 96 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.85, -0.77 (2т, *J* = 3.0 Гц, каждый 3H, Al*Me*$_2$), 2.54 (с, 3H, NMe), 2.76-2.83, 2.84-2.91, 3.03-3.10, 3.12-3.19 (4м, каждый 1H, NCH$_2$), 3.56-3.62, 3.63-3.70, 3.85-3.93 (3м, 5H, CH$_2$NC$_6$F$_5$, C*H*$_2$NHC$_6$F$_5$, N*H*C$_6$F$_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 39.8 (NMe), 41.0, 43.3, 56.9, 58.3 (3CH$_2$N, CH$_2$NH). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления.

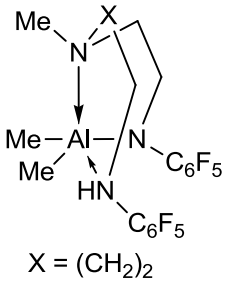
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C$_6$D$_6$): -0.58, -0.54 (2т, *J* = 2.8 Гц, каждый 3H, AlMe$_2$,), 1.63 (с, 3H, NMe), 1.65-1.70, 1.81-1.89, 2.18-2.26, 2.27-2.34 (4м, каждый 1H, NCH$_2$), 2.67-2.78, 2.80-2.88, 3.04-3.12, 3.34-3.43 (4м, 5H, CH$_2$NC$_6$F$_5$, C*H*$_2$NHC$_6$F$_5$, N*H*C$_6$F$_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C$_6$D$_6$): 38.9 (NMe), 41.0, 43.5, 57.1, 57.5 (3CH$_2$N, CH$_2$NH). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигналы Al*Me* не найдены.

Найдено, %: C 44.90, H 3.70, N 8.39. $C_{19}H_{18}AlF_{10}N_3$ (M_w 505.3319)

Вычислено, %: C 45.16, H 3.59, N 8.32.

Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$) (1.36) с Me$_3$Al. Синтез [MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)]AlMe$_2$ (6.20).



6.20

Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса **6.19** с использованием лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$) (**1.36**) (0.45 г, 1.00 ммоль) и Me$_3$Al (0.50 мл, 1.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Получили комплекс **6.20** (0.21 г, 43 %) в виде белого порошка.

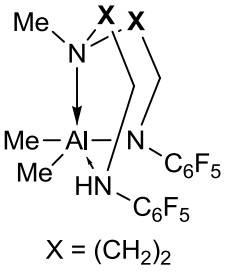
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.87, -0.79 (2с, каждый 3H, AlMe$_2$), 1.76-1.80, 1.98-2.05 (2м, каждый 1H, CH$_2$C*H$_2$*CH$_2$), 2.46 (с, 3H, NMe), 2.86-2.91, 2.95-2.99, 3.00-3.05, 3.28-3.32, 3.34-3.38, 3.46-3.50 (6м, 8H, 4NCH$_2$), 4.20 (уш. с, 1H N*H*C$_6$F$_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м. д., CDCl$_3$): 29.7 (MeN), 43.2 (CH$_2$*C*H$_2$CH$_2$), 43.9, 45.2, 49.5, 52.2 (4CH$_2$N). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигналы Al*Me* не найдены.

Найдено, %: C 45.88, H 3.72, N 7.87. C$_{20}$H$_{20}$AlF$_{10}$N$_3$ (M$_w$ 519.3585)

Вычислено, %: C 46.25, H 3.88, N 8.09.

Взаимодействие MeN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.38) с Me$_3$Al. Синтез [MeN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)]AlMe$_2$ (6.21).



6.21

Получен аналогично синтезу комплекса **6.19** с использованием Me$_3$Al (0.54 мл, 1.08 ммоль) и лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.38**) (0.51 г, 1.08 ммоль). Получили комплекс **6.21** (0.43 г, 75 %) в виде светло-бежевого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.90, -0.85 (2с, каждый 3H, AlMe$_2$), 1.79-1.93, 1.96-2.08 (2м, каждый 2H, 2C*H$_2$*), 2.47 (с, 3H, MeN), 2.77-2.94, 2.95-3.04, 3.26-3.41 (3м, 8H, 4C*H$_2$*), 3.53 (уш. с, 1H, N*H*C$_6$F$_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 23.2, 27.0 (2CH$_2$*C*H$_2$CH$_2$), 41.1 (MeN), 44.3, 51.0 (2*C*H$_2$NC$_6$F$_5$), 54.1, 57.8 (2MeN*C*H$_2$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигналы Al*Me* не найдены.

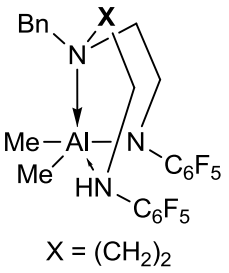
Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., CDCl$_3$): -173.49 (тт, *J* = 21.8, 6.8 Гц, 1F), -170.51 (тт, *J* = 21.8, 6.8 Гц, 1F), -166.63 – (-166.37) (м, 2F), -163.97 – (-163.76) (м, 2F), -159.70 – (-159.54) (м, 2F), -154.32 – (-154.12) (м, 2F).

Найдено, %: C 44.53, H 4.23, N 7.64. C$_{21}$H$_{22}$AlF$_{10}$N$_3$ (M$_w$ 533.3851)

Вычислено, %: C 47.29, H 4.16, N 7.88.

Низкое качество элементного анализа обусловлено высокой гидролитической нестабильностью полученного соединения.

Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$) (1.37) с Me$_3$Al. Синтез [BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)]AlMe$_2$ (6.22).



6.22

Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса **6.19** с использованием Me$_3$Al (0.50 мл, 1.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) и лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$) (**1.37**) (0.54 г, 1.00 ммоль) в толуоле (20 мл). Получили комплекс **6.22** (0.31 г, 54 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.80, -0.70 (2т, *J* = 3.1 Гц, 6H, AlMe$_2$), 1.98-2.10 (м, 2H, CH$_2$C*H$_2$*CH$_2$), 2.18-2.27, 2.56-2.63, 2.79-2.98, 3.50-3.60 (4м, 6H,

3NCH_2), 3.57 (с, 2H, CH_2Ph), 3.61 (уш. с, 1H, NHC$_6$F$_5$), 3.92, 4.05 (2д, 2H, J = 14.0 Гц, 2CH_2N), 7.39-7.46 (м, 5H, Ph$_H$).

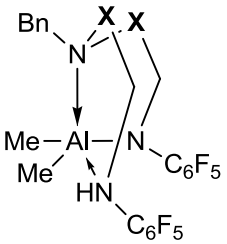
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 26.1 (CH$_2$$CH_2CH_2$), 43.7, 43.9 (2т, $J_{13C-19F}$ = 3.8 Гц, 2CH$_2$NC$_6$F$_5$), 51.4, 52.5 (2CH$_2$N), 56.3 (CH$_2$Ph), 128.9, 129.0, 129.4, 131.3 (Ph$_C$). Сигналы C_6F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигналы AlMe не найдены.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., CDCl$_3$): -179.25 – (-179.10) (м, 1F), -170.76 – (-170.69) (м, 1F), -166.48 – (-166.42) (м, 2F), 163.89 – (-163.77) (м, 2F), -159.79 – (-159.69) (м, 2F), -159.67 – (-159.63) (м, 2F).

Найдено, %: C 51.92, H 3.89, N 6.84. $C_{26}H_{24}AlF_{10}N_3$ (M_w 595.4544)

Вычислено, %: C 52.44, H 4.06, N 7.06.

Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.39) с Me$_3$Al. Синтез [BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)]AlMe$_2$ (6.23).



6.23

Аналогично синтезу комплекса **6.19** с использованием Me$_3$Al (0.5 мл, 1.00 ммоль) и лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.39**) (0.55 г, 1.00 ммоль). Получили соединение **6.23** (0.42 г, 69 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.90, -0.78 (2с, каждый 3H, AlMe$_2$), 1.77-1.87, 1.89-1.98, 1.99-2.09, 2.27-2.42, 2.63-2.79, 2.86-2.96, 3.25-3.35, 3.37-3.47 (8м, 12H, 6NCH_2), 3.52 (уш. с, 1H, NHC$_6$F$_5$), 3.97, 4.24 (2д, J = 14.2 Гц, каждый 1H, CH_2Ph), 7.26–7.31, 7.35–7.41 (2м, 5H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 25.2, 27.4 (2CH$_2$$CH_2CH_2$), 44.1 ($CH_2NHC_6F_5$), 50.5, 51.4, 53.3, 55.2 (CH$_2$), 128.9, 129.3, 130.1, 131.5 (Ph$_C$). Сигналы C_6F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигналы AlMe не найдены.

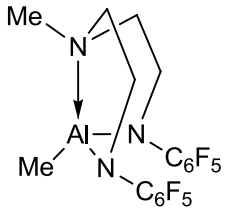
Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., CDCl$_3$): -172.55 – (-172.35) (м, 1F), -170.75 – (-170.58) (м, 1F), -166.35 – (-166.20) (м, 2F), -163.88 – (-163.67) (м, 2F), -159.70 – (-159.55) (м, 2F), -153.45 – (-153.20) (м, 2F).

Найдено, %: C 52.84, H 4.46, N 7.08. $C_{27}H_{26}AlF_{10}N_3$ (M_w 609.4810)

Вычислено, %: C 53.21, H 4.30, N 6.89.

Кристаллы **6.23**, пригодные для РСА, получены из концентрированного раствора в толуоле при комнатной температуре.

[MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]AlMe (6.24)



6.24

Метод 1. **Взаимодействие лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.34) с Me$_3$Al.** При -30 °C к раствору лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.34**) (0.22 г, 0.50 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям раствор Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, а затем нагревали при 80 °C в течение 5 ч. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (3x3 мл). Получили комплекс **6.24** (0.13 г, 56 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Превращение комплекса [MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$]AlMe$_2$ (6.19) в 6.24.** Раствор комплекса **6.19** (0.20 г, 0.40 ммоль) в толуоле (15 мл) нагревали при 80 °C в течение 5 ч. После удаления летучих компонентов в вакууме остаток промыли эфиром (3x3 мл). Получили комплекс **6.24** (0.15 г, 80 %) в виде белого порошка.

Метод 3. **Взаимодействие станнилена $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (2.75) с Me_3Al. Синтез $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2AlMe$ (6.24).** При -30 °C к раствору станнилена $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn$ (**2.75**) (0.27 г, 0.48 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям раствор Me_3Al (0.24 мл, 0.48 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества толуола при -18 °C. Получили комплекс **6.24** (0.19 г, 84 %) в виде белых кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.67 (квадр, J = 2.8 Гц, 3H, AlMe), 2.60 (с, 3H, NMe), 2.77-2.85, 3.10-3.18, 3.46-3.55, 3.75-3.81 (4м, каждый 2H, $4NCH_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 42.6 (NMe), 44.3, 55.3 ($2NCH_2$). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигнал Al*Me* не найден.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -175.03 - (-174.82) (м, 1F), -166.02 - (-165.81) (м, 2F), -157.26 - (-157.07) (м, 2F).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., $CDCl_3$): 131 ($\omega_{1/2}$ = 2600 Гц).

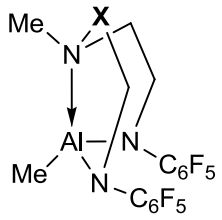
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., C_6D_6): -0.48-(-0.44) (м, 3H, AlMe), 1.52 (с, 3H, NMe), 2.00-2.06, 2.81-2.89, 3.13-3.22 (3м, 8H, $4NCH_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 41.9 (NMe), 43.5, 54.9 ($2NCH_2$). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигнал Al*Me* не найден.

Найдено, %: C 44.08, H 3.02, N 8.51. $C_{18}H_{14}AlF_{10}N_3$ (M_w 489.2894)

Вычислено, %: C 44.19, H 2.88, N 8.59.

$[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)]AlMe$ (6.25)



X = $(CH_2)_2$

6.25

Метод 1. **Взаимодействие лиганда $MeN(CH_2CH_2NHC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2NHC_6F_5)$ (1.36) с Me_3Al.** Получен аналогично синтезу комплекса $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2]AlMe$ (**6.24**) с использованием лиганда $MeN(CH_2CH_2NHC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2NHC_6F_5)$ (**1.36**) (1.22 г, 2.63 ммоль) и Me_3Al (1.32 мл, 2.63 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) (*Метод 1*). Получили комплекс **6.25** (0.90 г, 68 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Превращение комплекса $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5]AlMe_2$ (6.20) в 6.25.** Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса **6.24** (*Метод 2*) с использованием **6.20** (0.30 г, 0.58 ммоль). Получили комплекс **6.25** (0.27 г, 92 %) в виде белого порошка.

Метод 3. **Взаимодействие станнилена $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)Sn$ (2.56) с Me_3Al.** Превращение осуществляли аналогично синтезу комплекса **6.24** (*Метод 3*) с использованием станнилена $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)Sn$ (**2.56**) (0.72 г, 1.20 ммоль) и Me_3Al (0.60 мл, 1.20 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Получили комплекс **6.25** (0.51 г, 85 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.79 (с, 3H, AlMe), 1.76-1.82, 1.94-2.06 (2м, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.68 (с, 3H, NMe), 2.67-2.75, 2.97-3.06, 3.24-3.28, 3.44-3.48, 3.61-3.67, 3.94-3.98 (6м, 8H, $4NCH_2$).

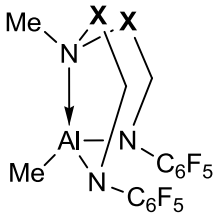
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м. д., $CDCl_3$): 27.5 (MeN), 43.1 ($CH_2CH_2CH_2$), 43.6, 52.3 ($2CH_2N$), 56.7, 57.3 ($2CH_2NHC_6F_5$). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигнал Al*Me* не найден.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -177.60 - (-177.40) (м, 1F), -168.62 - (-168.44) (м, 1F), -166.41 - (-166.25) (м, 2F), -166.24 - (-166.10) (м, 2F), 159.93 - (-159.74) (м, 2F), -151.96 - (-151.80) (м, 2F).

Найдено, %: C 45.10, H 3.35, N 8.40. $C_{19}H_{16}AlF_{10}N_3$ (M_w 503.3160)

Вычислено, %: C 45.34, H 3.20, N 8.35.

[MeN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]AlMe (6.26)



X = $(CH_2)_2$

6.26

Метод 1. **Взаимодействие лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.38) с Me$_3$Al.** Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса [MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]AlMe (**6.24**) с использованием лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.38**) (0.44 г, 0.92 ммоль) и Me$_3$Al (0.52 мл, 1.04 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) (*Метод 1*), нагревали в течение 68 ч. Получили комплекс **6.26** (0.20 г, 42 %) в виде светло-бежевого порошка.

Метод 2. **Превращение комплекса [MeN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$]AlMe$_2$ (6.21) в 6.26.** Аналогично синтезу комплекса **6.24** (*Метод 2*) с использованием **6.21** (0.22 г, 0.41 ммоль). Получили комплекс **6.26** (0.21 г, 82 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.71 (м, 3H, AlMe), 1.80-1.91, 1.98-2.10 (2м, 4H, 2CH$_2$C*H$_2$*CH$_2$), 2.70 (с, 3H, MeN), 2.73-2.81, 3.09-3.17, 3.21-3.28, 3.28-3.36 (4м, каждый 2H, 4NCH$_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 26.7 (CH$_2$*C*H$_2$CH$_2$), 44.4 (NMe), 51.5, 59.5 (CH$_2$N). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигнал Al*Me* не найден.

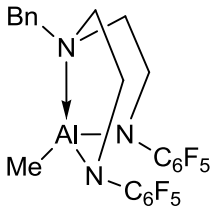
Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -171.16 - (-170.98) (м, 2F), -166.10 - (-165.90) (м, 4F), -153.92 - (-153.75) (м, 4F).

Найдено, %: C 45.90, H 3.44, N 7.87. $C_{20}H_{18}AlF_{10}N_3$ (M_w 517.3426)

Вычислено, %: C 46.43, H 3.51, N 8.12.

Кристаллы комплекса **6.26**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из насыщенного раствора в толуоле.

[BnN(CH$_2$CH$_2$NHC$_6$F$_5$)$_2$]AlMe (6.27)



6.27

Метод 1. **Взаимодействие лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.35) с Me$_3$Al.** При -30 °C к раствору Me$_3$Al (0.25 мл, 0.50 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям раствор лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.35**) (0.26 г, 0.50 ммоль) в толуоле (10 мл). Постепенно довели температуру до комнатной и перемешивали в течение суток. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток промыли эфиром (3x5 мл). Получили комплекс **6.27** (0.24 г, 86 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.35) с [(MeO)AlMe$_2$]$_n$.** При -30 °C к раствору Me$_3$Al (1.00 мл, 2.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (10 мл) добавили по каплям MeOH (0.10 мл, 2.00 ммоль). Постепенно довели температуру до комнатной и перемешивали в течение суток. К полученному *in situ* раствору **[(MeO)AlMe$_2$]$_n$** добавили по каплям раствор лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.35**) (1.01 г, 1.93 ммоль) в толуоле (15 мл). Реакционную смесь перемешивали при 95 °C в течение 20 ч. После удаления летучих компонентов остаток промыли эфиром (3x5 мл). Получили комплекс **6.27** (0.70 г, 64 %) в виде белого порошка.

Метод 3. **Взаимодействие гермилена $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (2.74) с Me_3Al.** Аналогично синтезу комплекса **6.24** (*Метод 3*) с использованием гермилена $BnN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Ge$ (**2.74**) (0.35 г, 0.59 ммоль) и Me_3Al (0.29 мл, 0.59 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) в толуоле (20 мл). Получили комплекс **6.27** (0.32 г, 97 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.60-(-0.56) (м, 3H, AlMe), 2.88-2.97, 3.00-3.09, 3.57-3.66, 3.67-3.76 (4м, каждый 2H, $4NCH_2$), 4.03 (с, 2H, NCH_2Ph), 7.29-7.34, 7.42-7.47 (2м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 44.3, 49.9 ($2NCH_2$), 56.0 (NCH_2Ph), 128.8, 129.0, 131.4, 131.6 (Ph_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигнал Al*Me* не найден.

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., $CDCl_3$): 64 ($\omega_{1/2}$ = 5000 Гц).

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., C_6D_6): -0.33-(-0.28) (м, 3H, AlMe), 1.95-2.04, 2.10-2.17, 3.08-3.20 (3м, 8H, $4NCH_2$), 3.34 (с, 2H, NCH_2Ph), 6.53-6.57, 7.00-7.06, 7.07-7.10 (3м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., C_6D_6): 49.5, 53.3 ($2NCH_2$), 55.6 (NCH_2Ph), 128.5, 129.2, 129.3, 131.7 (Ph_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигнал Al*Me* не найден.

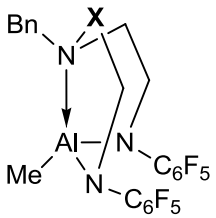
МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 564 ([M^+], 5%), 432 ([$M–CH_2Ph^+$], 3%), 91 ([CH_2Ph^+], 100%), 42 ([$AlCH_3^+$], 78%).

Найдено, %: C 50.68, H 3.36, N 7.39. $C_{24}H_{18}AlF_{10}N_3$ (M_w 565.3854)

Вычислено, %: C 50.98, H 3.21, N 7.43.

Кристаллы **6.27**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией **6.27** из толуола при -18 °C.

$[BnN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2NC_6F_5)]AlMe$ (6.28)



X = $(CH_2)_2$

6.28

Метод 1. **Взаимодействие лиганда $BnN(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (1.37) с Me_3Al.** Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2]AlMe$ (**6.24**) с использованием лиганда $BnN(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2N(H)C_6F_5)$ (**1.37**) (0.25 г, 0.46 ммоль) и Me_3Al (0.26 мл, 0.52 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) (*Метод 1*). Получили комплекс **6.28** (0.18 г, 67 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Превращение комплекса $[MeN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5]AlMe_2$ (6.21) в 6.26.** Аналогично синтезу комплекса **6.24** (*Метод 2*) с использованием $BnN(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)(CH_2CH_2NC_6F_5)AlMe_2$ (**6.22**) (0.21 г, 0.35 ммоль). Получили комплекс **6.28** (0.09 г, 45 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.69-0.65 (м, 3H, AlMe), 1.66-1.76, 2.13-2.25 (2м, каждый 1H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.77-3.03, 3.08-3.15 (2м, каждый 2H, NCH_2), 3.56 (с, 2H, CH_2Ph), 3.62-3.72, 3.84-3.93, 3.98, 4.50 (4м, каждый 1H, $2NCH_2$), 7.28-7.32 (м, 5H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 28.0 ($CH_2CH_2CH_2$), 42.9-43.2, 44.1-44.4 (2м, $2CH_2NC_6F_5$), 49.6, 53.4 ($2CH_2N$), 58.7 (CH_2Ph), 127.4, 128.5, 129.5, 131.7 (Ph_C). Сигналы C_6F_5 не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигнал Al*Me* не найден.

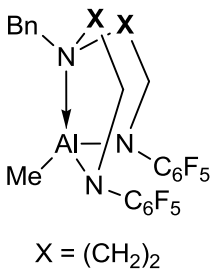
Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -177.56 - (-177.23) (м, 1F), -168.34 - (-167.94) (м, 1F), -166.32 - (-166.11) (м, 2F), 166.04 - (-165.90) (м, 2F), -159.58 - (-159.45) (м, 2F), -151.67 - (-151.36) (м, 2F).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., $CDCl_3$): 41 ($\omega_{1/2}$ = 4900 Гц).

Найдено, %: C 51.52, H 3.39, N 7.11. $C_{25}H_{20}AlF_{10}N_3$ (M_w 579.4120)

Вычислено, %: C 51.82, H 3.48, N 7.25.

[BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]AlMe (6.29)



6.29

Метод 1. **Взаимодействие лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (1.39) с Me$_3$Al.** Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса [MeN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]AlMe (**6.24**) с использованием лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.39**) (0.55 г, 1.00 ммоль) и Me$_3$Al (0.50 мл, 1.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) (*Метод 1*), нагревали в течение 72 ч. Получили комплекс **6.29** (0.32 г, 51 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Превращение комплекса [BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$]AlMe$_2$ (6.23) в 6.29.** реакцию осуществили аналогично синтезу комплекса **6.24** (*Метод 2*) с использованием BnN(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)(CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)AlMe$_2$ (**6.23**) (0.18 г, 0.30 ммоль). Получили комплекс **6.28** (0.11 г, 64 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.57 (с, 3H, AlMe), 1.90-2.10 (м, 4H, 2CH$_2$C*H*$_2$CH$_2$), 2.74-2.90 (м, 2H, NCH$_2$), 3.09-3.23 (м, 4H, 2NCH$_2$), 3.24-3.37 (м, 2H, NCH$_2$), 4.41 (с, 2H, PhC*H*$_2$), 7.27-7.34 (м, 2H, Ph$_H$), 7.36-7.45 (м, 3H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 26.7 (CH$_2$*C*H$_2$CH$_2$), 51.5, 53.0, 55.7 (3NCH$_2$), 128.7, 128.8, 129.3, 132.2 (Ph$_C$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигнал Al*Me* не найден.

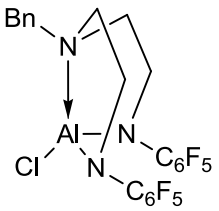
Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., CDCl$_3$): -171.29 - (-171.07) (м, 2F), -166.17 - (-165.90) (м, 4F), -153.94 - (-153.68) (м, 4F).

Найдено, %: C 52.52, H 3.94, N 7.10. $C_{26}H_{22}AlF_{10}N_3$ (M_w 593.4386)

Вычислено, %: C 52.62, H 3.74, N 7.08.

Кристаллы **6.29**, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из смеси *н*-гексан/толуол при комнатной температуре.

[BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]AlCl (6.30)



6.30

При -40 °C к раствору лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$N(H)C$_6$F$_5$)$_2$ (**1.35**) (0.35 г, 0.67 ммоль) в ТГФ (10 мл) добавили по каплям *n*-BuLi (0.53 мл, 1.33 ммоль, 2.5 М раствор в гексане). Температуру постепенно довели до комнатной и перемешивали в течение 2 ч. Затем реакционную смесь охладили до -40 °C и добавили AlCl$_3$ (0.09 г, 0.67 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение суток. Выпавший осадок отфильтровали. Растворитель из фильтрата удалили в вакууме, к остатку добавили эфир (3 мл). Выпавший осадок отфильтровали, промыли эфиром (2x2 мл). Получили комплекс **6.30** (0.12 г, 31 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.93-3.01, 3.13-3.19, 3.60-3.74 (3м, 8H, 4NCH$_2$), 4.20 (с, 2H, NC*H*$_2$Ph), 7.30-7.35, 7.43-7.47 (5H, Ph$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 43.8, 49.6 (2NCH$_2$), 56.6 (N*C*H$_2$Ph), 128.6, 129.1, 129.7, 131.7 (Ph$_C$). Сигналы *C*$_6$F$_5$ не наблюдаются из-за низкой интенсивности и спин-спинового расщепления. Сигнал Al*Me* не найден.

Спектр ЯМР ^{19}F (δ, м.д., $CDCl_3$): -171.44 - (-171.28) (м, 1F), -164.65 - (-165.49) (м, 2F), -155.56 - (-155.41) (м, 2F).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., $CDCl_3$): 48 ($\omega_{1/2}$ = 4000 Гц).

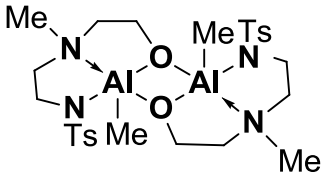
Найдено, %: C 46.93, H 2.80, N 6.99. $C_{23}H_{15}AlClF_{10}N_3$ (M_w 585.8039)

Вычислено, %: C 47.16, H 2.58, N 7.17.

Комплексы алюминия на основе NNO-лигандов

Общая методика синтеза. При -50 °C $AlMe_3$ (2.00 мл, 4.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) добавили по каплям к раствору соответствующего лиганда **1.42-1.49** (4.00 ммоль) в толуоле (30 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 12 ч.

([MeN(CH$_2$CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (6.31)



6.31

Это соединение получено по общей методике с использованием лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.42**) (1.09 г, 4.00 ммоль). Выпавший осадок отфильтровали, промыли толуолом (2x5 мл). Получили комплекс **6.31** (1.10 г, 89 %, смесь диастереомеров **6.E/6.C** и **6.D** в соотношении 3:2; см. Обсуждение) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.80 (**6.E/6.C**), -0.73 (**6.D**) (2c, 6H, 2AlMe), 2.20-2.30 (м, 6H, 2NMe, **6.E/6.C**+**6.D**), 2.33 (**6.E/6.C**), 2.37 (**6.D**) (2c, 6H, 2C$_6$H$_4$*Me*), 2.43-2.55 (м, 2H, NC*H*$_2$, **6.E/6.C**+**6.D**), 2.58-2.71 (м, 4H, 2NCH$_2$, **6.E/6.C**+**6.D**), 2.73-2.91, 2.95-3.06, 3.10-3.25, 3.76-3.86, 4.10-4.22 (5м, каждый 2H, 5C*H*$_2$, **6.E/6.C**+**6.D**), 7.17 (д, *J* = 7.6 Гц) (**6.E/6.C**), 7.22 (д, *J* = 7.1 Гц) (**6.D**) (4H, *p*-C$_6$H$_4$), 7.65-7.79 (м, 4H, *p*-C$_6$H$_4$, **6.E/6.C**+**6.D**).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -13.4 (уш. с, AlMe, **6.E/6.C**+**6.D**), 21.3 (C$_6$H$_4$*Me*, **6.E/6.C**+**6.D**), 42.0, 42.5, 54.7, 57.1 (**6.D**), 42.1, 42.6, 54.9, 56.8 (**6.E/6.C**) (4CH$_2$), 52.2 (**6.E/6.C**), 52.9 (**6.D**) (NMe), 126.6, 129.1, 139.8 (**J**), 126.7, 129.2, 139.4 (**6.E/6.C**) (*p*-C$_6$H$_4$), 141.5 (*p*-C$_6$H$_4$, **6.E/6.C** +**6.D**).

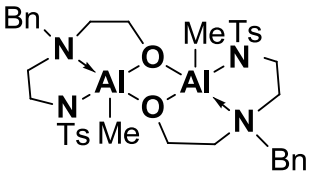
ИК (*v*, см$^{-1}$, ATR): 3527 (сл), 3278 (сл), 2918 (ср), 2875 (ср), 1599 (сл), 1458 (ср), 1323 (ср), 1282 (с, ν_{as} SO$_2$N), 1198 (сл), 1147 (с), 1111 (с), 1093 (с), 1041 (ср), 1007 (с), 987 (с), 937 (ср), 904 (ср), 954 (ср), 818 (с), 690 (с), 660 (с), 586 (ср), 553 (ср).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., $CDCl_3$): 63 ($\omega_{1/2}$ = 600 Гц).

Найдено, %: C 50.13, H 6.63, N 8.78, S 9.95. $C_{26}H_{42}Al_2N_4O_6S_2$ (M_w 624.7280)

Вычислено, %: C 49.99, H 6.78, N 8.97, S 10.27.

([BnN(CH$_2$CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (6.32)



6.32

Это соединение получено по общей методике с использованием лиганда BnN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.44**) (1.39, 4.00 ммоль). Выпавший осадок отфильтровали, промыли толуолом (2x5 мл). Получили комплекс **6.32** (1.24 г, 80 %, смесь диастереомеров **6.E/6.C** и **6.D** в соотношении 3:2; см. Обсуждение) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.62 (**6.E/6.C**), -0.57 (**6.D**) (2c, 6H,

2AlMe), 2.31 (**6.E/6.C**), 2.36 (**6.D**) (2с, 6H, 2C$_6$H$_4$*Me*), 2.38-2.46 (м, 2H, NC*H*$_2$, **6.E/6.C**+**6.D**), 2.47-2.75 (м, 4H, 2NCH$_2$, **6.E/6.C**+**6.D**), 2.87-2.97, 2.97-3.06, 3.32-3.41 (3м, каждый 2H, 3CH$_2$, **6.E/6.C**+**6.D**), 3.67, 3.74 (2д, *J* = 14.5 Гц, каждый 2H, 2C*H*$_2$Ph, **6.E/6.C**+**6.D**), 3.80-3.88 (**J**), 3.95-4.03 (**6.E/6.C**) (2м, 2H, CH$_2$), 4.07-4.15 (**6.E/6.C**), 4.27-4.34 (**6.D**) (2м, 2H, CH$_2$), 7.04-7.11 (м, 4H, Ar$_H$, **6.E/6.C**+**6.D**), 7.13 (**6.E/6.C**), 7.27 (**6.D**) (2д, *J* = 8.0 Гц, 4H, *p*-C$_6$H$_4$), 7.29-7.36 (м, 6H, Ar$_H$, **6.E/6.C**+**6.D**), 7.76 (**6.E/6.C**), 7.82 (**6.D**) (2д, *J* = 8.0 Гц, 4H, *p*-C$_6$H$_4$).

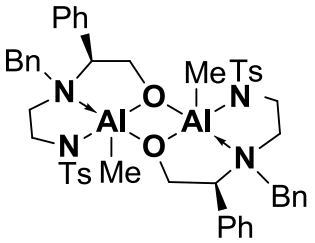
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): -13.0 (AlMe, **6.E/6.C**+**6.D**), 21.3 (**6.E/6.C**), 21.3 (**6.D**) (C$_6$H$_4$*Me*), 42.1 (NCH$_2$, **6.E/6.C**+**6.D**), 44.8, 55.4, 57.1 (**6.E/6.C**), 47.2, 55.8, 57.3 (**6.D**) (3CH$_2$), 49.8 (**6.D**), 50.4 (**6.E/6.C**) (*C*H$_2$Ph), 126.8, 128.6, 131.1, 131.6 (**6.E/6.C**), 128.7, 131.3 (**6.D**) (Ar$_C$), 129.2 (*p*-C$_6$H$_4$, **6.E/6.C**+**6.D**), 126.7, 139.3, 141.6 (**6.E/6.C**), 139.8, 141.6 (**6.D**) (*p*-C$_6$H$_4$).

ИК (*ν*, см$^{-1}$, ATR): 3521 (сл), 3282 (сл), 2951 (ср), 2924 (ср), 2854 (сл), 1462 (с), 1377 (ср), 1294 (ср, ν_{as} SO$_2$N), 1149 (с), 1097 (ср), 1076 (ср), 997 (с), 910 (сл), 650 (ср), 555 (сл).

Найдено, %: C 59.09, H 6.60, N 6.89, S 7.91. $C_{38}H_{50}Al_2N_4O_6S_2$ (M_w 776.9199)

Вычислено, %: C 58.75, H 6.49, N 7.21, S 8.25.

([(*S*)-BnN(CH(Ph)CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (6.33)



6.33

Это соединение получено по общей методике с использованием лиганда BnN(CHPhCH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.45**) (1.70 г, 4.00 ммоль). Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси толуол/эфир. Получили комплекс **6.33** (0.87 г, 47 %) в виде белого порошка, $[\alpha]_D^{20}$ = -14.5 (*c* 0.32, CHCl$_3$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -0.46 (с, 6H, 2AlMe), 2.33 (с, 6H, 2C$_6$H$_4$*Me*), 2.58-2.65 (м, 2H, NCH$_2$), 2.96-3.05 (м, 4H, 2NCH$_2$), 3.19-3.29 (м, 2H, NCH$_2$), 3.70, 3.90 (2д, *J*= 14.7 Гц, каждый 2H, 2C*H*$_2$Ph), 4.04-4.11 (м, 2H, 2NCH), 4.19-4.27, 4.28-4.39 (2м, каждый 2H, 2CH$_2$O), 6.15-6.19, 6.82-6.85 (2м, каждый 4H, Ar$_H$), 6.97-7.02 (м, 2H, Ar$_H$), 7.10-7.33 (м, 14H, Ar$_H$), 7.81 (д, *J* = 7.8 Гц, 4H, *p*-C$_6$H$_4$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): -11.6 (уш. с, Al*Me*), 21.4 (C$_6$H$_4$*Me*), 40.7, 42.9, 56.6, 63.0, 69.3 (4CH$_2$, CH), 127.1, 127.7, 127.8, 128.9, 129.1, 129.2, 129.4, 131.1, 132.5, 135.6, 138.9, 141.7 (Ar$_C$).

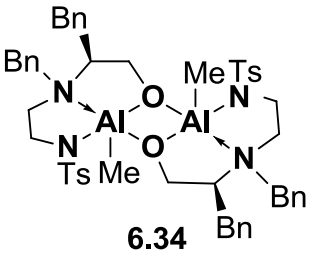
МС (MALDI-TOF, m/z): 928 ([M-1]$^+$).

ИК (*ν*, см$^{-1}$, ATR): 3548 (сл), 3332 (сл), 3060 (сл), 3028 (сл), 2929 (сл), 2891 (сл), 1599 (сл), 1495 (сл), 1454 (сл), 1300 (ср, ν_{as} SO$_2$N), 1149 (с), 1093 (с), 1028 (ср), 997 (ср), 908 (сл), 816 (сл), 760 (сл), 702 (ср), 673 (ср), 660 (ср).

Найдено, %: C 63.95, H 6.74, N 5.43, S 6.14. $C_{50}H_{58}Al_2N_4O_6S_2$ (M_w 929.1118)

Вычислено, %: C 64.64, H 6.29, N 6.03, S 6.90.

([(*S*)-BnN(CH(Bn)CH$_2$O)CH$_2$CH$_2$NTs]AlMe)$_2$ (6.34)



6.34

Соединение **6.34** получено по общей методике с использованием лиганда BnN(CHBnCH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.46**) (1.75 г, 4.00 ммоль). Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси толуол/*н*-гексан/эфир. Получили комплекс **6.34** (0.96 г, 50 %, смесь диастереомеров **6.J/6.H** и **6.I** в соотношении 2:1; см. Обсуждение), в виде белого порошка, $[\alpha]_D^{20}$ = -66.5 (*c*

1.15, $CHCl_3$).

ИК (ν, $см^{-1}$, ATR): 3026 (сл), 2927 (сл), 2873 (сл), 1493 (сл), 1452 (сл), 1300 (с, ν_{as} SO_2N), 1149 (с), 1117 (ср), 1092 (с), 1049 (с), 993 (с), 903 (сл), 810 (сл), 777 (сл), 742 (сл), 702 (с), 687 (с), 652 (с), 553 (с).

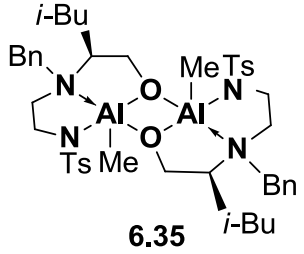
Найдено, %:	C 65.31, H 6.68, N 5.72, S 6.33.	$C_{26}H_{31}AlN_2O_3S$	(M_w 478.5825)
Вычислено, %:	C 65.25, H 6.53, N 5.85, S 6.70.		

Диастереомер 6.J/6.H: Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.77 (с, 6H, 2AlMe), 1.99 (т, J = 12.0 Гц, 2H, NCH_2), 2.32 (с, 6H, $2C_6H_4Me$), 2.47 (уш. д, J = 12.0 Гц, 2H, CH_2), 2.79-2.87 (м, 4H, $2CH_2$), 3.14-3.21 (м, 2H, 2CH), 3.32-3.42, 3.71-3.80, 3.89-3.97 (3м, каждый 4H, CH_2), 6.92 (д, J = 7.0 Гц, 4H, Ar_H), 7.05-7.34 (м, 20H, Ar_H), 7.78 (д, J = 8.0 Гц, 4H, p-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -10.9 (уш. с, Al*Me*), 21.3 (C_6H_4Me), 34.7, 39.9, 42.3, 55.6, 62.7, 63.0 ($5CH_2$, CH), 126.9, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 129.2, 131.4, 134.0, 136.8, 139.0, 141.7 (Ar_C). Сигнал Al*Me* не найден.

Диастереомер 6.I: Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.64, -0.62 (2с, 6H, 2AlMe), 6.56-6.60, 6.84-6.88 (2м, каждый 4H, Ar_H), 7.49, 7.86 (2д, J = 7.9 Гц, каждый 4H, p-C_6H_4). Сигналы в спектре ^{13}C ЯМР перекрываются с сигналами изомера **6.J/6.H**.

([(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CH_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe)$_2$ (6.35)



6.35

Соединение **6.35** получено по общей методике с использованием лиганда BnN(CH(*i*-Bu)CH_2OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.47**) (1.62 г, 4.00 ммоль). Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси толуол/*н*-гексан/эфир. Получили комплекс **6.35** (0.87 г, 49 %) в виде белого порошка, $[\alpha]_D^{20}$ = +25.2 (*с* 0.34, $CHCl_3$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.58, -0.49 (2с, 6H, 2AlMe), 0.49 (д, J = 6.3 Гц, 3H, $CHMe_2$), 0.55-0.67 (м, 9H, $CHMe_2$), 0.84-0.96 (м, 2H, $CHMe_2$), 1.03-1.13 (м, 1H, CH_2CHMe_2), 1.22-1.36 (м, 3H, CH_2CHMe_2), 2.28, 2.37 (2с, 6H, $2p$-C_6H_4Me), 2.64-2.93 (м, 6H, $3NCH_2$), 3.03-3.10 (м, 1H, CH_2), 3.18-3.33 (м, 3H, NCH, CH_2), 3.49 (тд, J = 5.1, 12.0 Гц, 1H, NCH), 3.65-3.74 (м, 2H, CH_2Ph), 3.84 (д, J = 15.4 Гц, 1H, CH_2Ph), 3.96-4.06 (м, 3H, CH_2, CH_2Ph), 4.58 (дд, J = 5.2, 10.3 Гц, 1H, CH_2), 7.04-7.33 (м, 14H, Ar_H), 7.77, 7.83 (2д, J = 8.1 Гц, 2H, $2p$-C_6H_4).

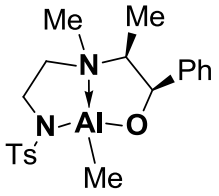
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -11.4 (уш. с, AlMe), 21.3, 21.4 ($2C_6H_4Me$), 20.9, 21.2, 23.6, 23.9, 25.2, 25.7, 35.3, 35.8 (2*i*-Bu), 41.5, 42.2, 42.5, 46.5, 50.7, 56.8, 57.3, 61.3, 61.6, 62.5 ($8CH_2$, 2CH), 126.7, 127.1, 129.1, 129.2, 139.3, 139.8, 141.6, 141.7 ($2p$-C_6H_4), 128.4, 128.5, 130.6, 131.4, 132.00, 134.0, 134.4, 135.0 (Ph_C).

МС (MALDI-TOF, m/z): 888 ($[M-1]^+$).

ИК (ν, $см^{-1}$, ATR): 3514 (сл), 3326 (сл), 2954 (с), 2929 (ср), 2866 (ср), 1599 (сл), 1496 (сл), 1464 (сл), 1414 (сл), 1287 (ср, ν_{as} SO_2N), 1261 (ср), 1198 (сл), 1153 (с), 1124 (с), 1112 (с), 1093 (с), 1055 (с), 1022 (ср), 993 (ср), 978 (ср), 904 (сл), 700 (с), 656 (с).

Найдено, %:	C 62.20, H 7.63, N 5.98, S 6.89.	$C_{46}H_{66}Al_2N_4O_6S_2$	(M_w 889.1325)
Вычислено, %:	C 62.14, H 7.48, N 6.30, S 7.21.		

[(1*R*,2*S*)-MeN(CH(Me)CH(Ph)O)CH_2CH_2NTs]AlMe (6.36)



6.36

Соединение **6.36** получено по общей методике с использованием лиганда (1*R*,2*S*)-MeN(CHMeCHPhOH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.48**) (1.45 г, 4.00 ммоль). Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси толуол/*н*-гексан. Получили комплекс **6.36** (1.00 г, 63 %) в виде белого порошка, $[\alpha]_D^{20}$ = +44.6 (*c* 0.57, $CHCl_3$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.85 (с, 3H, AlMe), 0.94 (д, *J* = 7.1 Гц, 3H, CH*Me*), 1.80 (с, 3H, NMe), 2.05-2.14 (м, 1H, NC*H*), 2.37 (с, 3H, C_6H_4*Me*), 2.47-2.52 (м, 1H, NCH_2), 2.87 (дд, *J* = 4.4, 13.4 Гц, 1H, CH_2), 3.55-3.66 (м, 2H, NCH_2), 5.68 (д, *J* = 5.9 Гц, 1H, OCH), 7.24-7.48 (м, 7H, Ar_H), 7.85 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, *p*-C_6H_4).

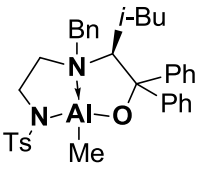
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -8.8 (уш. с, AlMe), 9.4 (CH*Me*), 21.4 (C_6H_4*Me*), 40.5, 41.6, 56.9, 57.5 (NMe, 2CH_2, NCH), 74.1 (OCH), 127.2, 127.3, 127.4, 127.7, 129.3, 139.7, 139.9, 141.5 (Ar_C).

ИК (*ν*, см$^{-1}$, ATR): 3032 (сл), 2937 (сл), 2879 (сл), 1599 (сл), 1495 (сл), 1466 (сл), 1450 (сл), 1383 (сл), 1306 (ср), 1296 (ср), 1284 (с, ν_{as} SO_2N), 1200 (сл), 1144 (с), 1101 (с), 1093 (с), 1049 (с), 1028 (ср), 989 (с), 970 (ср), 904 (ср), 810 (ср), 727 (с), 656 (с), 554 (ср).

Найдено, %: C 59.43, H 6.59, N 6.83, S 7.76. $C_{20}H_{27}AlN_2O_3S$ (M_w 402.4865)

Вычислено, %: C 59.68, H 6.76, N 6.96, S 7.97.

[(*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe (6.37)



6.37

Это соединение получено по общей методике с использованием лиганда (*S*)-BnN(CH(*i*-Bu)CPh_2OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.49**) (2.23 г, 4.00 ммоль). Выпавший осадок отфильтровали, промыли толуолом (2x5 мл). Получили комплекс **6.37** (1.48 г, 62 %) в виде бесцветных кристаллов, $[\alpha]_D^{20}$ = +56.6 (*c* 0.53, $CHCl_3$).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -0.66 (с, 3H, AlMe), 0.64, 0.70 (2д, *J* = 6.4 Гц, каждый 3H, CHMe_2), 1.16-1.26, 1.42-1.51 (2м, каждый 1H, CH_2CHMe_2), 1.89-1.98 (м, 1H, C*H*Me_2), 2.37 (с, 3H, C_6H_4*Me*), 2.92 (дд, *J* = 4.1, 11.0 Гц, 1H, NCH_2), 3.02 (дд, *J* = 6.2, 11.0 Гц, 1H, NCH_2), 3.22-3.41 (м, 4H, CH_2Ph, NCH_2), 3.90-3.96 (м, 1H, NCH), 6.89 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H, Ph_H), 7.14-7.45 (м, 11H, Ph_H), 7.48-7.53 (м, 2H, Ph_H), 7.70, 7.84 (2д, *J* = 7.9 Гц, каждый 2H, *p*-C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -10.8 (AlMe), 21.4 (C_6H_4*Me*), 22.4, 22.9, 25.3 (C*H*Me_2), 34.8, 39.7, 54.5 (3CH_2), 50.3 (*C*H_2Ph), 67.9 (NCH), 81.3 (*C*Ph_2), 127.1, 129.3, 138.0, 143.1 (*p*-C_6H_4), 127.4, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.5, 129.0, 129.2, 131.6, 131.9, 142.0, 146.9 (Ar_C).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., $CDCl_3$): 94 ($\omega_{1/2}$ = 900 Гц).

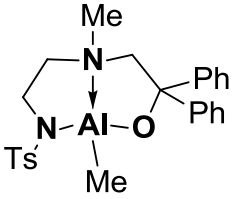
МС (MALDI-TOF, m/z): 596 ([M-1]$^+$).

ИК (*ν*, см$^{-1}$, ATR): 3492 (сл), 3332 (сл), 3060 (сл), 3028 (сл), 2952 (s), 2866 (ср), 1597 (сл), 1491 (сл), 1294 (с, ν_{as} SO_2N), 1146 (с), 1092 (с), 1061 (ср), 1024 (ср), 991 (ср), 881 (сл), 744 (ср), 700 (с), 663 (ср).

Найдено, %: C 70.07, H 6.70, N 4.50, S 5.16. $C_{35}H_{41}AlN_2O_3S$ (M_w 596.7582)

Вычислено, %: C 70.44, H 6.93, N 4.69, S 5.37.

[MeN(CH_2CPh_2O)CH_2CH_2NTs]AlMe (6.38)



6.38

Указанное соединение получено по общей методике с использованием лиганда MeN(CH_2CPh_2OH)(CH_2CH_2N(H)Ts) (**1.43**) (1.70, 4.00 ммоль). Выпавший осадок отфильтровали, промыли толуолом (2x5 мл). Получили комплекс **6.37**

(1.62 г, 87 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ДМСО-d6): -1.08 (с, 3H, AlMe), 1.90 (с, 3H, NMe), 2.10-2.20 (м, 1H, NC*H*$_2$), 2.29 (с, 3H, C$_6$H$_4$*Me*), 2.53-2.63 (м, 1H, NC*H*$_2$), 2.73-2.83, 2.86-2.97 (2м, каждый 1H, NCH$_2$), 3.26-3.43 (м, 2H, NCH$_2$), 7.03-7.35 (м, 8H, Ar$_H$), 7.53-7.71 (м, 6H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ДМСО-d6): -8.5 (AlMe), 20.8 (C$_6$H$_4$*Me*), 44.0 (NMe), 42.6, 54.9, 85.3 (3NCH$_2$), 74.7 (*C*Ph$_2$), 126.3, 128.7, 140.4, 140.9 (*p*-C$_6$H$_4$), 125.0, 125.1, 125.6, 125.7, 127.7, 127.8, 151.4, 151.5 (Ph$_C$).

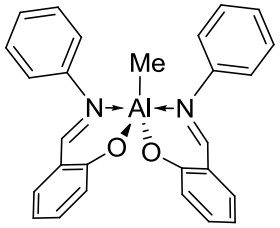
ИК (*ν*, см$^{-1}$, ATR): 3452 (сл), 3286 (сл), 3059 (сл), 2979 (сл), 2949 (сл), 2877 (сл), 1597 (сл), 1489 (сл), 1448 (ср), 1281 (ср, ν_{as} SO$_2$N), 1146 (с), 1095 (с), 1056 (ср), 984 (s), 914 (ср), 704 (s), 660 (с), 598 (с).

Найдено, %: C 64.37, H 6.15, N 5.73, S 6.84. C$_{25}$H$_{29}$AlN$_2$O$_3$S (M_w 464.5559)

Вычислено, %: C 64.64, H 6.29, N 6.03, S 6.90.

Комплексы алюминия на основе ON-лигандов (иминофенолов)

[PhN=CH-1,2-C$_6$H$_4$O]$_2$AlMe (6.39)



6.39

При -60 °C к раствору лиганда (*E*)-PhN=CH-1,2-C$_6$H$_4$OH (**1.56**) (0.70 г, 3.55 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили по каплям AlMe$_3$ (0.89 мл, 1.78 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, затем кипятили в течение 4 ч. Летучие компоненты удалили в вакууме, добавили смесь *н*-гексан/эфир (20 мл, 20:1), выдержали при -18 °C в течение суток. Выпавший осадок отфильтровали. Получили комплекс **6.39** (1.34 г, 87 %) в виде желтоватого порошка.

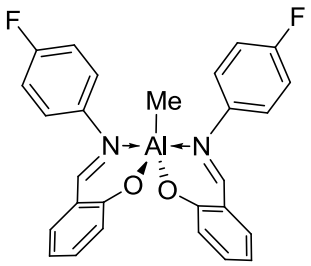
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -1.02 (с, 3H, AlMe), 6.84-6.77), 7.34-7.26 (2м, каждый 4H, Ar$_H$), 7.39-7.36 (м, 2H, Ar$_H$), 7.46-7.41 (м, 4H, Ar$_H$), 7.56-7.50 (м, 4H, Ar$_H$), 8.21 (с, 2H, 2CH=N).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): -6.6 (AlMe), 117.3, 120.1, 121.3, 123.6, 126.5, 128.7, 134.0, 135.3, 151.2, 163.7 (Ar$_C$), 166.97 (CH=N).

Найдено, %: C 73.23, H 5.12, N 6.57. C$_{27}$H$_{23}$AlN$_2$O$_2$ (M_w 434.4653)

Вычислено, %: C 74.64, H 5.34, N 6.45.

[*p*-FC$_6$H$_4$N=CH-1,2-C$_6$H$_4$O]$_2$AlMe (6.40)



6.40

Получен аналогично синтезу комплекса **6.39** с использованием AlMe$_3$ (1.16 мл, 2.32 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле) и лиганда (*E*)-*p*-FC$_6$H$_4$N=CH-1,2-C$_6$H$_4$OH (**1.57**) (1.00 г, 4.65 ммоль). Получили комплекс **6.40** (0.89 г, 82 %) в виде желтого порошка.

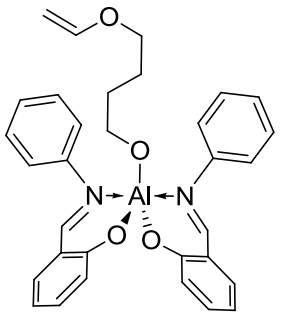
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): -1.08 (с, 3H, AlMe), 6.82-6.78, 7.14-7.08 (2м, каждый 4H, Ar$_H$), 7.32-7.28, 7.42-7.35 (2м, каждый 2H, Ar$_H$), 7.53-7.48 (м, 4H, Ar$_H$), 8.19 (с, 2H, CH=N).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): -7.0 (AlMe), 115.5 (д, $^{2}J_{13C\text{-}19F}$ = 22.7 Гц, Ar$_C$), 117.5, 120.0, 121.3 (Ar$_C$), 125.1 (д, $^{3}J_{13C\text{-}19F}$ = 8.1 Гц, Ar$_C$), 134.1, 135.5 (Ar$_C$), 147.2 (д, $^{4}J_{13C\text{-}19F}$ = 2.9 Гц, Ar$_C$), 161.4 (д, $^{1}J_{13C\text{-}19F}$ = 245.2 Гц, Ar$_C$), 163.6 (Ar$_C$), 167.2 (*C*H=N).

Найдено, %: C 68.56, H 4.34, N 5.63. C$_{27}$H$_{21}$AlF$_2$N$_2$O$_2$ (M_w 470.4462)

Вычислено, %: C 68.93, H 4.50, N 5.95.

[PhN=CH-1,2-C_6H_4O]$_2$AlO$(CH_2)_4$OCH=CH_2 (6.41)



6.41

При -60 °C виниловый эфир 1,4-бутандиола (0.22 мл, 1.84 ммоль) добавили по каплям к раствору комплекса **6.39** (0.80 г, 1.84 ммоль) в толуоле (20 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, затем перемешивали в течение 3 дней. Летучие компоненты удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси толуол/*н*-гексан при -18 °C. Получили комплекс **6.41** (0.81 г, 82 %) в виде желтого порошка.

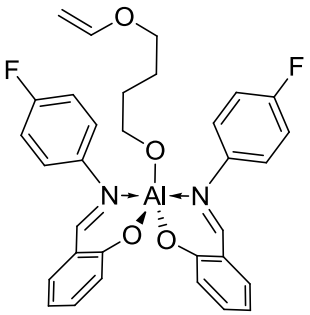
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.06 (уш. с, 2H, CH_2), 1.20 (уш. с, 2H, CH_2), 3.30 (уш. с, 4H, 2OCH_2), 3.93-3.88 (м, 1H, =C(H)*H*), 4.07-4.01 (м, 1H, =C(*H*)H), 6.39-6.32 (м, 1H, OCH=), 6.65-6.60 (м, 2H, Ar_H), 6.82-6.76 (м, 2H, Ar_H), 7.15-7.11 (м, 1H, Ar_H), 7.36-7.27 (м, 5H, Ar_H), 7.46-7.40 (м, 4H, Ar_H), 7.65-7.60 (м, 4H, Ar_H), 8.34 (с, 2H, 2CH=N).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 25.3 (CH_2), 25.4 (CH_2), 62.2 (OCH_2), 68.1 (OCH_2), 85.9 (=CH_2), 151.9 (OCH=), 117.5, 119.7, 121.1, 123.7, 126.5, 128.6, 133.8, 135.4, 151.0, 163.7 (Ar_C), 167.7 (CH=N).

Найдено, %: C 71.42, H 5.65, N 5.04. $C_{32}H_{31}AlN_2O_4$ (M_w 534.5811)

Вычислено, %: C 71.90, H 5.84, N 5.24.

[*p*-FC_6H_4N=CH-1,2-C_6H_4O]$_2$AlO$(CH_2)_4$OCH=CH_2 (6.42)



6.42

Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса **6.41** с использованием винилового эфира 1,4-бутандиола (0.21 мл, 1.70 ммоль) и комплекса **6.40** (0.80 г, 1.70 ммоль). Получили комплекс **6.42** (0.85 г, 88 %) в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.09-1.03 (м, 2H, CH_2), 1.26-1.17 (м, 2H, CH_2), 3.34-3.25 (м, 4H, 2OCH_2), 3.92-3.87 (м, 1H, =C(H)*H*), 4.01-4.06 (м, 1H, =C(H)*H*), 6.41-6.34 (м, 1H, OCH=), 6.63-6.57 (м, 2H, Ar_H), 6.83-6.75 (м, 2H, Ar_H), 7.15-7.07 (м, 4H, Ar_H), 7.39-7.29 (м, 4H, Ar_H), 7.61-7.56 (м, 4H, Ar_H), 8.31 (с, 2H, 2CH=N).

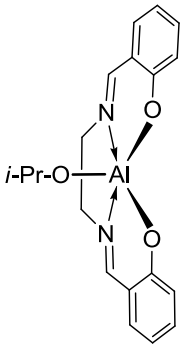
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 25.3 (CH_2), 24.4 (CH_2), 62.0 (OCH_2), 68.0 (OCH_2), 86.0 (=CH_2), 115.4 (д, $^2J_{13C\text{-}19F}$ = 22.4 Гц, Ar_C), 117.7, 119.6, 121.1 (Ar_C), 125.2 (д, $^3J_{13C\text{-}19F}$ = 8.3 Гц, Ar_C), 133.9, 135.7 (Ar_C), 147.0 (д, $^4J_{13C\text{-}19F}$ = 2.5 Гц, Ar_C), 151.9 (OCH=), 161.4 (д, $^1J_{13C\text{-}19F}$ = 245.5 Гц, Ar_C), 163.7 (Ar_C), 167.9 (CH=N).

Найдено, %: C 67.03, H 4.85, N 4.64. $C_{32}H_{29}AlF_2N_2O_4$ (M_w 570.5620)

Вычислено, %: C 67.36, H 5.12, N 4.91.

Комплексы алюминия на основе ONNO-лигандов (саленовых лигандов)

[(CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-O)$_2$]Al(O-*i*-Pr) (6.43)



6.43

При 80 °C к раствору лиганда (CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-OH)$_2$ (**1.58**) (0.66 г, 2.45 ммоль) в толуоле (40 мл) добавили порциями горячий раствор (Al(O-*i*-Pr)$_3$)$_4$ (0.50 г, 2.45 ммоль) в толуоле (40 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 6 ч, затем летучие соединения удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из минимального количества CH_2Cl_2. Получили комплекс **6.43** (0.64 г, 74 %) как белый порошок.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.91 (д, *J* = 6.1 Гц, 6H, OCH*Me*$_2$), 3.65-3.58 (м, 2H, NCH$_2$), 3.75 (септ, *J* = 6.1 Гц, 1H, OCH), 4.12-4.02 (м, 2H, NCH$_2$), 6.73-6.67 (м, 2H, Ar$_H$), 7.16-7.07 (м, 4H, Ar$_H$), 7.40–7.33 (м, 2H, Ar$_H$), 8.24 (с, 2H, N=CH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 27.3 (OCH*Me*$_2$), 54.4 (NCH$_2$), 62.8 (OCH), 116.6, 118.7, 122.3, 133.0, 135.5, 165.8 (Ar$_C$), 169.0 (N=CH).

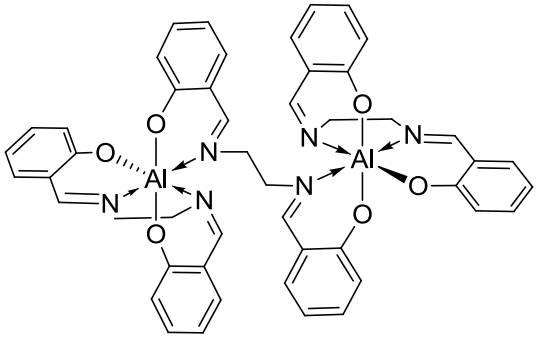
Найдено, %: C 64.64, H 6.12, N 8.11. $C_{19}H_{21}AlN_2O_3$ (M_w 352.3632)

Вычислено, %: C 64.76, H 6.01, N 7.95.

Кристаллы комплекса **6.43**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из CH_2Cl_2 при -18 °C.

[(CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-O)$_2$]Al[OC$_6$H$_4$-1,2-CH=CH$_2$CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-O]Al[(OC$_6$H$_4$-1,2-CH=CH$_2$)$_2$] (6.44)

Метод 1. **Взаимодействие лиганда (CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-OH)$_2$ (1.58) с (Al(O-*i*-Pr)$_3$)$_4$ (1:1) при комнатной температуре.** К раствору лиганда **1.58** (1.00 г, 3.72 ммоль) в толуоле (20 мл) порциями добавили (Al(O-*i*-Pr)$_3$)$_4$ (0.76 г, 3.72 ммоль). Реакционную смесь оставили на ночь. Затем отфильтровали выпавший осадок, промыли толуолом (2x5 мл). Получили комплекс **6.44** (0.72 г, 68 %) в виде белого порошка.



6.44

Из маточного растворителя удалили в вакууме летучие компоненты, остаток перекристаллизовали из минимального количества CH_2Cl_2. Получили комплекс **6.43** (0.16 г, 12 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие лиганда (CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-OH)$_2$ (1.58) с (Al(O-*i*-Pr)$_3$)$_4$ (3:2).** К раствору лиганда **1.58** (0.45 г, 1.69 ммоль) в толуоле (20 мл) порциями добавили (Al(O-*i*-Pr)$_3$)$_4$ (0.23 г, 1.13 ммоль). Реакционную смесь оставили на ночь. Затем отфильтровали выпавший осадок, промыли толуолом (2x5 мл). Получили комплекс **6.44** (0.41 г, 86 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., ДМСО-d6): 3.49 (уш. с, 4H, 2CH$_2$), 3.61, 3.79 (2 уш. с, каждый 4H, 4CH$_2$), 6.42-6.33, 6.65-6.58, 6.76-6.71 (3м, каждый 4H, Ar$_H$), 6.92 (уш. с, 2H, Ar$_H$), 7.32-7.23 (м, 10H, Ar$_H$), 8.18 (с, 2H, 2CH=N), 8.29 (с, 4H, 4CH=N).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., ДМСО-d6): 53.7, 60.4 (NCH$_2$), 114.0, 114.4, 119.8, 120.3, 121.0, 124.9, 127.8, 128.5, 131.4, 133.1, 133.8, 165.0 (Ar$_C$), 163.2, 165.5 (2CH=N).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., ДМСО-d6, 50 °C): 2 ($\omega_{1/2}$ = 1800 Гц).

МС (ЭИ, m/z (%), 70 эВ): 441 ([(Salen)AlOC$_6$H$_4$CHNCH$_2$CH$_2$]$^+$, 2), 381, 333, 312, 293 ([(Salen)Al]$^+$, 100), 264 (35), 238, 213, 164, 147, 134 (38), 121, 107.

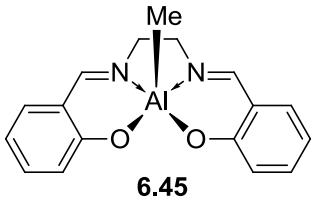
Найдено, %: C 67.16, H 4.67, N 9.47. $C_{48}H_{42}Al_2N_6O_6$ (M_w 852.8468)

Вычислено, %: C 67.60, H 4.96, N 9.85.

Кристаллы **6.44**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из CH_2Cl_2 при -18 °C.

Общая методика синтеза метильных комплексов алюминия на основе саленовых лигандов. При -78 °C к раствору соответствующего лиганда (7.00 ммоль) в CH_2Cl_2 (30 мл) добавили по каплям $AlMe_3$ (3.50 мл, 7.00 ммоль, 2.0 М раствор в толуоле). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение ночи, затем кипятили в течение 2 ч. В вакууме удалили летучие соединения, остаток обработали смесью *н*-гексан/эфир (20 мл, 20:1). Получили соответствующий комплекс.

[(CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-O)$_2$]AlMe (6.45)



6.45

Получен по общей методике с использованием лиганда (CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-OH)$_2$ (**1.58**) (2.07 г, 7.00 ммоль). Получили комплекс **6.45** (1.83 г, 85 %) в виде желтого порошка.

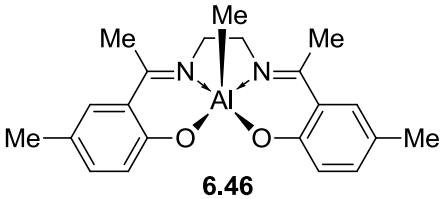
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -1.12 (с, 3H, AlMe), 3.68-3.61 (м, 2H, NCH_2), 3.98-3.91 (м, 2H, NCH_2), 6.73-6.65 (м, 2H, Ar_H), 7.06 (l, J = 8.3 Гц, 2H, Ar_H), 7.13 (дд, J = 7.8 Гц, J = 1.4 Гц, 2H, Ar_H), 7.39-7.33 (м, 2H, Ar_H), 8.20 (с, 2H, 2NCH=).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 54.6 (NCH_2), 116.4, 118.8, 122.7, 133.0, 135.6, 165.8 (Ar_C), 168.5 (NCH=). Сигнал Al*Me* не найден.

Найдено, %: C 65.53, H 5.36, N 8.87. $C_{17}H_{17}AlN_2O_2$ (M_w 308.3106)

Вычислено, %: C 66.23, H 5.56, N 9.09.

[(CH$_2$N=C(Me)C$_6$H$_2$(Me)-1,2,4-O)$_2$]AlMe (6.46)



6.46

Получен по общей методике с использованием лиганда (CH$_2$N=C(Me)C$_6$H$_2$(Me)-1,2,4-OH)$_2$ (**1.59**) (2.27 г, 7.00 ммоль). Получили комплекс **6.46** (2.17 г, 85 %) в виде желтого порошка.

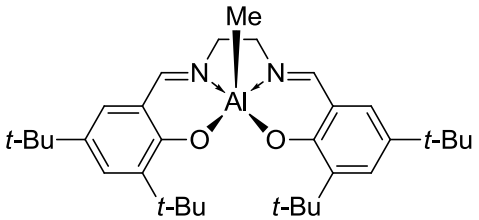
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -1.18 (с, 3H, AlMe), 2.22, 2.42 (2с, каждый 6H, 4Me), 3.82-3.70 (м, 4H, 2NCH_2), 6.95, 7.11 (2д, J = 8.6 Гц, каждый 2H, Ar_H), 7.24 (с, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): -10.3 (AlMe), 18.3 (*Me*C=), 20.5 (*Me*C$_6$H$_4$), 48.3 (NCH_2), 120.0, 123.5, 124.4, 128.8, 135.5, 162.9 (Ar_C), 174.9 (NC=).

Найдено, %: C 68.78, H 6.77, N 7.73. $C_{21}H_{25}AlN_2O_2$ (M_w 364.4169)

Вычислено, %: C 69.21, H 6.91, N 7.69.

[(CH$_2$N=CHC$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$-1,2,4,6-O)$_2$]AlMe (6.47)



6.47

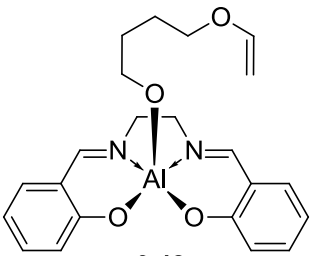
Синтезирован по общей методике с использованием лиганда (CH$_2$N=CHC$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$-1,2,4,6-OH)$_2$ (**1.60**) (3.45 г, 7.00 ммоль). Получили комплекс **6.47** (3.21 г, 86 %) в виде желтого

порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): -1.10 (с, 3H, AlMe), 1.30, 1.54 (2с, каждый 18H, 4*t*-Bu), 3.72-3.59, 3.98-3.91 (2м, каждый 2H, $2NCH_2$), 7.00, 7.51 (2д, *J* = 2.3 Гц, каждый 2H, Ar_H), 8.29 (с, 2H, NCH=). Параметры спектра ЯМР ^{1}H соответствуют литературным данным [819].

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 29.7, 31.4 ($2CMe_3$), 33.9, 35.6 ($2CMe_3$), 55.2 (NCH_2), 118.3, 126.9, 130.4, 137.5, 141.1, 163.5 (Ar_C), 169.0 (NCH=). Сигнал Al*Me* не найден.

[(CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-O)$_2$]AlO(CH$_2$)$_4$OCH=CH$_2$ (6.48)



6.48

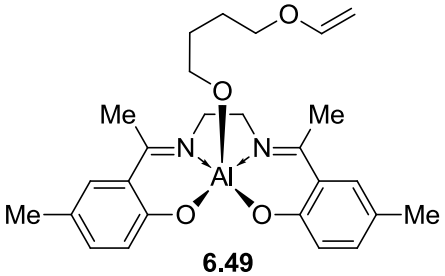
При -78 °C к раствору комплекса [(CH$_2$N=CHC$_6$H$_4$-1,2-O)$_2$]AlMe (**6.45**) (0.42 г, 1.35 ммоль) в CH_2Cl_2 (30 мл) добавили по каплям HO(CH$_2$)$_4$OCH=CH$_2$ (0.17 мл, 1.35 ммоль). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение ночи. Затем летучие соединения удалили в вакууме, остаток обработали смесью *н*-гексан/эфир (20 мл, 20:1). Получили комплекс **6.48** (0.55 г, 68 %) в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.36-1.32 (м, 2H, CH_2), 1.48 (т, *J* = 6.6 Гц, 2H, CH_2), 3.51-3.44 (м, 4H, $2NCH_2$), 3.71 (уш. с, 2H, OCH_2), 3.87 (уш. д, *J* = 6.7 Гц, 1H, OCH=C*H*(H)), 4.10-4.03 (м, 3H, OCH_2, OCH=C*H*(H)), 6.34 (дд, *J* = 14.3 Гц, *J* = 6.7 Гц, 1H, OC*H*=CH_2), 6.73 (пт, *J* = 7.3 Гц, 2H, Ar_H), 7.10 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, Ar_H), 7.16 (д, *J* = 6.8 Гц, 2H, Ar_H), 8.29 (с, 2H, NCH=), 7.42-7.35 (м, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 25.9, 31.0 ($2CH_2$), 54.7 ($2NCH_2$), 62.4, 68.4 ($2OCH_2$), 86.0 ($=CH_2$), 116.8, 118.8, 122.5, 133.0, 135.8, 165.9 (Ar_C), 152.0 (OCH=), 169.2 (NCH=).

Найдено, %:	C 64.23, H 5.96, N 6.67.	$C_{22}H_{25}AlN_2O_4$	(M_w 408.4264)
Вычислено, %:	C 64.70, H 6.17, N 6.86.		

[(CH$_2$N=C(Me)C$_6$H$_2$(Me)-1,2,4-O)$_2$]AlO(CH$_2$)$_4$OCH=CH$_2$ (6.49)



6.49

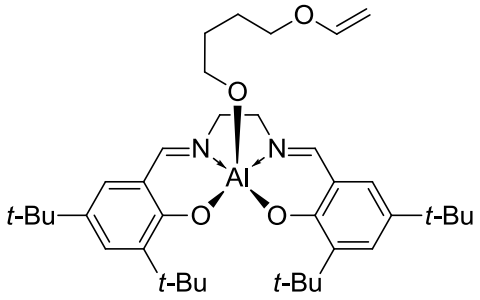
Получали аналогично синтезу комплекса **6.48** с использованием комплекса [(CH$_2$N=C(Me)C$_6$H$_2$(Me)-1,2,4-O)$_2$]AlMe (**6.46**) (0.52 г, 1.42 ммоль) и HO(CH$_2$)$_4$OCH=CH$_2$ (0.18 мл, 1.42 ммоль). Получили комплекс **6.49** (0.37 г, 56 %) в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.32-1.24 (м, 2H, CH_2), 1.42 (уш. с, 2H, CH_2), 2.23, 2.48 (2с, каждый 6H, 4Me), 3.43 (уш. с, 4H, $2NCH_2$), 3.82-3.76 (м, 2H, OCH_2), 3.88 (уш. с, 1H, =C*H*(H)), 3.98-3.90 (м, 2H, OCH_2), 4.08-4.02 (м, 1H, =C*H*(H)), 6.35 (уш. с, 1H, OCH=),6.99, 7.14 (2д, *J* = 8.2 Гц, каждый 2H, Ar_H), 7.27 (уш. с, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 18.4 (=C*Me*), 20.6 (*Me*C_6H_3), 25.6, 31.5 ($2CH_2$), 48.6 (NCH_2), 62.2, 68.4 ($2OCH_2$), 85.9 (OCH=*C*H_2), 119.8, 123.3, 124.8, 128.9, 135.8, 163.1 (Ar_C), 151.9 (OCH=), 158.0 (NC=).

Найдено, %:	C 66.56, H 6.87, N 5.87.	$C_{26}H_{33}AlN_2O_4$	(M_w 464.5328)
Вычислено, %:	C 67.22, H 7.16, N 6.03.		

[(CH$_2$N=CHC$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$-1,2,4,6-O)$_2$]AlO(CH$_2$)$_4$OCH=CH$_2$ (6.50)



6.50

Аналогично синтезу комплекса **6.48** с использованием комплекса [(CH$_2$N=CHC$_6$H$_2$(*t*-Bu)$_2$-1,2,4,6-O)$_2$]AlMe (**6.47**) (0.76 г, 1.42 ммоль) и HO(CH$_2$)$_4$OCH=CH$_2$ (0.18 мл, 1.42 ммоль). Получили комплекс **6.50** (0.58 г, 64 %) в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 1.29, 1.54 (2с, каждый 18H, 2CMe$_3$), 1.29-1.34, 1.42-1.51 (2м, каждый 2H, 2CH$_2$), 3.37-3.46 (м, 4H, 2NCH$_2$), 3.66-3.72 (м, 2H, OCH$_2$), 3.85 (дд, 1H, *J* = 6.8 Гц, *J* = 1.4 Гц, OC*H*(H)=), 4.00 (дд, 1H, *J* = 14.4 Гц, *J* = 1.4 Гц, OCH(*H*)=), 4.05-4.12 (м, 2H, OCH$_2$), 6.31 (дд, *J* = 14.4 Гц, *J* = 6.8 Гц, 1H, OCH=), 7.00, 7.50 (2д, *J* = 2.3 Гц, каждый 2H, Ar$_H$), 8.36 (с, 2H, 2NCH=).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 25.6, 30.9 (2CH$_2$), 29.8, 31.4 (2C*Me*$_3$), 33.9, 35.6 (2*C*Me$_3$), 55.1 (NCH$_2$), 61.9, 68.4 (2OCH$_2$), 85.9 (OCH$_2$=), 118.3, 127.1, 130.6, 138.0, 140.8, 163.5 (Ar$_C$), 152.0 (OCH=), 169.6 (NCH=).

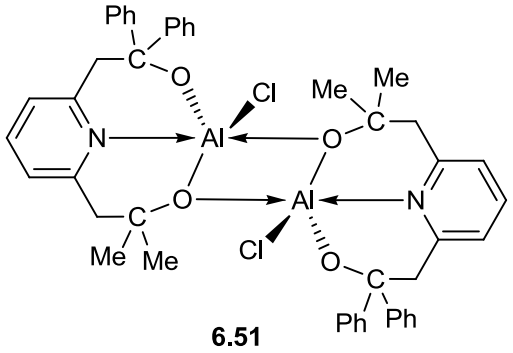
Найдено, %: C 71.89, H 8.93, N 4.34. $C_{38}H_{57}AlN_2O_4$ (M_w 632.8517)

Вычислено, %: C 72.12, H 9.08, N 4.43.

Реакционная способность производных алюминия

[2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CMe$_2$O)]AlCl (6.51)

Метод 1. **Взаимодействие (2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)AlMe)$_2$ (6.6) с GeCl$_2$*C$_4$H$_8$O$_2$.** К раствору (2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)AlMe)$_2$ (**6.6**) (0.18 г, 0.47 ммоль) в толуоле (20 мл) порциями добавили суспензию GeCl$_2$*C$_4$H$_8$O$_2$ (0.11 г, 0.47 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение суток, полученный раствор упарили. Перекристаллизацией при -18 °C получили комплекс **6.51** (0.17 г, 89 %) в виде желтого порошка.



6.51

Метод 2. **Взаимодействие (2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)AlMe)$_2$ (6.6) с GeCl$_4$. Синтез [2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CMe$_2$O)]AlCl (6.51).** Синтез **6.51** выполнен аналогично описанному для реакции **6.6** и GeCl$_2$*C$_4$H$_8$O$_2$ с использованием (2,6-Py(CH$_2$CMe$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)AlMe)$_2$ (**6.6**) (0.24 г, 0.62 ммоль) и GeCl$_4$ (0.07 мл, 0.62 ммоль). Получили комплекс **6.51** (0.10 г, 41 %) в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 0.72, 1.59 (2с, каждый 6H, 4Me), 2.48, 3.67 (2д, *J* = 15.3 Гц, каждый 2H, 2C*H*$_2$CMe$_2$), 3.84, 4.24 (2д, *J* = 14.3 Гц, каждый 2H, 2C*H*$_2$CPh$_2$), 6.83-6.87, 6.98-7.03, 7.12-7.19, 7.22-7.29, 7.45-7.52, 7.57-7.60 (6м, 26H, Ph$_H$, Py$_H$).

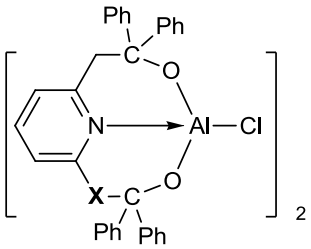
Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 26.6, 30.8 (2Me), 46.8 (*C*H$_2$CMe$_2$), 49.2 (*C*H$_2$CPh$_2$), 75.9 (*C*Me$_2$), 77.6 (*C*Ph$_2$), 123.5, 124.6, 125.9, 126.3, 126.7, 126.8, 127.6, 127.7, 139.3, 148.1, 149.8, 158.1, 158.6 (Ph$_C$, Py$_C$).

Спектр ЯМР ^{27}Al (δ, м.д., CDCl$_3$): 27 ($\omega_{1/2}$ = 700 Гц).

Найдено, %: C 67.65, H 5.69, N 3.80. $C_{23}H_{23}AlClNO_2$ (M_w 407.8688)

Вычислено, %: C 67.73, H 5.68, N 3.43.

Взаимодействие [2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlMe (6.7) с GeCl$_2$·C$_4$H$_8$O$_2$. Синтез ([2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlCl)$_2$ (6.52).



X=(CH$_2$)$_2$

6.52

К раствору [2,6-Py(CH$_2$CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CPh$_2$O)]AlMe (**6.7**) (0.18 г, 0.34 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили порциями суспензию GeCl$_2$*C$_4$H$_8$O$_2$ (0.08 г, 0.34 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение суток. После удаления летучих компонентов получили комплекс **6.52** (0.17 г, 91 %) в виде бежевого порошка.

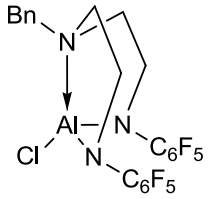
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 1.72-1.81, 2.85-2.96, 3.14-3.22 (3м, 4H, C*H*$_2$C*H*$_2$CPh$_2$), 3.94 (с, 2H, C*H*$_2$CPh$_2$), 6.98-7.02, 7.15-7.28, 7.30-7.35, 7.47-7.51, 7.54-7.58, 7.60-7.62, 7.66-7.68, 7.70-7.76 (8м, 23H, Ph$_H$, Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 31.3 (*C*H$_2$CH$_2$CPh$_2$), 42.1 (CH$_2$*C*H$_2$CPh$_2$), 49.3 (*C*H$_2$CPh$_2$), 78.5, 79.1 (2*C*Ph$_2$), 123.7, 125.2, 125.3, 125.6, 125.9, 126.1, 126.3, 126.7, 126.8, 127.8, 128.0, 128.1, 128.2, 129.0, 142.7, 146.0, 147.4, 149.0, 150.3, 159.9, 162.8 (Ph$_C$, Py$_C$).

Найдено, %: C 74.54, H 5.90, N 2.50. C$_{34}$H$_{29}$AlClNO$_2$ (M$_w$ 546.0341)

Вычислено, %: C 74.79, H 5.35, N 2.57.

[BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]AlCl (6.30)



6.30

Метод 1. **Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$AlMe (6.27) с GeCl$_2$*C$_4$H$_8$O$_2$.** К раствору BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$AlMe (**6.27**) (0.27 г, 0.48 ммоль) в толуоле (20 мл) порциями добавили суспензию GeCl$_2$*****C$_4$H$_8$O$_2$ (0.11 г, 0.48 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение суток, полученный раствор упарили. Перекристаллизацией при -18 °C получили комплекс **6.30** (0.27 г, 97 %) в виде бесцветных кристаллов.

Метод 2. **Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$AlMe (6.27) с GeCl$_4$. Синтез [BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]AlCl (6.30).** К раствору BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$AlMe (**6.27**) (0.24 г, 0.42 ммоль) в толуоле (15 мл) добавили по каплям GeCl$_4$ (0.05 мл, 0.42 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение суток. После перекристаллизации из концентрированного раствора в толуоле при -18 °C получили комплекс **6.30** (0.16 г, 65 %) в виде белых кристаллов.

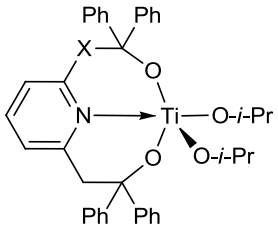
Метод 3. **Взаимодействие BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$AlMe (6.27) с SnCl$_2$. Синтез [BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$]AlCl (6.30).** К раствору BnN(CH$_2$CH$_2$NC$_6$F$_5$)$_2$AlMe (**6.27**) (0.24 г, 0.42 ммоль) в толуоле (15 мл) порциями добавили суспензию SnCl$_2$ (0.08 г, 0.42 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение суток, а затем профильтровали. Полученный раствор сконцентрировали до половины объема. После выдерживания при -18 °C получили комплекс **6.30** (0.14 г, 56 %) в виде белых кристаллов.

Параметры спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{27}Al и ^{19}F совпадают с приведенными выше для **6.30**.

Комплексы титана

Комплексы титана на основе ONO-лигандов (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридинов)

2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2OH$)(CH_2CPh_2OH) (7.1)



X = $(CH_2)_2$

7.1

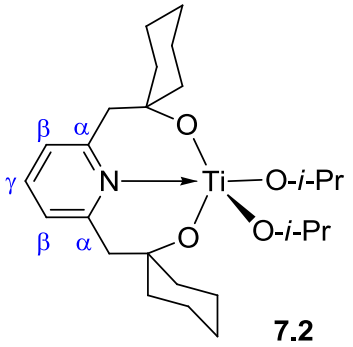
К раствору лиганда 2,6-Py($CH_2CH_2CPh_2OH$)(CH_2CPh_2OH) (**1.17**) (0.49 г, 1.00 ммоль) в толуоле (30 мл) добавили по каплям Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (0.30 мл, 1.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 дней. Затем удалили в вакууме летучие компоненты, остаток промыли *н*-гексаном (3х2 мл). Получили комплекс **7.1** (0.51 г, 79 %) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.03, 1.07 (2д, *J* = 5.9 Гц, каждый 6H, 2OCH*Me*$_2$), 2.46-2.52, 2.97-3.03 (2м, каждый 2H, C*H*$_2$C*H*$_2$), 3.85 (уш. с, 2H, C*H*$_2$CPh$_2$), 4.74 (септ, *J* = 6.1 Гц, 2H), 6.78-6.86 (м, 2H, Ar$_H$), 7.03-7.14 (м, 6H, Ar$_H$), 7.16-7.21 (м, 2H, Ar$_H$), 7.26-7.31 (м, 4H, Ar$_H$), 7.34 (т, 1H, *J* = 7.8 Гц, Py$_H$), 7.46-7.52 (м, 4H, Ar$_H$), 7.61-7.66 (м, 4H, Ar$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 25.9, 26.0 (2*C*H$_3$), 32.4, 41.5, 51.2 (3*C*H$_2$), 77.3 (O*C*HMe$_2$), 84.8, 89.2 (2O*C*Ph$_2$), 122.1, 123.5, 125.9, 126.0, 126.1, 126.3, 127.6, 127.8, 137.2, 147.9, 149.1, 158.1, 163.1 (Py$_C$, Ph$_C$).

Найдено, %:	C 73.90, H 6.59, N 2.26.	$C_{40}H_{43}NO_4Ti$	(M_w 649.6407)
Вычислено, %:	C 73.95, H 6.67, N 2.16.		

[2,6-Py(CH_2[Cy]O)$_2$]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (7.2)



7.2

К раствору лиганда 2,6-Py(CH_2[Cy]OH)$_2$ (**1.18**) (0.49 г, 1.74 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили по каплям Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (0.53 г, 1.74 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 дней, удалили в вакууме летучие компоненты, остаток обработали *н*-гексаном (10 мл). Получили комплекс **7.2** (0.77 г, 95 %) как желтое масло.

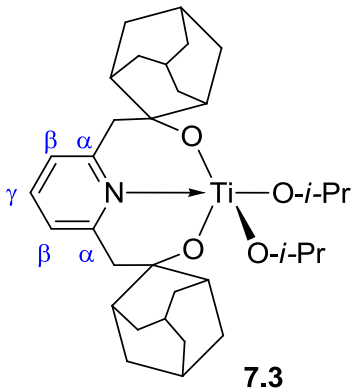
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.17 (д, *J* = 5.7 Гц, 12H, 2OCH*Me*$_2$), 1.21-1.28 (м, 6H, *cyclo*-C_6H_{10}), 1.34-1.42 (м, 8H, *cyclo*-C_6H_{10}), 1.45-1.52 (м, 2H, *cyclo*-C_6H_{10}), 1.65-1.73 (м, 4H, *cyclo*-C_6H_{10}), 3.01 (уш. с, 4H, 2C*H*$_2$CO), 4.69 (септ, *J* = 6.0 Гц, 2H, OC*H*Me$_2$), 7.01 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H, 2β-Py$_H$), 7.58 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H, γ-Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 22.4 (2OCH*Me*$_2$), 26.0, 26.2, 38.6 (*cyclo*-C_6H_{10}), 50.4 (*C*H$_2$CO), 75.8 (O*C*HMe$_2$), 79.1 (CH$_2$*C*O), 123.2, 137.5, 157.9 (Py$_C$).

Найдено, %:	C 63.18, H 8.54, N 2.74.	$C_{25}H_{41}NO_4Ti$	(M_w 467.4643)
Вычислено, %:	C 64.23, H 8.84, N 3.00.		

[2,6-Py(CH$_2$[Ad]O)$_2$]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (7.3)

К раствору лиганда 2,6-Py(CH$_2$[Ad]OH)$_2$ (**1.19**) (0.41 г, 1.00 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили по каплям Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (0.30 мл, 1.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 дней, удалили в вакууме летучие компоненты, остаток перекристаллизовали из минимального количества *н*-гексана при -18 °С. Получили комплекс **7.3** (0.23 г, 40 %) в виде белого порошка.



7.3

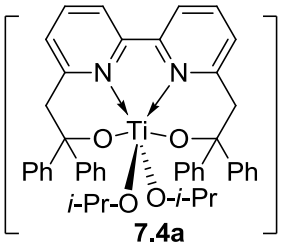
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.15 (д, *J* = 6.3 Гц, 12H, 2OCH*Me*$_2$), 1.29-1.35 (м, 4H, Ad$_H$), 1.38-1.42 (м, 4H, Ad$_H$), 1.62-1.71 (м, 10H, Ad$_H$), 1.76-1.84 (м, 6H, Ad$_H$), 2.35-2.40 (м, 4H, Ad$_H$), 3.27 (уш. с, 4H, C*H*$_2$CO), 4.72 (септ, *J* = 6.3 Гц, 2H, 2OC*H*Me$_2$), 7.05 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, 2β-Py$_H$), 7.57 (т, 1H, *J* =7.8 Гц, γ-Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 26.4 (OCH*Me*$_2$), 27.4, 27.5, 33.0, 35.1, 38.3, 38.5 (Ad$_C$), 46.5 (*C*H$_2$CO), 75.6 (O*C*HMe$_2$), 83.5 (CH$_2$*C*O), 123.3, 137.5, 157.8 (Py$_C$).

Найдено, %:	C 67.58, H 8.14, N 2.34.	$C_{33}H_{49}NO_4Ti$	(M_w 571.6135)
Вычислено, %:	C 69.34, H 8.64, N 2.45.		

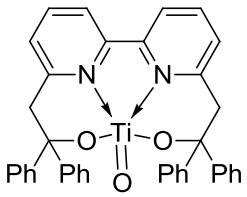
Комплекс титана на основе ONNO-лиганда (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридина)

Взаимодействие лиганда (2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$ (1.26) с Ti(O-*i*-Pr)$_4$. Синтез [(2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$]Ti=O (7.4).



7.4a

Метод 1. **Взаимодействие лиганда (2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$ (1.26) с Ti(O-*i*-Pr)$_4$ при комнатной температуре.** К раствору лиганда (2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$ (**1.26**) (0.24 г, 0.44 ммоль) в CH_2Cl_2 (20 мл) добавили Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (0.13 мл, 0.44 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение суток. Удалили в вакууме летучие соединения. Согласно данным спектроскопии ЯМР, получена смесь соединений **7.4** и **7.4a** в соотношении 2:3. В вакууме удалили летучие соединения, добавили толуол (20 мл) и кипятили в течение 5 ч. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из минимального количества CH_2Cl_2. Получили комплекс **7.4** (0.09 г, 34 %) в виде бесцветных кристаллов.



7.4

Метод 2. **Взаимодействие лиганда (2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$ (1.26) с Ti(O-*i*-Pr)$_4$ при кипячении.** К раствору лиганда (2,6-Py(CH$_2$CPh$_2$OH))$_2$ (**1.26**) (0.25 г, 0.46 ммоль) в толуоле (30 мл) добавили по каплям Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (0.14 мл, 0.46 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч. Осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Получили соединение **72** (0.10 г, 36 %) в виде белого порошка.

*Соединение **7.4**:* Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 4.16, 4.86 (2д, *J* = 13.7 Гц, каждый 2H, C*H*$_2$), 7.00-7.07 (м, 2H, Ar$_H$), 7.11-7.18 (м, 6H, Ar$_H$), 7.24-7.33 (м, 6H, Ar$_H$), 7.52-7.57 (м, 4H, Ar$_H$), 7.61-7.67 (м, 2H, Ar$_H$), 7.87-7.93 (м, 4H, Ar$_H$), 7.72 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H, Py$_H$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 52.7 (*C*H$_2$), 82.9 (*C*Ph$_2$), 118.6, 126.1, 126.3, 126.5, 126.6, 127.7, 128.1, 128.3, 133.0, 140.5, 146.8, 149.8, 161.2 (Ph$_C$, Py$_C$).

МС (MALDI-TOF, m/z): 611 $[M]^+$.

Найдено, %: C 74.61, H 5.08, N 4.42. $C_{38}H_{30}N_2O_3Ti$ (M_w 610.5234)

Вычислено, %: C 74.76, H 4.95, N 4.59.

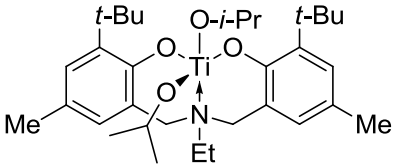
Кристаллы **7.4**, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией из CH_2Cl_2.

*Соединение [(2,6-Py(CH₂CPh₂OH))₂]Ti(O-i-Pr)₂ (**7.4a**):* Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.27 (уш. с, 12H, 2OCH*Me₂*), 4.03 (уш. с, 4H, 2CH_2), 4.52 (уш. с, 2H, 2OC*H*Me₂), 7.06-7.22, 7.29-7.42, 7.48-7.57, 7.62-7.67, 7.74-7.88, 7.92-7.99 (6м, 26H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 26.5 (OCH*Me₂*), 49.2 (CH_2), 76.2 (O*C*HMe₂), 84.3 (*C*Ph₂), 117.5, 125.6, 126.6, 127.9, 128.2, 130.0, 138.2, 153.7, 158.9 (Ph_C, Py_C).

Комплексы титана на основе ONO-лигандов (аминобис(фенолов))

EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2Me(*t*-Bu)O]$_2$Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (7.5)



7.5

Получен аналогично синтезу комплекса **7.1** с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2Me(*t*-Bu)OH]$_2$ (**1.27**) (0.21 г, 0.51 ммоль) и Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (0.14 г, 0.51 ммоль). Получили **7.5** (0.26 г, 93 %) в виде светло-желтого порошка.

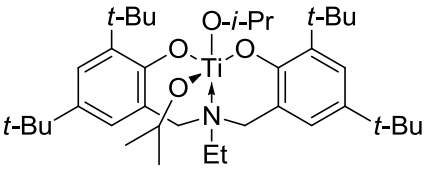
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.95 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H, NCH$_2$C*H*$_3$), 1.30, 1.41 (2д, каждый 6H, *J* = 6.3 Гц, 2OCH*Me₂*), 1.52 (с, 18H, 2CMe$_3$), 2.32 (с, 6H, 2Me$_{Ar}$), 2.87 (квадр, *J* = 7.0 Гц, 2H, NC*H*$_2$CH$_3$), 3.65, 3.93 (2д, *J* = 13.3 Гц, каждый 2H, C*H*$_2$N), 4.97-5.18 (м, 2H, 2OC*H*Me$_2$), 6.81 (с, 2H, Ar_H), 7.07 (с, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 5.8 (NCH$_2$*C*H$_3$), 20.9 (Me$_{Ar}$), 26.3, 26.5 (OCH*Me₂*), 29.5 (C*Me₃*), 34.7 (*C*Me$_3$), 45.2 (N*C*H$_2$CH$_3$), 55.1 (*C*H$_2$N), 78.6, 79.1 (2O*C*HMe$_2$), 124.4, 126.8, 127.4, 127.9, 135.9, 159.3 (Ar_C).

Найдено, %: C 68.31, H 9.29, N 2.34. $C_{32}H_{51}NO_4Ti$ (M_w 561.6186)

Вычислено, %: C 68.43, H 9.15, N 2.49.

EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (7.6)



7.6

Реакцию проводили аналогично синтезу комплекса **7.1** с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.28**) (0.48 г, 1.00 ммоль) и Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (0.30 мл, 1.00 ммоль). Получили комплекс **7.6** (0.64 г, 99 %) в виде светло-желтого порошка.

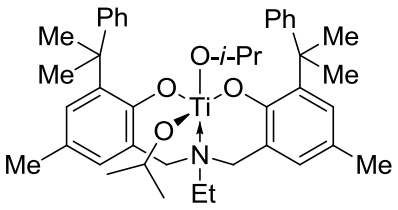
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.07 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H, NCH$_2$C*H*$_3$), 1.30 (д, *J* = 6.0 Гц, 6H, OCH*Me₂*), 1.44 (с, 18H, 2CMe$_3$), 1.52 (д, *J* = 6.0 Гц, 6H, OCH*Me₂*), 1.62 (с, 18H, 2CMe$_3$), 2.99 (квадр, *J* = 7.0 Гц, 2H, NC*H*$_2$CH$_3$), 3.80, 3.97 (2д, *J* = 13.3 Гц, каждый 2H, 2C*H*$_2$N), 5.10-5.24 (м, 2H, 2OC*H*Me$_2$), 7.09 (м, 2H, Ar_H), 7.37 (м, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 5.9 (NCH$_2$*C*H$_3$), 26.3, 26.6 (2OCH*Me₂*), 29.6, 31.7 (C*Me₃*), 34.2, 35.0 (*C*Me$_3$), 46.1 (N*C*H$_2$CH$_3$), 55.3 (*C*H$_2$N), 78.3, 79.2 (2O*C*HMe$_2$), 122.9, 123.8, 124.2, 135.1, 140.7, 159.2 (Ar_C).

Найдено, %: C 70.59, H 9.78, N 2.12. $C_{38}H_{63}NO_4Ti$ (M_w 645.7781)

Вычислено, %: C 70.68, H 9.83, N 2.17.

EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(CMe_2Ph)O]$_2$Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (7.7)



7.7

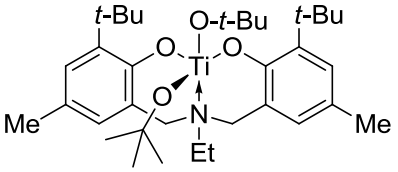
Получен аналогично синтезу комплекса **7.1** с использованием Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (0.15 мл, 0.51 ммоль) и лиганда EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(CMe_2Ph)OH]$_2$ (**1.30**) (0.26 г, 0.51 ммоль). Получили **7.7** (0.33 г, 99 %) в виде светло-желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.80 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H, NCH_2CH_3), 0.92, 1.14 (2д, *J* = 5.9 Гц, каждый 6H, $2OCH(CH_3)_2$), 1.69, 1.73 (2с, 12H, $PhCMe_2$), 2.29 (с, 6H, $2Me_{Ar}$), 2.39-2.49 (м, 2H, NCH_2CH_3), 3.35-3.55 (м, 2H, CH_2N), 3.61 (д, *J* = 13.3 Гц, 2H, CH_2N), 4.44-4.56 (м, 2H, $OCHMe_2$), 6.75 (с, 2H, Ar_H), 6.96-7.21 (м, 12H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 5.7 (NCH_2CH_3), 20.9 (Me_{Ar}), 26.1, 26.4 ($2OCH(CH_3)_2$), 29.0, 30.4, 42.1 ($2PhCMe_2$, $PhCMe_2$), 45.0 (уш. с, NCH_2CH_3), 54.5 (уш. с, $ArCH_2N$), 78.0, 78.6 ($2OCHMe_2$), 124.5, 124.7, 125.9, 126.9, 127.4, 127.5, 128.3, 135.2, 150.7, 158.6 (Ar_C).

Найдено, %:	C 74.72, H 8.66, N 1.84.	$C_{42}H_{55}NO_4Ti$	(M_w 685.7574)
Вычислено, %:	C 73.56, H 8.08, N 2.04.		

EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2Me(*t*-Bu)O]$_2$Ti(O-*t*-Bu)$_2$ (7.8)



7.8

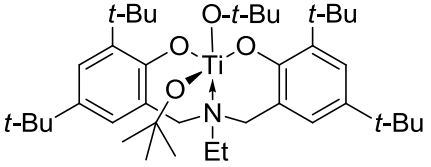
Аналогично синтезу комплекса **7.1** с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2Me(*t*-Bu)OH]$_2$ (**1.27**) (0.33 г, 0.82 ммоль) и Ti(O-*t*-Bu)$_4$ (0.28 г, 0.82 ммоль). Получили (0.47 г, 97 %) комплекса **7.8** в виде светло-желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.8 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.42, 1.44 (2с, каждый 9H, $2OCMe_3$), 1.46 (с, 18H, $2CMe_3$), 2.24 (с, 6H, Me_{Ar}), 2.74 (квадр, *J* = 7.0 Гц, 2H, CH_2CH_3), 3.55 (уш. с, 2H, CH_2), 4.04 (д, *J* = 12.5 Гц, 2H, CH_2), 6.72 (уш. с, 2H, Ar_H), 6.99 (д, *J* = 2.0 Гц, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 5.7 (CH_2CH_3), 20.8 (Me_{Ar}), 29.7 (CMe_3), 32.1, 32.3 ($2OCMe_3$), 34.8 (CMe_3), 43.8 (уш. с, CH_2CH_3), 55.5 (уш. с, NCH_2), 81.7, 82.1 ($OCMe_3$), 124.5, 126.7, 127.1, 128.0, 135.9, 159.3 (Ar_C).

Найдено, %:	C 69.21, H 9.28, N 2.58.	$C_{34}H_{55}NO_4Ti$	(M_w 589.6718)
Вычислено, %:	C 69.25, H 9.40, N 2.38.		

EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$O]$_2$Ti(O-*t*-Bu)$_2$ (7.9)



7.9

Получен аналогично синтезу комплекса **7.1** с использованием лиганда EtN[CH_2-2,4,6-C_6H_2(*t*-Bu)$_2$OH]$_2$ (**1.28**) (0.23 г, 0.48 ммоль) и Ti(O-*t*-Bu)$_4$ (0.16 г, 0.48 ммоль). Получили комплекс **7.9** (0.30 г, 96 %) в виде желтого порошка.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 0.80-0.90 (м, 3H, CH_2CH_3), 1.28 (с, 18H, $2CMe_3$), 1.39 (с, 9H, $OCMe_3$), 1.47 (с, 27H, $2CMe_3$, $OCMe_3$), 2.71-2.85 (м, 2H, CH_2CH_3), 3.63 (уш. с, 2H, CH_2), 3.93 (д, *J* = 11.7 Гц, 2H, CH_2), 6.91 (д, *J* = 2.3 Гц, 2H, Ar_H), 7.20 (д, *J* = 2.3 Гц, 2H, Ar_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 5.8 (CH_2CH_3), 29.8 (CMe_3), 31.7 (CMe_3, $OCMe_3$), 32.2 ($OCMe_3$), 34.2, 35.1 (CMe_3), 45.3 (уш. с, CH_2CH_3), 55.0 (уш. с, NCH_2), 83.0, 84.1 ($2OCMe_3$), 122.9, 123.9, 124.3, 135.0, 140.4, 159.2 (Ar_C).

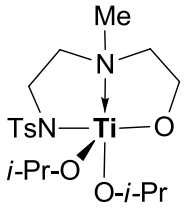
Найдено, %:	C 71.72, H 9.96, N 2.04.	$C_{40}H_{67}TiNO_4$	(M_w 673.8313)

Вычислено, %: C 71.30, H 10.02, N 2.08.

Комплексы титана на основе NNO-лигандов

Общая методика синтеза. К раствору лиганда (**1.42** или **1.43**) (4.00 ммоль) в CH_2Cl_2 (40 мл) добавили Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (1.14 г, 4.00 ммоль). Реакционную смесь оставили перемешиваться на ночь. Затем летучие соединения удалили в вакууме (при температуре ниже 50 °C), добавили толуол (10 мл), профильтровали. Растворитель удалили при пониженном давлении.

[MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (7.10)



7.10

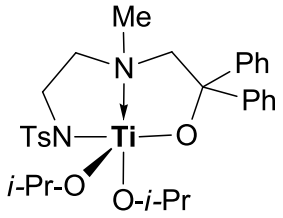
Синтезирован по общей методике с использованием лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.42**) (1.09 г, 4.00 ммоль). Получили комплекс **7.10** (1.75 г, 95 %) как бесцветное масло.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.15-1.31 (м, 12H, 2CH*Me*$_2$), 2.34 (с, 3H, *p*-C$_6$H$_4$*Me*), 2.55 (уш. с, 3H, NMe), 2.74, 2.95, 3.30 (3 уш. с, каждый 2H, 3CH$_2$), 4.33-4.41 (м, 2H, CH$_2$), 4.79 (уш. с, 2H, 2OCH*Me*$_2$), 7.18, 7.76 (2д, *J* = 7.7 Гц, каждый 2H, *p*-C$_6$H$_4$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.3 (*p*-C$_6$H$_4$*Me*), 25.8 (OCH*Me*$_2$), 44.5 (NMe), 47.0, 53.8, 60.6, 69.8 (4CH$_2$), 79.5 (O*C*HMe$_2$), 126.9, 128.9, 139.5, 141.4 (*p*-C$_6$H$_4$).

МС (MALDI-TOF, m/z): 437 ([M]$^+$).

[MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (7.11)



7.11

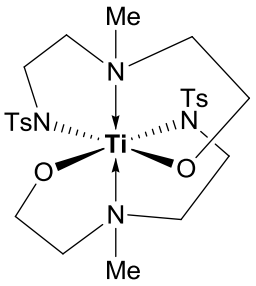
Получен по общей методике с использованием лиганда MeN(CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.43**) (1.70 г, 4.00 ммоль). Получили комплекс **7.11** (2.35 г, 95 %) в виде бесцветного масла.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.02-1.61 (м, 12H, 2CH*Me*$_2$), 2.08-2.24 (м, 1H, CH$_2$), 2.32 (с, 3H, NMe), 2.41 (с, 3H, *p*-C$_6$H$_4$*Me*), 2.77-3.03 (м, 2H, CH$_2$), 3.19-3.34 (м, 1H, CH$_2$), 3.65-3.84 (м, 2H, CH$_2$), 4.78-5.00 (м, 2H, 2C*H*Me$_2$), 7.06-7.58 (м, 12H, Ar$_H$), 7.75 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, *p*-C$_6$H$_4$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 21.3 (*p*-C$_6$H$_4$*Me*), 25.9 (OCH*Me*$_2$), 45.5 (NMe), 46.6, 55.6, 70.3 (3CH$_2$), 79.7 (O*C*HMe$_2$), 87.9 (O*C*Ph$_2$), 126.9, 128.9, 139.6, 141.4 (*p*-C$_6$H$_4$), 124.6 (уш. с), 126.4 (уш. с), 128.1 (уш. с), 148.5 (уш. с), 149.1 (уш. с) (Ph$_C$).

МС (MALDI-TOF, m/z): 589 ([M]$^+$).

[MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]$_2$Ti (7.12)



7.12

Метод 1. **Термическое превращение комплекса [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (7.10).** Раствор комплекса [MeN(CH$_2$CH$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.10**) (0.23 г, 0.53 ммоль) в толуоле (20 мл) кипятили в течение 25 ч. Удалили в вакууме летучие компоненты, остаток перекристаллизовали из минимального количества толуола. Получили комплекс **7.12** (0.14 г, 88 %) в виде белого порошка.

Метод 2. **Взаимодействие лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (1.42) с Ti(O-*i*-Pr)$_4$.** Смесь лиганда MeN(CH$_2$CH$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.42**) (2.18 г, 8.00 ммоль), толуола (20 мл) и Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (1.14 г, 4.00 ммоль) кипятили в течение 30 ч. Летучие соединения удалили в вакууме при нагревании (50-60 ^{o}C), остаток растворили в толуоле (20 мл); процедуру повторили 3 раза. Осадок отфильтровали, промыли толуолом (5 мл). Получили **7.12** (1.65 г, 70 %) как бесцветные кристаллы.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 2.36 (с, 6H, 2*p*-C$_6$H$_4$*Me*), 2.53-2.62 (м, 2H, CH$_2$), 2.66 (с, 6H, 2NMe), 2.78-2.88 (м, 2H, CH$_2$), 3.32-3.63 (м, 6H, 3CH$_2$), 3.98-4.00 (м, 2H, CH$_2$), 4.37-4.49 (м, 2H, CH$_2$), 4.99-5.09 (м, 2H, CH$_2$), 7.22 (д, *J* = 7.8 Гц, 4H, *p*-C$_6$H$_4$), 7.94 (д, *J* = 7.8 Гц, 4H, *p*-C$_6$H$_4$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 21.4 (*p*-C$_6$H$_4$*Me*), 45.0 (NMe), 48.8, 58.6, 64.7, 76.8 (4CH$_2$), 128.2, 128.9, 138.6, 141.6 (*p*-C$_6$H$_4$).

ИК (*v*, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2980 (сл), 1284 (с, v_{as} SO$_2$N), 1148 (с), 1076 (ср), 982 (ср).

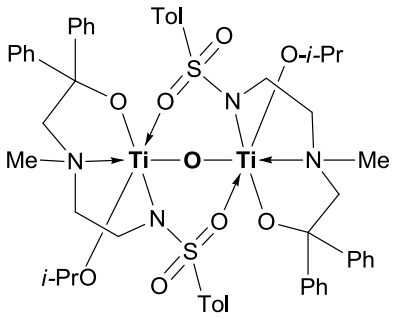
МС (MALDI-TOF, m/z): 589 ([M]$^+$).

Найдено, %: C 48.62, H 6.40, N 9.11, S 10.57. C$_{24}$H$_{36}$N$_4$O$_6$S$_2$Ti (M_w 588.5628)

Вычислено, %: C 48.98, H 6.17, N 9.52, S 10.90.

([MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr))$_2$O (7.13)

Метод 1. **Термическое превращение комплекса [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (7.11).** Раствор комплекса [MeN(CH$_2$CPh$_2$O)(CH$_2$CH$_2$NTs)]Ti(O-*i*-Pr)$_2$ (**7.11**) (0.11 г, 0.19 ммоль) в толуоле (20 мл) кипятили в течение 36 ч. Удалили в вакууме летучие соединения, остаток перекристаллизовали из минимального количества толуола. Получили комплекс **7.13** (0.09 г, 92 %) в виде белого порошка.



7.13

Метод 2. **Взаимодействие лиганда MeN(CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (1.43) с Ti(O-*i*-Pr)$_4$.** Смесь лиганда MeN(CH$_2$CPh$_2$OH)(CH$_2$CH$_2$N(H)Ts) (**1.43**) (1.70 г, 4.00 ммоль), толуола (20 мл) и Ti(O-*i*-Pr)$_4$ (1.14 г, 4.00 ммоль) кипятили в течение 40 ч. Летучие соединения удалили в вакууме, остаток нагревали при 100 ^{o}C в вакууме 20 мин; полученное вещество растворили в толуоле (20 мл); процедуру повторили 4 раза. После удаления растворителя остаток перекристаллизовали из минимального количества смеси толуол/эфир. Получили комплекс **7.13** (0.86 г, 40 %) в виде белого порошка. Соединение представляет собой аддукт с молекулой толуола.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., CDCl$_3$): 1.15, 1.23 (2д, *J* = 4.7 Гц, каждый 6H, 2OCH*Me*$_2$), 2.16 (с, 6H, 2NMe), 2.28 (с, 6H, 2 *p*-C$_6$H$_4$*Me*), 2.31 (с, 3H, Ph*Me*), 2.35-2.51, 3.19-3.35 (2м, каждый 2H, CH$_2$), 3.66-3.89 (м, 6H, 3CH$_2$), 4.18 (д, *J* = 11.4 Гц, 2H, CH$_2$), 4.87-5.00 (м, 2H, 2OC*H*Me$_2$), 6.85-7.78 (м, 33H, Ar$_H$, *Ph*Me).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., CDCl$_3$): 21.3 (*p*-C$_6$H$_4$*Me*), 25.1, 25.5 (OCH*Me*$_2$), 45.2 (NMe), 48.6, 60.6, 74.0 (3CH$_2$), 78.8 (O*C*HMe$_2$), 90.1 (*C*Ph$_2$), 126.7, 128.6, 140.0, 140.3 (*p*-C$_6$H$_4$), 124.9, 125.4, 125.7, 126.0, 127.57, 127.8, 148.9, 150.4 (Ph$_C$), 21.4, 125.3, 128.2, 129.0 (PhMe).

ИК (*v*, см$^{-1}$, вазелиновое масло): 2950 (сл), 1270 (с, v_{as} SO$_2$N), 1142 (с), 1103 (ср), 1028 (ср), 997 (ср), 722 (сл) (Ti-O-Ti).

МС (MALDI-TOF, m/z): 1075 ([M]$^+$).

Найдено, %: C 62.51, H 6.54, N 4.73, S 5.65. C$_{54}$H$_{66}$N$_4$O$_9$S$_2$Ti$_2$*C$_7$H$_8$ (M_w 1167.1257)

Вычислено, %: C 62.77, H 6.39, N 4.80, S 5.59.

Каталитическая активность полученных комплексов

Комплексы палладия в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания

Общая методика кросс-сочетания арилгалогенидов и фенилборной кислоты. К комплексу палладия $[MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2Sn]_4Pd$ (**4.17**) или $[MeN(CH_2CPh_2O)(CH_2CH_2O)Ge]_4Pd$ (**4.21**) (0.006 ммоль, 3 мол. %) добавили арилгалогенид (0.200 ммоль), K_2CO_3 (0.40 ммоль), фенилборную кислоту (0.300 ммоль) и 1,4-диоксан (8 мл). Реакционную смесь нагревали при 80 °C в течение 24 часов. Летучие компоненты удалили в вакууме. К твердому остатку добавили смесь хлористого метилена и воды в соотношении 1:1 (50 мл). Водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (3x20 мл). Органические вытяжки высушили над безводным сульфатом магния, летучие компоненты удалили в вакууме.

4-Метоксибифенил

Синтезирован по общей методике с использованием *p*-$MeOC_6H_4Br$ и комплексов палладия: **4.17** (выход 4-$MeOC_6H_4Ph$ 40 %); **4.21** (выход 4-$MeOC_6H_4Ph$ 84 %). Белый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 3.82 (с, 3H, OMe), 6.97-7.02 (м, 2H, Ph_H), 7.26–7.32 (м, 1H, Ph_H), 7.38–7.42 (м, 2H, Ph_H), 7.47-7.56 (м, 4H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 55.3 (OMe), 114.2, 126.6, 126.7, 128.2, 128.7, 133.8, 140.8, 159.2 (Ph_C).

Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соответствуют описанным в литературе [1041].

2-Метилбифенил

Получен по общей методике с использованием *o*-MeC_6H_4Br и комплексов палладия: **4.17** (выход 2-MeC_6H_4Ph 67 %); **4.21** (выход 2-MeC_6H_4Ph 85 %). Бесцветное масло.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 2.25 (с, 3H, Me), 7.18–7.25 (м, 4H, Ph_H), 7.28–7.33 (м, 3H, Ph_H), 7.37-7.44 (м, 2H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 20.4 (OMe), 125.6, 125.7, 126.7, 127.2, 128.0, 129.2, 129.8, 130.3 135.3, 141.9, 142.0 (Ph_C).

Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соответствуют описанным в литературе [1042].

Общая методика кросс-сочетания арилгалогенидов и стирола. К комплексу палладия **4.17** (или **4.21**) (0.020 ммоль, 10 мол. %) добавили арилгалогенид (0.200 ммоль), *n*-Bu_3N (0.200 ммоль) и стирол (0.250 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 100 °C в течение 15 часов. После охлаждения до комнатной температуры добавили воду (20 мл). Осадок отфильтровали, промыли водой (3x10 мл), перекристаллизовали из диметилформамида.

1,1'-(*E*)-Стильбен

Получен по общей методике с использованием: PhI и **4.17** (выход 90 %); PhI и **4.21** (выход 97 %); PhBr и **4.17** (выход 67 %); PhBr и **4.21** (выход 65 %). Белый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 7.15 (с, 2H, =CH), 7.18–7.23, 7.31–7.37, 7.45-7.51 (3м, 10H, Ph_H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 128.6 (=CH), 126.5, 127.6, 128.7, 137.4 (Ph_C).

Параметры спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C соответствуют описанным в литературе [1043].

Исследование каталитической активности полученных комплексов в качестве инициаторов полимеризации лактонов

Полимеризация L-лактида, D,L-лактида и ε-капролактона

Полимеризация в массе

В колбу Шленка последовательно поместили катализатор и рассчитанное количество мономера. Колбу поместили в масляную баню, нагретую до требуемой температуры. Для завершения реакции добавили метанол (2 мл), смесь растворили в хлороформе, и раствор вылили в избыток метанола. Выпавший полимер отфильтровали и высушили.

Полимеризация в массе с добавкой бензилового спирта

В колбу Шленка последовательно поместили катализатор, рассчитанный объем 1.0 М раствора бензилового спирта и рассчитанное количество мономера. Колбу поместили в масляную баню, нагретую до требуемой температуры. Для завершения реакции добавили метанол (2 мл), смесь растворили в хлороформе и раствор вылили в избыток метанола. Выпавший полимер отфильтровали и высушили.

Полимеризация в растворе

В колбу Шленка последовательно поместили катализатор, растворитель, рассчитанный объем 1.00 М раствора бензилового спирта в толуоле, рассчитанное количество мономера (концентрация мономера 1.0 М). Колбу поместили в масляную баню, нагретую до требуемой температуры. Для завершения реакции добавили метанол (2 мл), смесь упарили, растворили в хлороформе и раствор вылили в избыток метанола. Выпавший полимер отфильтровали и высушили.

L-Лактид (L-LA): Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.67 (д, *J* = 6.8 Гц, 6H, 2Me), 5.04 (квадр, *J* = 6.8 Гц, 2H, 2CH).

Поли-L-лактид (PLA): Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.45-1.62 (м, 3H, Me), 5.07-5.20 (м, 1H, CH).

ε-Капролактон (CL): Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.65-1.88 (м, 6H, $3CH_2$), 2.52-2.67 (м, 2H, CH_2), 4.12-4.24 (м, 2H, CH_2).

Поли-ε-капролактона (PCL): Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.27-1.43 (м, 2H, CH_2), 1.53-1.71 (м, 4H, $2CH_2$), 2.28 (т, *J* = 7.4 Гц, 2H, CH_2), 4.04 (т, *J* = 6.6 Гц, 2H, CH_2).

Каталитический алкоголиз L-лактида

К раствору *L*-лактида (0.72 г, 5.00 ммоль) в метаноле (5 мл) добавили соответствующий катализатор (0.05 ммоль, 1 моль. %). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч. Затем летучие компоненты удалили в вакууме, добавили CH_2Cl_2 (50 мл), насыщенный водный раствор $NaHCO_3$ (10 мл). Органическую фазу промыли водой (2x50 мл), высушили над ($MgSO_4$), растворитель удалили в

вакууме. Получили (*S*,*S*)-метиллактиллактат (0.76 г, 86 %) в виде бесцветной жидкости, т. кип. 122-123 °C (17 мм рт. ст.), $[\alpha]_D^{20}$ = -54.4 (*c* 0.347, $CHCl_3$).

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., $CDCl_3$): 1.44 (д, *J* = 6.8 Гц, 3H, Me), 1.48 (д, *J* = 7.1 Гц, 3H, Me), 3.05 (уш. с, 1H, OH), 3.70 (с, 3H, OMe), 4.31 (квадр, *J* = 6.8 Гц, 1H, OCH), 5.13 (квадр, *J* = 7.1 Гц, 1H, OCH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м.д., $CDCl_3$): 16.7, 20.3 (2Me), 52.4 (OMe), 66.6, 69.1 (2OCH), 170.7, 175.0 (2CO). Параметры спектров ЯМР соответствуют литературным данным [939, 1044].

Биодеградация грибами образцов поли-ε-капролактона и поли-L-лактида

Исследования биодеструкции образцов полимеров выполнялось к.б.н. Антиповой Т.В. и к.б.н. Желифоновой В.П. в Институте биохимии и физиологии микроорганизмов имени Г.К. Скрябина РАН.

Поиск биодеструкторов полимеров был проведен среди штаммов грибов, полученных из Всероссийской коллекции микроорганизмов Института биохимии и физиологии микроорганизмов РАН им. Г.К. Скрябина (**ВКМ**), кафедры Биологии почв МГУ (**КБП**). В скрининге биодеструкторов PCL использовали штаммы - *Penicillium chrysogenum* ВКМ F-227, *P. funiculosum* КБП-146, *Aspergillus calidoustus* ВКМ F-2909, *A. caespitosus* ВКМ F-3643, *Fusarium verticillioides* (=*F. moniiforme*) ВКМ F-1980, *F. solani* ВКМ F-2316 и ВКМ F-4202. Поиск биодеструкторов PLA был проведен среди штаммов грибов *A. calidoustus* ВКМ F-2909, *P. aurantiogriseum* ВКМ F-267, F-329, *P. chrysogenum* ВКМ F-227, F-1078, *P. commune* ВКМ F-4500, *P. roqueforti* ВКМ F-2389, *Tritirachium album* ВКМ F-3028 (Таблица 8.16).

Биодеградацию образцов поликапролактона изучали в среде Чапека-Докса: (г/л дистиллированной воды): дрожжевой экстракт – 0.1; $NaNO_3$ – 3.0; K_2HPO_4 - 1.0; KCl – 0.5; $MgSO_4 \times 7H_2O$ - 0.5; $FeSO_4 \times 7H_2O$ – 0.01; $CuSO_4 \times 5H_2O$ – 0.005; $ZnSO_4 \times 7H_2O$ – 0.01; Твин 80 – 0.5; pH среды 6.0. Для биодеградации образцов полилактидов использована среда 5/5: (г/л дистиллированной воды): триптон – 5.0; соевый пептон – 5.0; дрожжевой экстракт – 1.0; аминопептид – 60 мл. Для предотвращения бактериального заражения во все среды перед посевом вносили 40 мкг/мл гентамицина. Полимеры вносили в стерильные сухие колбы в количестве 50-70 мг. Грибы культивировали в колбах (100 мл) с 10 мл среды в течение 30 суток при температуре 26±1°C.

Биодеградацию образцов пленок PCL4 проводили в чашках Петри на поверхности агаризованных сред. Пленки стерилизовали 70% этанолом. Использовали агаризованную среду Чапека-Докса и грибы *A. calidoustus* ВКМ F-2909 или *P. chrysogenum* ВКМ F-227. Культивирование проводили при температуре 26±1°C в течение 12 месяцев. Периодически оценивали внешний вид пленок.

Среды засевали конидиями, смытыми стерильной средой с 14 суточных культур, выращенных на скошенном сусло-агаре. 10 мл суспензии конидий вносили в колбы с навесками полимеров или в чашки Петри с пленками. Посевная доза конидий составляла $1\text{-}2 \times 10^5$ кон/мл.

В конце культивирования в суспензию клеток вносили 10-20 мл дистиллированной воды и трижды экстрагировали хлороформом для выделения оставшегося полимера. Водную фракцию с биомассой фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.22 мкм, биомассу сушили при 70 °C до постоянного веса. Хлороформный экстракт упаривали на роторном испарителе. Высушенный экстракт трижды промывали метанолом, сушили и взвешивали.

Степень разложения полимеров оценивали по следующим показателям: процент биодеградации полимеров Δm:

$$\Delta m = (m_0 - m_1)/m_0 \times 100\%,$$

где m_0 – внесенная масса полимера, m_1 – конечная масса полимера;

удельная скорость биодеградации полимеров q (мг/мг·сут):

$q = m_0 – m_1 / x \times t$,

где m_0 – внесенная масса полимера, m_1 – конечная масса полимера, x – биомасса (мг), t – время культивирования (сут).

ВЫВОДЫ

В результате выполненной работы разработаны теоретические и практические положения о синтезе, закономерностях строения, физико-химических свойствах элементоорганических соединений германия, олова и алюминия, а также титана, содержащих органические лиганды различной топологии, совокупность которых следует квалифицировать как научное достижение. Показано, что последовательное изменение структуры лиганда (тип донорного атома, стерические параметры и электронные свойства заместителей, длина хелатной цепи, дентатность) позволяет целенаправленно управлять структурой, типом и свойствами комплекса. В ходе выполнения работы получено более 270 новых соединений; молекулярные структуры 95 соединений исследованы методом РСА.

1. В результате систематических исследований выявлены структурные и химические особенности комплексов Ge, Sn, Al, Ti с трансаннулярным связыванием, полученных на основе *несимметричных* полидентатных лигандов.

2. На основе новых и описанных ранее серий полидентатных лигандов *ONO*-, *ONNO*-, *NNN*-, *NNO*-, *SNO*-, *SOS*-типов синтезированы 70 *стабилизированных тетриленов*, что дало возможность ввести их в качестве реагентов и лигандов в современную элементоорганическую химию. Методами РСА и спектроскопии ЯМР (в том числе ЯМР ^{119}Sn для станниленов) выявлены закономерности строения тетриленов в зависимости от структуры лигандов. Показано, что введение объемных заместителей, использование фенольных производных, увеличение длины хелатной цепи и дентатности приводит к мономерным структурам; димеризация осуществляется за счет контакта E←O с образованием E_2O_2 цикла.

3. Детально исследованы химические свойства *тетриленов*. Мономерные тетрилены вступают в реакции присоединения, окисления, циклоприсоединения; эти реакции являются новыми методами синтеза разных классов производных элементов 14-ой группы (галогениды, сульфиды, диоксетаны, продукты циклоприсоединения), трудно доступных другими способами.

4. Стабилизированные *тетрилены* на основе полидентатных *ONO*- и *NNN*-лигандов использованы в качестве лигандов в комплексах переходных металлов. Так, при замещении карбонильных групп в $M(CO)_6$ (M = Mo, W) селективно получены моно- и дигермиленовые комплексы Mo, W. Показано, что гермилены на основе *NNN*-лигандов дают *транс*-$[R_2Ge]_2M(CO)_4$ (M = Mo, W) комплексы; *цис*-комплексы получены для *ONO*-тетриленов. Установлено (спектроскопия ЯМР, ИК), что гермилены на основе тридентатных лигандов являются сильными σ-донорами и слабыми π-акцепторами. При замещении лигандов в комплексах Pd(0) или Pd(+2) под действием стабилизированных тетриленов (L)E (E = Ge, Sn) на основе полидентатных лигандов впервые получены комплексы палладия $[(L)E]_4Pd$ (E = Ge, Sn); при использовании соединений Pd(+2) тетрилены действуют как восстановители.

5. Найдены и отработаны условия получения *несимметричных гипер*координированных *олигоорганотетреланов* на основе полидентатных лигандов (олигоорганогерман на основе триэтаноламина; серия олигоорганосиланов на основе аминотрис(фенолов)). *Несимметричные гипер*координированные олигоорганогерманы получены впервые.

6. Проведен направленный синтез *олигоорганотетреланов* с управляемой структурой (40 новых соединений). Оптимизированы условия синтеза нескольких серий олигоорганотетреланов (трифлатные; олиготиенильные; донорно-акцепторные; смешанные; содержащие исключительно акцепторные заместители). Олигоорганотетреланы с металлоорганическими $Cr(CO)_3$ группами исследованы впервые. Найдено, что для синтеза акцепторных производных оптимальной является

реакция гидрогермолиза. Установлено, что олигоорганотетреланы обладают полупроводниковыми и улучшенными люминесцентными свойствами; это является перспективным для применения данных соединений.

7. Получены серии метильных и алкоксидных комплексов алюминия на основе полидентатных *ONO*-, *ONNO*-, *NNN*-, *NNO*-лигандов; для их синтеза использовали взаимодействие с $AlMe_3$ и $[Al(OR)_3]_n$, соответственно. Впервые показано, что переметаллирование гермиленов на основе полидентатных лигандов под действием $AlMe_3$ является методом синтеза метильных комплексов алюминия. Методами РСА и спектроскопии ЯМР (в том числе ^{27}Al) установлено, что комплексы на основе *NNN*- и стерически объемных *NNO*-лигандов мономерны.

8. Установлена определяющая роль структуры полидентатного лиганда на тип продукта в реакциях синтеза комплексов титана. Полидентатные лиганды (LH_2) использовались для получения комплексов титана в реакциях переалкоксилирования $Ti(OR)_4$. Диалкоксиды $[L]Ti(OR)_2$ получены при использовании *ONO*-лигандов, содержащих объемные заместители. Увеличение дентатности при переходе от *ONO*- к *ONNO*-лиганду приводит к [L]Ti=O комплексу. Изменение типа связанных атомов в *NNO*-лигандах в случае стерически необъемных заместителей дает бис(лигандные) комплексы $[L]_2Ti$, при наличии громоздких заместителей – оксо-комплексы $([L]Ti)_2O$.

9. Установлена высокая активность комплексов алюминия, титана и станниленов на основе полидентатных лигандов в качестве инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров. Показано, что эти комплексы позволяют получать биоразлагаемые полиэфиры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками; они активны при полимеризации в массе, что актуально для промышленности; их можно использовать в качестве катализаторов синтеза лактиллактатов при *комнатной температуре*. Установлено, что структура лиганда определяет тип получаемого полиэфира. Так, в случае комплексов алюминия на основе *NNO*-, *NNN*-лигандов получены циклические полиэфиры; в остальных случаях – линейные полиэфиры. Разработана методология синтеза макромономеров поли-ε-капролактона и полилактида с использованием комплексов алюминия на основе *ON*- и *ONNO*-лигандов, содержащих фрагмент винилового эфира. Макромономеры получены в контролируемых условиях (M_w/M_n 1.1-1.5) с высокой функциональностью (F_n вплоть до 100 %).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. P. Power. Main-group elements as transition metals. // Nature. - 2010. - V. 463. - № 7278. - P. 171-177. - doi: 10.1038/nature08634.
2. M. Huang, M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, M. V. Zabalov, E. K. Lermontova, J. Sundermeyer, T. Linder, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Stabilized germylenes based on dialkanolamines: Synthesis, structure, chemical properties. // J. Organomet. Chem. - 2012. - V. 706–707. - №. - P. 66-83. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2012.01.018.
3. K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, B. N. Mankaev, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, D. A. Lemenovskii, S. S. Karlov. Synthesis, structure, and catalytic activity of new aluminum complexes formed with sterically bulky ligands. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 2014. - № 12. - С. 2630-2634). - 2014. - V. 63. - № 12. - P. 2630-2634. - doi: 10.1007/s11172-014-0790-5.
4. K. V. Zaitsev, Y. A. Piskun, Y. F. Oprunenko, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, I. V. Vasilenko, A. V. Churakov, S. V. Kostjuk. Controlled ring-opening homo- and copolymerization of ε-caprolactone and d,l-lactide by iminophenolate aluminum complexes: An efficient approach toward well-defined macromonomers. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2014. - V. 52. - № 9. - P. 1237-1250. - doi: 10.1002/pola.27110.
5. V. S. Cherepakhin, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, E. K. Lermontova, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Titanium(IV) Complexes Based on Tridentate N,N,O Ligands – Synthesis, Structure, and Thermal Decomposition. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2015. - V. 2015. - № 36. - P. 5903-5912. - doi: 10.1002/ejic.201500881.
6. M. M. Kireenko, E. A. Kuchuk, K. V. Zaitsev, V. A. Tafeenko, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, E. K. Lermontova, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Aluminum complexes based on pyridine substituted alcohols: synthesis, structure, and catalytic application in ROP. // Dalton Trans. - 2015. - V. 44. - № 26. - P. 11963-11976. - doi: 10.1039/C5DT01001B.
7. E. A. Kuchuk, B. N. Mankaev, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Titanium complexes based on pyridine containing dialcohols: Effect of a ligand. // Inorg. Chem. Commun. - 2016. - V. 67. - №. - P. 1-5. - doi: 10.1016/j.inoche.2016.02.023.
8. E. A. Kuchuk, K. V. Zaitsev, F. A. Mamedova, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, D. A. Lemenovsky, S. S. Karlov. Synthesis, structure, and catalytic activity of new aluminum and titanium complexes based on aminobisphenolate ligands containing bulky substituents. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. – 2016. – № 7. – С. 1743-1749). - 2016. - V. 65. - № 7. - P. 1743-1749. - doi: 10.1007/s11172-016-1505-x.
9. K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, A. V. Churakov, M. A. Navasardyan, M. P. Egorov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Synthesis and structural characterization of low-valent group 14 metal complexes based on aminobisphenol ligands. // Inorg. Chim. Acta. - 2017. - V. 461. - №. - P. 213-220. - doi: 10.1016/j.ica.2017.02.024.
10. B. N. Mankaev, K. V. Zaitsev, V. S. Timashova, G. S. Zaitseva, M. P. Egorov, S. S. Karlov. Tetrylenes based on 1,10-phenanthroline-containing diol: the synthesis and application as initiators of ε-caprolactone polymerization. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. – 2018. – № 3. – С. 542-547). - 2018. - V. 67. - № 3. - P. 542-547. - doi: 10.1007/s11172-018-2108-5.
11. Б. Н. Манкаев, К. В. Зайцев, Г. С. Зайцева, А. В. Чураков, М. П. Егоров, С. С. Карлов. Стерически затрудненные тетрилены на основе новых 1,10-фенантролинсодержащих диспиртов: инициаторы полимеризации ε-капролактона. // Изв. АН, Сер. Хим. - 2019. - V. - № 2. - P. 380-388. - doi: 10.1007/s11172-019-2396-4 (Russ. Chem. Bull. – 2019. – V. 68. – № 2. – P. 380-388).
12. Б. Н. Манкаев, К. В. Зайцев, Е. А. Кучук, М. В. Вершинина, Г. С. Зайцева, М. П. Егоров, С. С. Карлов. Новые тетрилены на основе замещенных диэтилентриаминов: синтез и применение в качестве инициаторов полимеризации ε-капролактона. // Изв. АН, Сер. Хим. - 2019. - V. - № 2. - P. 389-393. - doi: 10.1007/s11172-019-2397-3 (Russ. Chem. Bull. – 2019. – V. 68. – № 2. – P. 389-393).

13. Y. Kim, Y. Han, Y. Do. New half-sandwich metallocene catalysts for polyethylene and polystyrene. // J. Organomet. Chem. - 2001. - V. 634. - № 1. - P. 19-24. - doi: 10.1016/S0022-328X(01)01105-6.
14. R. Manivannan, G. Sundararajan. Latent Bimodal Polymerization of 1-Hexene by a Titanium-Based Diastereomeric Catalyst Containing a rac/meso-Aminodiol Ligand. // Macromolecules. - 2002. - V. 35. - № 21. - P. 7883-7890. - doi: 10.1021/ma020696b.
15. T. Kemmitt, G. J. Gainsford, N. I. Al-Salim, H. Robson-Marsden, D. V. Sevastyanov. Influence of Ligand Architecture on Bridging Bond Strength in Dimeric Titanium Aminoalkoxy-Diolates. // Aust. J. Chem. - 2003. - V. 56. - № 11. - P. 1147-1152. - doi: 10.1071/CH03056.
16. L. Lavanant, L. Toupet, C. W. Lehmann, J.-F. Carpentier. Group 4 Metal Complexes of Nitrogen-Bridged Dialkoxide Ligands: Synthesis, Structure, and Polymerization Activity Studies. // Organometallics. - 2005. - V. 24. - № 23. - P. 5620-5633. - doi: 10.1021/om0505817.
17. D. Dakshinamoorthy, F. Peruch. Block and random copolymerization of ε-caprolactone, L-, and rac-lactide using titanium complex derived from aminodiol ligand. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 2012. - V. 50. - № 11. - P. 2161-2171. - doi: 10.1002/pola.25983.
18. L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöller, D. Schollmeyer, G. Bradtmöller, K. Jurkschat. Trapping Molecular $SnBr_2(OH)_2$ by Tin Alkoxide Coordination: Syntheses and Molecular Structures of $[MeN(CH_2CMe_2O)_2SnBr_2]_2SnBr_2(OH)_2$ and $RN(CH_2CMe_2O)_2SnL$ [R = Me, *n*-Octyl; L = Lone Pair, $Cr(CO)_5$, $W(CO)_5$, $Fe(CO)_4$, Br_2]. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2012. - V. 2012. - № 21. - P. 3463-3473. - doi: 10.1002/ejic.201200182.
19. S. S. Karlov, E. K. Lermontova, M. V. Zabalov, A. A. Selina, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, M. Y. Antipin, G. S. Zaitseva. Synthesis, X-ray diffraction studies, and DFT calculations on hexacoordinated germanium derivatives: The case of germaspirobis(ocanes). // Inorg. Chem. - 2005. - V. 44. - № 13. - P. 4879-4886. - doi: 10.1021/ic048165m.
20. E. K. Lermontova, A. A. Selina, S. S. Karlov, A. i. V. Churakov, J. A. K. Howard, Y. i. F. Oprunenko, M. Y. Antipin, J. Sundermeyer, G. S. Zaitseva. The transannular interaction germanium-nitrogen in germocanes: The influence of substituents. // J. Organomet. Chem. - 2006. - V. 691. - № 26. - P. 5710-5724. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2006.08.011.
21. S. H. Kim, D. Ahn, M. J. Go, M. H. Park, M. Kim, J. Lee, Y. Kim. Dinuclear Aluminum Complexes as Catalysts for Cycloaddition of CO_2 to Epoxides. // Organometallics. - 2014. - V. 33. - № 11. - P. 2770-2775. - doi: 10.1021/om500257j.
22. P. Foley, M. Zeldin. Bis(dimethylamido)tin(II). Synthesis and characterization. // Inorg. Chem. - 1975. - V. 14. - № 9. - P. 2264-2267. - doi: 10.1021/ic50151a049.
23. A. Zschunke, C. Mügge, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Tzschach. The structure of 5-aza-2,8-dioxa-1-stanna(II)bicyclo[3.3.0]octane. // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. - 1983. - V. 13. - № 3. - P. 201-210. - doi: 10.1007/BF01161514.
24. T. Berends, L. Iovkova, G. Bradtmöller, I. Oppel, M. Schürmann, K. Jurkschat. $LSn(OCH_2CH_2)_2NR$ (L = lone pair, $W(CO)_5$; R = Me, *t*-Bu). The Molecular Structures of 5-Aza-2,8-dioxa-1-stannabicyclo[3.3.0]1.5octanes and Their Tungstenpentacarbonyl Complexes. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2009. - V. 635. - № 2. - P. 369-374. - doi: 10.1002/zaac.200800434.
25. L. D. Silverman, M. Zeldin. Synthesis and characterization of a new class of bivalent germanium compounds. // Inorg. Chem. - 1980. - V. 19. - № 1. - P. 272-273. - doi: 10.1021/ic50203a059.
26. M. Zeldin, R. Gsell. Synthesis of 5-aza-2,8-Dioxa-1-Stannocyclooctane and N-Organo Substituted Derivatives. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. - 1976. - V. 6. - № 1. - P. 11-19. - doi: 10.1080/00945717608057336.
27. K. V. Zaitsev, S. S. Karlov, A. A. Selina, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, B. Neumüller, J. A. K. Howard, G. S. Zaitseva. Titanium Complexes of Dialkanolamine Ligands: Synthesis and Structure. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2006. - V. 2006. - № 10. - P. 1987-1999. - doi: 10.1002/ejic.200501154.
28. K. V. Zaitsev, M. V. Bermeshev, A. A. Samsonov, J. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. L. Howard, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Titanium complexes based on chiral enantiopure dialkanolamines: synthesis, structures and catalytic activity. // New J. Chem. - 2008. - V. 32. - № 8. - P. 1415-1431. - doi: 10.1039/b714739b.

29. Y. A. Piskun, I. V. Vasilenko, S. V. Kostjuk, K. V. Zaitsev, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Titanium Complexes of Dialkanolamine Ligands as Initiators for Living Ring-Opening Polymerization of epsilon-Caprolactone. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2010. - V. 48. - № 5. - P. 1230-1240. - doi: 10.1002/pola.23886.
30. H. Mack, M. S. Eisen. A pyridine dialkoxide titanium dichloride complex. Synthesis and molecular structure of 2,6-bis(2,2-diphenyl-2-trimethylsilyloxy- ethyl)pyridine. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1998. - V. - № 6. - P. 917-922. - doi: 10.1039/A708041G.
31. K. V. Zaitsev, M. V. Bermeshev, S. S. Karlov, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, G. S. Zaitseva. Synthesis and structure of titanium alkoxides based on tetraphenyl substituted 2,6-dimethanolpyridine moiety. // Inorg. Chim. Acta. - 2007. - V. 360. - № 7. - P. 2507-2512. - doi: 10.1016/j.ica.2006.10.027.
32. N. Suzuki, G. Kobayashi, T. Hasegawa, Y. Masuyama. Syntheses and structures of titanium complexes having O,N,O-tridentate ligands and their catalytic ability for ethylene polymerization. // J. Organomet. Chem. - 2012. - V. 717. - № 0. - P. 23-28. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2012.07.030.
33. V. A. Tuskaev, S. C. Gagieva, D. A. Kurmaev, N. A. Kolosov, I. V. Fedyanin, B. M. Bulychev. Titanium (IV) complexes stabilized by 2,6-bis-(α,α′-diphenyl(hydroxy)methyl)-pyridine: Catalytic activity in olefin polymerization and impact of lithium and magnesium chlorides. // Inorg. Chim. Acta. - 2015. - V. 425. - №. - P. 275-281. - doi: 10.1016/j.ica.2014.11.001.
34. Y. Nakayama, N. Ikushima, A. Nakamura. *cis*-Specific Polymerization of Norbornene Catalyzed by Tungsten Based Complex Catalysts Bearing an O-N-O Tridentate Ligand. // Chem. Lett. - 1997. - V. 26. - № 9. - P. 861-862. - doi: 10.1246/cl.1997.861.
35. E. Gómez, R. Flores, G. Huerta, C. Alvarez-Toledano, R. A. Toscano, V. Santes, N. Nava, P. Sharma. Dimethyltin(IV) 2,6-disubstituted pyridine complexes. // J. Organomet. Chem. - 2003. - V. 672. - № 1–2. - P. 115-122. - doi: 10.1016/S0022-328X(03)00150-5.
36. B. Koning, J. Buter, R. Hulst, R. Stroetinga, R. M. Kellogg. Improved Synthesis of C_2-Symmetrical Pyridinediols and Synthesis of C_s-Symmetrical Pyridinediols. // Eur. J. Org. Chem. - 2000. - V. 2000. - № 15. - P. 2735-2743. - doi: 10.1002/1099-0690(200008)2000:15<2735::AID-EJOC2735>3.0.CO;2-K.
37. J. J. H. Edema, R. Libbers, A. Ridder, R. M. Kellogg, A. L. Spek. Novel silicon bisalkoxy complexes with a pseudo-atrane structure. Synthesis and molecular structures of 2,6-di(2-hydroxy(2-adamantyl)) ethylpyridine and 2,6-di(2-oxy(2-adamantylidine))ethylpyridine dimethylsilicon. // J. Organomet. Chem. - 1994. - V. 464. - № 2. - P. 127-131. - doi: 10.1016/0022-328X(94)87265-1.
38. E. Gómez, Z. Hernández, C. Alvarez-Toledano, R. A. Toscano, V. c. Santes, P. Sharma. Multinuclear NMR and X-ray diffraction study of pentacoordinated siloxane structures derived of pyridine diols. // J. Organomet. Chem. - 2002. - V. 648. - № 1–2. - P. 280-287. - doi: 10.1016/S0022-328X(01)01471-1.
39. W. J. Gu, B. X. Wang. (Pyridine-2,6-diyldimethylene)bis(diphenylmethanol). // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. - 2009. - V. 65. - № 2. - P. o233. - doi: 10.1107/S1600536808043572.
40. T. Steiner. The Hydrogen Bond in the Solid State. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2002. - V. 41. - № 1. - P. 48-76. - doi: 10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U.
41. B. Koning, J. W. de Boer, A. Meetsma, R. M. Kellogg. Synthesis and complexation characteristics of phenanthroline and bipyridine diols. // Arkivoc. - 2004. - V. - №. - P. 189-205. - doi: 10.3998/ark.5550190.0005.213
42. E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt. Coordination Chemistry of Amine Bis(phenolate) Titanium Complexes: Tuning Complex Type and Structure by Ligand Modification. // Inorg. Chem. - 2001. - V. 40. - № 17. - P. 4263-4270. - doi: 10.1021/ic010210s.
43. C.-T. Chen, C.-A. Huang, B.-H. Huang. Aluminum Complexes Supported by Tridentate Aminophenoxide Ligand as Efficient Catalysts for Ring-Opening Polymerization of ε-Caprolactone. // Macromolecules. - 2004. - V. 37. - № 21. - P. 7968-7973. - doi: 10.1021/ma0492014.
44. C. L. Boyd, T. Toupance, B. R. Tyrrell, B. D. Ward, C. R. Wilson, A. R. Cowley, P. Mountford. Synthesis, Structures, and Reactions of Titanium, Scandium, and Yttrium Complexes of Diamino-

bis(phenolate) Ligands: Monomeric, Dimeric, Neutral, Cationic, and Multiply Bonded Derivatives. // Organometallics. - 2005. - V. 24. - № 2. - P. 309-330. - doi: 10.1021/om0493661.

45. L.-C. Liang, S.-T. Lin, C.-C. Chien. Titanium Complexes of Tridentate Aminebiphenolate Ligands Containing Distinct N-Alkyls: Profound N-Substituent Effect on Ring-Opening Polymerization Catalysis. // Inorg. Chem. - 2013. - V. 52. - № 4. - P. 1780-1786. - doi: 10.1021/ic301551v.
46. A. J. Chmura, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, M. F. Mahon. Group 4 complexes of amine bis(phenolate)s and their application for the ring opening polymerisation of cyclic esters. // Dalton Trans. - 2006. - V. - № 7. - P. 887-889. - doi: 10.1039/B513345A.
47. P. McKeown, M. G. Davidson, J. P. Lowe, M. F. Mahon, L. H. Thomas, T. J. Woodman, M. D. Jones. Aminopiperidine based complexes for lactide polymerisation. // Dalton Trans. - 2016. - V. 45. - № 12. - P. 5374-5387. - doi: 10.1039/C5DT04695E.
48. X. Liu, C. Jian, D. Yu, J. Zhang, N. Tang, C. Wang, J. Wu. Synthesis, characterization of aluminum complexes supported by multidentate aminophenol ligands and application in the ring-opening polymerization of ε-caprolactone. // Inorg. Chem. Commun. - 2013. - V. 36. - №. - P. 206-211. - doi: 10.1016/j.inoche.2013.09.015.
49. L.-C. Liang, S.-T. Lin, C.-C. Chien. Aluminum Complexes of Tridentate Amine Biphenolate Ligands Containing Distinct N-alkyls: Synthesis and Catalytic Ring-opening Polymerization. // J. Chin. Chem. Soc. - 2013. - V. 60. - № 7. - P. 710-718. - doi: 10.1002/jccs.201200559.
50. E. Kober, Z. Janas, T. Nerkowski, L. B. Jerzykiewicz. Magnesium, zinc and aluminium complexes supported by tripodal diaminebis(aryloxido) ligands: synthesis, solid state and solution structure. // Dalton Trans. - 2013. - V. 42. - № 30. - P. 10847-10854. - doi: 10.1039/C3DT50938A.
51. E. Safaei, M. Rasouli, T. Weyhermüller, E. Bill. Synthesis and characterization of binuclear [ONXO]-type amine-bis(phenolate) copper(II) complexes. // Inorg. Chim. Acta. - 2011. - V. 375. - № 1. - P. 158-165. - doi: 10.1016/j.ica.2011.04.048.
52. E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt. Zirconium Complexes of Amine−Bis(phenolate) Ligands as Catalysts for 1-Hexene Polymerization: Peripheral Structural Parameters Strongly Affect Reactivity. // Organometallics. - 2001. - V. 20. - № 14. - P. 3017-3028. - doi: 10.1021/om0101285.
53. M. C. W. Chan, K.-H. Tam, Y.-L. Pui, N. Zhu. Surprising activity for Group 4 polyolefin catalysts [M{$(OAr)_2$py}Cl_2(thf)] (M = Zr, Ti) bearing tridentate pyridine-2,6-bis(aryloxide) ligands. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002. - V. - № 16. - P. 3085-3087. - doi: 10.1039/B206328J.
54. T. Agapie, L. M. Henling, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, J. E. Bercaw. Zirconium and Titanium Complexes Supported by Tridentate LX2 Ligands Having Two Phenolates Linked to Furan, Thiophene, and Pyridine Donors: Precatalysts for Propylene Polymerization and Oligomerization. // Organometallics. - 2008. - V. 27. - № 23. - P. 6245-6256. - doi: 10.1021/om800136y.
55. S. R. Golisz, J. E. Bercaw. Synthesis of Early Transition Metal Bisphenolate Complexes and Their Use as Olefin Polymerization Catalysts. // Macromolecules. - 2009. - V. 42. - № 22. - P. 8751-8762. - doi: 10.1021/ma901659q.
56. E. Kirillov, T. Roisnel, A. Razavi, J.-F. Carpentier. Group 4 Post-metallocene Complexes Incorporating Tridentate Silyl-Substituted Bis(naphthoxy)pyridine and Bis(naphthoxy)thiophene Ligands: Probing Systems for “Oscillating” Olefin Polymerization Catalysis. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 17. - P. 5036-5051. - doi: 10.1021/om900550s.
57. I. E. Nifant’ev, P. V. Ivchenko, V. V. Bagrov, S. M. Nagy, S. Mihan, L. N. Winslow, A. V. Churakov. Reaction of 2,8-Bis(o-hydroxyaryl)quinolines with Group 4 Metal Alkyls Resulting in Three Distinct Coordination Modes of the Tridentate Ligand. X-ray Structure of Complexes and Performance as Precursors in Ethylene Polymerization Catalysis. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 9. - P. 2685-2692. - doi: 10.1021/om4001555.
58. I. A. Tonks, J. C. Meier, J. E. Bercaw. Alkyne Hydroamination and Trimerization with Titanium Bis(phenolate)pyridine Complexes: Evidence for Low-Valent Titanium Intermediates and Synthesis of an Ethylene Adduct of Titanium(II). // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 12. - P. 3451-3457. - doi: 10.1021/om400080g.

59. J. S. Klitzke, T. Roisnel, E. Kirillov, O. d. L. Casagrande, J.-F. Carpentier. Yttrium– and Aluminum–Bis(phenolate)pyridine Complexes: Catalysts and Model Compounds of the Intermediates for the Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Racemic Lactide and β-Butyrolactone. // Organometallics. - 2014. - V. 33. - № 1. - P. 309-321. - doi: 10.1021/om401047r.
60. J. S. Klitzke, T. Roisnel, E. Kirillov, O. d. L. Casagrande, J.-F. Carpentier. Discrete O-Lactate and β-Alkoxybutyrate Aluminum Pyridine–Bis(naphtholate) Complexes: Models for Mechanistic Investigations in the Ring-Opening Polymerization of Lactides and β-Lactones. // Organometallics. - 2014. - V. 33. - № 20. - P. 5693-5707. - doi: 10.1021/om401214q.
61. F. Kröhnke. The Specific Synthesis of Pyridines and Oligopyridines. // Synthesis. - 1976. - V. 1976. - № 01. - P. 1-24. - doi: 10.1055/s-1976-23941.
62. R. Karki, P. Thapa, M. J. Kang, T. C. Jeong, J. M. Nam, H.-L. Kim, Y. Na, W.-J. Cho, Y. Kwon, E.-S. Lee. Synthesis, topoisomerase I and II inhibitory activity, cytotoxicity, and structure–activity relationship study of hydroxylated 2,4-diphenyl-6-aryl pyridines. // Bioorg. Med. Chem. - 2010. - V. 18. - № 9. - P. 3066-3077. - doi: 10.1016/j.bmc.2010.03.051.
63. Y. Jahng, L.-X. Zhao, Y.-S. Moon, A. Basnet, E.-k. Kim, H. Wook Chang, H. Kyung Ju, T. Cheon Jeong, E.-S. Lee. Simple aromatic compounds containing propenone moiety show considerable dual COX/5-LOX inhibitory activities. // Bioorg. Med. Chem. Lett. - 2004. - V. 14. - № 10. - P. 2559-2562. - doi: 10.1016/j.bmcl.2004.02.099.
64. P. E. Collier, S. M. Pugh, H. S. C. Clark, J. B. Love, A. J. Blake, F. G. N. Cloke, P. Mountford. Titanium and Niobium Imido Complexes Derived from Diamidoamine Ligands. // Inorg. Chem. - 2000. - V. 39. - № 9. - P. 2001-2005. - doi: 10.1021/ic991014c.
65. A. Dumitrescu, B. Martin-Vaca, H. Gornitzka, J.-B. Cazaux, D. Bourissou, G. Bertrand. Zinc(II), Samarium(III) and Tin(II) Complexes Featuring a Tridentate Nitrogen Donor for the Ring-Opening Copolymerization of (D,L)-Lactide and Glycolide. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2002. - V. 2002. - № 8. - P. 1948-1951. - doi: 10.1002/1099-0682(200208)2002:8<1948::AID-EJIC1948>3.0.CO;2-6.
66. L.-C. Liang, R. R. Schrock, W. M. Davis, D. H. McConville. Synthesis of Group 4 Complexes that Contain the Diamidoamine Ligands, $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2NCH_2CH_2)_2NR]^{2-}$ ($[Mes_2N_2NR]^{2-}$; R = H or CH_3), and Polymerization of 1-Hexene by Activated $[Mes_2N_2NR]ZrMe_2$ Complexes. // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 24. - P. 5797-5798. - doi: 10.1021/ja983636n.
67. D. J. Wilson, A. Sebastian, F. G. N. Cloke, A. G. Avent, P. B. Hitchcock. Synthesis and molecular structures of uranium and thorium diamidoamine complexes. // Inorg. Chim. Acta. - 2003. - V. 345. - №. - P. 89-94. - doi: 10.1016/S0020-1693(02)01296-3.
68. K. C. Hultzsch, F. Hampel, T. Wagner. New Yttrium Complexes Bearing Diamidoamine Ligands as Efficient and Diastereoselective Catalysts for the Intramolecular Hydroamination of Alkenes and Alkynes. // Organometallics. - 2004. - V. 23. - № 11. - P. 2601-2612. - doi: 10.1021/om030679q.
69. Y. Feng, J. Aponte, P. J. Houseworth, P. D. Boyle, E. A. Ison. Synthesis of Oxorhenium(V) Complexes with Diamido Amine Ancillary Ligands and Their Role in Oxygen Atom Transfer Catalysis. // Inorg. Chem. - 2009. - V. 48. - № 23. - P. 11058-11066. - doi: 10.1021/ic901434u.
70. A. D. Schwarz, Z. Chu, P. Mountford. Sulfonamide-Supported Aluminum Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 5. - P. 1246-1260. - doi: 10.1021/om901070g.
71. F. V. Cochran, P. J. Bonitatebus, R. R. Schrock. Molybdenum, Tungsten, and Rhenium d2 Complexes That Contain the $[(C_6F_5NCH_2CH_2)_2NMe]_2$- Ligand. // Organometallics. - 2000. - V. 19. - № 13. - P. 2414-2416. - doi: 10.1021/om0001117.
72. E. K. Lermontova, M. Huan, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, M. V. Zabalov, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Novel derivatives of hypervalent germanium: synthesis, structure, and stability. // Dalton Trans. - 2009. - V. - № 24. - P. 4695-4702. - doi: 10.1039/b901885a.
73. E. J. Corey. Robert Robinson Lecture. Retrosynthetic thinking—essentials and examples. // Chem. Soc. Rev. - 1988. - V. 17. - №. - P. 111-133. - doi: 10.1039/CS9881700111.

74. E. J. Corey. The Logic of Chemical Synthesis: Multistep Synthesis of Complex Carbogenic Molecules (Nobel Lecture). // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. - 1991. - V. 30. - № 5. - P. 455-465. - doi: 10.1002/anie.199104553.
75. M. Raj, Vishnumaya, S. K. Ginotra, V. K. Singh. Highly Enantioselective Direct Aldol Reaction Catalyzed by Organic Molecules. // Org. Lett. - 2006. - V. 8. - № 18. - P. 4097-4099. - doi: 10.1021/ol0616081.
76. P. Melchiorre, M. Marigo, A. Carlone, G. Bartoli. Asymmetric Aminocatalysis—Gold Rush in Organic Chemistry. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2008. - V. 47. - № 33. - P. 6138-6171. - doi: 10.1002/anie.200705523.
77. X. Ma, C.-S. Da, L. Yi, Y.-N. Jia, Q.-P. Guo, L.-P. Che, F.-C. Wu, J.-R. Wang, W.-P. Li. Highly efficient primary amine organocatalysts for the direct asymmetric aldol reaction in brine. // Tetrahedron: Asymmetry. - 2009. - V. 20. - № 12. - P. 1419-1424. - doi: 10.1016/j.tetasy.2009.05.032.
78. W. Zhang, R. Tang, H. Yu, S. Gao. Efficient asymmetric addition of diethylzinc to aldehydes using C2-novel chiral pyridine β-amino alcohols as chiral ligands. // Appl. Organomet. Chem. - 2014. - V. 28. - № 7. - P. 545-551. - doi: 10.1002/aoc.3161.
79. J. Mao, B. Wan, R. Wang, F. Wu, S. Lu. Concise Synthesis of Novel Practical Sulfamide−Amine Alcohols for the Enantioselective Addition of Diethylzinc to Aldehydes. // J. Org. Chem. - 2004. - V. 69. - № 26. - P. 9123-9127. - doi: 10.1021/jo048520q.
80. X. E. Hu. Nucleophilic ring opening of aziridines. // Tetrahedron. - 2004. - V. 60. - № 12. - P. 2701-2743. - doi: 10.1016/j.tet.2004.01.042.
81. B. T. Kelley, M. M. Joullié. Ring Opening of a Trisubstituted Aziridine With Amines: Regio- and Stereoselective Formation of Substituted 1,2-Diamines. // Org. Lett. - 2010. - V. 12. - № 19. - P. 4244-4247. - doi: 10.1021/ol101584z.
82. S. J. Bailey, S. M. Wales, A. C. Willis, P. A. Keller. Ring-Opening and -Expansion of 2,2′-Biaziridine: Access to Diverse Enantiopure Linear and Bicyclic Vicinal Diamines. // Org. Lett. - 2014. - V. 16. - № 16. - P. 4344-4347. - doi: 10.1021/ol502164b.
83. Z. Chai, P. J. Yang, H. Zhang, S. Wang, G. Yang. Synthesis of Chiral Vicinal Diamines by Silver(I)-Catalyzed Enantioselective Aminolysis of N-Tosylaziridines. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2017. - V. 56. - № 2. - P. 650-654. - doi: 10.1002/anie.201610693.
84. A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge. 5-Aza(Oxa, Thia)-2,8-dithia-1-stanna(II)-bicyclo[3.3.01,5]octane Intramolekular basenstabilisierte Stannylene. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1983. - V. 502. - № 7. - P. 158-164. - doi: 10.1002/zaac.19835020720.
85. K. Jurkschat, M. Scheer, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche. Crystal and molecular structure of 5-*t*-butyl-5-aza-2,8-dithia-1-stanna(II)bicyclo[3.3.0 ^{1,5}]octane. Identification of two different geometries along the dissociation-inversion pathway. // J. Organomet. Chem. - 1985. - V. 281. - № 2. - P. 173-180. - doi: 10.1016/0022-328X(85)87106-0.
86. U. Baumeister, H. Hartung, K. Jurkschat, A. Tzschach. Reactivity and crystal and molecular structure of 5-phenyl-5-phospha-2,8-dithia-1-stanna(II)bicyclo[3.3.o1,5]octane. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 304. - № 1. - P. 107-114. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)99679-7.
87. E. Subaşı, S. Çetin, H. Temel. Synthesis and Characterization of Stable Hetereocyclic (Schiff Base) Divalent Tin Species and Photogeneration of Their Transition Metal Carbonyl Complexes. // Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem. - 2013. - V. 43. - № 3. - P. 305-311. - doi: 10.1080/15533174.2012.740725.
88. B. Kaptein, G. Barf, R. M. Kellogg, F. Van Bolhuis. Synthesis and coordinating properties of ligands designed for modeling of the active site zinc of liver alcohol dehydrogenase. // J. Org. Chem. - 1990. - V. 55. - № 6. - P. 1890-1901. - doi: 10.1021/jo00293a039.
89. U. Zoller. Three-Membered Rings Containing Sulfur, in Chemistry of Heterocyclic Compounds, ed. A. Hassner, 1983, ch. 3, pp. 333-629. - doi: 10.1002/9780470187180.ch3.

90. F. G. Bordwell, H. M. Andersen, B. M. Pitt. The Reaction of Thiacyclopropanes (Olefin Sulfides) and Thiacyclobutanes with Organolithium Compounds. // J. Am. Chem. Soc. - 1954. - V. 76. - № 4. - P. 1082-1085. - doi: 10.1021/ja01633a045.
91. J. Braanalt, I. Kvarnstroem, S. C. T. Svensson, B. Classon, B. Samuelsson. A New Synthesis of 4-Thiofuranosides via Regioselective Opening of an Episulfide with Allylmagnesium Bromide. // J. Org. Chem. - 1994. - V. 59. - № 16. - P. 4430-4432. - doi: 10.1021/jo00095a017.
92. S. J. Mountford, E. M. Campi, A. J. Robinson, M. T. W. Hearn. Synthesis of N-heterocyclic ligands for use in affinity and mixed mode chromatography. // Tetrahedron. - 2011. - V. 67. - № 2. - P. 471-485. - doi: 10.1016/j.tet.2010.11.003.
93. C. L. Frye, G. A. Vincent, G. L. Hauschildt. Pentacoordinate Silicon Derivatives. III.1 2,2'2'-Nitrilotriphenol, a New Chelating Agent. // J. Am. Chem. Soc. - 1966. - V. 88. - № 12. - P. 2727-2730. - doi: 10.1021/ja00964a021.
94. A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes. A New Class of Silatranes: Structure and Dynamic NMR Behavior. // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - V. 122. - № 6. - P. 1066-1072. - doi: 10.1021/ja9926360.
95. D. A. Atwood, M. J. Harvey. Group 13 Compounds Incorporating Salen Ligands. // Chem. Rev. - 2001. - V. 101. - № 1. - P. 37-52. - doi: 10.1021/cr990008v.
96. R. Gawinecki, A. Kuczek, E. Kolehmainen, B. Osmialowski, T. M. Krygowski, R. Kauppinen. Influence of bond fixation in benzo-annulated N-Salicylideneanilines and their ortho-C(O)X derivatives (X = CH_3, NH_2, OCH_3) on tautomeric equilibria in solution. // J. Org. Chem. - 2007. - V. 72. - № 15. - P. 5598-5607. - doi: 10.1021/jo070454f.
97. W. Lin, G.-L. Dou, M.-H. Hu, C.-P. Cao, Z.-B. Huang, D.-Q. Shi. Facile, Efficient, and Diastereoselective Synthesis of Heterohelicene-like Molecules. // Org. Lett. - 2013. - V. 15. - № 6. - P. 1238-1241. - doi: 10.1021/ol400154j.
98. N. Tokitoh, R. Okazaki. Recent topics in the chemistry of heavier congeners of carbenes. // Coord. Chem. Rev. - 2000. - V. 210. - № 1. - P. 251-277. - doi: 10.1016/S0010-8545(00)00313-1.
99. M. Weidenbruch. Some recent advances in the chemistry of silicon and its homologues in low coordination states. // J. Organomet. Chem. - 2002. - V. 646. - № 1–2. - P. 39-52. - doi: 10.1016/S0022-328X(01)01262-1.
100. O. Kühl. N-heterocyclic germylenes and related compounds. // Coord. Chem. Rev. - 2004. - V. 248. - № 5–6. - P. 411-427. - doi: 10.1016/j.ccr.2003.12.004.
101. Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh. Stable Heavier Carbene Analogues. // Chem. Rev. - 2009. - V. 109. - № 8. - P. 3479-3511. - doi: 10.1021/cr900093s.
102. V. Y. Lee, A.Sekiguchi, Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to stable Compounds, J. Wiley, Chichester, 2010. pp. 1-448. - doi: 10.1002/9780470669266.
103. W. P. Neumann. Germylenes and stannylenes. // Chem. Rev. - 1991. - V. 91. - № 3. - P. 311-334. - doi: 10.1021/cr00003a002.
104. E. O. Fischer, H. Grubert. Di-cyclopentadienyl-zinn. // Z. Naturforsch. - 1956. - V. 11b. - №. - P. 423-424. - doi.
105. P. Jutzi, W. Steiner, K. Stroppel. Synthese und Reaktionen neuer Germylen-Komplexe von Chrom und Wolfram. // Chem. Ber. - 1980. - V. 113. - № 10. - P. 3357-3365. - doi: 10.1002/cber.19801131024.
106. P. Jutzi, B. Hampel, K. Stroppel, C. Krüger, K. Angermund, P. Hofmann. Cyclopentadienylsubstituierte Germylene und Stannylene als Komplexliganden. // Chem. Ber. - 1985. - V. 118. - № 7. - P. 2789-2797. - doi: 10.1002/cber.19851180720.
107. P. Jutzi, B. Hampel, M. B. Hursthouse, A. J. Howes. Transition metal complexes of cyclopentadienylgermylenes; the X-ray structure of $(Me_5C_5)[(Me_3Si)_2CH]Ge{\rightarrow}W(CO)_5$. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 299. - № 1. - P. 19-27. - doi: 10.1016/0022-328x(86)84030-x.

108. J. Barrau, G. Rima. Stable germanium analogs of carbenes, imines, ketones, thiones, selones and tellones. // Coord. Chem. Rev. - 1998. - V. 178–180, Part 1. - №. - P. 593-622. - doi: 10.1016/S0010-8545(98)00076-9.
109. P. J. Davidson, M. F. Lappert. Stabilisation of metals in a low co-ordinative environment using the bis(trimethylsilyl)methyl ligand; coloured Sn and Pb alkyls, $M[CH(SiMe_3)_2]_2$. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1973. - V. - № 9. - P. 317a-317a. - doi: 10.1039/C3973000317A.
110. R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power. Synthesis and Characterization of the Monomeric Diaryls $M\{C_6H_3\text{-}2,6\text{-}Mes_2\}_2$ (M = Ge, Sn, or Pb; Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$−) and Dimeric Aryl−Metal Chlorides $[M(Cl)\{C_6H_3\text{-}2,6\text{-}Mes_2\}]_2$ (M = Ge or Sn). // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 9. - P. 1920-1925. - doi: 10.1021/om960929l.
111. M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto. The First Isolable Dialkylsilylene. // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 41. - P. 9722-9723. - doi: 10.1021/ja9925305.
112. B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power. Isolation of a Stable, Acyclic, Two-Coordinate Silylene. // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - V. 134. - № 15. - P. 6504-6507. - doi: 10.1021/ja301091v.
113. P. Wilfling, K. Schittelkopf, M. Flock, R. H. Herber, P. P. Power, R. C. Fischer. Influence of Ligand Modifications on Structural and Spectroscopic Properties in Terphenyl Based Heavier Group 14 Carbene Homologues. // Organometallics. - 2015. - V. 34. - № 11. - P. 2222-2232. - doi: 10.1021/om500946e.
114. D. H. Harris, M. F. Lappert. Monomeric, volatile bivalent amides of group IV_B elements, $M(N^1R_2)_2$ and $M(NR^1R^2)_2$ (M = Ge, Sn, or Pb; R^1 = Me_3Si, R^2 = Me_3C). // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1974. - V. - № 21. - P. 895-896. - doi: 10.1039/C39740000895.
115. C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman. Tin(II) organosilylamines. // J. Am. Chem. Soc. - 1974. - V. 96. - № 22. - P. 7160-7162. - doi: 10.1021/ja00829a086.
116. M. Walewska, J. Baumgartner, C. Marschner. Synthesis of vinyl germylenes. // Chem. Commun. - 2015. - V. 51. - № 2. - P. 276-278. - doi: 10.1039/C4CC07675C.
117. A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge. A Stable Two-Coordinate Acyclic Silylene. // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - V. 134. - № 15. - P. 6500-6503. - doi: 10.1021/ja301042u.
118. A. J. Ruddy, P. A. Rupar, K. J. Bladek, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines. On the Bonding in N-Heterocyclic Carbene Complexes of Germanium(II). // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 6. - P. 1362-1367. - doi: 10.1021/om900977g.
119. S. M. I. Al-Rafia, M. R. Momeni, R. McDonald, M. J. Ferguson, A. Brown, E. Rivard. Controlled Growth of Dichlorogermanium Oligomers from Lewis Basic Hosts. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2013. - V. 52. - № 25. - P. 6390-6395. - doi: 10.1002/anie.201302767.
120. L. Iovkova-Berends, M. Seiger, T. Westfeld, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat. Extending the Family of N-Heterocyclic Heavy Carbene Analogues: Synthesis and Crystal and Molecular Structures of $MeN[CH_2C(O)N(R)]_2Sn$ (R = $Me_2NCH_2CH_2$, $PhCH_2$, Me_3CCH_2). // Eur. J. Inorg. Chem. - 2013. - V. 2013. - № 34. - P. 5836-5842. - doi: 10.1002/ejic.201300535.
121. L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo. Organic Amides as Suitable Precursors to Stabilize Stannylenes. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 12. - P. 3557-3561. - doi: 10.1021/om400476c.
122. A. Stasch, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk. Thermally stable lead(ii) amidinates and guanidinates. // New J. Chem. - 2008. - V. 32. - № 5. - P. 829-834. - doi: 10.1039/B718537E.
123. S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke. High Yield Access to Silylene RSiCl (R = $PhC(NtBu)_2$) and Its Reactivity toward Alkyne: Synthesis of Stable Disilacyclobutene. // J. Am. Chem. Soc. - 2010. - V. 132. - № 3. - P. 1123-1126. - doi: 10.1021/ja9091374.
124. S. S. Sen, J. Hey, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke. Striking Stability of a Substituted Silicon(II) Bis(trimethylsilyl)amide and the Facile Si–Me Bond Cleavage without a Transition Metal Catalyst. // J. Am. Chem. Soc. - 2011. - V. 133. - № 31. - P. 12311-12316. - doi: 10.1021/ja205369h.

125. R. Tacke, C. Kobelt, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka. Synthesis, structure and reactivity of a donor-stabilised silylene with a bulky bidentate benzamidinato ligand. // Dalton Trans. - 2015. - V. 44. - № 33. - P. 14959-14974. - doi: 10.1039/C5DT01581B.
126. T. Chlupatý, Z. Růžičková, M. Horáček, J. Merna, M. Alonso, F. De Proft, A. Růžička. Reactivity of Tin(II) Guanidinate with 1,2- and 1,3-Diones: Oxidative Cycloaddition or Ligand Substitution? // Organometallics. - 2015. - V. 34. - № 11. - P. 2202-2211. - doi: 10.1021/om500873a.
127. I. Saur, S. Garcia Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau. In Search of Cationic Germanium(II)−Transition Metal Complexes $L^2Ge^+W(CO)_5$ and $L^2Ge^+W(CO)_4Ge^+L^2$. // Organometallics. - 2005. - V. 24. - № 12. - P. 2988-2996. - doi: 10.1021/om050214v.
128. J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, E. C. Y. Tam. The synthesis of monomeric terminal lead aryloxides: dependence on reagents and conditions. // Dalton Trans. - 2007. - V. - № 31. - P. 3360-3362. - doi: 10.1039/B707984B.
129. A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess. Steering S−H and N−H Bond Activation by a Stable N-Heterocyclic Silylene: Different Addition of H_2S, NH_3, and Organoamines on a Silicon(II) Ligand versus Its Si(II)→$Ni(CO)_3$ Complex. // J. Am. Chem. Soc. - 2010. - V. 132. - № 9. - P. 3038-3046. - doi: 10.1021/ja910305p.
130. E. C. Y. Tam, M. P. Coles, J. D. Smith, J. R. Fulton. The steric influence of β-diketiminato ligands on the coordination chemistry of lead(II). // Polyhedron. - 2015. - V. 85. - №. - P. 284-294. - doi: 10.1016/j.poly.2014.08.004.
131. M. J. Taylor, E. J. Coakley, M. P. Coles, H. Cox, J. R. Fulton. β-Diketiminato Organolead Complexes: Structures, ^{207}Pb NMR, and Hammett Correlations. // Organometallics. - 2015. - V. 34. - № 11. - P. 2515-2521. - doi: 10.1021/om501223a.
132. M. Huang, M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, E. K. Lermontova, D. Sorokin, T. Linder, J. Sundermeyer, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Stabilized germylenes based on diethylenetriamines and related diamines: Synthesis, structures, and chemical properties. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2012. - V. 2012. - № 23. - P. 3712-3724. - doi: 10.1002/ejic.201200363.
133. M. Huang, M. M. Kireenko, E. m. K. Lermontova, A. V. Churakov, Y. F. Oprunenko, K. V. Zaitsev, D. Sorokin, K. Harms, J. Sundermeyer, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Novel Stannylenes Stabilized with Diethylenetriamido and -Related Amido Ligands: Synthesis, Structure, and Chemical Properties. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2013. - V. 639. - № 3-4. - P. 502-511. - doi: 10.1002/zaac.201200552.
134. M. Huang, E. K. Lermontova, K. V. Zaitsev, A. V. Churakov, Y. F. Oprunenko, J. A. K. Howard, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Novel germylenes and stannylenes based on pyridine-containing dialcohol ligands. // J. Organomet. Chem. - 2009. - V. 694. - № 23. - P. 3828-3832. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2009.06.039.
135. M. Huang, M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Germylenes derived from pyridine-containing diols: reactions with diphenylphosphoryl azide and 9,10-phenanthrenequinone // Chem. Heterocycl. Compd. (Хим. Гетероцикл. Соед. - 2011.- № 12. - С. 1891-1896). - 2012. - V. 47. - № 12. - P. 1584-1589. - doi: 10.1007/s10593-012-0950-1.
136. T. Zöller, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat. On the Reaction of Elemental Tin with Alcohols: A Straightforward Approach to Tin(II) and Tin(IV) Alkoxides and Related Tinoxo Clusters. // Chem. – Eur. J. - 2011. - V. 17. - № 8. - P. 2361-2364. - doi: 10.1002/chem.201003338.
137. T. Zöller, L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, K. Jurkschat. Intramolecular N→Sn Coordination in Tin(II) and Tin(IV) Compounds Based on Enantiopure Ephedrine Derivatives. // Inorg. Chem. - 2011. - V. 50. - № 17. - P. 8645-8653. - doi: 10.1021/ic201203u.
138. L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöller, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat. Tin(II) and Tin(IV) Compounds with Scorpion-Shaped Ligands – Intramolecular N→Sn *vs.* Intermolecular O→Sn Coordination. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2012. - V. 2012. - № 19. - P. 3191-3199. - doi: 10.1002/ejic.201200145.

139. L. Wang, C. E. Kefalidis, T. Roisnel, S. Sinbandhit, L. Maron, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin. Structure *vs.* ^{119}Sn NMR Chemical Shift in Three-Coordinated Tin(II) Complexes: Experimental Data and Predictive DFT Computations. // Organometallics. - 2015. - V. 34. - № 11. - P. 2139-2150. - doi: 10.1021/om5007566.
140. D. A. Kurmaev, N. A. Kolosov, S. C. Gagieva, A. O. Borissova, V. A. Tuskaev, N. M. Bravaya, B. M. Bulychev. Coordination compounds of chromium (+3) and vanadium (+3) and (+5) with 2,6-bis(diphenylhydroxymethyl)pyridyl ligand: Synthesis and study of catalytic activity in the polymerization of ethylene. // Inorg. Chim. Acta. - 2013. - V. 396. - №. - P. 136-143. - doi: 10.1016/j.ica.2012.11.006.
141. M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler. Synthesis and Structure of a Stable Silylene. // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - V. 116. - № 6. - P. 2691-2692. - doi: 10.1021/ja00085a088.
142. A. V. Zabula, F. E. Hahn. Mono- and Bidentate Benzannulated N-Heterocyclic Germylenes, Stannylenes and Plumbylenes. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2008. - V. 2008. - № 33. - P. 5165-5179. - doi: 10.1002/ejic.200800866.
143. S. Krupski, C. Schulte to Brinke, H. Koppetz, A. Hepp, F. E. Hahn. Protic N-Heterocyclic Germylenes and Stannylenes: Synthesis and Reactivity. // Organometallics. - 2015. - V. 34. - № 11. - P. 2624-2631. - doi: 10.1021/om5012616.
144. R. K. Siwatch, S. Kundu, D. Kumar, S. Nagendran. Bulky Aminotroponiminate-Stabilized Germylene Monochloride and Its Alkyne Derivatives. // Organometallics. - 2011. - V. 30. - № 7. - P. 1998-2005. - doi: 10.1021/om200035z.
145. S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass. Synthesis and Structural Characterization of Tin Analogues of N-Heterocyclic Carbenes. // Inorg. Chem. - 2008. - V. 47. - № 23. - P. 11367-11375. - doi: 10.1021/ic801479g.
146. S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, M. P. Egorov. Tetrylenes based on tri- and tetradentate ONO-, NNO-, NNN-, and ONNO-type ligands: synthesis, structure, and reactivity. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 2019. - № 6. - С. 1129-1142). - 2019. - V. 68. - № 6. - P. 1129-1142 -doi: 10.1007/s11172-019-2532-1.
147. С. С. Карлов. Новые металлатраны, металлоканы и родственные им каркасные соединения. Дисс. доктор. хим. наук, Химический факультет, МГУ, 2007, сс. 1-337.
148. М. Хуан. Стабильные гермилены и станнилены на основе диалканоламинов, диэтилентриаминов и родственных лигандов: синтез, структура, реакционная способность. Дисс. кандидат. хим. наук, Химический факультет, МГУ, 2010, сс. 1-155.
149. М. М. Киреенко. Пространственно затрудненные тридентатные органические лиганды и комплексы металлов на их основе: синтез, структура, свойства. Дисс. кандидат. хим. наук, Химический факультет, МГУ, 2013, сс. 1-162.
150. Е. А. Кучук. Новые металлсодержащие инициаторы полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров на основе лигандов NO-, ONO-, ONNO- и NNN-типов. Дисс. кандидат. хим. наук, Химический факультет, МГУ, 2017, сс. 1-200.
151. М. Хуан, М. М. Киреенко, Э. Х. Лермонтова, А. В. Чураков, Ю. Ф. Опруненко, К. В. Зайцев, С. С. Карлов, Д. А. Леменовский, Г. С. Зайцева. Димерные станнилены на основе замещенных диэтаноламинов. // Бутлеров. Сооб. - 2011. - V. 24. - № 3. - P. 26-38. - doi.
152. K. V. Zaitsev, V. S. Cherepakhin, A. V. Churakov, A. S. Peregudov, B. N. Tarasevich, M. P. Egorov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Extending the family of stable heavier carbenes: New tetrylenes based on N,N,O-ligands. // Inorg. Chim. Acta. - 2016. - V. 443. - №. - P. 91-100. - doi: 10.1016/j.ica.2015.12.025.
153. B. Wrackmeyer, C. Stader, K. Horchler. Multinuclear magnetic resonance studies of cyclic monomeric bis(amino)plumbylenes and bis(amino)stannylenes and a new type of correlation between ^{119}Sn and ^{207}Pb chemical shifts. // J. Magn. Reson. (1969). - 1989. - V. 83. - № 3. - P. 601-607. - doi: 10.1016/0022-2364(89)90353-3.

154. B. Wrackmeyer. Application of ^{119}Sn NMR Parameters. // Annu. Rep. NMR Spectrosc. - 1999. - V. 38. - №. - P. 203-264. - doi: 10.1016/S0066-4103(08)60038-1.
155. A. Sebald. Solid State NMR Applications in Organotin and Organolead Chemistry, in Advanced applications of NMR to organometallic chemistry eds. M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer, J. Wiley, Chichester, 1996, pp. 123-158. - doi.
156. R. Hani, R. A. Geanangel. ^{119}Sn NMR in coordination chemistry. // Coord. Chem. Rev. - 1982. - V. 44. - № 2. - P. 229-246. - doi: 10.1016/S0010-8545(00)80522-6.
157. L. Broeckaert, J. Turek, R. Olejník, A. Růžička, M. Biesemans, P. Geerlings, R. Willem, F. De Proft. Combined NMR and DFT Study on the Complexation Behavior of Lappert's Tin(II) Amide. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 7. - P. 2121-2134. - doi: 10.1021/om3012344.
158. M. M. Olmstead, P. P. Power. Structural studies of tin(II) and lead(II) dimethylamides: X-ray crystal structure of $[Sn(NMe_2)_2]_2$ and isolation of its lead analog. // Inorg. Chem. - 1984. - V. 23. - № 4. - P. 413-415. - doi: 10.1021/ic00172a007.
159. A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat. 5-Thia-2,8(N-alkyl)diaza-1-stanna(II)-bicyclo[3.3.01,5]octane – Intramolekular basenstabilisierte Diazastannylene. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1984. - V. 515. - № 8. - P. 147-150. - doi: 10.1002/zaac.19845150817.
160. M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai. Chemistry of organosilicon compounds. 287. Synthesis and x-ray structure of the first dicoordinate dialkylstannylene that is monomeric in the solid state. // J. Am. Chem. Soc. - 1991. - V. 113. - № 20. - P. 7785-7787. - doi: 10.1021/ja00020a064.
161. C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J. J. Zuckerman. Decaphenylgermanocen, -stannocen und -plumbocen sowie Pentaphenylstannocen: Synthese, Eigenschaften und CPMAS-Metall-NMR-Messungen. // Chem. Ber. - 1988. - V. 121. - № 10. - P. 1745-1751. - doi: 10.1002/cber.19881211008.
162. A. Tzschach, W. Uhlig. 1-Organo-diptych-thiaphosphastanno(II)-lidine. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1981. - V. 475. - № 4. - P. 251-255. - doi: 10.1002/zaac.19814750427.
163. A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer. 6-(N-Methyl)aza-2,10-dithia-1-stanna(II)-bicyclo[4,4,01,6]decan – ein Zehnring mit transannularer Zinn-Stickstoff-Wechselwirkung. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1983. - V. 507. - № 12. - P. 196-198. - doi: 10.1002/zaac.19835071224.
164. M. Veith, C. Mathur, V. Huch. New heterosiloxanes of bivalent Group 14 elements and their reactions with $[Mo(CO)_6]$: crystal structures of $[\{M(.mu.\text{-}OBu\text{-}t)(OSiPh_3)\}_2]$ (M = Ge or Sn) and $[\{Sn(.mu.\text{-}OBu\text{-}t)(OSiPh_3)\}_2Mo(CO)_5]$. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1997. - V. - № 6. - P. 995-1000. - doi: 10.1039/A607153H.
165. N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, M. G. Kuznetsova, V. N. Khrustalev, Y. A. Ustynyuk, M. S. Nechaev, V. V. Lunin, J. Barrau, G. Rima. New Stable Germylenes, Stannylenes, and Related Compounds. 1. Stable Germanium(II) and Tin(II) Compounds $M(OCH_2CH_2NMe_2)_2$ (M = Ge, Sn) with Intramolecular Coordination Metal−Nitrogen Bonds. Synthesis and Structure. // Organometallics. - 2003. - V. 22. - № 8. - P. 1675-1681. - doi: 10.1021/om020719a.
166. D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau. Stable heterocyclic (Schiff base) divalent Group 14 element species M-O-Schiff base-O (M=Ge, Sn, Pb). // J. Organomet. Chem. - 1999. - V. 592. - № 1. - P. 1-10. - doi: 10.1016/S0022-328X(99)00434-9.
167. R. Gericke, J. Wagler. Molecular structures of Sn(II) and Sn(IV) compounds with di-, tri- and tetramethylene bridged salen* type ligands. // Main Group Metal Chem. - 2014. - V. 37. - № 1-2. - P. 1-9. - doi: 10.1515/mgmc-2014-0004.
168. H. Jing, S. K. Edulji, J. M. Gibbs, C. L. Stern, H. Zhou, S. T. Nguyen. (Salen)Tin Complexes: Syntheses, Characterization, Crystal Structures, and Catalytic Activity in the Formation of Propylene Carbonate from CO_2 and Propylene Oxide. // Inorg. Chem. - 2004. - V. 43. - № 14. - P. 4315-4327. - doi: 10.1021/ic034855z.
169. J.-L. Fauré, H. Gornitzka, R. Réau, D. Stalke, G. Bertrand. The Dramatic Influence of Diamidoamine Ligands on the Structure and Reactivity of Low-Valent Tin and Bismuth Derivatives. // Eur. J. Inorg.

Chem. - 1999. - V. 1999. - № 12. - P. 2295-2299. - doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(199912)1999:12<2295::AID-EJIC2295>3.0.CO;2-F.

170. L. Wang, C. E. Kefalidis, S. Sinbandhit, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, L. Maron, Y. Sarazin. Heteroleptic Tin(II) Initiators for the Ring-Opening (Co)Polymerization of Lactide and Trimethylene Carbonate: Mechanistic Insights from Experiments and Computations. // Chem. – Eur. J. - 2013. - V. 19. - № 40. - P. 13463-13478. - doi: 10.1002/chem.201301751.
171. J. Wu, X. Pan, N. Tang, C.-C. Lin. Synthesis, characterization of aluminum complexes and the application in ring-opening polymerization of *L*-lactide. // Eur. Polym. J. - 2007. - V. 43. - № 12. - P. 5040-5046. - doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.041.
172. M. Zeldin, R. Gsell. Spectroscopic properties of 5-aza-2,8-dioxa-1-stannocyclooctanes. // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1978. - V. 40. - № 4. - P. 597-601. - doi: 10.1016/0022-1902(78)80373-X.
173. M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Riviere, M. Riviere-Baudet. Subvalent Group 4B metal alkyls and amides. Part 5. The synthesis and physical properties of thermally stable amides of germanium(II), tin(II), and lead(II). // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1977. - V. - № 20. - P. 2004-2009. - doi: 10.1039/DT9770002004.
174. T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, A. J. Thorne. Chemistry of bulky alkoxides of bivalent germanium and tin; structures of gaseous $[Sn(OBu\text{-}t)_2]_2$ and crystalline $Ge(OC(Bu\text{-}t)_3)_2$. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1985. - V. - № 14. - P. 939-941. - doi: 10.1039/C39850000939.
175. V. N. Khrustalev, I. A. Portnyagin, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, Y. A. Ustynyuk, M. Y. Antipin. New stable germylenes, stannylenes, and related compounds. 5. Germanium(II) and tin(II) azides $[N_3\text{-}E^{14}\text{-}OCH_2CH_2NMe_2]_2$ (E^{14} = Ge, Sn): synthesis and structure. // J. Organomet. Chem. - 2005. - V. 690. - № 4. - P. 1056-1062. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2004.09.091.
176. V. N. Khrustalev, I. A. Portnyagin, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, M. S. Nechaev, Y. A. Ustynyuk, M. Y. Antipin, V. Lunin. New stable germylenes, stannylenes, and related compounds: 6. Heteroleptic germanium(II) and tin(II) compounds $[(SiMe_3)_2N\text{-}E^{14}\text{-}OCH_2CH_2NMe_2]_n$ (E^{14}=Ge, n=1; Sn, n=2): synthesis and structure. // J. Organomet. Chem. - 2005. - V. 690. - № 5. - P. 1172-1177. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.024.
177. N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, V. N. Khrustalev, M. Y. Antipin, Y. A. Ustynyuk, M. S. Nechaev, V. V. Lunin. New Stable Germylenes, Stannylenes, and Related Compounds. 3. Stable Monomers $XGeOCH_2CH_2NMe_2$ (X = Cl, OCOMe) with Only One Intramolecular Coordination Metal−Nitrogen Bond: Synthesis and Structure. // Organometallics. - 2003. - V. 22. - № 26. - P. 5441-5446. - doi: 10.1021/om034068+.
178. J. M. Plummer, J. A. Weitgenant, B. C. Noll, J. W. Lauher, O. Wiest, P. Helquist. Synthesis, Structure, and Metal Complexation Behavior of a New Type of Functionalized Chiral Phenanthroline Derivative. // J. Org. Chem. - 2008. - V. 73. - № 10. - P. 3911-3914. - doi: 10.1021/jo702566m.
179. O. Brusylovets, O. Yrushnikov, D. Naumova, N. Klishin, E. Rusanov. (N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine-.kappa.N)bis(2,4,6-trimethylphenolato-.kappa.O)germanium(II). // Acta Crystallogr., Sect. E. - 2012. - V. 68. - № 3. - P. m296. - doi: 10.1107/S160053681200503X.
180. L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmoller, D. Schollmeyer, K. Jurkschat. Syntheses, Structures and Reactivity of New Intramolecularly Coordinated Tin Alkoxides Based on an Enantiopure Ephedrine Derivative. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2011. - V. 2011. - № 24. - P. 3632-3643. - doi: 10.1002/ejic.201100352.
181. B. Wrackmeyer. Application of ^{207}Pb NMR parameters. // Annu. Rep. NMR Spectrosc. - 2002. - V. 47. - №. - P. 1-37. - doi: 10.1016/S0066-4103(02)47037-8.
182. L. Wang, S. Fadlallah, C. Bellini, C. Orione, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin. Structurally Characterized Lead(II) Alkoxides as Potent Ring-Opening Polymerization Catalysts. // Organometallics. - 2015. - V. 34. - № 7. - P. 1321-1327. - doi: 10.1021/acs.organomet.5b00052.
183. B. D. Rekken, T. M. Brown, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power. Stable Plumbylene Dichalcogenolate Monomers with Large Differences in Their Interligand Angles and the Synthesis and Characterization of a Monothiolato Pb(II) Bromide and Lithium Trithiolato Plumbate. // Inorg. Chem. - 2013. - V. 52. - № 6. - P. 3054-3062. - doi: 10.1021/ic302513c.

184. S. Yao, S. Block, M. Brym, M. Driess. A new type of heteroleptic complex of divalent lead and synthesis of the P-plumbyleniophosphasilene, $R_2Si=P-Pb(L)$: (L = .beta.-diketiminate). // Chem. Commun. - 2007. - V. - № 37. - P. 3844-3846. - doi: 10.1039/B710888E.
185. L. Wang, S.-C. Rosca, V. Poirier, S. Sinbandhit, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin. Stable divalent germanium, tin and lead amino(ether)-phenolate monomeric complexes: structural features, inclusion heterobimetallic complexes, and ROP catalysis. // Dalton Trans. - 2014. - V. 43. - № 11. - P. 4268-4286. - doi: 10.1039/C3DT51681D.
186. V. N. Khrustalev, R. R. Aysin, I. V. Borisova, A. S. Peregudov, L. A. Leites, N. N. Zemlyansky. A new stable monomeric lead(ii) dithiolate $Pb(SCH_2CH_2NMe_2)_2$: an interplay between a dynamic "flip-flop" process in solution and conformational isomerism in the solid-state. // Dalton Trans. - 2010. - V. 39. - № 40. - P. 9480-9483. - doi: 10.1039/C0DT00783H.
187. R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. S. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris. Quantitative Interpretation of Diffusion-Ordered NMR Spectra: Can We Rationalize Small Molecule Diffusion Coefficients? // Angew. Chem., Int. Ed. - 2013. - V. 52. - № 11. - P. 3199-3202. - doi: 10.1002/anie.201207403.
188. Z. B. Maksic, B. Kovacevic. Neutral vs. zwitterionic form of arginine-an ab initio study. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. - 1999. - V. - № 11. - P. 2623-2629. - doi: 10.1039/A902404B.
189. A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke. Reactivity of germanium(II) hydride with nitrous oxide, trimethylsilyl azide, ketones, and alkynes and the reaction of a methyl analogue with trimethylsilyl diazomethane. // Dalton Trans. - 2010. - V. 39. - № 1. - P. 132-138. - doi: 10.1039/B914164B.
190. L. Ferro, P. B. Hitchcock, M. P. Coles, J. R. Fulton. Reactivity of Divalent Germanium Alkoxide Complexes Is in Sharp Contrast to the Heavier Tin and Lead Analogues. // Inorg. Chem. - 2012. - V. 51. - № 3. - P. 1544-1551. - doi: 10.1021/ic201841m.
191. A. Jana, B. Nekoueishahraki, H. W. Roesky, C. Schulzke. Stable Compounds of Composition LGe(II)R (R = OH, PhO, C_6F_5O, $PhCO_2$) Prepared by Nucleophilic Addition Reactions. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 13. - P. 3763-3766. - doi: 10.1021/om900149k.
192. A. McHeik, N. Katir, A. Castel, H. Gornitzka, S. Massou, P. Rivière, T. Hamieh. Germylenes and Stannylenes with Chelating Anilido–Imine Ligands: Syntheses, Structures and Reactivity. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2008. - V. 2008. - № 34. - P. 5397-5403. - doi: 10.1002/ejic.200800723.
193. Y. Yang, N. Zhao, Y. Wu, H. Zhu, H. W. Roesky. Synthesis and Characterization of β-Diketiminate Germanium(II) Compounds. // Inorg. Chem. - 2012. - V. 51. - № 4. - P. 2425-2431. - doi: 10.1021/ic202388d.
194. A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess, J. F. Hartwig. Pushing the σ-Donor Strength in Iridium Pincer Complexes: Bis(silylene) and Bis(germylene) Ligands Are Stronger Donors than Bis(phosphorus(III)) Ligands. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2012. - V. 51. - № 46. - P. 11478-11482. - doi: 10.1002/anie.201205570.
195. G. Mohammadnezhad, M. M. Amini, V. Langer. Two polymorphs of a lead(II) complex with 8-hydroxy-2-methylquinoline and thiocyanate. // Acta Crystallogr., Sect. C. - 2010. - V. 66. - № 2. - P. m44-m47. - doi: 10.1107/S010827011000096X.
196. T. Kemmitt, L. G. Hubert-Pfalzgraf, G. J. Gainsford, P. Richard. Cost efficient preparation of lead aminoalkoxides directly from lead(II) oxide. // Inorg. Chem. Commun. - 2005. - V. 8. - № 12. - P. 1149-1153. - doi: 10.1016/j.inoche.2005.09.021.
197. R. J. Alvarado, J. M. Rosenberg, A. Andreu, J. C. Bryan, W.-Z. Chen, T. Ren, K. Kavallieratos. Structural Insights into the Coordination and Extraction of Pb(II) by Disulfonamide Ligands Derived from o-Phenylenediamine. // Inorg. Chem. - 2005. - V. 44. - № 22. - P. 7951-7959. - doi: 10.1021/ic051103r.
198. R. C. Mehrotra, A. K. Rai, A. Jain. A convenient route to lead(II) alkoxides. // Polyhedron. - 1991. - V. 10. - № 10. - P. 1103-1104. - doi: 10.1016/S0277-5387(00)81376-5.
199. R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. C. Massiani. Synthesis, characterization and reactivity of lead(II) alkoxides and oxoalkoxides: Condensation to oxoalkoxides as a general structural feature. // Polyhedron. - 1991. - V. 10. - № 14. - P. 1657-1662. - doi: 10.1016/S0277-5387(00)83778-X.

200. W. van Zandt, J. C. Huffman, J. L. Stewart. Synthesis and X-ray crystal structure of a lead aryl oxide dimer, $Pb_2((-O-2,6-Ph_2C_6H_3)_2(O-2,6-Ph_2C_6H_3)_2$. // Main Group Metal Chem. - 1998. - V. 21. - № 4. - P. 237-240. - doi: 10.1515/MGMC.1998.21.4.237.
201. J. Barrau, G. Rima, A. El. The Stable Divalent Homoleptic Species $(ArO)_2M$ (Ar = 2,4,6-Tris((dimethylamino)methyl)phenyl; M = Ge, Sn, Pb). // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 4. - P. 607-614. - doi: 10.1021/om9705665.
202. S. Suh, D. M. Hoffman. Synthesis of Tin Oxide Precursors and Related Germanium and Lead Compounds. // Inorg. Chem. - 1996. - V. 35. - № 21. - P. 6164-6169. - doi: 10.1021/ic960293q.
203. E. C. Y. Tam, N. C. Johnstone, L. Ferro, P. B. Hitchcock, J. R. Fulton. Carbon Dioxide Activation by “Non-nucleophilic” Lead Alkoxides. // Inorg. Chem. - 2009. - V. 48. - № 18. - P. 8971-8976. - doi: 10.1021/ic900134f.
204. K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, M. P. Egorov, S. S. Karlov. Germylenes and stannylenes based on aminobisphenolate ligands: insertion into the C—Br bond. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. – 2017. – № 4. – С. 622-627). - 2017. - V. 66. - № 4. - P. 622-627. - doi: 10.1007/s11172-017-1782-z.
205. A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat. Zur Reaktivität von intramolekular basenstabilisierten Zinn(II)-Verbindungen mit Halogenen, Zinntetrachlorid und Chloroform. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1984. - V. 512. - № 5. - P. 177-180. - doi: 10.1002/zaac.19845120519.
206. L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, D. Schollmeyer, K. Jurkschat. Syntheses, Structures and Reactivity of New Intramolecularly Coordinated Tin Alkoxides Based on an Enantiopure Ephedrine Derivative. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2011. - V. 2011. - № 24. - P. 3632-3643. - doi: 10.1002/ejic.201100352.
207. M. Veith, M. Grosser, V. Huch. Cyclische Diazastannylene. XIX. Zur Reaktion eines Bis(amino)germylens, -stannylens und -plumbylens mit Phosphortrichlorid und 2, 3-Dimethyl-1, 3-butadien. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1984. - V. 513. - № 6. - P. 89-102. - doi: 10.1002/zaac.19845130610.
208. A. A. Selina, A. E. Zhachkina, S. S. Karlov, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva. Iodochlorination of silyl- and germylphenylacetylenes. // Heteroat. Chem. - 2004. - V. 15. - № 2. - P. 169-174. - doi: 10.1002/hc.20001.
209. L. D. Silverman, M. Zeldin. Synthesis and characterization of germanium(II) dialkoxides. // Inorg. Chem. - 1980. - V. 19. - № 1. - P. 270-272. - doi: 10.1021/ic50203a058.
210. Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Usón, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt. Synthesis, Structures, and Reactivity of Alkylgermanium(II) Compounds Containing a Diketiminato Ligand. // Organometallics. - 2002. - V. 21. - № 24. - P. 5216-5220. - doi: 10.1021/om0203328.
211. C. S. Weinert, A. E. Fenwick, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell. Synthesis, structures and reactivity of novel germanium(ii) aryloxide and arylsulfide complexes. // Dalton Trans. - 2003. - V. - № 4. - P. 532-539. - doi: 10.1039/B211077F.
212. E. Bonnefille, S. Mazieres, N. El Hawi, H. Gornitzka, C. Couret. Synthesis and chemistry of aryloxygermylene-amine complexes. // J. Organomet. Chem. - 2006. - V. 691. - № 26. - P. 5619-5625. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2006.09.009.
213. I. Wakeshima, I. Kijima. Preparation of monoalkyltin(IV) compounds by the reaction of organic tin(II) compounds with *n*-alkyl halides. // J. Organomet. Chem. - 1974. - V. 76. - № 1. - P. 37-41. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)90312-7.
214. K. A. Miller, J. M. Bartolin, R. M. O'Neill, R. D. Sweeder, T. M. Owens, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, N. J. Wells. C−H Activation of Ethers and Alkanes by Germylene−Aryl Halide Complexes. // J. Am. Chem. Soc. - 2003. - V. 125. - № 30. - P. 8986-8987. - doi: 10.1021/ja0357285.
215. A. E. Wetherby, C. R. Samanamu, A. C. Schrick, A. Di Pasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. Synthesis and structures of aryloxo- and binaphthoxogermanium(IV) alkyl iodide complexes. // Inorg. Chim. Acta. - 2010. - V. 364. - № 1. - P. 89-95. - doi: 10.1016/j.ica.2010.06.060.
216. И. А. Портнягин, В. В. Лунин, М. С. Нечаев. Новые германийорганические катионы $[RGe(OCH_2CH_2NMe_2)_2]^+$ с внутримолекулярными координационными связями N→Ge. // Изв.

АН, Сер. Хим. (Russ. Chem. Bull. - 2007. - V. 56. - № 5. - P. 926-934). - 2007. - V. - № 5. - P. 892-901 -doi: 10.1007/s11172-007-0141-x.

217. Н. А. Викторов, Т. К. Гар, И. С. Никишина, В. М. Носова, Д. А. Иващенко, В. Ф. Миронов. Синтез органилтрибромогерманов на основе комплекса двубромистого германия с диоксаном. // Ж. Общ. Хим. - 1986. - V. 56. - № 7. - P. 1535-1539. - doi.
218. J. Köcher, M. Lehnig, W. Neumann. Chemistry of heavy carbene analogs R_2M (M = Si, Ge, Sn). 12. Concerted and nonconcerted insertion reactions of dimethylgermylene into the carbon-halogen bond. // Organometallics. - 1988. - V. 7. - №. - P. 1201-1207. - doi: 10.1021/om00095a029.
219. E. Broclawik, A. Bocho-Janiszewska. Quantum chemical description of the mechanism of oxidation–reduction copolymerisation between germylene and quinone. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. - 2000. - V. 531. - № 1. - P. 241-247. - doi: 10.1016/S0166-1280(00)00446-2.
220. Y. Wang, J. Ma. Silylenes and germylenes: The activation of H–H bond in hydrogen molecule. // J. Organomet. Chem. - 2009. - V. 694. - № 16. - P. 2567-2575. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2009.03.051.
221. R. Becerra, S. E. Boganov, M. P. Egorov, V. I. Faustov, I. V. Krylova, O. M. Nefedov, V. M. Promyslov, R. Walsh. A comparison of the reactivity of germylene and dimethylgermylene with some methylgermanes. Direct kinetic and quantum chemical studies. // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2007. - V. 9. - № 31. - P. 4395-4406. - doi: 10.1039/B706148J.
222. R. Becerra, S. E. Boganov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, R. Walsh. Room temperature observation of GeH_2 and the first time-resolved study of some of its reactions. // Chem. Phys. Lett. - 1996. - V. 260. - № 3. - P. 433-440. - doi: 10.1016/0009-2614(96)00855-X.
223. R. Becerra, S. E. Boganov, M. P. Egorov, V. I. Faustov, O. M. Nefedov, R. Walsh. The Prototype Ge−H Insertion Reaction of Germylene with Germane. Absolute Rate Constants, Temperature Dependence, RRKM Modeling and the Potential Energy Surface. // J. Am. Chem. Soc. - 1998. - V. 120. - № 48. - P. 12657-12665. - doi: 10.1021/ja983223m.
224. A. Bundhun, P. Blowers, P. Ramasami, H. F. Schaefer Iii. Quantum Mechanical Modeling for the GeX_2/GeHX + GeH_4 Reactions (X = H, F, Cl, and Br). // J. Phys. Chem. A. - 2010. - V. 114. - № 12. - P. 4210-4223. - doi: 10.1021/jp1006389.
225. L. Muller, W. W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, H. C. Marsmann. Trichlorosilylation of chlorogermanes and chlorostannanes with $HSiCl_3/NEt_3$ followed by base-catalysed formation of $(Me_3Ge)_2Si(SiCl_3)_2$ and related branched stannylsilanes. // J. Organomet. Chem. - 1999. - V. 579. - № 1-2. - P. 156-163. - doi: 10.1016/s0022-328x(98)01218-2.
226. K. Haberle, M. Draeger. Ueber polygermane . XVI. Synthese .alpha.,.omega.-dichlorrierter polygermane $Cl(Ph_2Ge)_nCl$ (n = 2,3,4) durch germylene insertion. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 312. - № 2. - P. 155-165. - doi: 10.1016/0022-328x(86)80294-7.
227. P. Riviére, J. Satgé. Phenylhalogenopolygermanes. I : Insertions de Phenylhalogenogermylenes Sur Les Liaisons Germanium-Halogene. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. - 1971. - V. 1. - № 1. - P. 13-20. - doi: 10.1080/00945717108057245.
228. K. V. Zaitsev, A. A. Kapranov, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, B. N. Tarasevich, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Reaction of germanes and digermanes with triflic acid: The route to novel organooligogermanes. // J. Organomet. Chem. - 2012. - V. 700. - №. - P. 207-213. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2011.11.021.
229. A. Castel, J. Escudie, P. Riviere, J. Satgé, M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova, G. A. Razuvaev. Insertion reactions of electron-deficient species: Insertion of germylenes and phenylphosphinidene into germanium—germanium bonds. // J. Organomet. Chem. - 1981. - V. 210. - № 1. - P. 37-42. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)86642-5.
230. J. E. Bender, M. M. B. Holl, A. Mitchell, N. J. Wells, J. W. Kampf. o-(Trifluoromethyl)aryl interactions and stabilization in hypervalent germination compounds. // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 23. - P. 5166-5171. - doi.

231. K. V. Zaitsev, O. K. Poleshchuk. Insertion of germylenes into Ge–X bonds giving molecular oligogermanes: theory and practice. // Monatsh. Chem. - Chem. Mon. - 2019. - V. 150. - № 10. - P. 1773-1778. - doi: 10.1007/s00706-019-02495-3.
232. J. Satgé, M. Massol, P. Rivière. Divalent germaniúm species as starting materials and intermediates in organo germanium chemistry. // J. Organomet. Chem. - 1973. - V. 56. - №. - P. 1-39. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)89951-9.
233. M. N. Bochkarev, G. A. Razvaev, N. S. Vyazankin, O. Y. Semenov. Enhanced reactivity of the germanium-germanium bond in hexakis(pentafluorophenyl)digermane. // J. Organomet. Chem. - 1974. - V. 74. - № 1. - P. C4-C6. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)83773-0.
234. M. N. Bochkarev, N. S. Vyazankin, L. N. Bochkarev, G. A. Razuvaev. Reactivity of germanium-germanium bond in 1,1,1-triethyl-2,2,2-tris(pentafluorophenyl)digermane. // J. Organomet. Chem. - 1976. - V. 110. - № 2. - P. 149-157. - doi: 10.1016/s0022-328x(00)89685-0.
235. A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat. Zur Reaktivität von intramolekular basenstabilisierten Zinn(II)- Verbindungen mit Mercaptanen, Disulfiden und Peroxiden. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1984. - V. 508. - № 1. - P. 73-78. - doi: 10.1002/zaac.19845080111.
236. M. G. Chegerev, A. V. Piskunov, A. V. Maleeva, G. K. Fukin, G. A. Abakumov. Multiple Reactivity of SnII Complexes Bearing Catecholate and o-Amidophenolate Ligands. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2016. - V. 2016. - № 23. - P. 3813-3821. - doi: 10.1002/ejic.201600501.
237. J. E. Drake, A. G. Mislankar, J. Yang. Synthesis, spectroscopy, and structural studies of tetrakis(O-alkyl dithiocarbonato)germanium. Crystal structures of $Ge[S_2COR]_4$, where R = Me, Et, and *iso*-Pr. // Inorg. Chem. - 1992. - V. 31. - № 26. - P. 5543-5548. - doi: 10.1021/ic00052a033.
238. J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui. Low coordinate germanium and tin compounds $(ArO)_2M{=}E$ and $(ArO)_2M{=}M'L_n$, M = Ge, Sn; E = S, Se, $–NSiMe_3$ M′ = Cr, W, Fe, Pt [Ar = 2,4,6-tris((dimethylamino)methyl)phenyl-]. // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 570. - № 2. - P. 163-174. - doi: 10.1016/S0022-328X(98)00743-8.
239. D. Ellis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert. Preparation and X-ray structure of $[Ge\{N(SiMe_3)_2\}_2(\mu\text{-}O)]_2$, a rare 1,3-cyclodigermoxane. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1992. - V. - № 23. - P. 3397-3398. - doi: 10.1039/DT9920003397.
240. R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert. Preparation and X-ray crystal structure of $[Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2(\mu\text{-}O_2)]_2$, a rare example of a bis(1,2-μ-peroxo)-bridged metal complex. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1992. - V. - № 7. - P. 525-526. - doi: 10.1039/C39920000525.
241. P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler. Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylene Reinvestigated: Crystal Structure, Lewis Acid Catalyzed C−H Insertion, and Oxidation to an Unstable Germanone. // Organometallics. - 1996. - V. 15. - № 2. - P. 741-746. - doi: 10.1021/om950558t.
242. M. C. Kuchta, G. Parkin. Terminal Sulfido and Selenido Complexes of Tin: Syntheses and Structures of [.eta.4-Me_8taa]SnE (E = S, Se). // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - V. 116. - № 18. - P. 8372-8373. - doi: 10.1021/ja00097a057.
243. T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune. Strained-Ring and Double-Bond Systems Consisting of the Group 14 Elements Si, Ge, and Sn. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. - 1991. - V. 30. - № 8. - P. 902-930. - doi: 10.1002/anie.199109021.
244. M. Veith, S. Becker, V. Huch. A Base-Stabilized Ge–S Double Bond. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. - 1989. - V. 28. - № 9. - P. 1237-1238. - doi: 10.1002/anie.198912371.
245. I. Schranz, L. Grocholl, C. J. Carrow, L. Stahl, R. J. Staples. Heterocarbenoids of germanium and tin and their polyhedral oxidation products: The case for thermodynamic product control in Group 14 chalcogenides. // J. Organomet. Chem. - 2008. - V. 693. - № 6. - P. 1081-1095. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2007.12.031.
246. Y. I. Baukov, S. N. Tandura. Chapter 16. Hypervalent compounds of organic germanium, tin and lead derivatives in The chemistry of organic germanium, tin ana lead compounds, ed. Z. Rappoport, John Wiley & Sons, 2002, vol. 2, pp. 963-1239. - doi: 10.1002/0470857188.ch16.

247. A. Meller, G. Ossig, W. Maringgele, M. Noltemeyer, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, S. Freitag, G. M. Sheldrick. Reaktionen von Germylenen mit Säureaziden. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. - 1992. - V. 47. - №. - P. 162-170. - doi.
248. K. V. Tsys, M. G. Chegerev, K. I. Pashanova, A. V. Cherkasov, A. V. Piskunov. Synthesis and reactivity of monomeric stannylene supported by the new tetradentate O,N,N,N-chelating ligand. // Inorg. Chim. Acta. - 2019. - V. 490. - №. - P. 220-226. - doi: 10.1016/j.ica.2019.03.024.
249. K. Hillner, W. P. Neumann. Additions of a stable stannylene R_2Sn to vinyl carbonyl compounds and 1,2-diketones. // Tetrahedron Lett. - 1986. - V. 27. - № 44. - P. 5347-5350. - doi: 10.1016/S0040-4039(00)85207-7.
250. W. Ikuko, K. Ichiro. Reaction of Organic Tin(II) Compound with Carbonyl Compound. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1981. - V. 54. - № 8. - P. 2345-2347. - doi: 10.1246/bcsj.54.2345.
251. N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki. Synthesis and crystal structure of the first base-free diarylgermylene-transition metal mononuclear complexes. // Organometallics. - 1994. - V. 13. - № 1. - P. 167-171. - doi: 10.1021/om00013a027.
252. G. Billeb, K. Bootz, W. P. Neuman, G. Steinhoff. Chemie der schweren Carben-Analogen R_2M, M = Si, Ge, Sn: XV. Synthese neuer Spiro-Germanium-Verbindungen durch 1,4-Cycloaddition von cyclischem Diamino germylen mit 1,3-Butadienen und Hetero-1,3-butadienen. // J. Organomet. Chem. - 1991. - V. 406. - № 3. - P. 303-308. - doi: 10.1016/0022-328X(91)83118-N.
253. D. Matioszek, N. Katir, N. Saffon, A. Castel. Halogermanium(II) Complexes Having Phenylamidinate As Supporting Ligands: Syntheses, Characterizations, and Reactivities. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 13. - P. 3039-3046. - doi: 10.1021/om100347c.
254. D.-H. Chen, H.-C. Chiang. Synthesis of Five Coordinate Spirocyclic Germanium(IV) Complexes Containing Diethanol Amine. // J. Chin. Chem. Soc. - 1993. - V. 40. - № 4. - P. 373-377. - doi: 10.1002/jccs.199300058.
255. H.-C. Chiang, S.-M. Lin, C.-H. Ueng. Synthesis and structure of dihydroxo(η^3-2,2'-iminodiethoxo)germanium(IV). // Acta Crystallogr., Sect. C. - 1992. - V. 48. - № 6. - P. 991-993. - doi: 10.1107/s0108270191012398.
256. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, Н. В. Алексеев, Г. Т.К., В. Н.А. Кристаллическая и молекулярная структура 1,4,6,12-тетраокса-9-аза-9-метил-5-гермаспиро[4.7]додекана (J. Struct. Chem., 1991, 31, № 5, 833-835). // Ж. Структур. Хим. - 1990. - V. 31. - № 5. - P. 158-160. - doi: 10.1007/BF00752574.
257. S. S. Karlov, E. K. Yakubova, E. V. Gauchenova, A. A. Selina, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, D. A. Tyurin, J. Lorberth, G. S. Zaitseva. Synthesis and characterization of N-methyl-substituted germocanes. Crystal structure of $MeN(CH_2CH_2O)_2GeBr_2$. // Z. Naturforsch., Sect. B: J. Chem. Sci. - 2003. - V. 58. - № 12. - P. 1165-1170. - doi.
258. E. K. Lermontova, A. A. Selina, S. S. Karlov, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, Y. F. Oprunenko, M. Y. Antipin, J. Sundermeyer, G. S. Zaitseva. The transannular interaction germanium–nitrogen in germocanes: The influence of substituents. // J. Organomet. Chem. - 2006. - V. 691. - № 26. - P. 5710-5724. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2006.08.011.
259. Н. В. Алексеев, С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, С. Н. Тандура, Т. К. Гар, Н. Ю. Хромова, Н. А. Викторов, В. Ф. Миронов. Пример таутомерии в ряду атраноподобных соединений германия. // Ж. Общ. Хим. - 1982. - V. 52. - № 9. - P. 2136-2137. - doi.
260. S. N. Gurkova, A. I. Gusev, N. V. Alekseev, T. K. Gar, N. Y. Khromova, N. A. Viktorov. Crystal and molecular structure of two germanium derivatives of triethanolamine (Ж. Структур. Хим., 1984, 25, № 3, 135-140). // J. Struct. Chem. - 1984. - V. 25. - № 3. - P. 458-462. - doi: 10.1007/BF00749342.
261. L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo. The transition-metal chemistry of amidinatosilylenes, -germylenes and -stannylenes. // Coord. Chem. Rev. - 2015. - V. 300. - №. - P. 1-28. - doi: 10.1016/j.ccr.2015.04.008.
262. J. Baumgartner, C. Marschner. Coordination of non-stabilized germylenes, stannylenes, and plumbylenes to transition metals. // Rev. Inorg. Chem. - 2014. - V. 34. - № 2. - P. 119-152. - doi: 10.1515/revic-2013-0014.

263. W. Petz. Transition-metal complexes with derivatives of divalent silicon, germanium, tin, and lead as ligands. // Chem. Rev. - 1986. - V. 86. - № 6. - P. 1019-1047. - doi: 10.1021/cr00076a004.
264. I. A. Portnyagin, M. S. Nechaev. Germylene and stannylene $(Me_2NCH_2CH_2O)_2E$ as strong sigma-donor ligands for transition metal complexes $ML(CO)_n$ (E = Ge, Sn; M = Cr, Mo, W, n=4 or 5; M = Fe, n=4). Synthesis, spectroscopic and theoretical study. // J. Organomet. Chem. - 2009. - V. 694. - № 19. - P. 3149-3153. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2009.05.017.
265. M. Tanabe, N. Ishikawa, M. Chiba, T. Ide, K. Osakada, T. Tanase. Tetrapalladium Complex with Bridging Germylene Ligands. Structural Change of the Planar Pd_4Ge_3 Core. // J. Am. Chem. Soc. - 2011. - V. 133. - № 46. - P. 18598-18601. - doi: 10.1021/ja208565q.
266. J. Martincová, L. Dostál, A. Růžička, J. Taraba, R. Jambor. Palladium(II) Complexes of the (N,C,N)SnCl Stannylene. // Organometallics. - 2007. - V. 26. - № 17. - P. 4102-4104. - doi: 10.1021/om700420f.
267. T. Bourdier, M. Huiban, A. Huet, F. Sobrio, E. Fouquet, C. Perrio, L. Barré. Tetra- and Monoorganotin Reagents in Palladium-Mediated Cross-Coupling Reactions for the Labeling with Carbon-11 of PET Tracers. // Synthesis. - 2008. - V. 2008. - № 6. - P. 978-984. - doi: 10.1055/s-2008-1032206.
268. S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass. Coordination Chemistry of N-Heterocyclic Stannylenes: A Combined Synthetic and Mössbauer Spectroscopy Study. // Inorg. Chem. - 2011. - V. 50. - № 6. - P. 2252-2263. - doi: 10.1021/ic101920x.
269. M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, V. A. Tafeenko, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Palladium complexes with stabilized germylene and stannylene ligands. // Dalton Trans. - 2013. - V. 42. - № 22. - P. 7901-7912. - doi: 10.1039/C3DT32867H.
270. M. Huang, M. M. Kireenko, P. B. Djevakov, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, D. A. Tyurin, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Carbonyl complexes of transition metals with stabilized germylenes. // J. Organomet. Chem. - 2013. - V. 735. - №. - P. 15-25. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2013.03.013.
271. J. A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, D. Polo. Synthesis of Mixed Tin-Ruthenium and Tin-Germanium-Ruthenium Carbonyl Clusters from $[Ru_3(CO)_{12}]$ and Diaminometalenes (M = Sn, Ge). // Inorg. Chem. - 2012. - V. 51. - № 4. - P. 2569-2576. - doi: 10.1021/ic202532u.
272. J. A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, D. Polo. Reactivity of Diaminogermylenes with Ruthenium Carbonyl: Ru_3Ge_3 and $RuGe_2$ Derivatives. // Inorg. Chem. - 2011. - V. 50. - № 13. - P. 6195-6199. - doi: 10.1021/ic2009682.
273. T. J. Marks. Dialkylgermylene- and -stannylene-pentacarbonylchromium complexes. // J. Am. Chem. Soc. - 1971. - V. 93. - № 25. - P. 7090-7091. - doi: 10.1021/ja00754a069.
274. K. Ueno, K. Yamaguchi, H. Ogino. Synthesis, structure, and reactivity of germyl(germylene)tungsten complexes. // Organometallics. - 1999. - V. 18. - № 22. - P. 4468-4470. - doi: 10.1021/om990607s.
275. C. Bibal, S. Mazieres, H. Gornitzka, C. Couret. From chlorogermylenes to stable hydroxy- and siloxy-germylene-tungsten complexes. // Organometallics. - 2002. - V. 21. - № 14. - P. 2940-2943. - doi: 10.1021/om020187y.
276. H. Hashimoto, T. Fukuda, H. Tobita. Reactions of a hydrido(hydrogermylene) tungsten complex with some heterocumulenes: hydrogermylation and thermal rearrangement. // New J. Chem. - 2010. - V. 34. - № 8. - P. 1723-1730. - doi: 10.1039/c0nj00137f.
277. A. C. Filippou, J. G. Winter, M. Feist, G. Kociok-Kohn, I. Hinz. Trichlorogermyl complexes of molybdenum and tungsten bearing cyclopentadienyl ligands: Synthesis, structure and isomerization studies. // Polyhedron. - 1998. - V. 17. - № 7. - P. 1103-1114. - doi: 10.1016/s0277-5387(97)00498-1.
278. D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau. Transition metal complexes of (Schiff base)divalent Group 14 element species $[(salen)M]_n=M'(CO)_{6-n}$ (n = 1, 2; M = Ge, Sn, Pb; M ' = Cr, W). // Eur. J. Inorg. Chem. - 2000. - V. 2000. - № 4. - P. 693-702. - doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(200004)2000:4<693::AID-EJIC693>3.0.CO;2-J.
279. M. Gorski, A. Kochel, T. Szymanska-Buzar. Photochemical reaction of $W(CO)_6$ with $GeCl_4$ as a source of germyl and germylene compounds acting as initiators for ring-opening metathesis

polymerization of norbornene. // J. Organomet. Chem. - 2006. - V. 691. - № 17. - P. 3708-3714. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2006.05.031.

280. J. S. McIndoe, B. K. Nicholson. Facile cleavage of Si-Si or Si-Ge bonds in the reactions of disilanes or germylsilanes with cobalt carbonyl. // J. Organomet. Chem. - 1999. - V. 577. - № 2. - P. 181-188. - doi: 10.1016/s0022-328x(98)01016-x.
281. A. Schnepf. Ge[N((SiMe$_2$Pr)-Pr-*i*)$_2$]$_2$: A new germylene and its coordination chemistry leads to the shortest Ge-Co bond. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2006. - V. 632. - № 6. - P. 935-938. - doi: 10.1002/zaac.200500485.
282. R. D. Adams, J. L. Smith. Rhodium cluster complexes containing bridging phenylgermanium ligands. // Inorg. Chem. - 2005. - V. 44. - № 12. - P. 4276-4281. - doi: 10.1021/ic050372e.
283. M. Veith, L. Stahl, V. Huch. Reactions of cyclic bis(amino)germylenes and -stannylenes with [CpFe(CO)$_2$]$_2$ and CpFe(CO)$_2$ME (Cp = .eta.5-C$_5$H$_5$). Syntheses and single-crystal x-ray structures of 4 new insertion compounds. // Organometallics. - 1993. - V. 12. - № 5. - P. 1914-1920. - doi: 10.1021/om00029a054.
284. J. Fujita, Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino. Synthesis and structure of the first base-stabilized germylyne-bridged dinuclear complex (Cp$_2$Fe$_2$(CO)$_3$(.mu.-Ge(*t*-BuDMAP))OTF (DMAP=4-(dimethylamino)pyridine, OTF=CF$_3$SO$_3$). // Chem. Lett. - 1994. - V. - № 7. - P. 1353-1356. - doi: 10.1246/cl.1994.1353.
285. H. Tobita, K. Ishiyama, Y. Kawano, S. Inomata, H. Ogino. Synthesis of cationic germyleneiron complexes and X-ray structure of [Cp*(CO)$_2$Fe=GeMe$_2$*DMAP]BPh$_4$*CH$_3$CN (Cp* = C$_5$Me$_5$, DMAP = 4-(dimethylamino)pyridine). // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 5. - P. 789-794. - doi: 10.1021/om970870y.
286. B. A. S. Mohamed, M. Kikuchi, H. Hashimoto, K. Ueno, H. Tobita, H. Ogino. Synthesis and characterization of triplet germylene-bridged diiron complexes and singlet stannylene-bridged diiron complexes. // Chem. Lett. - 2004. - V. 33. - № 2. - P. 112-113. - doi: 10.1246/cl.2004.112.
287. S. Inoue, M. Driess. Isolable Metallo-Germylene and Metallo-Stannylene sigma-Complexes with Iron. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 17. - P. 5032-5035. - doi: 10.1021/om9005802.
288. W. A. Herrmann, H. J. Kneuper, E. Herdtweck. Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, LVIII. Germylen- und Germanium-Komplexe des Mangans. // Chem. Ber. - 1989. - V. 122. - № 3. - P. 433-436. - doi: 10.1002/cber.19891220307.
289. M. Knorr, E. Hallauer, V. Huch, M. Veith, P. Braunstein. Reactions of heterodinuclear Fe-Pt and Fe-Pd complexes with cyclic bis(amino)germylenes and -stannylenes: A bridging metal(II) amide unit between two different transition metal centers and donor stabilization of terminal germylene and stannylene ligands by Si(OMe)$_3$. // Organometallics. - 1996. - V. 15. - № 18. - P. 3868-3875. - doi: 10.1021/om960167u.
290. M. H. Mobarok, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Cowie. Germyl- and Germylene-Bridged Complexes of Rh/Ir and Subsequent Chemistry of a Bridging Germylene Group. // Inorg. Chem. - 2012. - V. 51. - № 7. - P. 4020-4034. - doi: 10.1021/ic2021269.
291. F. Ullah, O. Kuhl, G. Baior, T. Veszpremi, P. G. Jones, J. Heinicke. Transition Metal Complexes of N-Heterocyclic Germylenes. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2009. - V. 2009. - № 2. - P. 221-229. - doi: 10.1002/ejic.200800849.
292. D. J. Darensbourg, J. D. Draper, B. J. Frost, J. H. Reibenspies. Structural and Spectroscopic Studies of 16-Electron, Unsaturated Derivatives of Low-Valent, Group 6 Carbonyl Complexes Containing π-Donor Ligands. // Inorg. Chem. - 1999. - V. 38. - № 21. - P. 4705-4714. - doi: 10.1021/ic9804216.
293. M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. Leonelli, I. P. Rothwell. Metal alkoxides: models for metal oxides. 3. Further studies of the carbonylation of hexaalkoxides of dimolybdenum and ditungsten (M.tplbond.M) and characterization of M$_2$(O-*i*-Pr)$_6$(py)$_2$(μ-CO)(M:M) compounds. // J. Am. Chem. Soc. - 1982. - V. 104. - № 25. - P. 7030-7036. - doi: 10.1021/ja00389a024.
294. D. W. Macomber, M. Liang, R. D. Rogers. Synthesis and reactivity of ditungsten .mu.-carbene complexes: x-ray crystal structure of [cyclic] W$_2$(CO)$_9$[.mu.-.eta.1,.eta.3-C(OCH$_3$)C=CH(CH$_2$)$_5$CH$_2$]. // Organometallics. - 1988. - V. 7. - № 2. - P. 416-422. - doi: 10.1021/om00092a027.

295. M. Veith, M. Ehses, V. Huch. Synthesis, solid-state molecular structure and solution dynamics of new alkoxy stannylene-transition metal complexes. // New J. Chem. - 2005. - V. 29. - № 1. - P. 154-164. - doi: 10.1039/B414662J.
296. R. R. Aysin, P. S. Koroteev, A. A. Korlyukov, A. V. Zabula, S. S. Bukalov, L. A. Leites, M. P. Egorov, O. M. Nefedov. Molecular and electronic structures of germylene and stannylene complexes $(CO)_5MECl_2$*nTHF (M = Cr, W; E = Ge, Sn; n=1, 2) as studied by IR and Raman spectroscopy, X-ray analysis, and quantum chemistry. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 2010. - № 2. - С. 341-353). - 2010. - V. 59. - № 2. - P. 348-360. - doi: 10.1007/s11172-010-0086-3.
297. F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp. Benzannulated Bisgermylenes – Aggregation Behavior and Coordination Chemistry. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2008. - V. 634. - № 12-13. - P. 2397-2401. - doi: 10.1002/zaac.200800113.
298. A. V. Zabula, F. E. Hahn, T. Pape, A. Hepp. Preparation and Coordination Chemistry of Bidentate Benzimidazoline-2-germylenes. // Organometallics. - 2007. - V. 26. - № 8. - P. 1972-1980. - doi: 10.1021/om070054i.
299. W. W. Du Mont, L. Lange, S. Pohl, W. Saak. Stabilization of the first selenogermylene as the monomeric pentacarbonyltungsten(0) complex. // Organometallics. - 1990. - V. 9. - № 5. - P. 1395-1399. - doi: 10.1021/om00119a007.
300. I. Saur, G. Rima, K. Miqueu, H. Gornitzka, J. Barrau. Heteronuclear bonding between heavier Group 14 elements and transition-metals: novel halogermylene- and stannylene transition-metal complexes $L^2(X)MM'L'_n$ [L^2=PhNC(Me)CHC(Me)NPh; X=Cl, I; M=Ge, Sn; M′L′n=$W(CO)_5$, $Fe(CO)_4$]. // J. Organomet. Chem. - 2003. - V. 672. - № 1–2. - P. 77-85. - doi: 10.1016/s0022-328x(03)00144-x.
301. A. Zschunke, M. Scheer, M. Völtzke, K. Jurkschat, A. Tzschach. Zur synthese und struktur von pentacarbonylmetall(0)-Komplexen intramolekular basenstabilisierter zinn(III)-verbindungen. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 308. - № 3. - P. 325-334. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)99731-6.
302. H. V. Huynh. Beyond Classical N-heterocyclic Carbenes II, in The Organometallic Chemistry of N-heterocyclic Carbenes, 2017, pp. 293-329. - doi: 10.1002/9781118698785.ch9.
303. M. F. Lappert, P. L. Pye. Carbene complexes. Part 10. Electron-rich olefin-based mono-, bis-, and tris-carbene-tungsten(0) complexes and some derived six and seven-co-ordinate mono- and bis-carbene-dihalogenotungsten(II) and related molybdenum(II) species. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1977. - V. - № 13. - P. 1283-1291. - doi: 10.1039/DT9770001283.
304. T. A. K. Al-Allaf, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Pidcock. The role of bivalent tin compounds in platinum co-ordination chemistry; X-ray structure of [Pt{$Sn(NR'_2)_2$}$_3$], *trans*-[(Pt(μ-Cl)(PEt_3){$SnCl(NR'_2)_2$})$_2$], and $(SnClR_2)_2$ [R = $CH(SiMe_3)_2$, R′= $SiMe_3$]. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1985. - V. - № 9. - P. 548-550. - doi: 10.1039/C39850000548.
305. P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra. Homoleptic, three-co-ordinate group 8c noble metal(0) complexes having Ge(II) or Sn(II) ligands, [M{M′$(NR_2)_2$}$_3$](M = Pd or Pt, M′= Ge or Sn, R = $SiMe_3$), and the X-ray structure of one of them (M = Pd, M′= Sn). // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1985. - V. - № 13. - P. 863-864. - doi: 10.1039/C39850000863.
306. J. Krause, K.-J. Haack, K.-R. Pörschke, B. Gabor, R. Goddard, C. Pluta, K. Seevogel. A Palladium-Catalyzed Stannole Synthesis. // J. Am. Chem. Soc. - 1996. - V. 118. - № 4. - P. 804-821. - doi: 10.1021/ja952495b.
307. M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch. Formation of Metal Clusters or Nitrogen-Bridged Adducts by Reaction of a Bis(amino)stannylene with Halides of Two-Valent Transition Metals. // Inorg. Chem. - 1996. - V. 35. - № 13. - P. 3848-3855. - doi: 10.1021/ic960007a.
308. M. M. Olmstead, L. S. Benner, H. Hope, A. L. Balch. Addition of tin(II) chloride to $Pd_2(Ph_2PCH_2PPh_2)_2Cl_2$. The crystal and molecular structure of $Pd_2(Ph_2PCH_2PPh_2)_2(SnCl_3)Cl$. // Inorg. Chim. Acta. - 1979. - V. 32. - №. - P. 193-198. - doi: 10.1016/S0020-1693(00)91660-8.
309. C. Arz, I. R. Herbert, P. S. Pregosin. A ^{31}P and ^{119}Sn NMR study of trichlorostannate derivatives of some chloride-bridged palladium(II) dimers. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 308. - № 3. - P. 373-380. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)99736-5.

310. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. // Chem. Rev. - 2000. - V. 100. - № 8. - P. 3009-3066. - doi: 10.1021/cr9903048.
311. N. W. J. Scott, M. J. Ford, C. Schotes, R. R. Parker, A. C. Whitwood, I. J. S. Fairlamb. The ubiquitous cross-coupling catalyst system ‘$Pd(OAc)_2$’/$2PPh_3$ forms a unique dinuclear PdI complex: an important entry point into catalytically competent cyclic Pd_3 clusters. // Chem. Sci. - 2019. - V. 10. - № 34. - P. 7898-7906. - doi: 10.1039/C9SC01847F.
312. M. Hornung, L. Wesemann. Palladium Chemistry with Stanna-closo-dodecaborate and Isocyanides. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2010. - V. 2010. - № 19. - P. 2949-2955. - doi: 10.1002/ejic.201000292.
313. Z. T. Cygan, Bender, K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl. Synthesis and Reactivity of a Novel Palladium Germylene System. // Organometallics. - 2002. - V. 21. - № 24. - P. 5373-5381. - doi: 10.1021/om0204134.
314. D. Fernández, M. I. García-Seijo, T. Kégl, G. Petőcz, L. Kollár, M. E. García-Fernández. Preparation and Structural Characterization of Ionic Five-Coordinate Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of the Ligand Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphine. Insertion of $SnCl_2$ into M−Cl Bonds (M = Pd, Pt) and Hydroformylation Activity of the Pt−$SnCl_3$ Systems. // Inorg. Chem. - 2002. - V. 41. - № 17. - P. 4435-4443. - doi: 10.1021/ic020006k.
315. M. Veith, L. Stahl, V. Huch. Facile substitution of triphenylphosphine in Wilkinson's catalyst by $Sn(N\text{-}tert\text{-}Bu)_2SiMe_2$. Syntheses and molecular structures of square-planar and homoleptic trigonal-bipyramidal stannylene complexes of rhodium(I). // Inorg. Chem. - 1989. - V. 28. - № 17. - P. 3278-3280. - doi: 10.1021/ic00316a003.
316. M. F. Lappert, P. P. Power. Subvalent group 4B metal alkyls and amides. Part 7. Transition-metal chemistry of metal(II) bis(trimethylsilyl)amides $M'(NR_2)_2$(R = $SiMe_3$; M′= Ge, Sn, or Pb). // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1985. - V. - № 1. - P. 51-57. - doi: 10.1039/DT9850000051.
317. W.-P. Leung, C.-W. So, K.-W. Kan, H.-S. Chan, T. C. W. Mak. Synthesis of Novel Metal−Germavinylidene Complexes from Bisgermavinylidene. // Organometallics. - 2005. - V. 24. - № 21. - P. 5033-5037. - doi: 10.1021/om0503085.
318. Z. T. Cygan, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl. Reactions of Palladium Germylene Complexes: Formation of Sulfide Bridges. // Inorg. Chem. - 2003. - V. 42. - № 22. - P. 7219-7226. - doi: 10.1021/ic034613z.
319. T. Lee, S. Kim, M. Kong, S. O. Kang, J. Ko. Synthesis and Reactivity of the Pentacoordinate Organosilicon and-germanium Compounds Containing the C,P-Chelating *o*-Carboranylphosphino Ligand [*o*-$C_2B_{10}H_{10}PPh_2$-C,P]($Cab^{C,P}$). // Bull. Korean Chem. Soc. - 2002. - V. 23. - № 6. - P. 845-850. - doi: 10.5012/bkcs.2002.23.6.845
320. J. M. Goicoechea, S. C. Sevov. $[(Pd{-}Pd)@Ge_{18}]^{4-}$: A Palladium Dimer Inside the Largest Single-Cage Deltahedron. // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - V. 127. - № 21. - P. 7676-7677. - doi: 10.1021/ja051224q.
321. Z.-M. Sun, Y.-F. Zhao, J. Li, L.-S. Wang. Diversity of Functionalized Germanium Zintl Clusters: Syntheses and Theoretical Studies of $[Ge_9PdPPh_3]^{3-}$ and $[Ni@(Ge_9PdPPh_3)]^{2-}$. // J. Cluster Sci. - 2009. - V. 20. - № 3. - P. 601-609. - doi: 10.1007/s10876-009-0266-1.
322. J.-A. Dimmer, H. Schubert, L. Wesemann. Germa-closo-dodecaborate: A New Ligand in Transition-Metal Chemistry with a Strong trans Influence. // Chem. – Eur. J. - 2009. - V. 15. - № 40. - P. 10613-10619. - doi: 10.1002/chem.200901308.
323. J. Martincová, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, J. Honzíček, F. A. Almeida Paz. Palladium and Molybdenum Complexes of the Heteroleptic Organostannylene $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]SnCl$. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 16. - P. 4778-4782. - doi: 10.1021/om900166d.
324. J. Martincová, R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor. The Stannylene $\{2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}SnCl$ as a Ligand in Transition Metal Complexes of Palladium, Ruthenium, and Rhodium. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 16. - P. 4823-4828. - doi: 10.1021/om900393k.
325. G. K. Campbell, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra. Heterobimetallic (Pd/Pt-Ge/Sn) trinuclear clusters containing a planar $M_3(CO)_3(\mu_2\text{-}M')_3$ core: Spectroscopy, cyclic voltammetry, and ESR characterisation of electrochemical reduction products. Crystal structures of [(M{μ_2-

$Sn(NR_2)_2\}(CO))_3$] (M = Pd or Pt, R = $SiMe_3$). // J. Organomet. Chem. - 1985. - V. 289. - № 1. - P. c1-c4. - doi: 10.1016/0022-328x(85)88043-8.

326. M. Kaupp. On the Relation between π Bonding, Electronegativity, and Bond Angles in High-Valent Transition Metal Complexes. // Chem. – Eur. J. - 1999. - V. 5. - № 12. - P. 3631-3643. - doi: 10.1002/(sici)1521-3765(19991203)5:12<3631::aid-chem3631>3.0.co;2-1.
327. M. Tanabe, M. Hanzawa, K. Osakada. Ge-Ge Bond-forming reactions from bis(germyl)palladium complexes with chelating diphosphine ligands. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. - 2011. - V. 186. - № 6. - P. 1384-1388. - doi: 10.1080/10426507.2010.543112.
328. M. Tanabe, N. Ishikawa, K. Osakada. Preparation and Structure of a New Dipalladium Complex with Bridging Diphenylgermyl Ligands. Diverse Reactivities of $Pd(PCy_3)_2$ and $Pt(PCy_3)_2$ toward Ph_2GeH_2. // Organometallics. - 2006. - V. 25. - № 3. - P. 796-798. - doi: 10.1021/om050981u.
329. M. Tanabe, N. Ishikawa, M. Hanzawa, K. Osakada. Mono- and Dinuclear Germapalladacycles Obtained via the Ge−Ge Bond Forming Reactions Promoted by Palladium Complexes. // Organometallics. - 2008. - V. 27. - № 19. - P. 5152-5158. - doi: 10.1021/om8004349.
330. M. Suginome, H. Oike, P. H. Shuff, Y. Ito. Double oxidative addition of the Si-Si and Si-Ge bonds onto isonitrile-platinum(0) complexes leading to the formation of tetrakis(organosilyl)- and bis(organogermyl)bis(organosilyl)platinum(IV) complexes. // J. Organomet. Chem. - 1996. - V. 521. - № 1. - P. 405-408. - doi: 10.1016/0022-328X(96)06383-8.
331. K. Jurkschat, A. Tzschach, C. Muegge, J. Piret-Meunier, M. Van Meerssche, G. Van Binst, C. Wynants, M. Gielen, R. Willem. Molecular structure of and restricted internal rotation about the tin-tin bond in $[ClSn(CH_2CH_2CH_2)_2NCH_3]_2$ and solution isomerism and isomerizations in $[CH_3Sn(CH_2CH_2CH_2)_2NCH_3]_2$, two compounds with five-coordinate tin centers bound to each other. // Organometallics. - 1988. - V. 7. - № 3. - P. 593-603. - doi: 10.1021/om00093a004.
332. R. D. Miller, J. Michl. Polysilane high polymers. // Chem. Rev. - 1989. - V. 89. - № 6. - P. 1359-1410. - doi: 10.1021/cr00096a006.
333. J. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner. Synthesis and Structure of Sila-Adamantane. // Science. - 2005. - V. 310. - № 5749. - P. 825-825. - doi: 10.1126/science.1118981.
334. M. L. Amadoruge, C. S. Weinert. Singly Bonded Catenated Germanes: Eighty Years of Progress. // Chem. Rev. - 2008. - V. 108. - № 10. - P. 4253-4294. - doi: 10.1021/cr800197r.
335. C. Marschner. Oligosilanes, in Functional Molecular Silicon Compounds I, ed. D. Scheschkewitz, Springer International Publishing, 2014, vol. 155, ch. 103, pp. 163-228. - doi: 10.1007/430_2013_103.
336. C. Marschner, J. Hlina. 1.03 - Catenated Compounds – Group 14 (Ge, Sn, Pb), in Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition), eds. J. Reedijk, K. Poeppelmeier, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 83-117. - doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00104-2.
337. K. D. Roewe, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. A luminescent and dichroic hexagermane. // Chem. Commun. - 2013. - V. 49. - № 75. - P. 8380-8382. - doi: 10.1039/C3CC45450A.
338. K. V. Zaitsev, V. A. Tafeenko, Y. F. Oprunenko, A. V. Kharcheva, Z. Zhanabil, Y. Suleimen, K. Lam, V. B. Zaitsev, A. V. Zaitseva, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Molecular Oligogermanes and Related Compounds: Structure, Optical and Semiconductor Properties. // Chem. – Asian J. - 2017. - V. 12. - № 11. - P. 1240-1249. - doi: 10.1002/asia.201700151.
339. K. V. Zaitsev, E. K. Lermontova, A. V. Churakov, V. A. Tafeenko, B. N. Tarasevich, O. K. Poleshchuk, A. V. Kharcheva, T. V. Magdesieva, O. M. Nikitin, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Compounds of Group 14 Elements with an Element–Element (E = Si, Ge, Sn) Bond: Effect of the Nature of the Element Atom. // Organometallics. - 2015. - V. 34. - № 12. - P. 2765-2774. - doi: 10.1021/om501293t.
340. K. V. Zaitsev, K. Lam, Z. Zhanabil, Y. Suleimen, A. V. Kharcheva, V. A. Tafeenko, Y. F. Oprunenko, O. K. Poleshchuk, E. K. Lermontova, A. V. Churakov. Oligogermanes Containing Only Electron-Withdrawing Substituents: Synthesis and Properties. // Organometallics. - 2017. - V. 36. - № 2. - P. 298-309. - doi: 10.1021/acs.organomet.6b00767.

341. K. V. Zaitsev, K. Lam, O. K. Poleshchuk, L. G. Kuz'mina, A. V. Churakov. Oligothienyl catenated germanes and silanes: synthesis, structure, and properties. // Dalton Trans. - 2018. - V. 47. - № 15. - P. 5431-5444. - doi: 10.1039/C8DT00256H.
342. K. V. Zaitsev, A. V. Kharcheva, K. Lam, Z. Zhanabil, G. Issabayeva, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Donor-acceptor molecular oligogermanes: Novel properties and structural aspects. // J. Organomet. Chem. - 2018. - V. 867. - №. - P. 228-237. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2017.11.029.
343. J. M. Zeigler. Polysilanes - prototypical σ-conjugated polymers. // Synth. Met. - 1989. - V. 28. - № 1–2. - P. 581-591. - doi: 10.1016/0379-6779(89)90577-8.
344. K. Mochida, H. Chiba. Synthesis, absorption characteristics and some reactions of polygermanes. // J. Organomet. Chem. - 1994. - V. 473. - № 1. - P. 45-54. - doi: 10.1016/0022-328X(94)80104-5.
345. A. Mitra, D. A. Atwood. Polysiloxanes & Polysilanes, in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 1-18. - doi: 10.1002/0470862106.ia201.
346. S. S. Bukalov, L. A. Leites, I. V. Krylova, M. P. Egorov. UV and Raman study of thermochromic phase transition in poly(di-n-hexylgermane). // J. Organomet. Chem. - 2001. - V. 636. - № 1-2. - P. 164-171. - doi: 10.1016/s0022-328x(01)01096-8.
347. E. A. Marro, E. M. Press, M. A. Siegler, R. S. Klausen. Directional Building Blocks Determine Linear and Cyclic Silicon Architectures. // J. Am. Chem. Soc. - 2018. - V. 140. - № 18. - P. 5976-5986. - doi: 10.1021/jacs.8b02541.
348. R. S. Klausen, J. R. Widawsky, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls. Conductive Molecular Silicon. // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - V. 134. - № 10. - P. 4541-4544. - doi: 10.1021/ja211677q.
349. E. Pusztai, I. S. Toulokhonova, N. Temple, H. Albright, U. I. Zakai, S. Guo, I. A. Guzei, R. Hu, R. West. Synthesis and Photophysical Properties of Asymmetric Substituted Silafluorenes. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 9. - P. 2529-2535. - doi: 10.1021/om300891n.
350. P. Gualco, A. Amgoune, K. Miqueu, S. Ladeira, D. Bourissou. A Crystalline σ Complex of Copper. // J. Am. Chem. Soc. - 2011. - V. 133. - № 12. - P. 4257-4259. - doi: 10.1021/ja200789z.
351. J. Ward, S. Al-Alul, M. W. Forbes, T. E. Burrow, D. A. Foucher. Synthesis and Spectral Electrochemical Properties of a Symmetrical Tin-Bridged 3.3 Ferrocenophane. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 10. - P. 2893-2901. - doi: 10.1021/om301065a.
352. H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, P. Zark, T. Mueller. Coordination Chemistry of Disilylated Stannylenes with Group 10 d(10) Transition Metals: Silastannene vs Stannylene Complexation. // J. Am. Chem. Soc. - 2013. - V. 135. - № 21. - P. 7949-7959. - doi: 10.1021/ja401548d.
353. E. K. Schrick, T. J. Forget, K. D. Roewe, A. C. Schrick, C. E. Moore, J. A. Golen, A. L. Rheingold, N. F. Materer, C. S. Weinert. Substituent Effects in Digermanes: Electrochemical, Theoretical, and Structural Investigations. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 7. - P. 2245-2256. - doi: 10.1021/om400132z.
354. C. Marschner, J. Baumgartner, A. Wallner. Structurally and conformationally defined small methyl polysilanes. // Dalton Trans. - 2006. - V. - № 48. - P. 5667-5674. - doi: 10.1039/b613642g.
355. K. V. Zaitsev, A. A. Kapranov, A. V. Churakov, O. K. Poleshchuk, Y. F. Oprunenko, B. N. Tarasevich, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. “Donor–Acceptor” Oligogermanes: Synthesis, Structure, and Electronic Properties. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 21. - P. 6500-6510. - doi: 10.1021/om4008218.
356. K. V. Zaitsev, A. V. Churakov, O. K. Poleshchuk, Y. F. Oprunenko, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. New oligogermane with a five coordinate germanium atom: the preparation of 1-germylgermatrane. // Dalton Transactions. - 2014. - V. 43. - № 18. - P. 6605-6609. - doi: 10.1039/c3dt53523a.
357. K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. Reaction of digermanes and related Ge-Si compounds with trifluoromethanesulfonic acid: Synthesis of helpful building blocks for the preparation of Ge-Ge(Si)-catenated compounds. // Main Group Metal Chem. - 2014. - V. 37. - № 3-4. - P. 67-74. - doi: 10.1515/mgmc-2014-0012.

358. K. V. Zaitsev, K. Lam, V. A. Tafeenko, A. A. Korlyukov, O. K. Poleshchuk. Aryl Oligogermanes as Ligands for Transition Metal Complexes. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2018. - V. 2018. - № 45. - P. 4911-4924. - doi: doi:10.1002/ejic.201801095.
359. M. Aghazadeh Meshgi, K. V. Zaitsev, M. V. Vener, A. V. Churakov, J. Baumgartner, C. Marschner. Hypercoordinated Oligosilanes Based on Aminotrisphenols. // ACS Omega. - 2018. - V. 3. - № 8. - P. 10317-10330. - doi: 10.1021/acsomega.8b01402.
360. V. Pestunovich, S. Kirpichenko, M. Voronkov. Silatranes and Their Tricyclic Analogs, in The Chemistry of Organic Silicon Compounds, ed. Z. Rappoport, Apeloig, Y., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., 2003, p. 1447−1537. - doi: 10.1002/0470857250.ch24.
361. N. Kano. Penta- and Hexacoordinated Silicon(IV) Compounds, in in Organosilicon Compounds, Elsevier Inc., 2017, ch. 11, pp. 645-716. - doi: 10.1016/B978-0-12-801981-8.00011-3.
362. J. Wagler. A Disilane with a Hypercoordinate Silicon Atom: Coordination of an Imine Ligand versus Si−Si Bond Splitting. // Organometallics. - 2007. - V. 26. - № 1. - P. 155-159. - doi: 10.1021/om060698a.
363. G. Sawitzki, H. G. V. Schnering. Die Kristall- und Molekülstruktur von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dimethyldisilan-2,2′-Bipyridyl. // Chem. Ber. - 1976. - V. 109. - № 11. - P. 3728-3734. - doi: 10.1002/cber.19761091125.
364. N. Kano, N. Nakagawa, Y. Shinozaki, T. Kawashima, Y. Sato, Y. Naruse, S. Inagaki. Disilanes Containing Two High-Coordinate Silicon Atoms Bridged by Carboxylate Ligands: Synthesis, Structure, and Dynamic Behavior. // Organometallics. - 2005. - V. 24. - № 12. - P. 2823-2826. - doi: 10.1021/om050321p.
365. D. Kummer, S. C. Chaudhry, W. Depmeier, G. Mattern. Beiträge zur Chemie der Halogensilan-Addukte, 21. Darstellung, Eigenschaften, Kristall- und Molekülstruktur von Dichloro(1,10-phenanthrolin)bis(trichlorsilyl)silicium, $(SiCl_3)_2SiCl_2 \cdot$ phen. // Chem. Ber. - 1990. - V. 123. - № 12. - P. 2241-2245. - doi: 10.1002/cber.19901231203.
366. A. Toshimitsu, S. Hirao, T. Saeki, M. Asahara, K. Tamao. Preparation, structure, and reactivity of pentacoordinate disilanes bearing an 8-charcogeno-1-naphthyl group and a heteroatom on the same silicon atom. // Heteroat. Chem. - 2001. - V. 12. - № 5. - P. 392-397. - doi: 10.1002/hc.1059.
367. C. Knopf, U. Herzog, G. Roewer, E. Brendler, G. Rheinwald, H. Lang. Interactions of chloromethyldisilanes with tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE), formation of $[TDAE]^+ [Si_3Me_2Cl_7]^-$. // J. Organomet. Chem. - 2002. - V. 662. - № 1–2. - P. 14-22. - doi: 10.1016/s0022-328x(02)01856-9.
368. A. Toshimitsu, T. Saeki, K. Tamao. Phosphonium Sila-ylide: Reaction Pathway Different from Ammonium Sila-ylide but Similar to Phosphonium Ylide. // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - V. 123. - № 37. - P. 9210-9211. - doi: 10.1021/ja0160602.
369. I. El-Sayed, Y. Hatanaka, S.-y. Onozawa, M. Tanaka. Unusual Locking of Silicon Chains into all-transoid Conformation by Pentacoordinate Silicon Atoms. // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - V. 123. - № 15. - P. 3597-3598. - doi: 10.1021/ja0040621.
370. F. Armbruster, I. Fernandez, F. Breher. Syntheses, structures, and reactivity of poly(pyrazolyl)silanes, -disilanes, and the ambidentate .kappa.^{1}Si/.kappa.^{3}N-coordinating tris(3,5-dimethylpyrazolyl)silanide ligand $[Si(3,5\text{-}Me_2pz)_3]^-$ (^{Me}Tpsd). // Dalton Trans. - 2009. - V. - № 29. - P. 5612-5626. - doi: 10.1039/B906333A.
371. S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke. High Yield Access to Silylene RSiCl (R = PhC(N-*t*-Bu)$_2$) and Its Reactivity toward Alkyne: Synthesis of Stable Disilacyclobutene. // J. Am. Chem. Soc. - 2009. - V. 132. - № 3. - P. 1123-1126. - doi: 10.1021/ja9091374.
372. G. p. Tavčar, S. S. Sen, H. W. Roesky, J. Hey, D. Kratzert, D. Stalke. Reactions of a Bis-silylene (LSi−SiL, L = PhC(N-*t*-Bu)$_2$) and a Heteroleptic Chloro Silylene (LSiCl) with Benzil: Formation of Bis(siladioxolene) and Monosiladioxolene Analogue with Five-Coordinate Silicon Atoms in Both Ring Systems. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 17. - P. 3930-3935. - doi: 10.1021/om100581u.

373. J. Wagler, E. Brendler, T. Heine, L. Zhechkov. Disilicon Complexes with Two Hexacoordinate Si Atoms: Paddlewheel-Shaped Isomers with $(ClN_4)Si\text{-}Si(S_4Cl)$ and $(ClN_2S_2)Si\text{-}Si(S_2N_2Cl)$ Skeletons. // Chem. – Eur. J. - 2013. - V. 19. - № 42. - P. 14296-14303. - doi: 10.1002/chem.201300452.
374. I. El-Sayed, Y. Hatanaka, C. Muguruma, S. Shimada, M. Tanaka, N. Koga, M. Mikami. Synthesis, X-ray Structure, and Electronic Properties of Oligosilanes Containing Pentacoordinate Silicon Moieties at Internal Positions. // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 21. - P. 5095-5096. - doi: 10.1021/ja982943q.
375. M. Kira, K. Sato, C. Kabuto, H. Sakurai. Chemistry of organosilicon compounds. 255. Preparation and X-ray crystal structure of the first pentacoordinate silylsilicates. // J. Am. Chem. Soc. - 1989. - V. 111. - № 10. - P. 3747-3748. - doi: 10.1021/ja00192a041.
376. N. Kano, H. Miyake, K. Sasaki, T. Kawashima, N. Mizorogi, S. Nagase. Dianionic species with a bond consisting of two pentacoordinated silicon atoms. // Nat. Chem. - 2010. - V. 2. - № 2. - P. 112-116. - doi: 10.1038/nchem.513.
377. S. Adams, M. Dräger, B. Mathiasch. Über polystannane: IV. Vergleich von abständen d(Sn-Sn), NMR-Kopplungen $^1J(Sn\text{-}Sn)$ und Valenzschwingungen ν(Sn-Sn) in acetat-verbrücketen distannanen $Ph_4Sin_2(X_3CCO_2)$ (X = H, Cl, F). // J. Organomet. Chem. - 1987. - V. 326. - № 2. - P. 173-186. - doi: 10.1016/0022-328x(87)80155-9.
378. T. Birchall, J. P. Johnson. The crystal structure of bis(μ-trichloroacetato-O,O′)-bis[dimethyltin(IV)] and its relationship to other μ-acetato derivatives. // Can. J. Chem. - 1982. - V. 60. - № 7. - P. 934-938. - doi: 10.1139/v82-140.
379. R. Faggiani, J. P. Johnson, I. D. Brown, T. Birchall. Bis(μ-monochloroacetato-O,O')-bis[dimethyltin(IV)]. // Acta Crystallographica Section B. - 1978. - V. 34. - № 12. - P. 3742-3743. - doi: 10.1107/s0567740878012030.
380. R. Faggiani, J. P. Johnson, I. D. Brown, T. Birchall. Bis(μ-trifluoroacetato-O,O')-bis[dimethyltin(IV)]. // Acta Crystallogr., Sect. B. - 1979. - V. 35. - № 5. - P. 1227-1229. - doi: 10.1107/s0567740879005999.
381. R. Romeo, L. Monsù Scolaro, N. Nastasi, B. E. Mann, G. Bruno, F. Nicolò. trans-Chloromethylbis(dimethyl sulfoxide)platinum(II): X-ray Structure, Mechanism of Isomerization, and Its Use as a Precursor to Organoamine Complexes of Variable Geometrical Configurations. // Inorg. Chem. - 1996. - V. 35. - № 26. - P. 7691-7698. - doi: 10.1021/ic960428s.
382. K. Jurkschat, C. Klaus, M. Dargatz, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, B. Mahieu. Reaction of 3-dimethylamino-(1,1-dimethyl) propyl magnesium chloride with tin(IV) and tin(II) chlorides. Stabilization of a $SnCl^+$ cation in the new tin cluster $[Me_2NCH_2CH_2C(Me_2)SnCl]_3 \cdot SnCl_2$. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1989. - V. 577. - № 1. - P. 122-134. - doi: 10.1002/zaac.19895770114.
383. L. Rupnicki, Z. Urbańczyk-Lipkowska, A. Stępień, P. Cmoch, Z. Pianowski, K. Staliński. New distannanes containing the chiral 2-(4-isopropyl-2-oxazolinyl)-5-phenyl ligand. // J. Organomet. Chem. - 2005. - V. 690. - № 16. - P. 3690-3696. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2005.03.068.
384. F. Lu, J. Cui. Synthesis and Composite Crystal Structure of a Novel Organotin Complex ($C_{74}H_{60}O_4Sn_4$). // Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem. - 2007. - V. 37. - № 2. - P. 73-75. - doi: 10.1080/15533170601187375.
385. J. Turek, Z. Padělková, M. S. Nechaev, A. Růžička. Reduction of C,N-chelated Diorganotin(IV) Dichlorides. // J. Organomet. Chem. - 2010. - V. 695. - № 15–16. - P. 1843-1847. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2010.04.019.
386. D. Simon, K. Häberle, M. Dräger. Über polygermane: XI. Funktionalisierung von hexaphenyldigerman. // J. Organomet. Chem. - 1984. - V. 267. - № 2. - P. 133-142. - doi: 10.1016/0022-328x(84)80168-0.
387. Р. И. Бочкова, Ю. Н. Дроздов, Э. А. Кузьмин, Л. Н. Бочкарев, М. Н. Бочкарев. Кристаллическая структура 1,1,1-триэтил-2,2,2-трис(пентафторфенил)дигермана $(C_6F_5)_3Ge\text{-}Ge(C_2H_5)_3$. // Коорд. Химия. - 1987. - V. 13. - № 8. - P. 1126-1128. - doi.
388. L. V. Pankratov, V. I. Nevodchikov, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, S. Y. Khorshev, M. N. Bochkarev, Y. T. Struchkov. Synthesis and structure of 1,1'-bis(pentafluorophenyl)tetrahydrodigermane. // Russ.

Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 1994. - № 2. - С. 315-318). - 1994. - V. 43. - № 2. - P. 295-298. - doi: 10.1007/bf00695834.

389. A. Kawachi, Y. Tanaka, K. Tamao. Synthesis and structures of a series of Ge-M (M=C, Si, and Sn) compounds derived from germyllithium containing three 2-(dimethylamino)phenyl groups on germanium. // J. Organomet. Chem. - 1999. - V. 590. - № 1. - P. 15-24. - doi: 10.1016/s0022-328x(99)00386-1.
390. C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert. Unprecedented Oxidative Chlorosilylation Addition Reactions to a Diarylgermylene and -stannylene. // Organometallics. - 2002. - V. 21. - № 10. - P. 2095-2100. - doi: 10.1021/om020016t.
391. S. P. Mallela, Y. Saar, S. Hill, R. A. Geanangel. Reactions of $LiE(SiMe_3)_3$, E = Si, Ge: X-ray crystal structure of the cyclotetrastannane $[ClSnSi(SiMe_3)_3]_4$. // Inorg. Chem. - 1999. - V. 38. - № 12. - P. 2957-2960. - doi: 10.1021/ic9900455.
392. S. P. Mallela, R. A. Geanangel. New Cyclic and Acyclic Silicon-Germanium and Silicon-Germanium-Tin Derivatives. // Inorg. Chem. - 1994. - V. 33. - № 6. - P. 1115-1120. - doi: 10.1021/ic00084a024.
393. W. W. du Mont, T. Gust, E. Seppala, C. Wismach, P. G. Jones, L. Ernst, J. Grunenberg, H. C. Marsmann. Unusual P = C bond cleavage by double dichlorosilylene transfer from trichlorosilyltrimethylgermane to P-phosphanyl phosphaalkenes. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2002. - V. 41. - № 20. - P. 3829-3832. - doi: 10.1002/1521-3773(20021018)41:20<3829::aid-anie3829>3.0.co;2-j.
394. M. G. Voronkov, V. M. Dyakov, S. V. Kirpichenko. Silatranes. // J. Organomet. Chem. - 1982. - V. 233. - № 1. - P. 1-147. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)86939-9.
395. J. G. Verkade. Atranes: new examples with unexpected properties. // Acc. Chem. Res. - 1993. - V. 26. - № 9. - P. 483-489. - doi: 10.1021/ar00033a005.
396. J. G. Verkade. Main group atranes: chemical and structural features. // Coord. Chem. Rev. - 1994. - V. 137. - № 0. - P. 233-295. - doi: 10.1016/0010-8545(94)03007-d.
397. S. S. Karlov, G. S. Zaitseva. Germatranes and their Analogs. Synthesis, Structure, and Reactivity (Review). // Chem. Heterocycl. Compd. (Хим. Гетероцикл. Соед. - 2001. - № 11. - С. 1451-1486). - 2001. - V. 37. - № 11. - P. 1325-1357. - doi: 10.1023/a:1017942932503.
398. J. K. Puri, R. Singh, V. K. Chahal. Silatranes: a review on their synthesis, structure, reactivity and applications. // Chem. Soc. Rev. - 2011. - V. 40. - № 3. - P. 1791-1840. - doi: 10.1039/b925899j.
399. G. Singh, G. Kaur, J. Singh. Progressions in hyper–coordinate silicon complexes. // Inorg. Chem. Commun. - 2018. - V. 88. - №. - P. 11-20. - doi: 10.1016/j.inoche.2017.12.002.
400. A. Singh, R. C. Mehrotra. Novel heterometallic alkoxide coordination systems of polyols (glycols, di- and tri-ethanolamines) derived from the corresponding homometallic moieties. // Coord. Chem. Rev. - 2004. - V. 248. - № 1–2. - P. 101-118. - doi: 10.1016/j.cct.2003.09.004.
401. T. Zöller, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat. Novel Stannatranes of the Type $N(CH_2CMe_2O)_3SnX$ (X = OR, SR, OC(O)R, $SP(S)Ph_2$, Halogen). Synthesis, Molecular Structures, and Electrochemical Properties. // Inorg. Chem. - 2011. - V. 51. - № 2. - P. 1041-1056. - doi: 10.1021/ic202179e.
402. S. Riggleman, P. DeShong. Application of Silicon-Based Cross-Coupling Technology to Triflates. // J. Org. Chem. - 2003. - V. 68. - № 21. - P. 8106-8109. - doi: 10.1021/jo034809g.
403. R. R. Pidaparthi, M. E. Welker, C. S. Day, M. W. Wright. Preparation of 2-Trialkylsiloxy-Substituted 1,3-Dienes and Their Diels−Alder/Cross-Coupling Reactions. // Org. Lett. - 2007. - V. 9. - № 9. - P. 1623-1626. - doi: 10.1021/ol070089e.
404. S. Vladislav, J. J. M. Hurley, M. J. Adler. Silatrane as a Practical and Selective Reagent for the Reduction of Aryl Aldehydes to Benzylic Alcohols. // Eur. J. Org. Chem. - 2016. - V. 2016. - № 12. - P. 2207-2211. - doi: 10.1002/ejoc.201501599.
405. C. A. Black, J. W. Ucci, J. S. Vorpagel, M. C. Mauck, E. E. Fenlon. Stereoselective and improved syntheses and anticancer testing of 3′-O-silatranylthymidines. // Bioorg. Med. Chem. Lett. - 2002. - V. 12. - № 24. - P. 3521-3523. - doi: 10.1016/S0960-894X(02)00820-X.

406. M. G. Voronkov, V. P. Baryshok. Antitumor Activity of Silatranes (A Review). // Pharm. Chem. J. - 2004. - V. 38. - № 1. - P. 3-9. - doi: 10.1023/B:PHAC.0000027635.41154.0d.
407. Y. L. Lyubchenko, L. S. Shlyakhtenko, A. A. Gall. Atomic Force Microscopy Imaging and Probing of DNA, Proteins, and Protein-DNA Complexes: Silatrane Surface Chemistry in T DNA-Protein Interactions, 2008, vol. 543, pp. 337-351. - doi: 10.1007/978-1-60327-015-1_21.
408. G. Singh, A. Saroa, S. Girdhar, S. Rani, D. Choquesillo-Lazarte, S. C. Sahoo. Incorporation of azo group at axial position of silatranes: synthesis, characterization and antimicrobial activity. // Appl. Organomet. Chem. - 2015. - V. 29. - № 8. - P. 549-555. - doi: 10.1002/aoc.3330.
409. G. Singh, A. Arora, S. S. Mangat, S. Rani, H. Kaur, K. Goyal, R. Sehgal, I. K. Maurya, R. Tewari, D. Choquesillo-Lazarte, S. Sahoo, N. Kaur. Design, synthesis and biological evaluation of chalconyl blended triazole allied organosilatranes as giardicidal and trichomonacidal agents. // Eur. J. Med. Chem. - 2016. - V. 108. - №. - P. 287-300. - doi: 10.1016/j.ejmech.2015.11.029.
410. G. Singh, S. Rani, S. Gawri, S. Sinha, R. Sehgal. Adamantylated organosilatranes: design, synthesis, and potential appraisal in surface modification and anti-protozoal activity. // New J. Chem. - 2017. - V. 41. - № 20. - P. 11626-11639. - doi: 10.1039/C7NJ01456B.
411. R. Ramesh, D. S. Reddy. Quest for Novel Chemical Entities through Incorporation of Silicon in Drug Scaffolds. // J. Med. Chem. - 2018. - V. 61. - № 9. - P. 3779-3798. - doi: 10.1021/acs.jmedchem.7b00718.
412. R. Casasús, E. Climent, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. Cano, E. Ruiz. Dual Aperture Control on pH- and Anion-Driven Supramolecular Nanoscopic Hybrid Gate-like Ensembles. // J. Am. Chem. Soc. - 2008. - V. 130. - № 6. - P. 1903-1917. - doi: 10.1021/ja0756772.
413. P. Phiriyawirut, R. Magaraphan, A. M. Jamieson, S. Wongkasemjit. MFI zeolite synthesis directly from silatrane via sol–gel process and microwave technique. // Mater. Sci. Eng., A. - 2003. - V. 361. - № 1. - P. 147-154. - doi: 10.1016/S0921-5093(03)00509-4.
414. L. S. Shlyakhtenko, A. A. Gall, A. Filonov, Z. Cerovac, A. Lushnikov, Y. L. Lyubchenko. Silatrane-based surface chemistry for immobilization of DNA, protein-DNA complexes and other biological materials. // Ultramicroscopy. - 2003. - V. 97. - № 1. - P. 279-287. - doi: 10.1016/S0304-3991(03)00053-6.
415. K. Utchariyajit, S. Wongkasemjit. Effect of synthesis parameters on mesoporous SAPO-5 with AFI-type formation via microwave radiation using alumatrane and silatrane precursors. // Microporous Mesoporous Mater. - 2010. - V. 135. - № 1. - P. 116-123. - doi: 10.1016/j.micromeso.2010.06.018.
416. S. Belyakov, L. Ignatovich, E. Lukevics. Concerning the transannular bond in silatranes and germatranes: a quantum chemical study. // J. Organomet. Chem. - 1999. - V. 577. - № 2. - P. 205-210. - doi: 10.1016/S0022-328X(98)01041-9.
417. M. W. Schmidt, T. L. Windus, M. S. Gordon. Structural Trends in Silicon Atranes. // J. Am. Chem. Soc. - 1995. - V. 117. - № 28. - P. 7480-7486. - doi: 10.1021/ja00133a020.
418. M. S. Gordon, M. T. Carroll, J. H. Jensen, L. P. Davis, L. W. Burggraf, R. M. Guidry. Nature of the silicon-nitrogen bond in silatranes. // Organometallics. - 1991. - V. 10. - № 8. - P. 2657-2660. - doi: 10.1021/om00054a028.
419. C. E. F. Rickard, W. R. Roper, S. D. Woodgate, L. J. Wright. Silatranyl, hydride complexes of osmium(II) and osmium(IV): crystal structure of $Os(Si\{OCH_2CH_2\}_3N)H_3(PPh_3)_3$. // J. Organomet. Chem. - 2000. - V. 609. - № 1–2. - P. 177-183. - doi: 10.1016/s0022-328x(00)00110-8.
420. C. E. F. Rickard, W. R. Roper, T. J. Woodman, L. J. Wright. The synthesis and crystal structure of the first metal-bound stannatrane complex $Os(Sn[OCH_2CH_2]_3N)(.eta.^2\text{-}S_2CNMe_2)(CO)(PPh_3)_2$: structural comparisons with the analogous silatrane complex $Os(Si[OCH_2CH_2]_3N)(.eta.^2\text{-}S_2CNMe_2)(CO)(PPh_3)_2$. // Chem. Commun. - 1999. - V. - № 9. - P. 837-838. - doi: 10.1039/A901408J.
421. A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, T. J. Woodman, L. J. Wright. Stepwise Conversion of an Osmium Trimethylstannyl Complex to a Triiodostannyl Complex and Nucleophilic Substitution

Reactions at the Tin−Iodine Bonds. // Organometallics. - 2000. - V. 19. - № 9. - P. 1766-1774. - doi: 10.1021/om990904x.

422. J. Tillmann, F. Meyer-Wegner, A. Nadj, J. Becker-Baldus, T. Sinke, M. Bolte, M. C. Holthausen, M. Wagner, H.-W. Lerner. Unexpected Disproportionation of Tetramethylethylenediamine-Supported Perchlorodisilane $Cl_3SiSiCl_3$. // Inorg. Chem. - 2012. - V. 51. - № 15. - P. 8599-8606. - doi: 10.1021/ic301283m.
423. J. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner. Silylgermylpotassium Compounds. // Organometallics. - 2005. - V. 24. - № 6. - P. 1263-1268. - doi: 10.1021/om0491894.
424. S. S. Karlov, P. L. Shutov, N. G. Akhmedov, M. A. Seip, J. Lorberth, G. S. Zaitseva. Preparation of germatranyl triflates: reactions of germatranes $N(CH_2CHRO)_3X$ (X=Br, OTf, $OSiMe_3$; R=H, Me) with lithium reagents. // J. Organomet. Chem. - 2000. - V. 598. - № 2. - P. 387-394. - doi: 10.1016/S0022-328X(99)00739-1.
425. L. Parkanyi, A. Kalman, S. Sharma, D. M. Nolen, K. H. Pannell. Close packing and isostructuralism of analogous Ph_3E-$E'R_3$ compounds (R = Me, E, E' = Si, Ge, Sn; R=Ph,E, E'=Si, Ge, Sn, Pb): crystal-structure of Ph_3Ge-$GeMe_3$. // Inorg. Chem. - 1994. - V. 33. - № 1. - P. 180-182. - doi: 10.1021/ic00079a033.
426. E. Subashi, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. Preparation of oligogermanes via the hydrogermolysis reaction. // Organometallics. - 2006. - V. 25. - № 13. - P. 3211-3219. - doi: 10.1021/om060115x.
427. M. L. Amadoruge, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. Hydrogermolysis reactions involving the .alpha.-germylated nitriles R_3GeCH_2CN (R = Ph, Pr-*i*, Bu-*t*) and germanium amides R_3GeNMe_2 (R = Pr-*i*, Bu-*t*) with Ph_3GeH: substituent-dependent reactivity and crystal structures of *i*-$Pr_3GeGePh_3$ and *t*-$Bu_3Ge[NHC(CH_3)CHCN]$. // J. Organomet. Chem. - 2008. - V. 693. - № 10. - P. 1771-1778. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2008.01.045.
428. J. Baumgartner, R. Fischer, J. Fischer, A. Wallner, C. Marschner, U. Flörke. Structural Aspects of Trimethylsilylated Branched Group 14 Compounds. // Organometallics. - 2005. - V. 24. - № 26. - P. 6450-6457. - doi: 10.1021/om050835o.
429. M. Weidenbruch, F. T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schafer, K. Peters, H. G. Vonschnering. Hexa-tert-butyldigermane and hexa-tert-butylcyclotrigermane - molecules with the longest Ge-Ge bonds and Ge-C Bonds Found To Date. // J. Organomet. Chem. - 1988. - V. 341. - № 1-3. - P. 335-343. - doi: 10.1016/0022-328x(88)89087-9.
430. А. А. Николин, В. В. Негребецкий. Синтез, свойства и реакционная способность внутримолекулярных комплексов гиперкоординированного кремния. // Успехи химии. - 2014. - V. 83. - №. - P. 848-883. - doi: 10.1070/RC2014v083n09ABEH004385.
431. G. Warncke, U. Böhme, B. Günther, M. Kronstein. Racemization versus retention of chiral information during the formation of silicon and tin complexes with chiral Schiff base ligands. // Polyhedron. - 2012. - V. 47. - № 1. - P. 46-52. - doi: 10.1016/j.poly.2012.08.027.
432. O. Seiler, C. Burschka, T. Fenske, D. Troegel, R. Tacke. Neutral Hexa- and Pentacoordinate Silicon(IV) Complexes with SiO_6 and SiO_4N Skeletons. // Inorg. Chem. - 2007. - V. 46. - № 13. - P. 5419-5424. - doi: 10.1021/ic700389r.
433. A. Kämpfe, E. Kroke, J. Wagler. Hypercoordinate Silicon Complexes of (O,N,N′ vs. O,N,O′) Schiff Base Type N-(2-Carbamidophenyl)imines: Examples of Exclusively O-Silylated Carbamides. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2009. - V. 2009. - № 8. - P. 1027-1035. - doi: 10.1002/ejic.200801176.
434. J. Weiß, K. Sinner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke. Neutral Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes with a SiO_4NC or SiO_3N_2C Skeleton and Neutral Pentacoordinate Silicon(IV) Complexes Containing a Trianionic Tetradentate O,N,O,O Ligand. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2014. - V. 2014. - № 3. - P. 475-483. - doi: 10.1002/ejic.201301185.
435. U. Böhme, S. Wiesner, B. Günther. Easy access to chiral penta- and hexacoordinate silicon compounds. // Inorg. Chem. Commun. - 2006. - V. 9. - № 8. - P. 806-809. - doi: 10.1016/j.inoche.2006.05.002.

436. J. Wagler, G. Roewer. First X-Ray Structures of Ethylene Bridged Neutral Dimeric Hexacoordinate Silicon Complexes with Tetradentate Salen-Type Ligands. // Z. Naturforsch. B. - 2005. - V. 60. - № 7. - P. 709-714. - doi: 10.1515/znb-2005-0702.
437. J. Wagler, U. Böhme, E. Brendler, B. Thomas, S. Goutal, H. Mayr, B. Kempf, G. Y. Remennikov, G. Roewer. Switching between penta- and hexacoordination with salen-silicon-complexes. // Inorg. Chim. Acta. - 2005. - V. 358. - № 14. - P. 4270-4286. - doi: 10.1016/j.ica.2005.03.036.
438. F. P. Boer, J. W. Turley, J. J. Flynn. Structural studies of pentacoordinate silicon. II. Phenyl(2'2',2"-nitrilotriphenoxy)silane. // J. Am. Chem. Soc. - 1968. - V. 90. - № 19. - P. 5102-5105. - doi: 10.1021/ja01021a009.
439. A. Kemme, J. Bleidelis, I. Zelchan, G. Solomennikova, E. Lukevics. 2,9,10-Trioxa-6-aza-1-silatricyclo[4,3,3,01,6]dodecane. A novel heterocyclic system: synthesis, X-ray crystal and molecular structure of the 1-chloromethyl derivative. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1976. - V. - № 24. - P. 1041-1042. - doi: 10.1039/C39760001041.
440. N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes. Synthesis of Trioxy- and Tetraoxysilatranes with All Six-Membered Rings. Structure and Dynamic NMR Behavior. // Organometallics. - 2000. - V. 19. - № 26. - P. 5614-5622. - doi: 10.1021/om0008225.
441. N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes. Synthesis of Silatranes with All Six-Membered Rings. Influence of Steric Effect on Structure and NMR Behavior. // Organometallics. - 2001. - V. 20. - № 11. - P. 2331-2337. - doi: 10.1021/om001024h.
442. N. Srivastav, R. Mutneja, N. Singh, R. Singh, V. Kaur, J. Wagler, E. Kroke. Diverse Molecular Architectures of Si and Sn [4.4.3.$0^{1,6}$]Tridecane Cages Derived from a Mannich Base Possessing Semi-Rigid Unsymmetrical Podands. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2016. - V. 2016. - № 11. - P. 1730-1737. - doi: 10.1002/ejic.201600137.
443. Y. Yamamoto, H. Matsubara, K. Murakami, H. Yorimitsu, A. Osuka. Activator-Free Palladium-Catalyzed Silylation of Aryl Chlorides with Silylsilatranes. // Chem. – Asian J. - 2015. - V. 10. - № 1. - P. 219-224. - doi: 10.1002/asia.201402595.
444. J.-D. Guo, T. Sasamori, Y. Yamamoto, H. Matsubara, S. Nagase, H. Yorimitsu. Computational Picture of Silyl Transfer from Silylsilatranes to Arylpalladium Chloride. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 2016. - V. 89. - № 2. - P. 192-194. - doi: 10.1246/bcsj.20150343.
445. M. Aghazadeh Meshgi, J. Baumgartner, C. Marschner. Oligosilanylsilatranes. // Organometallics. - 2015. - V. 34. - № 15. - P. 3721-3731. - doi: 10.1021/acs.organomet.5b00404.
446. M. Aghazadeh Meshgi, J. Baumgartner, V. V. Jouikov, C. Marschner. Electron Transfer and Modification of Oligosilanylsilatranes and Related Derivatives. // Organometallics. - 2017. - V. 36. - № 2. - P. 342-351. - doi: 10.1021/acs.organomet.6b00786.
447. M. Aghazadeh Meshgi, R. Zitz, M. Walewska, J. Baumgartner, C. Marschner. Tuning the Si–N Interaction in Metalated Oligosilanylsilatranes. // Organometallics. - 2017. - V. 36. - № 7. - P. 1365-1371. - doi: 10.1021/acs.organomet.7b00084.
448. J. Grobe, G. Henkel, B. Krebs, N. Voulgarakis. Atran-analoge Verbindungen des Typs / Atrane Analogous Compounds of the Type. // Z. Naturforsch. B. - 1984. - V. 39. - № 3. - P. 341-351. - doi: 10.1515/znb-1984-0312.
449. K. Szpakolski, K. Latham, C. Rix, R. A. Rani, K. Kalantar-zadeh. Silane: A new linker for chromophores in dye-sensitised solar cells. // Polyhedron. - 2013. - V. 52. - №. - P. 719-732. - doi: 10.1016/j.poly.2012.07.078.
450. D. Frank, J. Baumgartner, C. Marschner. First successful reaction of a silyl anion with hafnium tetrachloride. // Chem. Commun. - 2002. - V. - № 11. - P. 1190-1191. - doi: 10.1039/B201508K.
451. R. Zitz, J. Hlina, M. Aghazadeh Meshgi, H. Krenn, C. Marschner, T. Szilvási, J. Baumgartner. Using Functionalized Silyl Ligands To Suppress Solvent Coordination to Silyl Lanthanide(II) Complexes. // Inorg. Chem. - 2017. - V. 56. - № 9. - P. 5328-5341. - doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b00420.
452. S. E. Denmark, G. L. Beutner. Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2008. - V. 47. - № 9. - P. 1560-1638. - doi: 10.1002/anie.200604943.

453. S. E. Denmark, R. T. Jacobs, G. Dai-Ho, S. Wilson. Synthesis, structure, and reactivity of an organogermanium Lewis acid. // Organometallics. - 1990. - V. 9. - № 12. - P. 3015-3019. - doi: 10.1021/om00162a006.
454. A. G. Myers, S. E. Kephart, H. Chen. Silicon-directed aldol reactions. Rate acceleration by small rings. // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - V. 114. - № 20. - P. 7922-7923. - doi: 10.1021/ja00046a054.
455. S. E. Denmark, B. D. Griedel, D. M. Coe, M. E. Schnute. Chemistry of Enoxysilacyclobutanes: Highly Selective Uncatalyzed Aldol Additions. // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - V. 116. - № 16. - P. 7026-7043. - doi: 10.1021/ja00095a004.
456. J. W. A. Kinnaird, P. Y. Ng, K. Kubota, X. Wang, J. L. Leighton. Strained Silacycles in Organic Synthesis: A New Reagent for the Enantioselective Allylation of Aldehydes. // J. Am. Chem. Soc. - 2002. - V. 124. - № 27. - P. 7920-7921. - doi: 10.1021/ja0264908.
457. R. J. Garant, L. M. Daniels, S. K. Das, M. N. Janakiraman, R. A. Jacobson, J. G. Verkade. Lewis basicity of silatranes and the molecular structures of $EtOSi(OCH_2CH_2)_3N$, $Me_2O^+Si(OCH_2CH_2)_3N$, and $CF_3CO_2H(EtO)Si(OCH_2CH_2)_3N$. // J. Am. Chem. Soc. - 1991. - V. 113. - № 15. - P. 5728-5735. - doi: 10.1021/ja00015a029.
458. А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, В. А. Пестунович, В. П. Барышок, М. Г. Воронков. Молекулярная структура 1-хлорсилатрана и некоторые особенности строения силатранов. // Докл. АН СССР. - 1978. - V. 243. - № 3. - P. 688-691. - doi.
459. A. Greenberg, G. Wu. Structural relationships in silatrane molecules. // Struct. Chem. - 1990. - V. 1. - № 1. - P. 79-85. - doi: 10.1007/bf00675787.
460. A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes. Structural Influence of a Sulfonyl Group in Eight-Membered Rings of Diorganosilanes. // Organometallics. - 1996. - V. 15. - № 14. - P. 3189-3197. - doi: 10.1021/om960097r.
461. L. P. Burke, A. D. DeBellis, H. Fuhrer, H. Meier, S. D. Pastor, G. Rihs, G. Rist, R. K. Rodebaugh, S. P. Shum. Steric Consequences on the Conformation of Medium-Sized Rings: Solution NMR, Solid-State Crystallographic, ab Initio Molecular Orbital Calculations, and Molecular Mechanics Studies on Substituted Eight-Membered Organosilicon Ring Systems. // J. Am. Chem. Soc. - 1997. - V. 119. - № 35. - P. 8313-8323. - doi: 10.1021/ja9711829.
462. N. Spomer, S. Holl, L. Zherlitsyna, F. Maysamy, A. Frost, N. Auner. Amorphous Silicon: New Insights into an Old Material. // Chem. – Eur. J. - 2015. - V. 21. - № 14. - P. 5600-5616. - doi: 10.1002/chem.201404966.
463. S. V. Basenko, A. A. Mailyan. New approach to the synthesis of linear and cyclic vinyl(alkoxy)siloxanes. // Russ. J. Gen. Chem. (Ж. Общ. Хим. - 2017. - Т. 87. - № 6. - С. 915-920). - 2017. - V. 87. - № 6. - P. 1137-1142. - doi: 10.1134/s1070363217060068.
464. W. Maringgele, A. Meller. Umsetzung von Lithiiertem 2-Hydroxybiphenyl Bzw. 2′-Hydroxy-Mterphenyl Mit Halogenverbindungen von Silicium und Germanium, Phosphor und Arsen. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. - 1994. - V. 90. - № 1-4. - P. 235-241. - doi: 10.1080/10426509408016407.
465. J. H. Iwamiya, G. E. Maciel. Chemical shifts in silatrane and its derivatives: a study of the transannular interaction. // J. Am. Chem. Soc. - 1993. - V. 115. - № 15. - P. 6835-6842. - doi: 10.1021/ja00068a047.
466. J. M. Bellama, J. D. Nies, N. Ben-Zvi. Nuclear magnetic resonance study of selected derivatives of 2,8,9-trioxa-5-aza-1-silatricyclo[3.3.3.01,5]undecane (silatrane). // Magn. Reson. Chem. - 1986. - V. 24. - № 9. - P. 748-753. - doi: 10.1002/mrc.1260240903.
467. N. F. Lazareva, V. A. Pestunovich. Reactions of 1-hydro-and 1-halosilatranes with metal salts. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 2006. - № 4. - С. 725-726). - 2006. - V. 55. - № 4. - P. 751-752. - doi: 10.1007/s11172-006-0326-8.
468. V. F. Sidorkin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov. Origin of the shielding effect in the ^{29}Si NMR spectra of silatranes. // Magn. Reson. Chem. - 1985. - V. 23. - № 7. - P. 491-493. - doi: 10.1002/mrc.1260230702.

469. R. E. Timms. Five-co-ordinate silicon. Kinetics of the acid-catalysed hydrolysis of nitrilotriphenoxysilanes. // J. Chem. Soc. A. - 1971. - V. 1971. - №. - P. 1969-1974. - doi: 10.1039/J19710001969.
470. N. Srivastav, R. Singh, V. Kaur, J. Wagler, E. Kroke. A stannatrane-like [4.4.4.$0^{1,6}$] heterotricyclic stannate anion possessing rhodanide antennae: A chromoreactand for Fe^{3+}, Cu^{2+} and Co^{2+} ions. // Inorg. Chim. Acta. - 2017. - V. 463. - №. - P. 54-60. - doi: 10.1016/j.ica.2017.04.017.
471. S. M. Whittaker, M.-C. Brun, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell. Synthesis, structure, and reactivity of the permethylated decasilane $(Me_3Si)_3Si\text{-}SiMe_2\text{-}SiMe_2\text{-}SiMe_3)_3$. // J. Organomet. Chem. - 1995. - V. 499. - № 1. - P. 247-252. - doi: 10.1016/0022-328X(95)00322-H.
472. A. Herman, B. Dreczewski, W. Wojnowski. Contributions to the chemistry of silicon-sulphur compounds: XLV. σ-Bond conjugation in silicon-sulphur catenates. // J. Organomet. Chem. - 1988. - V. 339. - № 1. - P. 41-49. - doi: 10.1016/0022-328X(88)80523-0.
473. V. Y. Lee, H. Yasuda, M. Ichinohe, A. Sekiguchi. Heavy cyclopropene analogues R_4SiGe_2 and R_4Ge_3 (R = $(SiMeBu_2)$-Bu-*t*) - New members of the cyclic digermenes family. // J. Organomet. Chem. - 2007. - V. 692. - № 1-3. - P. 10-19. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2006.03.049.
474. V. F. Mironov, A. L. Kravchenko. Synthesis of organogermanium compounds from tetramethylgermane. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Изв. АН СССР, Сер. Хим. - 1965. - № 6. - С. 1026-1035). - 1965. - V. 14. - № 6. - P. 988-995. - doi.
475. O. H. Johnson, W. H. Nebergall, D. M. Harris, D. Hearn, A. Fish. Triphenylbromogermane and Triphenylgermane, in Inorganic Syntheses, ed. T. Moeller, 1957, vol. 5, pp. 76-78. - doi: 10.1002/9780470132364.ch21.
476. W. Uhlig. Zum gezielten Aufbau oligomerer Strukturen der Elemente der 14. Gruppe mittels ihrer Triflatderivate. // J. Organomet. Chem. - 1991. - V. 421. - № 2. - P. 189-197. - doi: 10.1016/0022-328X(91)86403-D.
477. M. H. Castany, H. Lavayssière, G. Dousse. Synthese de Germyl Perfluoroalcanes Sulfonates. Quelques Aspects de Leur Reactivite en Tant Qu' Agent de Germylation. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. - 1998. - V. 28. - № 5. - P. 781-801. - doi: 10.1080/00945719809349381.
478. W. Uhlig. Zur Synthese neuartiger Triflate der 14. Gruppe. // J. Organomet. Chem. - 1991. - V. 409. - № 3. - P. 377-383. - doi: 10.1016/0022-328X(91)80024-E.
479. C. Glidewell, D. C. Liles. The crystal and molecular structure of triphenyl(trifluoroacetato)germanium(IV). // J. Organomet. Chem. - 1983. - V. 243. - № 3. - P. 291-297. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)98550-4.
480. C. Glidewell, D. C. Liles. The crystal and molecular structure of oxobis[triphenylgermanium(IV)]. // Acta Crystallogr., Sect. B. - 1978. - V. 34. - № 1. - P. 119-124. - doi: 10.1107/S0567740878002423.
481. F. Cosledan, A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Veith, V. Huch. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of (8-Methoxynaphthyl)hydridogermanium Triflates and Iodides. // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 11. - P. 2222-2227. - doi: 10.1021/om970963f.
482. M. Draeger, L. Ross. Polygermanes .1. Modifications of hexaphenyldigermane. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1980. - V. 460. - № 1. - P. 207-216. - doi: 10.1002/zaac.19804600120.
483. M. Draeger, L. Ross. On polygermanes .4. Hexaphenyldigermane dibenzene, Sandwich-Packing In A Molecular Structure. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1980. - V. 469. - № 10. - P. 115-122. - doi: 10.1002/zaac.19804690117.
484. B. Valentin, A. Castel, P. Rivière, M. Onyszchuk, A.-M. Lebuis, C. Pearson. Reactions of cyclotrigermane with *p*-benzoquinones: Oligomers and a novel 1,3-cycloadduct. // Main Group Metal Chem. - 1999. - V. 22. - № 10. - P. 599-604. - doi: 10.1515/mgmc.1999.22.10.599.
485. M. Mehring, C. Nolde, M. Schürmann. A sterically congested aryltrimethylstannane – Synthesis, reactivity, transmetalation and CH–π interaction. // Inorg. Chim. Acta. - 2009. - V. 362. - № 3. - P. 745-752. - doi: 10.1016/j.ica.2008.04.003.
486. M. L. Amadoruge, E. K. Short, C. Moore, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. Structural, spectral, and electrochemical investigations of para-tolyl-substituted oligogermanes. // J. Organomet. Chem. - 2010. - V. 695. - № 14. - P. 1813-1823. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2010.04.015.

487. A. Castel, P. Riviere, B. Saintroch, J. Satge, J. P. Malrieu. Synthesis and UV spectral study of polymetallic chains (Ge, Si) - Theoretical-Analysis Of Substitution Effects. // J. Organomet. Chem. - 1983. - V. 247. - № 2. - P. 149-160. - doi: 10.1016/s0022-328x(00)98750-3.
488. L. C. Allen. Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms. // J. Am. Chem. Soc. - 1989. - V. 111. - № 25. - P. 9003-9014. - doi: 10.1021/ja00207a003.
489. L. P. Maiorova, M. A. Katkova, T. V. Petrovskaya, S. Y. Khorshev, M. N. Bochkarev. Reactions of pentafluorophenylgermanium hydrides with Grignard reagents. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 1996. - № 1. - С. 191-193). - 1996. - V. 45. - № 1. - P. 183-185. - doi: 10.1007/BF01433759.
490. E. R. Gasilova, N. N. Saprykina, O. G. Zamyshlyayeva, Y. D. Semchikov, M. N. Bochkarev. Hyperbranched perfluorinated poly(phenylene germanes) obtained by polycondensation of A2B2 and AB3 monomers. // J. Phys. Org. Chem. - 2010. - V. 23. - № 11. - P. 1099-1107. - doi: 10.1002/poc.1774.
491. O. G. Zamyshlyayeva, Y. D. Semchikov, K. V. Kir'yanov, E. R. Gasilova, M. A. Simonova, A. P. Filippov, A. V. Kozlov, G. A. Shandryuk, M. N. Bochkarev. Synthesis and properties of hyperbranched copolymers based on perfluorinated germanium hydrides. // Polym. Sci., Ser. B (Высокомол. Соед., Сер. Б. - 2011. - 53. - № 8. - С. 1453-1463). - 2011. - V. 53. - № 7-8. - P. 456-465. - doi: 10.1134/S1560090411080057.
492. S. D. Lepore, D. Mondal. Recent advances in heterolytic nucleofugal leaving groups. // Tetrahedron. - 2007. - V. 63. - № 24. - P. 5103-5122. - doi: 10.1016/j.tet.2007.03.049.
493. R. D. Chambers, T. Chivers. Polyfluoroaryl organometallic compounds. I. Pentafluorophenyl derivatives of tin. // J. Chem. Soc. - 1964. - V. - №. - P. 4782-4790. - doi: 10.1039/jr9640004782.
494. S. Roller, M. Dräger. Über polygermane: XVII. Ph_3Ge-$(GePh_2)_3$-$GePh_3$, ein pergerma-Analogon Zu *n*-pentan. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 316. - № 1. - P. 57-65. - doi: 10.1016/0022-328X(86)82075-7.
495. M. Draeger, D. Simon. Polygermanes. 15. Synthesis of phenylated trigermanes in HMPT. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 306. - № 2. - P. 183-192. - doi: 10.1016/s0022-328x(00)99705-5.
496. M. L. Amadoruge, J. R. Gardinier, C. S. Weinert. Substituent effects in linear organogermanium catenates. // Organometallics. - 2008. - V. 27. - № 15. - P. 3753-3760. - doi: 10.1021/om800240w.
497. M. L. Amadoruge, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. Preparation, structure, and reactivity of discrete branched oligogermanes. // Organometallics. - 2008. - V. 27. - № 9. - P. 1979-1984. - doi: 10.1021/om800040f.
498. C. R. Samanamu, M. L. Amadoruge, C. H. Yoder, J. A. Golen, C. E. Moore, A. L. Rheingold, N. F. Materer, C. S. Weinert. Syntheses, Structures, and Electronic Properties of the Branched Oligogermanes $(Ph_3Ge)_3GeH$ and $(Ph_3Ge)_3GeX$ (X = Cl, Br, I). // Organometallics. - 2011. - V. 30. - № 5. - P. 1046-1058. - doi: 10.1021/om101091c.
499. C. R. Samanamu, M. L. Amadoruge, A. C. Schrick, C. Chen, J. A. Golen, A. L. Rheingold, N. F. Materer, C. S. Weinert. Synthetic, Structural, and Physical Investigations of the Large Linear and Branched Oligogermanes $Ph_3GeGePh_2GePh_2GePh_2H$, Ge_5Ph_{12}, and $(Ph_3Ge)_4Ge$. // Organometallics. - 2012. - V. 31. - № 11. - P. 4374-4385. - doi: 10.1021/om300385n.
500. K. D. Roewe, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. Synthesis, structure, and properties of the hexagermane $^{i}Pr_3Ge(GePh_2)_4Ge^{i}Pr_3$. // Can. J. Chem. - 2014. - V. 92. - № 6. - P. 533-541. - doi: 10.1139/cjc-2013-0485.
501. C. S. Weinert. Syntheses, structures and properties of linear and branched oligogermanes. // Dalton Trans. - 2009. - V. - № 10. - P. 1691-1699. - doi: 10.1039/b816067h.
502. G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power. Facile activation of dihydrogen by an unsaturated heavier main group compound. // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - V. 127. - № 35. - P. 12232-12233. - doi: 10.1021/ja053247a.
503. K. Haberle, M. Draeger. Über Polygermane, XVIII [1] Drucksynthese der mehrfach funktionellen Digermane $Ph_{6-n}Ge_2Cl_n$ (n = 2, 3, 4) und von Ph_2GeCl_2. // Z. Naturforschung, B: J. Chem. Sci. - 1987. - V. 42. - № 3. - P. 323-329. - doi: 10.1515/znb-1987-0312.

504. M. C. C. Ng, D. J. Craig, J. B. Harper, L. van Eijck, J. A. Stride. The Central Atom Size Effect on the Structure of Group 14 Tetratolyls. // Chem. - Eur. J. - 2009. - V. 15. - № 27. - P. 6569-6572. - doi: 10.1002/chem.200900360.
505. G. Renner, P. Kircher, G. Huttner, P. Rutsch, K. Heinze. Synthesis of the germanium(I) compounds $[Ge_2Hal_4]^{2-}$ and their reductive condensation to octahedral $[Ge_6]^{2-}$ clusters in an organometallic environment. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2000. - V. - № 5. - P. 879-887. - doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(200005)2000:5<879::AID-EJIC879>3.0.CO;2-S.
506. M. L. Amadoruge, C. H. Yoder, J. H. Conneywerdy, K. Heroux, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. ^{73}Ge NMR Spectral Investigations of Singly Bonded Oligogermanes. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 10. - P. 3067-3073. - doi: 10.1021/om900035r.
507. M. Holbling, S. L. Masters, M. Flock, J. Baumgartner, K. Hassler, H. E. Robertson, D. A. Wann. Molecular structures of the digermanes $Me_2XGeGeXMe_2$ (X = Me, Cl, and H): an ab initio study combined with experimental investigation by Raman spectroscopy and gas electron diffraction. // Inorg. Chem. - 2008. - V. 47. - № 8. - P. 3023-3033. - doi: 10.1021/ic7018764.
508. H. Arii, M. Nanjo, K. Mochida. Characterization of mononuclear and dinuclear germylplatinum complexes and Ge-Ge bond formation at the platinum center. // Organometallics. - 2008. - V. 27. - № 16. - P. 4147-4151. - doi: 10.1021/om800267k.
509. H. Schafer, W. Saak, M. Weidenbruch. Reaction of trimethylsilyl azide with a digermene in the presence of water: 1,2-addition of hydrazoic acid. // J. Organomet. Chem. - 2000. - V. 604. - № 2. - P. 211-213. - doi: 10.1016/s0022-328x(00)00245-x.
510. S. P. Mallela, R. A. Geanangel. Preparation and structural characterization of new derivatives of digermane bearing tris(trimethylsilyl)silyl substituents. // Inorg. Chem. - 1991. - V. 30. - № 7. - P. 1480-1482. - doi: 10.1021/ic00007a011.
511. J. E. Bender, K. E. Litz, D. Giarikos, N. J. Wells, M. M. B. Holl, J. W. Kampf. Intermediates in the catalytic dehydrogenative coupling of arylgermanes. // Chem. - Eur. J. - 1997. - V. 3. - № 11. - P. 1793-1796. - doi: 10.1002/chem.19970031110.
512. J. D. Farwell, M. A. Fernandes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, B. Omondi. Synthesis, crystal structures and reactions of sila- and germa-beta-diketiminates. // Dalton Trans. - 2003. - V. - № 9. - P. 1719-1729. - doi: 10.1039/b300817g.
513. S. Roller, D. Simon, M. Draeger. Über polygermane: XIV. Polygermane als nebenprodukte der Grignard-reaktion von PhMgBr mit $GeCl_4$. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 301. - № 1. - P. 27-40. - doi: 10.1016/0022-328x(86)82053-8.
514. M. Weidenbruch, A. Hagedorn, K. Peters, H. G. von Schnering. Compounds of germanium and tin. 18. Cleavage reactions of hexa-tert-butylcyclotrigermane: Racemate versus conglomerate crystallization. // Chem. Ber. - 1996. - V. 129. - № 4. - P. 401-404. - doi: 10.1002/cber.19961290407.
515. M. Weidenbruch, A. Hagedorn, K. Peters, H. G. von Schnering. Reactions of hexa-*tert*-butylcyclotrigermane - isolation of an enantiomerically pure 1,3-diiodotrigermane. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. - 1995. - V. 34. - № 10. - P. 1085-1086. - doi: 10.1002/anie.199510851.
516. J. Hlina, R. Zitz, H. Wagner, F. Stella, J. Baumgartner, C. Marschner. σ-Bond electron delocalization of branched oligogermanes and germanium containing oligosilanes. // Inorg. Chim. Acta. - 2014. - V. 422. - № 0. - P. 120-133. - doi: 10.1016/j.ica.2014.07.005.
517. M. Nanjo, A. Sekiguchi. Group-14-element-based hybrid dendrimers. Synthesis and characterization of dendrimers with alternating Si and Ge atoms in the chains. // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 4. - P. 492-494. - doi: 10.1021/om970678w.
518. H. A. Bent. An appraisal of valence-bond structures and hybridization in compounds of the 1st-row elements. // Chem. Rev. - 1961. - V. 61. - № 3. - P. 275-311. - doi: 10.1021/cr60211a005.
519. M. Okano, K. Mochida. Electrochemical properties and UV spectra of permethylpolygermanes. // Chem. Lett. - 1990. - V. - № 5. - P. 701-704. - doi: 10.1246/cl.1990.701.
520. K. Mochida, Y. Nakai, S. Shiota. Chemistry of germanium atoms. 4. A new method for preparation of organogermanium halides by co-condensation of germanium vapor with tetrahydrofuran. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1988. - V. 61. - № 8. - P. 3002-3004. - doi: 10.1246/bcsj.61.3002.

521. K. Betka, J. Grobe. Alternativ-liganden: XI. Neue chelatliganden des typs $Me_2XGeMe_2(CH_2)_2X'Me_2$ (X,X'= N, P und/oder As). // J. Organomet. Chem. - 1981. - V. 210. - № 1. - P. 19-36. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)86641-3.
522. C. H. Yoder, D. R. Griffith, C. D. Schaeffer. ^{13}C-H coupling constants of some group IV and group V amines. // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1970. - V. 32. - № 11. - P. 3689-3691. - doi: 10.1016/0022-1902(70)80182-8.
523. J. Hlina, J. Baumgartner, C. Marschner. Polygermane Building Blocks. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 21. - P. 5289-5295. - doi: 10.1021/om100377n.
524. S. P. Komanduri, F. A. Shumaker, K. D. Roewe, M. Wolf, F. Uhlig, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. A Series of Isopropyl-Substituted Oligogermanes $^{i}Pr_3Ge(GePh_2)_nGe^{i}Pr_3$ (n = 0–3) Featuring a Luminescent and Dichroic Pentagermane $^{i}Pr_3Ge(GePh_2)_3Ge^{i}Pr_3$. // Organometallics. - 2016. - V. 35. - № 18. - P. 3240-3247. - doi: 10.1021/acs.organomet.6b00596.
525. Y. Huo, D. H. Berry. Synthesis and Properties of Hybrid Organic−Inorganic Materials Containing Covalently Bonded Luminescent Polygermanes. // Chem. Mater. - 2005. - V. 17. - № 1. - P. 157-163. - doi: 10.1021/cm0490524.
526. K. Mochida, N. Kanno, R. Kato, M. Kotani, S. Yamauchi, M. Wakasa, H. Hayashi. Reactivity, absorption and emission of dimethylgermylene photo-generated from dodecamethylcyclohexagermane. // J. Organomet. Chem. - 1991. - V. 415. - № 2. - P. 191-201. - doi: 10.1016/0022-328X(91)80119-5.
527. K. Mochida, C. Hodota, R. Hata, S. Fukuzumi. Charge-transfer spectra of permethylated polygermanes-TCNE to afford 1:1 adducts. // Organometallics. - 1993. - V. 12. - № 2. - P. 586-588. - doi: 10.1021/om00026a052.
528. S. P. Komanduri, F. A. Shumaker, S. A. Hallenbeck, C. J. Knight, C. H. Yoder, B. A. Buckwalter, C. P. Dufresne, E. J. Fernandez, C. A. Kaffel, R. E. Nazareno, M. Neu, G. Reeves, J. T. Rivard, L. J. Shackelford, C. S. Weinert. Structure/property relationships in branched oligogermanes. Preparation of $(Me_3Ge)_3GePh$, $(Me_2Bu^tGe)_3GePh$, and $(Me_2PhGe)_3GePh$ and investigation of their properties by spectroscopic, spectrometric and electrochemical methods. // J. Organomet. Chem. - 2017. - V. 848. - №. - P. 104-113. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2017.07.021.
529. D. Shriver, W. L. Jolly. The microwave synthesis of digermanium hexachloride. // J. Am. Chem. Soc. - 1958. - V. 80. - № 24. - P. 6692-6693. - doi: 10.1021/ja01557a065.
530. W. L. Jolly, C. B. Lindahl, R. W. Kopp. Electric Discharge Reactions of Phosphorus Trichloride and Germanium Tetrachloride. // Inorg. Chem. - 1962. - V. 1. - № 4. - P. 958-960. - doi: 10.1021/ic50004a062.
531. P. K. Coffer, K. B. Dillon, J. A. K. Howard, D. S. Yufit, N. V. Zorina. Synthesis and characterisation of selected group 14 derivatives of the 2,5-$(CF_3)_2C_6H_3$ (Ar) ligand. // Dalton Trans. - 2012. - V. 41. - № 15. - P. 4460-4468. - doi: 10.1039/C2DT12369J.
532. M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, P. I. Riley, P. Rivière, M. Rivière-Baudet. Triaryl-silyl, -germyl, and -stannyl radicals $\cdot MAr_3$ (M = Si, Ge, or Sn and Ar = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$) and $\cdot Ge(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)_3$: Synthesis and ESR studies. // J. Organomet. Chem. - 1980. - V. 202. - № 1. - P. 5-12. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)81378-9.
533. J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann. The Allyl Leaving Group Approach to Tricoordinate Silyl, Germyl, and Stannyl Cations. // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 21. - P. 5001-5008. - doi: 10.1021/ja990389u.
534. H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, D. Bourissou, H. Nakazawa. Synthesis, Geometry, and Bonding Nature of Heptacoordinate Compounds of Silicon and Germanium Featuring Three Phosphine Donors. // Organometallics. - 2014. - V. 33. - № 22. - P. 6557-6567. - doi: 10.1021/om500906f.
535. J. Poisson, I. Wharf, D. Scott Bohle, M. M. Barsan, Y. Gu, I. S. Butler. Synthesis, characterization and comparison of group 14 pyrrolides and indolides Ph_3MX (M = Si, Ge, Sn; X = C_4H_4N, C_8H_6N). // J. Organomet. Chem. - 2010. - V. 695. - № 23. - P. 2557-2561. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2010.07.029.

536. M. Riviére-Baudet, A. Morére, M. Onyszchuk, J. Satgé. Trimesitylgermylamine Mes_3GeNH_2: Syntheses, structure, propriétés. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. - 1992. - V. 70. - № 1. - P. 75-90. - doi: 10.1080/10426509208049154.
537. Y. Takeuchi, H. Yamamoto, K. Tanaka, K. Ogawa, J. Harada, T. Iwamoto, H. Yuge. Synthesis and structure of tris[(2-alkoxymethyl)phenyl]germanes and tris[(2-methylthiomethyl)phenyl]germane. // Tetrahedron. - 1998. - V. 54. - № 33. - P. 9811-9822. - doi: 10.1016/S0040-4020(98)00535-3.
538. C. Breliere, F. Carre, R. J. P. Corriu, G. Royo. Synthesis and structures of hypervalent species of silicon and germanium: toward heptacoordination? // Organometallics. - 1988. - V. 7. - № 4. - P. 1006-1008. - doi: 10.1021/om00094a034.
539. C. H. Yoder, T. M. Agee, A. K. Griffith, C. D. Schaeffer, Jr., M. J. Carroll, A. S. DeToma, A. J. Fleisher, C. J. Gettel, A. L. Rheingold. Use of ^{73}Ge NMR Spectroscopy and X-ray Crystallography for the Study of Electronic Interactions in Substituted Tetrakis(phenyl)-, -(phenoxy)-, and -(thiophenoxy)germanes. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 3. - P. 582-590. - doi: 10.1021/om900905c.
540. R. Herrmann, T. Braun, S. Mebs. [Ge(H)(2-$C6H_4PPh_2)_3$] as Ligand Precursor at Ruthenium: Formation and Reactivity of [Ru(Cl){Ge(2-$C_6H_4PPh_2)_3$}]. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2014. - V. 2014. - № 28. - P. 4826-4835. - doi: 10.1002/ejic.201402256.
541. A. Kawachi, Y. Tanaka, K. Tamao. Synthesis and Structures of Tris[2-(dimethylamino)phenyl]silane and -germane Compounds. // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 23. - P. 5102-5107. - doi: 10.1021/om970548n.
542. C. R. Samanamu, C. R. Anderson, J. A. Golen, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. Syntheses and structural analysis of the sterically encumbered germanes (*o*-(*t*-BuC_6H_4))$_3$GeX (X = Br, H, Cl, OH), (*o*-(*t*-BuC_6H_4))$_2GeBr_2$, and Mes_2GeH_2: distortions arising from the presence of an *ortho*-*tert*-butyl substituent. // J. Organomet. Chem. - 2011. - V. 696. - № 18. - P. 2993-2999. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2011.05.012.
543. G. S. McGrady, M. Odlyha, P. D. Prince, J. W. Steed. Why do polymorphs form? A single crystal phase transformation from weak dipolar interactions to a sixfold phenyl embrace. // CrystEngComm. - 2002. - V. 4. - № 49. - P. 271-276. - doi: 10.1039/b202202h.
544. J. B. Lambert, C. L. Stern, Y. Zhao, W. C. Tse, C. E. Shawl, K. T. Lentz, L. Kania. Torsional distortions in trimesitylsilanes and trimesitylgermanes. // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 568. - № 1–2. - P. 21-31. - doi: 10.1016/S0022-328X(98)00754-2.
545. Y. Sugiyama, T. Matsumoto, H. Yamamoto, M. Nishikawa, M. Kinoshita, T. Takei, W. Mori, Y. Takeuchi. Synthesis, solid-state and solution structures of tris (2-methoxymethyl)phenyl germanes with a substituent on germanium. // Tetrahedron. - 2003. - V. 59. - № 44. - P. 8689-8696. - doi: 10.1016/j.tet.2003.09.053.
546. H. Hayashi, K. Mochida. Laser-photolysis study of the photochemical primary processes of hydrogermanes in solution. // Chem. Phys. Lett. - 1983. - V. 101. - № 3. - P. 307-311. - doi: 10.1016/0009-2614(83)87019-5.
547. N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh. Synthesis and Structure of a Kinetically Stabilized 2-Germanaphthalene: The First Stable Neutral Germaaromatic Compound. // Organometallics. - 2001. - V. 20. - № 26. - P. 5507-5509. - doi: 10.1021/om010881y.
548. J. Ohshita, Y. Toyoshima, A. Iwata, H. Tang, A. Kunai. Selective Synthesis of Chlorohydrogermanes from Mono-, Di-, and Trihydrogermanes. // Chem. Lett. - 2001. - V. 30. - № 9. - P. 886-887. - doi: 10.1246/cl.2001.886.
549. R. Savela, W. Zawartka, R. Leino. Iron-Catalyzed Chlorination of Silanes. // Organometallics. - 2012. - V. 31. - № 8. - P. 3199-3206. - doi: 10.1021/om300066v.
550. L. Fajarí, L. Juliá, J. Riera, E. Molins, C. Miravitlles. Perchlorophenyl-germanium compounds. Crystal and molecular structure of perchlorotriphenylgermane. // J. Organomet. Chem. - 1989. - V. 363. - № 1–2. - P. 31-37. - doi: 10.1016/0022-328X(89)88038-6.
551. A. Iwata, Y. Toyoshima, T. Hayashida, T. Ochi, A. Kunai, J. Ohshita. $PdCl_2$ and $NiCl_2$-catalyzed hydrogen–halogen exchange for the convenient preparation of bromo- and iodosilanes and germanes.

// J. Organomet. Chem. - 2003. - V. 667. - № 1–2. - P. 90-95. - doi: 10.1016/S0022-328X(02)02147-2.

552. G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye. Reactivity of dianionic hexacoordinate germanium complexes toward organometallic reagents. A new route to organogermanes. // Organometallics. - 1991. - V. 10. - № 5. - P. 1510-1515. - doi: 10.1021/om00051a049.
553. D. Dakternieks, A. E. K. Lim, B. Zobel, E. R. T. Tiekink. The crystal structure of triphenylgermanium(IV) chloride. // Main Group Metal Chem. - 2000. - V. 23. - № 12. - P. 789-790. - doi: 10.1515/MGMC.2000.23.12.789.
554. P. D. Prince, G. S. McGrady, J. W. Steed. Weak interactions induce asymmetry in the crystal structures of triaryl derivatives of group 14 elements. // New J. Chem. - 2002. - V. 26. - № 4. - P. 457-461. - doi: 10.1039/b105457k.
555. H. Preut, F. Huber. The crystal and molecular structure of triphenylgermanium bromide. // Acta Crystallogr., Sect. B. - 1979. - V. 35. - № 1. - P. 83-86. - doi: 10.1107/S0567740879002594.
556. A. Schnepf, C. Drost. Ge_8R_6: The ligands define the bonding situation within the cluster core. // Dalton Trans. - 2005. - V. - № 20. - P. 3277-3280. - doi: 10.1039/B508379F.
557. C. S. Weinert. Synthetic, structural, and physical aspects of organo-oligogermanes. // Comments Inorg. Chem. - 2011. - V. 32. - № 2. - P. 55-87. - doi: 10.1080/02603594.2011.618854.
558. J. Michl, R. West. Conformations of Linear Chains. Systematics and Suggestions for Nomenclature. // Acc. Chem. Res. - 2000. - V. 33. - № 12. - P. 821-823. - doi: 10.1021/ar0001057.
559. H. Sakurai, H. Sugiyama, M. Kira, K. Yamamoto. Chemistry of organosilicon compounds. // J. Organomet. Chem. - 1982. - V. 225. - № 1. - P. 163-170. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)86819-9.
560. H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke. Ultraviolet properties of compounds containing the silicon-silicon bond. // J. Organomet. Chem. - 1964. - V. 2. - № 4. - P. 369-371. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)82225-1.
561. K. Lam, W. E. Geiger. Anodic Oxidation of Disulfides: Detection and Reactions of Disulfide Radical Cations. // J. Org. Chem. - 2013. - V. 78. - № 16. - P. 8020-8027. - doi: 10.1021/jo401263z.
562. K. H. Pannell, R. N. Kapoor, R. Raptis, L. Párkányi, V. Fülöp. Concerning the silicon-germanium bond. The structures of isomeric Ph_3E-$E'Me_3$, E = Ge, E′ = Si and E = Si, E′ = Ge. // J. Organomet. Chem. - 1990. - V. 384. - № 1–2. - P. 41-47. - doi: 10.1016/0022-328X(90)87051-E.
563. C. Schneider-Koglin, B. Mathiasch, M. Dräger. Über gemischte Gruppe 14-Gruppe 14-Bindungen: VII. Ein Inkrementsystem für ^{13}C NMR chemische Verschiebungen bei arylierten Gruppe 14-Verbindungen. // J. Organomet. Chem. - 1993. - V. 448. - № 1–2. - P. 39-46. - doi: 10.1016/0022-328X(93)80064-I.
564. H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, L. Párkányi, K. H. Pannell. Catenated Group 14 Compounds. Synthesis, Structural and Spectral Characterization, and Chemistry of the Chains $Me_3CSiMe_2GeMe_2SnR_3$ (R = Me, Ph). // Organometallics. - 1996. - V. 15. - № 1. - P. 429-435. - doi: 10.1021/om950752f.
565. S. P. Mallela, M. A. Ghuman, R. A. Geanangel. Synthesis and studies of new tris(trimethylsilyl)silyl derivatives of germanium and tin. // Inorg. Chim. Acta. - 1992. - V. 202. - № 2. - P. 211-217. - doi: 10.1016/S0020-1693(00)86836-X.
566. J. B. Tice, A. V. G. Chizmeshya, T. L. Groy, J. Kouvetakis. Synthesis and Fundamental Properties of Stable Ph_3SnSiH_3 and Ph_3SnGeH_3 Hydrides: Model Compounds for the Design of Si−Ge−Sn Photonic Alloys. // Inorg. Chem. - 2009. - V. 48. - № 13. - P. 6314-6320. - doi: 10.1021/ic900612s.
567. J. Hlina, C. Mechtler, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner. Multiple Silyl Exchange Reactions: A Way to Spirooligosilanes. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 14. - P. 4065-4071. - doi: 10.1021/om900287c.
568. R. Emanuelsson, A. V. Denisova, J. Baumgartner, H. Ottosson. Optimization of the Cyclic Cross-Hyperconjugation in 1,4-Ditetrelcyclohexa-2,5-dienes. // Organometallics. - 2014. - V. 33. - № 12. - P. 2997-3004. - doi: 10.1021/om5001875.

569. L. Párkányi, C. Hernandez, K. H. Pannell. Organometalloidal derivatives of the transition metals: XI. Synthesis and crystal structures of $Ph_3GeSiMe_3$ and $Ph_3GeSiMe_2Fe(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)$. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 301. - № 2. - P. 145-151. - doi: 10.1016/0022-328X(86)80005-5.
570. K. Mochida, H. Chiba, M. Okano. Photolysis of Permethylated Polygermanes. // Chem. Lett. - 1991. - V. 20. - № 1. - P. 109-112. - doi: 10.1246/cl.1991.109.
571. H. Teruyuki, U. Yuko, R. N. Prabhakar, T. Masato. Synthesis and Conductivity of Germanium- or Silicon-Containing Polymers. // Chem. Lett. - 1992. - V. 21. - № 4. - P. 647-650. - doi: 10.1246/cl.1992.647.
572. R. West. The polysilane high polymers. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 300. - № 1–2. - P. 327-346. - doi: 10.1016/0022-328X(86)84068-2.
573. M. Abkowitz, M. Stolka. Electronic transport in aliphatic polysilylenes and polygermylenes. // Solid State Commun. - 1991. - V. 78. - № 4. - P. 269-271. - doi: 10.1016/0038-1098(91)90195-2.
574. M. Abkowitz, M. Stolka. Transport in Si and Ge polymers above and below Tg-comparison with a-Se and other glasses. // J. Non-Cryst. Solids. - 1989. - V. 114, Part 1. - №. - P. 342-344. - doi: 10.1016/0022-3093(89)90157-9.
575. Y. Kunimi, S. Seki, S. Tagawa. Investigation on hole drift mobility in poly(n-hexylphenylsilane). // Solid State Commun. - 2000. - V. 114. - № 9. - P. 469-472. - doi: 10.1016/S0038-1098(00)00075-2.
576. K. Mochida, S.-s. Nagano. Electronic transport in phenyl-substituted polygermane homopolymers and copolymers with polygermanes and polysilanes. // Inorg. Chem. Commun. - 1998. - V. 1. - № 8. - P. 289-291. - doi: 10.1016/S1387-7003(98)00070-7.
577. A. Feigl, A. Bockholt, J. Weis, B. Rieger. Modern Synthetic and Application Aspects of Polysilanes: An Underestimated Class of Materials?, in Silicon Polymers, ed. M. A. Muzafarov, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, pp. 1-31. - doi: 10.1007/12_2009_1.
578. R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. V. Srinivasan, H. Yu. Phenylmethylpolysilanes: formable silane copolymers with potential semiconducting properties. // J. Am. Chem. Soc. - 1981. - V. 103. - № 24. - P. 7352-7354. - doi: 10.1021/ja00414a061.
579. K. Mochida, S. Maeyama, M. Wakasa, H. Hayashi. Synthesis, photochemical and conducting properties of oligo(digermanylene–phenylene)s and related compounds. // Polyhedron. - 1998. - V. 17. - № 22. - P. 3963-3967. - doi: 10.1016/S0277-5387(98)00194-6.
580. S. Seki, A. Acharya, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Tagawa, K. Mochida. Mobilities of Charge Carriers in Dendrite and Linear Oligogermanes by Flash Photolysis Time-resolved Microwave Conductivity Technique. // Chem. Lett. - 2005. - V. 34. - № 12. - P. 1690-1691. - doi: 10.1246/cl.2005.1690.
581. A. Acharya, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa. Photoconductivity in fullerene-doped polysilane thin films. // Synth. Met. - 2006. - V. 156. - № 2–4. - P. 293-297. - doi: 10.1016/j.synthmet.2005.12.004.
582. S. Seki, A. Saeki, A. Acharya, Y. Koizumi, S. Tagawa, K. Mochida. Intra-molecular mobility of charge carriers along oligogermane backbones studied by flash photolysis time-resolved microwave conductivity and transient optical spectroscopy techniques. // Radiat. Phys. Chem. - 2008. - V. 77. - № 10–12. - P. 1323-1327. - doi: 10.1016/j.radphyschem.2008.05.027.
583. S. Nešpůrek, A. Eckhardt. Poly(silylene)s: charge carrier photogeneration and transport. // Polym. Adv. Technol. - 2001. - V. 12. - № 7. - P. 427-440. - doi: 10.1002/pat.71.
584. T. A. Su, H. Li, V. Zhang, M. Neupane, A. Batra, R. S. Klausen, B. Kumar, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls. Single-Molecule Conductance in Atomically Precise Germanium Wires. // J. Am. Chem. Soc. - 2015. - V. 137. - № 38. - P. 12400-12405. - doi: 10.1021/jacs.5b08155.
585. T. A. Su, H. Li, R. S. Klausen, J. R. Widawsky, A. Batra, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls. Tuning Conductance in π–σ–π Single-Molecule Wires. // J. Am. Chem. Soc. - 2016. - V. 138. - № 24. - P. 7791-7795. - doi: 10.1021/jacs.6b04394.
586. H. Wagner, J. Baumgartner, T. Müller, C. Marschner. Shuttling Germanium Atoms into Branched Polysilanes. // J. Am. Chem. Soc. - 2009. - V. 131. - № 14. - P. 5022-5023. - doi: 10.1021/ja809270m.
587. W. Fa, X. C. Zeng. Polygermanes: bandgap engineering via tensile strain and side-chain substitution. // Chem. Commun. - 2014. - V. 50. - № 65. - P. 9126-9129. - doi: 10.1039/C4CC03907F.

588. K. Takeda, H. Teramae, N. Matsumoto. Electronic structure of chainlike polysilane. // J. Am. Chem. Soc. - 1986. - V. 108. - № 26. - P. 8186-8190. - doi: 10.1021/ja00286a012.
589. J. Roncali. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. // Chem. Rev. - 1992. - V. 92. - № 4. - P. 711-738. - doi: 10.1021/cr00012a009.
590. A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle. Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications. // Chem. Rev. - 2009. - V. 109. - № 3. - P. 1141-1276. - doi: 10.1021/cr8004229.
591. E. E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. T. Hoeve, H. Wynberg. Spectra and electrical properties of soluble partially alkyl-substituted oligomers of thiophene up to 11 rings. // Synth. Met. - 1991. - V. 41. - № 1. - P. 473-478. - doi: 10.1016/0379-6779(91)91110-V.
592. S. Hotta, K. Waragai. Alkyl-substituted oligothiophenes: crystallographic and spectroscopic studies of neutral and doped forms. // J. Mater. Chem. - 1991. - V. 1. - № 5. - P. 835-842. - doi: 10.1039/JM9910100835.
593. N. Noma, K. Kawaguchi, I. Imae, H. Nakano, Y. Shirota. Materials chemistry communications. Electrochemical doping of .alpha.-ethyl-disubstituted oligothiophenes and electrical conductivities of the resulting radical-cation salts. // J. Mater. Chem. - 1996. - V. 6. - № 1. - P. 117-118. - doi: 10.1039/JM9960600117.
594. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl. Light-Emitting Polythiophenes. // Adv. Mater. - 2005. - V. 17. - № 19. - P. 2281-2305. - doi: 10.1002/adma.200500461.
595. B. Capozzi, E. J. Dell, T. C. Berkelbach, D. R. Reichman, L. Venkataraman, L. M. Campos. Length-Dependent Conductance of Oligothiophenes. // J. Am. Chem. Soc. - 2014. - V. 136. - № 29. - P. 10486-10492. - doi: 10.1021/ja505277z.
596. S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer. Synthesis and thermal behaviour of .alpha.,.alpha.'-didecyloligothiophenes. // J. Mater. Chem. - 2003. - V. 13. - № 2. - P. 197-202. - doi: 10.1039/B209176C.
597. S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, N. M. Alpatova, M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid. Decyl-End-Capped Thiophene−Phenylene Oligomers as Organic Semiconducting Materials with Improved Oxidation Stability. // Chem. Mater. - 2006. - V. 18. - № 2. - P. 579-586. - doi: 10.1021/cm052210m.
598. S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, T. Meyer-Friedrichsen, A. P. Pleshkova, S. Setayesh, E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, D. M. de Leeuw, S. Kirchmeyer, A. M. Muzafarov. Synthesis of Monochlorosilyl Derivatives of Dialkyloligothiophenes for Self-Assembling Monolayer Field-Effect Transistors. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 19. - P. 4213-4226. - doi: 10.1021/om100139y.
599. M. Ishikawa, K. K. Lee, W. Schneider, A. Naka, T. Yamabe, Y. Harima, T. Takeuchi. Synthesis and Properties of Nanosize Starlike Silicon Compounds. // Organometallics. - 2000. - V. 19. - № 13. - P. 2406-2407. - doi: 10.1021/om000211c.
600. M. Ishikawa, H. Teramura, K. K. Lee, W. Schneider, A. Naka, H. Kobayashi, Y. Yamaguchi, M. Kikugawa, J. Ohshita, A. Kunai, H. Tang, Y. Harima, T. Yamabe, T. Takeuchi. Nanosized, Starlike Silicon Compounds. Synthesis and Optical Properties of Tris[(*tert*-butyldimethylsilyl)oligothienylenedimethylsilyl]methylsilanes. // Organometallics. - 2001. - V. 20. - № 25. - P. 5331-5341. - doi: 10.1021/om010483v.
601. D.-H. Kim, J. Ohshita, T. Kosuge, Y. Kunugi, A. Kunai. Synthesis of Silicon-bridged Oligothiophenes and Applications to Thin Film Transistors. // Chem. Lett. - 2006. - V. 35. - № 3. - P. 266-267. - doi: 10.1246/cl.2006.266.
602. A. Naka, Y. Matsumoto, T. Itano, K. Hasegawa, T. Shimamura, J. Ohshita, A. Kunai, T. Takeuchi, M. Ishikawa. Nanosized starlike molecules. Synthesis and optical properties of tris- and tetrakis[oligo(disilanylenebithienylene)dimethylsilyl]benzene. // J. Organomet. Chem. - 2009. - V. 694. - № 3. - P. 346-352. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2008.10.053.
603. A. Naka, R. Fukuda, R. Kishimoto, Y. Yamashita, Y. Ooyama, J. Ohshita, M. Ishikawa. Nanosized starlike molecules. Synthesis and optical properties of 2,4,6-tris(disilanylenebithienylene)-1,3,5-

triazine derivatives. // J. Organomet. Chem. - 2012. - V. 702. - №. - P. 67-72. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2011.12.029.

604. P. F. van Hutten, R. E. Gill, J. K. Herrema, G. Hadziioannou. Structure of Thiophene-Based Regioregular Polymers and Block Copolymers and Its Influence on Luminescence Spectra. // J. Phys. Chem. - 1995. - V. 99. - № 10. - P. 3218-3224. - doi: 10.1021/j100010a036.
605. J. Ohshita, K. Yoshimoto, M. Hashimoto, D. Hamamoto, A. Kunai, Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, M. Kakimoto, M. Ishikawa. Synthesis of organosilanylene–pentathienylene alternating polymers and their application to the hole-transporting materials in double-layer electroluminescent devices. // J. Organomet. Chem. - 2003. - V. 665. - № 1. - P. 29-32. - doi: 10.1016/S0022-328X(02)02039-9.
606. J. Ohshita, A. Takata, H. Kai, A. Kunai, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Adachi, K. Sakamaki, K. Okita, Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, M. Ishikawa. Synthesis of Polymers with Alternating Organosilanylene and Oligothienylene Units and Their Optical, Conducting, and Hole-Transporting Properties. // Organometallics. - 2000. - V. 19. - № 22. - P. 4492-4498. - doi: 10.1021/om000302+.
607. J. K. Herrema, J. Wildeman, R. E. Gill, R. H. Wieringa, P. F. van Hutten, G. Hadziioannou. Tuning of the Luminescence in Multiblock Alternating Copolymers. 1. Synthesis and Spectroscopy of Poly[(silanylene)thiophene]s. // Macromolecules. - 1995. - V. 28. - № 24. - P. 8102-8116. - doi: 10.1021/ma00128a020.
608. H. Gilman, D. A. Shirley. Metalation of Thiophene by *n*-Butyllithium. // J. Am. Chem. Soc. - 1949. - V. 71. - № 5. - P. 1870-1871. - doi: 10.1021/ja01173a510.
609. J. K. Herrema, J. Wildeman, F. van Bolhuis, G. Hadziioannou. Octabutyltetrasila[2.2]terthiophenophane. // Acta Crystallogr., Sect. C. - 1994. - V. 50. - № 7. - P. 1112-1114. - doi: 10.1107/S0108270194000612.
610. H. Inubushi, Y. Hattori, Y. Yamanoi, H. Nishihara. Structures and Optical Properties of Tris(trimethylsilyl)silylated Oligothiophene Derivatives. // J. Org. Chem. - 2014. - V. 79. - № 7. - P. 2974-2979. - doi: 10.1021/jo500029f.
611. M. Shimada, M. Tsuchiya, R. Sakamoto, Y. Yamanoi, E. Nishibori, K. Sugimoto, H. Nishihara. Bright Solid-State Emission of Disilane-Bridged Donor–Acceptor–Donor and Acceptor–Donor–Acceptor Chromophores. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2016. - V. 55. - № 9. - P. 3022-3026. - doi: 10.1002/anie.201509380.
612. R. S. Becker, J. Seixas de Melo, A. L. Maçanita, F. Elisei. Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of α-Oligothiophenes with One to Seven Rings. // J. Phys. Chem. - 1996. - V. 100. - № 48. - P. 18683-18695. - doi: 10.1021/jp960852e.
613. O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko, N. M. Surin, M. M. Kaptyug, M. I. Buzin, A. P. Pleshkova, N. V. Demchenko, V. D. Myakushev, A. M. Muzafarov. Bithiophenesilane Dendrimers: Synthesis and Thermal and Optical Properties. // Organometallics. - 2007. - V. 26. - № 21. - P. 5165-5173. - doi: 10.1021/om0702328.
614. A. Kunai, T. Ueda, K. Horata, E. Toyoda, I. Nagamoto, J. Ohshita, M. Ishikawa, K. Tanaka. Polymeric Organosilicon Systems. 26. Synthesis and Photochemical and Conducting Properties of Poly[(tetraethyldisilanylene)oligo(2,5-thienylenes)]. // Organometallics. - 1996. - V. 15. - № 8. - P. 2000-2008. - doi: 10.1021/om950585j.
615. H. Tang, L. Zhu, Y. Harima, K. Yamashita, J. Ohshita, A. Kunai. Photophysical properties of σ–π-conjugated alternating oligothienylene–oligosilylene polymers. // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. - 1999. - V. 37. - № 15. - P. 1873-1880. - doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(19990801)37:15<1873::AID-POLB11>3.0.CO;2-T.
616. W. E. Silverthorn. Arene Transition Metal Chemistry, in Advances in Organometallic Chemistry, eds. F. G. A. Stone, R. West, Academic Press, 1975, vol. 13, pp. 47-137. - doi: 10.1016/S0065-3055(08)60682-6.

617. R. Zitz, J. Hlina, K. Gatterer, C. Marschner, T. Szilvási, J. Baumgartner. Neutral “Cp-Free” Silyl-Lanthanide(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Bonding Analysis. // Inorg. Chem. - 2015. - V. 54. - № 14. - P. 7065-7072. - doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01072.
618. M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner. Group 4 Metallocene Complexes of Disilenes, Digermenes, and a Silagermene. // J. Am. Chem. Soc. - 2009. - V. 131. - № 43. - P. 15952-15962. - doi: 10.1021/ja905654r.
619. U. Burckhardt, G. L. Casty, J. Gavenonis, T. D. Tilley. Neutral and Anionic Silyl Hydride Derivatives of the Tantalum Imido Fragment Cp*(DippN)Ta (Cp* = η^5-C_5Me_5; Dipp = 2,6-*i*-$Pr_2C_6H_3$). Reactive σ-Bonds and Intramolecular C−H Bond Activations Involving the Silyl Ligands. // Organometallics. - 2002. - V. 21. - № 15. - P. 3108-3122. - doi: 10.1021/om0203227.
620. W. Palitzsch, C. Beyer, U. Böhme, r. B. Rittmeiste, G. Roewer. Preparation, Characterization, and Properties of Various Novel Ionic Derivatives of Pentacarbonyltungsten. // Eur. J. Inorg. Chem. - 1999. - V. 1999. - № 10. - P. 1813-1820. - doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(199910)1999:10<1813::AID-EJIC1813>3.0.CO;2-D.
621. H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner. Silyl-, Germyl-, and Stannyl-Substituted Group 6 Pentacarbonyl Metalates. // Organometallics. - 2005. - V. 24. - № 19. - P. 4649-4653. - doi: 10.1021/om0503747.
622. H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki. Synthesis and Structure of Trisilane-1,3-diyl ansa Half-Sandwich Complexes of Group 6 Metals. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2010. - V. 2010. - № 34. - P. 5383-5385. - doi: 10.1002/ejic.201000965.
623. A. A. Zuzek, M. C. Neary, G. Parkin. σ-Silane, Disilanyl, and [W(μ-H)Si(μ-H)W] Bridging Silylene Complexes via the Reactions of $W(PMe_3)_4(\eta^2$-$CH_2PMe_2)H$ with Phenylsilanes. // J. Am. Chem. Soc. - 2014. - V. 136. - № 52. - P. 17934-17937. - doi: 10.1021/ja510703s.
624. T. Hiromi, M. Akihisa, H. Hisako, U. Keiji, O. Hiroshi. Direct Evidence for Extremely Facile 1,2- and 1,3-Group Migrations in an FeSi2 System. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2004. - V. 43. - № 2. - P. 221-224. - doi: 10.1002/anie.200352519.
625. G. Gu, H. Luo, H. Sun. A New Approach to Directly Synthesize (η^5-$C_5H_4R)Fe(CO)_2SiR'_3$ by Reaction of Cyclopentadienes with Pentacarbonyliron and Hydrosilanes. // Organometallics. - 2014. - V. 33. - № 7. - P. 1710-1714. - doi: 10.1021/om500066y.
626. Y.-H. Li, S. Shimada. Ligand-Dependent Selective Formation of Unique Silylpalladium Complexes by the Reaction of 1-(Dimethylsilyl)-2-silylbenzene and [{1,2-$C_6H_4(SiMe_2)(SiH_2)$}$Pd(R_2PCH_2CH_2PR_2)$]. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 19. - P. 4406-4409. - doi: 10.1021/om100626k.
627. M. Tanabe, A. Takahashi, T. Fukuta, K. Osakada. Nickel-Catalyzed Cyclopolymerization of Hexyl- and Phenylsilanes. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 4. - P. 1037-1043. - doi: 10.1021/om301052f.
628. H. Arii, M. Takahashi, M. Nanjo, K. Mochida. Syntheses of mono- and dinuclear silylplatinum complexes bearing a diphosphino ligand via stepwise bond activation of unsymmetric disilanes. // Dalton Trans. - 2010. - V. 39. - № 28. - P. 6434-6440. - doi: 10.1039/C000545B.
629. J. Braddock-Wilking, T. Bandrowsky, N. Praingam, N. P. Rath. Sila- and Germaplatinacycles Produced from a Stepwise E-E Bond Forming Reaction. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 14. - P. 4098-4105. - doi: 10.1021/om900201y.
630. M. Walewska, J. Hlina, W. Gaderbauer, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner. NHC Adducts of Disilylated Germylenes and Stannylenes and Their Coordination Chemistry with Group 11 Metals. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2016. - V. 642. - № 22. - P. 1304-1313. - doi: 10.1002/zaac.201600284.
631. M. Wilfling, K. W. Klinkhammer. Gold(I)-Mediated Silicon–Silicon Bond Metathesis at Room Temperature. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2010. - V. 49. - № 18. - P. 3219-3223. - doi: 10.1002/anie.200905950.
632. S. M. I. Al-Rafia, M. R. Momeni, M. J. Ferguson, R. McDonald, A. Brown, E. Rivard. Stable Complexes of Parent Digermene: An Inorganic Analogue of Ethylene. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 22. - P. 6658-6665. - doi: 10.1021/om400361n.

633. C. P. White, J. Braddock-Wilking, J. Y. Corey, H. Xu, E. Redekop, S. Sedinkin, N. P. Rath. Activation of Group 14 El−H Bonds at Platinum(0). // Organometallics. - 2007. - V. 26. - № 8. - P. 1996-2004. - doi: 10.1021/om061180+.
634. M. Tanabe, M. Hanzawa, N. Ishikawa, K. Osakada. Formation and Ring Expansion of Germaplatinacycles via Dehydrogenative Ge−Ge and Ge−Pt Bond-Forming Reactions. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 20. - P. 6014-6019. - doi: 10.1021/om900505k.
635. M. Tanabe, T. Deguchi, K. Osakada. Chemical Properties of Tetragermaplatinacyclopentane. Insertion of an Alkyne into a Pt–Ge Bond and Silylation Caused by H_2SiPh_2. // Organometallics. - 2011. - V. 30. - № 12. - P. 3386-3391. - doi: 10.1021/om200275w.
636. H. Arii, R. Hashimoto, K. Mochida, T. Kawashima. Syntheses of Di- and Trinuclear Platinum Complexes with Multibridged Germanium Centers Derived from Unsymmetrical Digermanes. // Organometallics. - 2012. - V. 31. - № 18. - P. 6635-6641. - doi: 10.1021/om3007147.
637. J. Hlina, H. Arp, M. Walewska, U. Flörke, K. Zangger, C. Marschner, J. Baumgartner. Coordination Chemistry of Cyclic Disilylated Germylenes and Stannylenes with Group 11 Metals. // Organometallics. - 2014. - V. 33. - № 24. - P. 7069-7077. - doi: 10.1021/om500668r.
638. T. Kuwabara, J. D. Guo, S. Nagase, S. Masaichi. Diversity of the Structures in a Distannene Complex and its Reduction to Generate a Six-Membered Ti_2Sn_4 Ring Complex. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2014. - V. 53. - № 2. - P. 434-438. - doi: 10.1002/anie.201308565.
639. H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, A. Oechsner, K. Radacki, K. Uttinger. Synthesis, Structure and Reactivity of Disila- and Distanna ansa Half-Sandwich Complexes of Molybdenum and Tungsten. // Chem. – Eur. J. - 2009. - V. 15. - № 44. - P. 12092-12098. - doi: 10.1002/chem.200901422.
640. H. Braunschweig, R. Dörfler, J. Mies, K. Radacki, M. Schmitt. Iron ansa half sandwich complexes bearing a bridging distannadiyl moiety. // J. Organomet. Chem. - 2012. - V. 699. - №. - P. 26-30. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2011.11.002.
641. H. K. Sharma, A. Metta-Magaña, E. Zarl, F. Uhlig, K. H. Pannell. Iron distannanes (η^5-C_5H_5)$Fe(CO)_2Sn$*t*Bu_2Sn*t*Bu_2X, (X=Cl, OMe): Thermal and photochemical transformations to iron stannylstannylenes. // J. Organomet. Chem. - 2012. - V. 700. - №. - P. 36-40. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2011.11.011.
642. H. K. Sharma, A. J. Metta-Magaña, K. H. Pannell. Reactions of an Iron Chlorodistannane with Hydroxide: Isolation and Structural Characterization of {(η^5-$Me_3SiC_5H_4$)$Fe(CO)[(Sn$*t*$Bu_2)_2(\mu$-OH)]···DMAP}, DMAP = 4-(N,N-Dimethylamino)pyridine, a μ-OH-Stannyl(stannylene)–Iron Complex. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 21. - P. 6218-6225. - doi: 10.1021/om3012129.
643. H. K. Sharma, K. H. Pannell. Activation of the Si-Si Bond by Transition Metal Complexes. // Chem. Rev. - 1995. - V. 95. - № 5. - P. 1351-1374. - doi: 10.1021/cr00037a010.
644. Y. Nakadaira, T. Kobayashi, H. Sakurai. Chemistry of organosilicon compounds 118. Novel ring contraction reaction of (η^4-1,2-disilacyclohexadiene)iron tricarbonyls. // J. Organomet. Chem. - 1979. - V. 165. - № 3. - P. 399-405. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)82209-3.
645. A. J. Wiseman, R. G. Jones, M. J. Went. Synthesis of manganese and ruthenium complexes of phenyltrimethylsilane, diphenyltetramethyldisilane and poly(methylphenylsilane). // J. Organomet. Chem. - 1997. - V. 544. - № 1. - P. 129-132. - doi: 10.1016/S0022-328X(97)00347-1.
646. H. Sun, Z. Zhang, Y. Pan, J. Yang, X. Zhou. Chemistry of the Si−Si and Fe−Fe Bonds in the Cyclic Structure ($Me_2SiSiMe_2$)[η^5-$C_5H_4Fe(CO)_2$]$_2$. Selective Cleavage of the Fe−Fe Bond by I_2 and Unexpected Properties of the Iodide. // Inorg. Chem. - 2003. - V. 42. - № 13. - P. 4076-4081. - doi: 10.1021/ic034156m.
647. J. Chen, Y. Gao, S. Xiong, M. Delferro, T. L. Lohr, T. J. Marks. Metal and Counteranion Nuclearity Effects in Organoscandium-Catalyzed Isoprene Polymerization and Copolymerization. // ACS Catal. - 2017. - V. 7. - № 8. - P. 5214-5219. - doi: 10.1021/acscatal.7b01621.
648. H. Sun, Z. Zhou, X. Yao, H. Wang. Organopolysilane oligomers bearing transition-metal moieties: Synthesis, reactivities and molecular structure of [η^5-$Me_3SiMe_2SiC_5H_4(CO)Fe(CO)_2Fe(CO)$-$\eta^5$-

$C_5H_4SiMe_2SiMe_3$]. // Polyhedron. - 1996. - V. 15. - № 24. - P. 4489-4495. - doi: 10.1016/0277-5387(96)00193-3.

649. V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, A. Diaz. Structure and electrochemistry of ferrocenyloligosilanes: .alpha.,.omega.-bis(ferrocenyl)- and .alpha.,.omega.-(1,1'-ferrocenediyl)oligosilanes. // Organometallics. - 1993. - V. 12. - № 5. - P. 1983-1987. - doi: 10.1021/om00029a067.
650. H. K. Sharma, K. H. Pannell, I. Ledoux, J. Zyss, A. Ceccanti, P. Zanello. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemical Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Ferrocenyloligosilanes: $FcSi_nMe_{2n}(C_6H_5)$ (n = 1−6) and $FcSi_2Me_4(C_6H_4\text{-}X)$ (X = *m*-CF_3, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-OMe, *p*-NMe_2, *p*-$CHC(CN)_2$). // Organometallics. - 2000. - V. 19. - № 5. - P. 770-774. - doi: 10.1021/om990733w.
651. H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner. 1,1‘-Oligosilylferrocene Compounds. // Organometallics. - 2007. - V. 26. - № 7. - P. 1762-1770. - doi: 10.1021/om061138e.
652. H. Braunschweig, A. Damme, K. Hammond, J. Mager. Synthesis and Structure of New [3]Silametallocenophanes of Group 8 Metals. // Organometallics. - 2012. - V. 31. - № 17. - P. 6317-6321. - doi: 10.1021/om300564y.
653. J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners. Synthesis, Structures, and Polymerization Behavior of Disilane-Bridged and Bis(disilane)-Bridged [2]Ruthenocenophanes. // Organometallics. - 1994. - V. 13. - № 9. - P. 3703-3710. - doi: 10.1021/om00021a050.
654. P. Jutzi, I. Mieling, B. Neumann, H.-G. Stammler. π-$H_3C_5(Me_2Si)(Me_2SiSiMe_2)$-π-$C_5H_3$: Ein neuartiger, zweifach verbrückter Dicyclopentadienyl-Ligand: Synthese und beispielhafter Einsatz in der Komplexchemie. // J. Organomet. Chem. - 1997. - V. 541. - № 1. - P. 9-17. - doi: 10.1016/S0022-328X(97)00011-9.
655. E. W. Abel, S. Moorhouse. The synthesis of silyl-, disilyl- and silylmethyl-substituted π-cyclopentadienyl metal carbonyls via organotin intermediates. // J. Organomet. Chem. - 1971. - V. 29. - № 2. - P. 227-232. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)86129-X.
656. H. Sun, J. Gu, Z. Zhang, H. Lin, F. Ding, Q. Wang. Slow Migration of a Phosphorus Ligand between Two Metal Centers. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2007. - V. 46. - № 39. - P. 7498-7500. - doi: 10.1002/anie.200702234.
657. H. Braunschweig, F. Breher, M. Kaupp, M. Gross, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, S. Schinzel. Synthesis, Crystal Structure, EPR and DFT Studies, and Redox Properties of [2]Tetramethyldisilacobaltocenophane. // Organometallics. - 2008. - V. 27. - № 24. - P. 6427-6433. - doi: 10.1021/om8003724.
658. H. Braunschweig, F. Breher, S. Capper, K. Dück, M. Fuß, J. H. J. O. C., I. Krummenacher, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki. Heteroleptic [n]Chromoarenophanes: ansa Complexes Derived from [Cr(η^5-C_5H_5)(η^6-C_6H_6)]. // Chem. – Eur. J. - 2013. - V. 19. - № 1. - P. 270-281. - doi: 10.1002/chem.201203288.
659. C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Jiao, A. Schulz, A. Bruckner, T. Beweries. Highly selective visible light-induced Ti-O bond splitting in an ansa-titanocene dihydroxido complex. // Chem. Commun. - 2015. - V. 51. - № 15. - P. 3065-3068. - doi: 10.1039/C4CC09733E.
660. C. Godemann, D. Hollmann, M. Kessler, H. Jiao, A. Spannenberg, A. Brückner, T. Beweries. A Model of a Closed Cycle of Water Splitting Using ansa-Titanocene(III/IV) Triflate Complexes. // J. Am. Chem. Soc. - 2015. - V. 137. - № 51. - P. 16187-16195. - doi: 10.1021/jacs.5b11365.
661. M. Ishikawa, T. Tabohashi. The chemistry of siloles. Synthesis and reactions of η^6-[1-methyl-1-(trimethylsilyl)dibenzosilacyclopentadiene]chromium tricarbonyl. // J. Organomet. Chem. - 1984. - V. 271. - № 1. - P. C4-C6. - doi: 10.1016/0022-328X(84)85194-3.
662. K. H. Pannell, H. K. Sharma, R. N. Kapoor, F. Cervantes-Lee. Isolation of a Reactive Iron Silyl Silylene by Complexation to Chromium Carbonyl: (η^5-C_5R_5)Fe(CO)$SiMe_2$(η^6-$C_6H_5Cr(CO)_2$)(μ-$SiMe_2$). // J. Am. Chem. Soc. - 1997. - V. 119. - № 39. - P. 9315-9316. - doi: 10.1021/ja9714292.

663. H. Sun, Z. Chen, X. Zhou. Organopolysilane oligomers bearing transition metal moieties: synthesis and UV absorption properties of (η^6-$Me_3SiSiMe_2C_6H_5$)$M(CO)_3$ (M=Cr, Mo, W). // Inorg. Chim. Acta. - 2003. - V. 355. - №. - P. 404-407. - doi: 10.1016/S0020-1693(03)00368-2.
664. F. Hoffmann, J. Wagler, G. Roewer. Transition-Metal Complexes Containing Alkynylsilyl Functionalized η^6-Arene Ligands. // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 16. - P. 4531-4542. - doi: 10.1021/om400378s.
665. H. Lu, T. Liu, M. Zhang, J. Liu, H. Sun. Synthesis of .eta.^{6}-[Tris(trimethylsilyl)phenylsilane] tricarbonylchromium Complexes and Theoretical Studies on the Possible Interaction of Intermolecular Si-Si Bonds and Chromium Centers. // Chem. J. Chin. Univ. - 2014. - V. 35. - № 11. - P. 2341-2345. - doi: 10.7503/cjcu20140252.
666. P. J. Dyson, A. G. Hulkes, P. Suman. Synthesis of octamethyltetrasila[2.2]paracyclophane: a high yielding Wurtz coupling reaction using $Cr(CO)_3$ templates. // Chem. Commun. - 1996. - V. - № 19. - P. 2223-2224. - doi: 10.1039/CC9960002223.
667. H. Braunschweig, T. Kupfer. Transition-Metal-Catalyzed Bis-Silylation of Propyne by [2]Chromoarenophanes. // Organometallics. - 2007. - V. 26. - № 18. - P. 4634-4638. - doi: 10.1021/om700479h.
668. C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumüller, O. Burghaus. Trovacene Chemistry. 10 The [1]- and [2]Silatrovacenophanes (η^7-C_7H_6)V(η^5-$C_5H_4SiR_2$) and(η^7-C_7H_6)V(η^5-$C_5H_4SiR_2SiR_2$ (R = Me, Ph): Synthesis, Structure, and Ring Opening. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2004. - V. 630. - № 11. - P. 1599-1606. - doi: 10.1002/zaac.200400247.
669. H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler. Half-Sandwich Tungsten Complexes with Metal- and η^5-Cyclopentadienyl-Bound Functional Stannyl Groups and Their Transformation into Ansa Complexes. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 21. - P. 5111-5120. - doi: 10.1021/om100324m.
670. T. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, K. Radacki. Synthesis and Structure of Group IV Distanna[2]metallocenophanes. // Organometallics. - 2014. - V. 33. - № 1. - P. 254-259. - doi: 10.1021/om400993g.
671. K. H. Pannell, H. K. Sharma. Reinvestigation of the Rosenberg Synthesis of Silyleneferrocenylene Polymers. // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 13. - P. 3077-3079. - doi: 10.1021/om960742u.
672. M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Yamamoto, S. Ikeda, M. Kondo. The preparation of organosilyl- and organogermyl- substituted ferrocenes. // J. Organomet. Chem. - 1972. - V. 43. - № 2. - P. 293-305. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)81603-4.
673. S. Zürcher, V. Gramlich, A. Togni. Germanium-containing ferrocenes and ferrocenophanes. Potential precursors for ring-opening polymerizations and ‘germaferrocenes’. // Inorg. Chim. Acta. - 1999. - V. 291. - № 1. - P. 355-364. - doi: 10.1016/S0020-1693(99)00133-4.
674. W. Xie, B. Wang, X. Dai, S. Xu, X. Zhou. Novel thermal rearrangement reactions: rearrangement stereospecificity of complex [$Fe_2(CO)_2$(.mu.-$CO)_2$(.mu.-*t*-$BuC_5H_3Me_2GeGeMe_2C_5H_3Bu$-*t*)]. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1999. - V. 1999. - № 7. - P. 1143-1146. - doi: 10.1039/A900027E.
675. W. Xie, B. Wang, X. Dai, S. Xu, X. Zhou. Novel Rearrangement Reactions. 5. Thermal Rearrangement of Digermyl-Bridged Biscyclopentadienyl Diiron Complexes ($Me_2GeGeMe_2$)[(η_5-C_5R_4)$Fe(CO)]_2$(μ-$CO)_2$ (R = H and Me). // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 24. - P. 5406-5410. - doi: 10.1021/om980464u.
676. T. Sasamori, H. Miyamoto, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh. 1,2-Bis(ferrocenyl)digermene: A d−π Electron System Containing a Ge═Ge Unit. // Organometallics. - 2012. - V. 31. - № 10. - P. 3904-3910. - doi: 10.1021/om300064q.
677. C. Elschenbroich, E. Schmidt, R. Gondrum, B. Metz, O. Burghaus, W. Massa, S. Wocadlo. Metal π Complexes of Benzene Derivatives. Germanium in the Periphery of Bis(benzene)vanadium and Bis(benzene)chromium. Synthesis and Structure of New Heterametallocyclophanes. // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 21. - P. 4589-4596. - doi: 10.1021/om970249y.
678. L. S. Hegedus. Transition metals in organic synthesis: highlights for the year 1996. // Coord. Chem. Rev. - 1998. - V. 168. - №. - P. 49-175. - doi: 10.1016/S0010-8545(97)00067-2.

679. S. Pache, C. Botuha, R. Franz, E. P. Kündig, J. Einhorn. Asymmetric Synthesis of Planar Chiral (Arene)tricarbonylchromium Complexes via Enantioselective Deprotonation by Conformationally Constrained Chiral Lithium-Amide Bases. // Helv. Chim. Acta. - 2000. - V. 83. - № 9. - P. 2436-2451. - doi: 10.1002/1522-2675(20000906)83:9<2436::AID-HLCA2436>3.0.CO;2-N.
680. A. R. Pape, K. P. Kaliappan, E. P. Kündig. Transition-Metal-Mediated Dearomatization Reactions. // Chem. Rev. - 2000. - V. 100. - № 8. - P. 2917-2940. - doi: 10.1021/cr9902852.
681. M. Rosillo, G. Dominguez, J. Perez-Castells. Chromium arene complexes in organic synthesis. // Chem. Soc. Rev. - 2007. - V. 36. - № 10. - P. 1589-1604. - doi: 10.1039/B606665H.
682. C. Bolm, K. Muniz. Planar chiral arene chromium(0) complexes: potential ligands for asymmetric catalysis. // Chem. Soc. Rev. - 1999. - V. 28. - № 1. - P. 51-59. - doi: 10.1039/A801291A.
683. D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. // Chem. Rev. - 1994. - V. 94. - № 1. - P. 195-242. - doi: 10.1021/cr00025a007.
684. S. Di Bella. Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes. // Chem. Soc. Rev. - 2001. - V. 30. - № 6. - P. 355-366. - doi: 10.1039/B100820J.
685. M. S. Kodikara, R. Stranger, M. G. Humphrey. Computational studies of the nonlinear optical properties of organometallic complexes. // Coord. Chem. Rev. - 2018. - V. 375. - №. - P. 389-409. - doi: 10.1016/j.ccr.2018.02.007.
686. J. L. von Rosenberg, A. R. Pinder. Electrophilic substitution in (arene)tricarbonylchromium complexes. Part 1. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. - 1987. - V. - №. - P. 747-752. - doi: 10.1039/P19870000747.
687. C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, M. D. Rausch, W. Lee. (η^6 -Arene)Tricarbonylchromium Complexes, in Inorganic Syntheses, ed. D. F. Editor(s): Shriver, 1979, vol. 19, pp. 154-158. - doi: 10.1002/9780470132500.ch35.
688. M. Hudeček, Š. Toma. A simple route to (η^6-arene)tricarbonylchromium complexes and a systemic study of different catalysts for complexation of arenes with $Cr(CO)_6$. // J. Organomet. Chem. - 1991. - V. 406. - № 1. - P. 147-151. - doi: 10.1016/0022-328X(91)83181-3.
689. M. V. Zabalov, I. P. Gloriozov, Y. F. Oprunenko, D. A. Lemenovskii. Transition metal complexes with heterocyclic analogs of fluorene. 1. Synthesis, structures, and haptotropic rearrangements of tricarbonylchromium complexes of dibenzothiophene. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 2003. - № 7. - С. 1484-1489). - 2003. - V. 52. - № 7. - P. 1567-1572. - doi: 10.1023/a:1025645126414.
690. E. P. Kündig. Synthesis of Transition Metal η^6-Arene Complexes, in Transition Metal Arene π-Complexes in Organic Synthesis and Catalysis, ed. E. P. Kündig, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004, vol. 7, pp. 3-20. - doi: 10.1007/b94489.
691. H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell. Arenechromiumtricarbonyl complexes of silyl(germyl)(stannyl)- and silyl(germyl)(plumbyl)methanes including the unexpected formation of arenechromiumtricarbonyldimethylsilanol, (η^6-C_6H_5)$Cr(CO)_3SiMe_2OH$. // J. Organomet. Chem. - 2010. - V. 695. - № 8. - P. 1168-1174. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2010.01.027.
692. R. B. King, A. Fronzaglia. Organometallic Chemistry of the Transition Metals. XV. New Olefinic and Acetylenic Derivatives of Tungsten. // Inorg. Chem. - 1966. - V. 5. - № 11. - P. 1837-1846. - doi: 10.1021/ic50045a001.
693. T. F. Jula, D. Seyferth. Nuclear magnetic resonance spectra of some arenechromium tricarbonyl complexes containing trimethyl Group IVb metal substituents. // Inorg. Chem. - 1968. - V. 7. - № 6. - P. 1245-1246. - doi: 10.1021/ic50064a046.
694. C. G. Kreiter, S. Özkar. Tricarbonyl(4–7:10–11-.eta.-3-benzoxepin)metall-komplexe der VI. Nebengruppe. // J. Organomet. Chem. - 1977. - V. 129. - № 1. - P. C14-C16. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)93238-8.
695. S. Lin, P. Boudjouk. The organometallic chemistry of phenalene. Neutral η^1,η^3 and η^6 complexes of phenalene. // J. Organomet. Chem. - 1980. - V. 187. - № 1. - P. C11-C14. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)90546-1.

696. G. R. Knox, D. G. Leppard, P. L. Pauson, W. E. Watts. Tricarbonyl(phenylacetylene)chromium and tricarbonyl(styrene)chromium. // J. Organomet. Chem. - 1972. - V. 34. - № 2. - P. 347-352. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)88293-5.
697. E. P. Kündig, C.-H. Fabritius, G. Grossheimann, P. Romanens, H. Butenschön, H. G. Wey. Synthesis of Substituted Arene Molybdenum Complexes by Arene Exchange. // Organometallics. - 2004. - V. 23. - № 15. - P. 3741-3744. - doi: 10.1021/om049792m.
698. A. D. Hunter, L. Shilliday, W. S. Furey, M. J. Zaworotko. Substituent interactions in .eta.6-arene complexes. 1. Systematic X-ray crystallographic study of the structural manifestations of .pi.-donor and .pi.-acceptor substituent effects in substituted chromium (.eta.6-arene)$Cr(CO)_3$ complexes. // Organometallics. - 1992. - V. 11. - № 4. - P. 1550-1560. - doi: 10.1021/om00040a027.
699. М. Г. Евдокимова, Б. М. Яворский, В. Н. Трембовлер, Н. К. Баранецкая, В. В. Кривых, Г. Б. Заславская. Электронные спектры поглощения карбонильных комплексов хрома, молибдена, вольфрама и марганца с .пи.-ароматическими лигандами. // Докл. АН СССР. - 1978. - V. 239. - № 6. - P. 1393-1396. - doi.
700. R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire. 26.2 - Chromium Compounds with η^2–η^8 Carbon Ligands in Comprehensive Organometallic Chemistry, eds. F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon, Oxford, 1982, vol. 3, pp. 953-1077. - doi: 10.1016/B978-008046518-0.00041-6.
701. R. Schreiner, A. B. Ellis. Adduct-mediated photochemistry. Evidence for excited-state reordering in (acetophenone)tricarbonylchromium(0) upon adduct formation with tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionato)europium(III). // J. Am. Chem. Soc. - 1982. - V. 104. - № 12. - P. 3374-3381. - doi: 10.1021/ja00376a022.
702. G. A. Razuvaev, V. A. Kuznetsov, A. N. Egorochkin, A. A. Klimov, A. N. Artemov, N. I. Sirotkin. Electronic absorption spectra of some benzenechromiumtricarbonyl derivatives. // J. Organomet. Chem. - 1977. - V. 128. - № 2. - P. 213-218. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)90126-8.
703. A. J. Wiseman, R. G. Jones, A. C. Swain, M. J. Went. Synthesis and characterization of tricarbonylmolybdenum-functionalized poly(methylphenylsilane). // Polymer. - 1996. - V. 37. - № 25. - P. 5727-5733. - doi: 10.1016/S0032-3861(96)00410-7.
704. B. R. Willeford, T. P. Poeth, P. G. Harrison, T. V. Long, J. J. Zuckerman. Investigation of some tricarbonyl-metal complexes of tin-substituted ligands by nuclear magnetic resonance, infrared, laser-Raman, tin-119m Moessbauer, and mass spectroscopies. // Inorg. Chem. - 1971. - V. 10. - № 3. - P. 522-528. - doi: 10.1021/ic50097a018.
705. M. H. Chisholm, P.-T. Chou, Y.-H. Chou, Y. Ghosh, T. L. Gustafson, M.-L. Ho. Preparations and Photophysical Properties of Fused and Nonfused Thienyl Bridged MM (M = Mo or W) Quadruply Bonded Complexes. // Inorg. Chem. - 2008. - V. 47. - № 8. - P. 3415-3425. - doi: 10.1021/ic800090n.
706. E. A. Domogatskaya, V. N. Setkina, N. K. Baranetskaya, V. N. Trembovler, B. M. Yavorskii, A. Y. Shteinshneider, P. V. Petrovskii. Study of the photolysis of arenetricarbonylchromium complexes by IR, UV and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. // J. Organomet. Chem. - 1983. - V. 248. - № 2. - P. 161-169. - doi: 10.1016/0022-328X(83)85022-0.
707. A. Solladié-Cavallo. Arene—chromium tricarbonyl complexes: Bonding and behaviour. // Polyhedron. - 1985. - V. 4. - № 6. - P. 901-927. - doi: 10.1016/S0277-5387(00)84058-9.
708. R. H. Hill, M. S. Wrighton. Oxidative addition of trisubstituted silanes to photochemically generated coordinatively unsaturated species (.eta.4-C_4H_4)$Fe(CO)_2$, (.eta.5-C_5H_5)$Mn(CO)_2$, and (.eta.6-C_6H_6)$Cr(CO)_2$ and related molecules. // Organometallics. - 1987. - V. 6. - № 3. - P. 632-638. - doi: 10.1021/om00146a033.
709. T. E. Bitterwolf, K. A. Lott, A. J. Rest, J. Mascetti. Photolysis of Group VI metal carbonyls, (η^6-C_6H_6)$Cr(CO)_3$, (η^5-C_5H_5)$Mn(CO)_3$, (η^5-$CH_3C_5H_4$)$Mn(CO)_3$ and (η^5-C_5H_5)$Re(CO)_3$ in Nujol at 77 K. // J. Organomet. Chem. - 1991. - V. 419. - № 1. - P. 113-126. - doi: 10.1016/0022-328X(91)86168-P.
710. J. G. Vitillo, E. Groppo, S. Bordiga, S. Chavan, G. Ricchiardi, A. Zecchina. Stability and Reactivity of Grafted $Cr(CO)_3$ Species on MOF Linkers: A Computational Study. // Inorg. Chem. - 2009. - V. 48. - № 12. - P. 5439-5448. - doi: 10.1021/ic9004664.

711. P. A. Breeze, J. K. Burdett, J. J. Turner. Charged carbonyls in matrices. Infrared structural characterization of tricarbonylnickel(1-), pentacarbonylchromium(1-), and tetracarbonyliron(1-). // Inorg. Chem. - 1981. - V. 20. - № 10. - P. 3369-3378. - doi: 10.1021/ic50224a044.
712. T. Kruck. Über Metalltrifluorphosphin-Komplexe, II. Hexakis(trifluorphosphin)- chrom(0) und Tris(trifluorphosphin)-chrom(0)-tricarbonyl. // Chem. Ber. - 1964. - V. 97. - № 7. - P. 2018-2022. - doi: 10.1002/cber.19640970735.
713. A. A. Ismail, I. S. Butler. Arene displacement in chromium chalcocarbonyl complexes by tertiary phosphorus ligands. // J. Organomet. Chem. - 1988. - V. 346. - № 2. - P. 185-195. - doi: 10.1016/0022-328X(88)80115-3.
714. R. Mathieu, M. Lenzi, R. Poilblanc. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance study of trivalent phosphorus derivatives of metal carbonyls. // Inorg. Chem. - 1970. - V. 9. - № 9. - P. 2030-2034. - doi: 10.1021/ic50091a015.
715. D. A. Brown, J. C. Burns, P. C. Conlon, J. P. Deignan, N. J. Fitzpatrick, W. K. Glass, P. J. O'Byrne. Theoretical and Experimental Study of the Factors Influencing Regio- and Stereochemical Control in the Reactions of Nucleophiles with Metal Carbonyl Complexes. // Organometallics. - 1996. - V. 15. - № 14. - P. 3147-3153. - doi: 10.1021/om950962s.
716. T. J. McNeese, M. B. Cohen, B. M. Foxman. Synthesis, structure, and reactivity of a polynuclear chromium tetraanion, tetrakis[(.mu.3-methoxo)tricarbonylchromate(0)]. // Organometallics. - 1984. - V. 3. - № 4. - P. 552-556. - doi: 10.1021/om00082a007.
717. B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey, H. D. Kaesz. Spectroscopic Studies of the Complexes of Acrylonitrile and Acetonitrile with the Carbonyls of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. // Inorg. Chem. - 1963. - V. 2. - № 5. - P. 1023-1030. - doi: 10.1021/ic50009a034.
718. N. L. Armanasco, M. V. Baker, M. R. North, B. W. Skelton, A. H. White. Chromium(0) tricarbonyl complexes of 1,3,5-triazacyclohexanes. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1997. - V. - № 8. - P. 1363-1368. - doi: 10.1039/A607199F.
719. J. A. Chudek, G. Hunter, R. L. MacKay, P. Kremminger, K. Schlogl, W. Weissensteiner. A dynamic nuclear magnetic resonance study of the effects of methyl group substitution of the hexahapto-arene on the intramolecular rotations of (.eta.6-arene)dicarbonyl(triphenylphosphine)-chromium(0) and -molybdenum(0) complexes. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1990. - V. - № 7. - P. 2001-2005. - doi: 10.1039/DT9900002001.
720. M. A. Ab Rani, N. Borduas, V. Colquhoun, R. Hanley, H. Johnson, S. Larger, P. D. Lickiss, V. Llopis-Mestre, S. Luu, M. Mogstad, P. Oczipka, J. R. Sherwood, T. Welton, J.-Y. Xing. The potential of methylsiloxanes as solvents for synthetic chemistry applications. // Green Chem. - 2014. - V. 16. - № 3. - P. 1282-1296. - doi: 10.1039/C3GC42036A.
721. M. F. Semmelhack, W. Seufert, L. Keller. Arene-metal complexes: Preparation and reactions of .eta.6-arene-$Cr(CO)_2$(diphos) and analogs. // J. Organomet. Chem. - 1982. - V. 226. - № 2. - P. 183-190. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)87434-3.
722. I. P. Clark, M. W. George, G. M. Greetham, E. C. Harvey, C. Long, J. C. Manton, M. T. Pryce. Photochemistry of (η^6-Arene)$Cr(CO)_3$ (Arene = Methylbenzoate, Naphthalene, or Phenanthrene) in *n*-Heptane Solution: Population of Two Excited States Following 400 nm Excitation As Detected by Picosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopy. // J. Phys. Chem. A. - 2011. - V. 115. - № 14. - P. 2985-2993. - doi: 10.1021/jp112168u.
723. D. Seyferth, D. L. Alleston. Trimethylsilyl-, Trimethylgermyl-, and Trimethylstannylbenzene Chromium Tricarbonyl. // Inorg. Chem. - 1963. - V. 2. - № 2. - P. 417-418. - doi: 10.1021/ic50006a047.
724. S. B. Nagelberg, C. E. Reinhold, B. R. Willeford, M. P. Bigwood, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman. Tricarbonylchromium complexes of Me_2ER_2 ligands (E = C, Si, Ge, Sn, Pb; R = Ph, CH_2Ph, *p*-tolyl). // Organometallics. - 1982. - V. 1. - № 6. - P. 851-858. - doi: 10.1021/om00066a016.
725. J. D. Crane, D. E. Fenton. Tripodal benzimidazolate complexes of tricarbonylmolybdenum(0) and of iron(III). // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1990. - V. - № 12. - P. 3647-3653. - doi: 10.1039/DT9900003647.

726. J. M. Jenkins, J. R. Moss, B. L. Shaw. Substituted Group VI metal carbonyl complexes with the ligands trimethylphosphine, dimethylphenylphosphine, dimethylphenylarsine, and dimethyl phenylphosphonite. // J. Chem. Soc. A. - 1969. - V. - №. - P. 2796-2800. - doi: 10.1039/J19690002796.
727. M. A. H. Alamiry, N. M. Boyle, C. M. Brookes, M. W. George, C. Long, P. Portius, M. T. Pryce, K. L. Ronayne, X.-Z. Sun, M. Towrie, K. Q. Vuong. Unusually Slow Photodissociation of CO from (η^6-C_6H_6)$Cr(CO)_3$ (M = Cr or Mo): A Time-Resolved Infrared, Matrix Isolation, and DFT Investigation. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 5. - P. 1461-1468. - doi: 10.1021/om800925s.
728. E. C. Alyea, V. K. Jain. A multinuclear NMR investigation of some tricarbonyl molybdenum(0) complexes of group 14 substituted arene ligands. // Polyhedron. - 1996. - V. 15. - № 3. - P. 433-438. - doi: 10.1016/0277-5387(95)00283-X.
729. V. Zanotti, V. Rutar, R. J. Anelici. $W(CO)_3$(PMTA = $MeN(CH_2CH_2NMe_2)_2$) as a starting material for syntheses of $W(CO)_3(PR_3)_3$, $W(CO)_3(\eta^6$-aren) and the protonated $W(H)(CO)_3(PR_3)_3^+$ complexes. // J. Organomet. Chem. - 1991. - V. 414. - № 2. - P. 177-191. - doi: 10.1016/0022-328X(91)86100-5.
730. J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin. Etudes sur le mecanisme de la metathese des olefines: I. Nature des catalyseurs; necessite d'hydrure de tungstene. // J. Organomet. Chem. - 1980. - V. 192. - № 2. - P. 195-207. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)94424-3.
731. R. D. Rieke, I. Tucker, S. N. Milligan, D. R. Wright, B. R. Willeford, L. J. Radonovich, M. W. Eyring. Electrochemical generation of stable cations of (arene)tricarbonylchromium complexes. Studies on the noninteraction of the tricarbonylchromium groups in bis and tris complexes. // Organometallics. - 1982. - V. 1. - № 7. - P. 938-950. - doi: 10.1021/om00067a009.
732. J. O. Howell, J. M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R. M. Wightman, J. K. Kochi. Electron transfer from aromatic hydrocarbons and their .pi.-complexes with metals. Comparison of the standard oxidation potentials and vertical ionization potentials. // J. Am. Chem. Soc. - 1984. - V. 106. - № 14. - P. 3968-3976. - doi: 10.1021/ja00326a014.
733. N. Camire, A. Nafady, W. E. Geiger. Characterization and Reactions of Previously Elusive 17-Electron Cations: Electrochemical Oxidations of $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ and $(C_5H_5)Co(CO)_2$ in the Presence of $[B(C_6F_5)_4]^-$. // J. Am. Chem. Soc. - 2002. - V. 124. - № 25. - P. 7260-7261. - doi: 10.1021/ja012641f.
734. R. D. Rieke, S. N. Milligan, I. Tucker, K. A. Dowler, B. R. Willeford. The electrochemical generation of stable cations of arenetricarbonylchromium complexes. // J. Organomet. Chem. - 1981. - V. 218. - № 2. - P. C25-C30. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)86111-2.
735. A. D. Hunter, V. Mozol, S. D. Tsai. Nonlinear substituent interactions and the electron richness of substituted (.eta.6-arene)$Cr(CO)_3$ complexes as measured by IR and ^{13}C NMR spectroscopy and cyclic voltammetry: role of .pi.-donor and .pi.-acceptor interactions. // Organometallics. - 1992. - V. 11. - № 6. - P. 2251-2262. - doi: 10.1021/om00042a046.
736. M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, J. A. Connor, E. M. Jones. Voltammetric oxidation of arene, cycloheptatriene, and cycloheptatrienyl tricarbonyl complexes of chromium. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1973. - V. - № 17. - P. 1768-1770. - doi: 10.1039/DT9730001768.
737. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann. The Group 13 Elements: Al, Ga, In, Tl, in Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, New York, 6th edn., 1999, ch. 6, pp. 175-208. - doi.
738. A. R. Hutchison, A. Mitra, D. A. Atwood. The four coordinate geometric parameter: A new quantification of geometry for four coordinate aluminum and gallium. // Main Group Chem. - 2005. - V. 4. - № 3. - P. 187-200. - doi: 10.1080/10241220500324217.
739. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1984. - V. - № 7. - P. 1349-1356 -doi: 10.1039/DT9840001349.

740. R. Benn, A. Rufińska, H. Lehmkuhl, E. Janssen, C. Krüger. ^{27}Al NMR Spectroscopy: A Probe for Three-, Four-, Five-, and Sixfold Coordinated Al Atoms in Organoaluminum Compounds. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. - 1983. - V. 22. - № 10. - P. 779-780. - doi: 10.1002/anie.198307791.
741. R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufínska. ^{27}Al NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Organoaluminium-Verbindungen. // J. Organomet. Chem. - 1987. - V. 333. - № 2. - P. 155-168. - doi: 10.1016/0022-328X(87)85147-1.
742. R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufińska. Koordinations-Komplexe Lewis-basischer Dialkylaluminiumalkoxide mit Trialkylaluminium. // J. Organomet. Chem. - 1987. - V. 333. - № 2. - P. 169-180. - doi: 10.1016/0022-328X(87)85148-3.
743. J. Turunen, T. T. Pakkanen, B. Löfgren. NMR studies on the reactivity of aluminium compounds with an unsaturated alcohol. // J. Mol. Catal. A: Chem. - 1997. - V. 123. - № 1. - P. 35-42. - doi: 10.1016/s1381-1169(97)00041-1.
744. J. W. Akitt, R. H. Duncan. Multinuclear study of aluminium isopropoxide. Fourier transform NMR of a quadrupolar nucleus. // J. Magn. Reson. (1969). - 1974. - V. 15. - № 1. - P. 162-165. - doi: 10.1016/0022-2364(74)90186-3.
745. M. Florczak, A. Kowalski, J. Libiszowski, K. Majerska, A. Duda. Application of the ^{27}Al NMR spectroscopy to studies of mechanisms of cyclic esters polymerization. // Polimery. - 2007. - V. 52. - № 10. - P. 722-729. - doi: 10.14314/polimery.2007.722.
746. M. Haouas, F. Taulelle, C. Martineau. Recent advances in application of ^{27}Al NMR spectroscopy to materials science. // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. - 2016. - V. 94-95. - № Supplement C. - P. 11-36. - doi: 10.1016/j.pnmrs.2016.01.003.
747. Z. Tang, X. Pang, J. Sun, H. Du, X. Chen, X. Wang, X. Jing. Five-coordinated active species in the stereoselective polymerization of rac-lactide using N,N′-(2,2-dimethyl-1,3-propylene) bis(3,5-di-tert-butyl-salicylideneimine) aluminum complexes. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2006. - V. 44. - № 16. - P. 4932-4938. - doi: 10.1002/pola.21578.
748. C. Martineau, F. Taulelle, M. Haouas. The Use of ^{27}Al NMR to Study Aluminum Compounds: A Survey of the Last 25 Years, in PATAI'S Chemistry of Functional Groups, John Wiley & Sons, 2016, pp. 1-51. - doi: 10.1002/9780470682531.pat0840.
749. K. Matsubara, K. Eda, Y. Ikutake, M. Dan, N. Tanizaki, Y. Koga, M. Yasuniwa. Aluminum complex initiated copolymerization of lactones and DL-lactide to form crystalline gradient block copolymers containing stereoblock lactyl chains. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2016. - V. 54. - № 16. - P. 2536-2544. - doi: 10.1002/pola.28131.
750. K. Matsubara, C. Terata, H. Sekine, K. Yamatani, T. Harada, K. Eda, M. Dan, Y. Koga, M. Yasuniwa. Stereoselective ring-opening polymerization of D,L-lactide, initiated by aluminum isopropoxides bearing tridentate nonchiral schiff-base ligands. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2012. - V. 50. - № 5. - P. 957-966. - doi: 10.1002/pola.25851.
751. K. Klotz, W. Weistenhöfer, F. Neff, A. Hartwig, C. van Thriel, H. Drexler. The Health Effects of Aluminum Exposure. // Deutsch. Arztebl. Int. - 2017. - V. 114. - № 39. - P. 653-659. - doi: 10.3238/arztebl.2017.0653.
752. D. Krewski, R. A. Yokel, E. Nieboer, D. Borchelt, J. Cohen, J. Harry, S. Kacew, J. Lindsay, A. M. Mahfouz, V. Rondeau. Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. // J. Toxicol. Environ. Health, Part B. - 2007. - V. 10. - № 1. - P. 1-269. - doi: 10.1080/10937400701597766.
753. K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. The reaction of Al(O-*i*-Pr)$_3$ with the SalenH$_2$ ligand: An unexpected product. // Polyhedron. - 2014. - V. 81. - №. - P. 312-315. - doi: 10.1016/j.poly.2014.06.033.
754. M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. 6-Benzyl-2-methyl-1,3-bis(pentafluorophenyl)-1,3,6,2-triazaalumocane. // Acta Crystallogr., Sect. E. - 2012. - V. 68. - № 11. - P. m1385-m1386. - doi: 10.1107/S1600536812042560.
755. I. V. Vasilenko, S. V. Kostjuk, K. V. Zaitsev, P. M. Nedorezova, D. A. Lemenovskii, S. S. Karlov. Syndiospecific polymerization of styrene in the presence of new titanium complexes with

dialkanolamines: Titanocanes and bistitanocanes. // Polym. Sci., Ser. B (Высокомол. Соед., 2010, 52, № 3, 506-514). - 2010. - V. 52. - № 3-4. - P. 136-143. - doi: 10.1134/s1560090410030036.

756. D. Li, G. Kagan, R. Hopson, P. G. Williard. Formula Weight Prediction by Internal Reference Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy (DOSY). // J. Am. Chem. Soc. - 2009. - V. 131. - № 15. - P. 5627-5634. - doi: 10.1021/ja810154u.
757. R. Neufeld, D. Stalke. Accurate molecular weight determination of small molecules via DOSY-NMR by using external calibration curves with normalized diffusion coefficients. // Chem. Sci. - 2015. - V. 6. - № 6. - P. 3354-3364. - doi: 10.1039/C5SC00670H.
758. С. В. Харламов, Ш. К. Латыпов. Современная диффузионно-упорядоченная спектроскопия ЯМР в химии супрамолекулярных систем: возможности и ограничения. // Успехи химии. - 2019. - V. 79. - № 8. - P. 699-719 (Russ. Chem. Rev. 2010. - 2079. - № 2018. - 2635-2653). - doi: 10.1070/RC2010v079n08ABEH004148.
759. K. Noweck, W. Grafahrend. Fatty Alcohols, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2006, vol. 14, pp. 117-142. - doi: 10.1002/14356007.a10_277.pub2.
760. C.-T. Chen, C.-A. Huang, B.-H. Huang. Aluminium metal complexes supported by amine bis-phenolate ligands as catalysts for ring-opening polymerization of .epsilon.-caprolactone. // Dalton Trans. - 2003. - V. - № 19. - P. 3799-3803. - doi: 10.1039/B307365C.
761. O. Wichmann, R. Sillanpää, A. Lehtonen. Structural properties and applications of multidentate [O,N,O,X′] aminobisphenolate metal complexes. // Coord. Chem. Rev. - 2012. - V. 256. - № 3–4. - P. 371-392. - doi: 10.1016/j.ccr.2011.09.007.
762. L. M. Alcazar-Roman, B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman. Electronic influence of ligand substituents on the rate of polymerization of .epsilon.-caprolactone by single-site aluminium alkoxide catalysts. // Dalton Trans. - 2003. - V. - № 15. - P. 3082-3087. - doi: 10.1039/B303760F.
763. K. Phomphrai, P. Chumsaeng, P. Sangtrirutnugul, P. Kongsaeree, M. Pohmakotr. Reverse orders of reactivities in the polymerization of cyclic esters using N_2O_2 aluminium alkoxide complexes. // Dalton Trans. - 2010. - V. 39. - № 7. - P. 1865-1871. - doi: 10.1039/B919340E.
764. Z. Tang, V. C. Gibson. rac-Lactide polymerization using aluminum complexes bearing tetradentate phenoxy-amine ligands. // Eur. Polym. J. - 2007. - V. 43. - № 1. - P. 150-155. - doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.09.023.
765. N. Emig, H. Nguyen, H. Krautscheid, R. Réau, J.-B. Cazaux, G. Bertrand. Neutral and Cationic Tetracoordinated Aluminum Complexes Featuring Tridentate Nitrogen Donors: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity for the Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide and (*D*,*L*)-Lactide. // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 16. - P. 3599-3608. - doi: 10.1021/om980401b.
766. S. G. Nelson, T. J. Peelen, Z. Wan. Catalytic Asymmetric Acyl Halide−Aldehyde Cyclocondensations. A Strategy for Enantioselective Catalyzed Cross Aldol Reactions. // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 41. - P. 9742-9743. - doi: 10.1021/ja992369y.
767. S. G. Nelson, B.-K. Kim, T. J. Peelen. Lewis Acidity Expressed in Neutral Electron-Rich Aluminum(III) Complexes: An Example of Ligand-Defined Catalysis. // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - V. 122. - № 38. - P. 9318-9319. - doi: 10.1021/ja002415q.
768. T. A. Lowes, B. D. Ward, R. A. Whannel, S. R. Dubberley, P. Mountford. A new diamido-amine ligand based on three-carbon atom “arms”: synthesis, structures and polymerisation capability of zirconium derivatives of $MeN(CH_2CH_2CH_2NSiMe_3)_2$. // Chem. Commun. - 2005. - V. - № 1. - P. 113-115. - doi: 10.1039/B412381F.
769. M. Jansen, I. Mokros. Vorstufen für polymere Silazane mit Fluoralkyl-Seitenketten und ihr Kondensationsverhalten. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1992. - V. 612. - № 6. - P. 101-106. - doi: 10.1002/zaac.19926120117.
770. J. C. Smith, K. Ma, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald. A new weakly coordinating aluminate anion incorporating a chelating perfluoro-bis-anilido ligand. // Dalton Trans. - 2010. - V. 39. - № 42. - P. 10256-10263. - doi: 10.1039/C0DT00846J.
771. P. A. Cameron, V. C. Gibson, C. Redshaw, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams. Synthesis and characterisation of neutral and cationic alkyl aluminium complexes bearing N,O-Schiff base chelates

with pendant donor arms. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002. - V. - № 3. - P. 415-422. - doi: 10.1039/B106131N.

772. N. Zhao, Q. Wang, G. Hou, H. Song, G. Zi. Synthesis, structure, and catalytic activity of binuclear aluminum complexes with chiral biaryl-based N_2O ligands. // J. Organomet. Chem. - 2014. - V. 754. - №. - P. 51-58. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2013.12.035.
773. N. Zhao, Q. Wang, G. Hou, H. Song, G. Zi. Synthesis, structure, and catalytic activity of binuclear aluminum chloride complexes with chiral biaryl-based ligands. // Inorg. Chem. Commun. - 2014. - V. 41. - №. - P. 6-10. - doi: 10.1016/j.inoche.2013.12.023.
774. W. Su, J. Kobayashi, A. Ellern, T. Kawashima, J. G. Verkade. Steric Stabilization of a Monomeric Proalumatrane: Experimental and Theoretical Studies. // Inorg. Chem. - 2007. - V. 46. - № 19. - P. 7953-7959. - doi: 10.1021/ic7010327.
775. J. Pinkas, T. Wang, R. A. Jacobson, J. G. Verkade. Azaaluminatranes Exhibiting Unusual Coordination Geometries for Aluminum. // Inorg. Chem. - 1994. - V. 33. - № 19. - P. 4202-4210. - doi: 10.1021/ic00097a003.
776. N. Emig, R. Réau, H. Krautscheid, D. Fenske, G. Bertrand. Synthesis and Structure of the First Chiral Tetracoordinated Aluminum Cation. // J. Am. Chem. Soc. - 1996. - V. 118. - № 24. - P. 5822-5823. - doi: 10.1021/ja953700q.
777. F. Hild, N. Neehaul, F. Bier, M. Wirsum, C. Gourlaouen, S. Dagorne. Synthesis and Structural Characterization of Various N,O,N-Chelated Aluminum and Gallium Complexes for the Efficient ROP of Cyclic Esters and Carbonates: How Do Aluminum and Gallium Derivatives Compare? // Organometallics. - 2013. - V. 32. - № 2. - P. 587-598. - doi: 10.1021/om3011068.
778. E. J. Corey, S. Sarshar, J. Bordner. X-ray crystallographic and NMR studies on the origins of high enantioselectivity in Diels-Alder reactions catalyzed by a chiral diazaaluminolidine. // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - V. 114. - № 20. - P. 7938-7939. - doi: 10.1021/ja00046a065.
779. E. J. Corey, S. Sarshar, D.-H. Lee. First Example of a Highly Enantioselective Catalytic Diels-Alder Reaction of an Achiral C_{2v}-Symmetric Dienophile and an Achiral Diene. // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - V. 116. - № 26. - P. 12089-12090. - doi: 10.1021/ja00105a074.
780. T. Ooi, H. Ichikawa, K. Maruoka. Practical Approach to the Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction of Carbonyl Substrates with New Aluminum Catalysts. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2001. - V. 40. - № 19. - P. 3610-3612. - doi: 10.1002/1521-3773(20011001)40:19<3610::AID-ANIE3610>3.0.CO;2-L.
781. P. Blais, J. K. Brask, T. Chivers, G. Schatte. Tetraaza Analogues of Lithium and Sodium Alums: Synthesis and X-ray Structures of the Single Strand Polymer $[Li(THF)_2\{Al[SO_2(NtBu)_2]_2\}]\infty$ and the Contact Ion Pairs $[Na(15\text{-crown-}5)][Al\{SO_2(NtBu)_2\}_2]$ and $\{[Na(15\text{-crown-}5)][O_2S(\mu\text{-}NBn)_2Al(\mu\text{-}NBnSO_2NBn)]\}_2$. // Inorg. Chem. - 2001. - V. 40. - № 2. - P. 384-388. - doi: 10.1021/ic0006549.
782. M. Forcato, F. Lake, M. Mba Blazquez, P. Renner, M. Crisma, L. H. Gade, G. Licini, C. Moberg. Chiral, Enantiopure Aluminum(III) and Titanium(IV) Azatranes. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2006. - V. 2006. - № 5. - P. 1032-1040. - doi: 10.1002/ejic.200500657.
783. M. Ohashi, O. Kishizaki, H. Ikeda, S. Ogoshi. Ni(0)-Catalyzed Formation of Azaaluminacyclopentenes via Azanickelacyclopentenes: A Unique Nickel/Aluminum Double Transmetalation Reaction. // J. Am. Chem. Soc. - 2009. - V. 131. - № 26. - P. 9160-9161. - doi: 10.1021/ja903175g.
784. C.-T. Chen, C.-H. Liao, K.-F. Peng, M.-T. Chen, T.-L. Huang. Synthesis, characterization and catalytic studies of aluminium complexes containing sulfonamido–oxazolinate or –pyrazolinate ligands. // J. Organomet. Chem. - 2014. - V. 753. - №. - P. 9-19. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2013.12.022.
785. H.-C. Tseng, F.-S. Chen, M. Y. Chiang, W.-Y. Lu, Y.-H. Chen, Y.-C. Lai, H.-Y. Chen. Optimizing ring-opening polymerization of .epsilon.-caprolactone by using aluminum complexes bearing amide as catalysts and their application in synthesizing poly-.epsilon.-caprolactone with special initiators and other polycycloesters. // RSC Adv. - 2015. - V. 5. - № 110. - P. 90682-90690. - doi: 10.1039/C5RA21252A.

786. M. D. Healy, J. W. Ziller, A. R. Barron. .pi.-Bonding in four-coordinate aluminum aryloxide compounds. // J. Am. Chem. Soc. - 1990. - V. 112. - № 8. - P. 2949-2954. - doi: 10.1021/ja00164a017.
787. A. R. Barron. The Al-O bond interaction in four-coordinate aluminum aryloxide compounds. // Polyhedron. - 1995. - V. 14. - № 22. - P. 3197-3207. - doi: 10.1016/0277-5387(95)85006-6.
788. D. J. Darensbourg, O. Karroonnirun. Stereoselective Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactides Catalyzed by Chiral and Achiral Aluminum Half-Salen Complexes. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 21. - P. 5627-5634. - doi: 10.1021/om100518e.
789. R. Benn, A. Rufińska. High-Resolution Metal NMR Spectroscopy of Organometallic Compounds. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. - 1986. - V. 25. - № 10. - P. 861-881. - doi: 10.1002/anie.198608611.
790. N. Ropson, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie. Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 14. A ^{13}C and ^{27}Al NMR study of the effect of .gamma.-butyrolactone on the structure of aluminum isopropoxide in toluene. // Macromolecules. - 1993. - V. 26. - № 24. - P. 6378-6385. - doi: 10.1021/ma00076a012.
791. Z. Zhang, X. Duan, Y. Zheng, J. Wang, G. Tu, S. Hong. In situ ^{1}H- and ^{27}Al NMR studies on metallocene catalyst systems—Catalysts for olefin polymerization. // J. Appl. Polym. Sci. - 2000. - V. 77. - № 4. - P. 890-897. - doi: 10.1002/(sici)1097-4628(20000725)77:4<890::aid-app24>3.0.co;2-y.
792. D. Pappalardo, L. Annunziata, C. Pellecchia. Living Ring-Opening Homo- and Copolymerization of ε-Caprolactone and *L*- and *D,L*-Lactides by Dimethyl(salicylaldiminato)aluminum Compounds. // Macromolecules. - 2009. - V. 42. - № 16. - P. 6056-6062. - doi: 10.1021/ma9010439.
793. H. Du, X. Pang, H. Yu, X. Zhuang, X. Chen, D. Cui, X. Wang, X. Jing. Polymerization of rac-Lactide Using Schiff Base Aluminum Catalysts: Structure, Activity, and Stereoselectivity. // Macromolecules. - 2007. - V. 40. - № 6. - P. 1904-1913. - doi: 10.1021/ma062194u.
794. N. Nomura, T. Aoyama, R. Ishii, T. Kondo. Salicylaldimine−Aluminum Complexes for the Facile and Efficient Ring-Opening Polymerization of ε-Caprolactone. // Macromolecules. - 2005. - V. 38. - № 13. - P. 5363-5366. - doi: 10.1021/ma050606d.
795. J. Lewiński, J. Zachara, K. B. Starowieyski, Z. Ochal, I. Justyniak, T. Kopeć, P. Stolarzewicz, M. Dranka. Structure Investigations of Group 13 Derivatives of N-Phenylsalicylideneimine. // Organometallics. - 2003. - V. 22. - № 18. - P. 3773-3780. - doi: 10.1021/om030331v.
796. N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. Le Borgne. Highly stereoelective polymerization of *rac*-(*D,L*)-lactide with a chiral Schiff's base/aluminium alkoxide initiator. // Macromol. Chem. Phys. - 1996. - V. 197. - № 9. - P. 2627-2637. - doi: 10.1002/macp.1996.021970902.
797. M. O. Miranda, Y. DePorre, H. Vazquez-Lima, M. A. Johnson, D. J. Marell, C. J. Cramer, W. B. Tolman. Understanding the Mechanism of Polymerization of ε-Caprolactone Catalyzed by Aluminum Salen Complexes. // Inorg. Chem. - 2013. - V. 52. - № 23. - P. 13692-13701. - doi: 10.1021/ic402255m.
798. M. H. Chisholm, N. J. Patmore, Z. Zhou. Concerning the relative importance of enantiomorphic site vs. chain end control in the stereoselective polymerization of lactides: reactions of (*R,R*-salen)- and (*S,S*-salen)-aluminium alkoxides $LAlOCH_2R$ complexes (R = CH_3 and *S*-CHMeCl). // Chem. Commun. - 2005. - V. - № 1. - P. 127-129. - doi: 10.1039/B413266A.
799. M. P. F. Pepels, I. Hermsen, G. J. Noordzij, R. Duchateau. Molecular Structure–Catalytic Activity Relationship in the Ring-Opening Polymerization of (Macro)lactones. // Macromolecules. - 2016. - V. 49. - № 3. - P. 796-806. - doi: 10.1021/acs.macromol.5b02391.
800. N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto, T. Kondo. Stereoselective Ring-Opening Polymerization of a Racemic Lactide by Using Achiral Salen– and Homosalen–Aluminum Complexes. // Chem. – Eur. J. - 2007. - V. 13. - № 16. - P. 4433-4451. - doi: 10.1002/chem.200601308.
801. T. M. Ovitt, G. W. Coates. Stereoselective Ring-Opening Polymerization of *meso*-Lactide: Synthesis of Syndiotactic Poly(lactic acid). // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 16. - P. 4072-4073. - doi: 10.1021/ja990088k.

802. K. Majerska, A. Duda. Stereocontrolled Polymerization of Racemic Lactide with Chiral Initiator: Combining Stereoelection and Chiral Ligand-Exchange Mechanism. // J. Am. Chem. Soc. - 2004. - V. 126. - № 4. - P. 1026-1027. - doi: 10.1021/ja0388966.
803. M. R. T. Breteler, Z. Zhong, P. J. Dijkstra, A. R. A. Palmans, J. Peeters, J. Feijen. Ring-opening polymerization of substituted ε-caprolactones with a chiral (salen) AlO*i*Pr complex. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2007. - V. 45. - № 3. - P. 429-436. - doi: 10.1002/pola.21841.
804. Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen. Controlled and Stereoselective Polymerization of Lactide: Kinetics, Selectivity, and Microstructures. // J. Am. Chem. Soc. - 2003. - V. 125. - № 37. - P. 11291-11298. - doi: 10.1021/ja0347585.
805. I. van der Meulen, E. Gubbels, S. Huijser, R. Sablong, C. E. Koning, A. Heise, R. Duchateau. Catalytic Ring-Opening Polymerization of Renewable Macrolactones to High Molecular Weight Polyethylene-like Polymers. // Macromolecules. - 2011. - V. 44. - № 11. - P. 4301-4305. - doi: 10.1021/ma200685u.
806. E. D. Cross, L. E. N. Allan, A. Decken, M. P. Shaver. Aluminum salen and salan complexes in the ring-opening polymerization of cyclic esters: Controlled immortal and copolymerization of *rac*-β-butyrolactone and *rac*-lactide. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2013. - V. 51. - № 5. - P. 1137-1146. - doi: 10.1002/pola.26476.
807. M. P. F. Pepels, M. Bouyahyi, A. Heise, R. Duchateau. Kinetic Investigation on the Catalytic Ring-Opening (Co)Polymerization of (Macro)Lactones Using Aluminum Salen Catalysts. // Macromolecules. - 2013. - V. 46. - № 11. - P. 4324-4334. - doi: 10.1021/ma400731c.
808. M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. T. Quisenberry, Z. Zhou. Complexities in the Ring-Opening Polymerization of Lactide by Chiral Salen Aluminum Initiators. // Inorg. Chem. - 2008. - V. 47. - № 7. - P. 2613-2624. - doi: 10.1021/ic7019704.
809. Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen. [(salen)Al]-Mediated, Controlled and Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Lactide in Solution and without Solvent: Synthesis of Highly Isotactic Polylactide Stereocopolymers from Racemic *D,L*-Lactide. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2002. - V. 41. - № 23. - P. 4510-4513. - doi: 10.1002/1521-3773(20021202)41:23<4510::AID-ANIE4510>3.0.CO;2-L.
810. K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf. Characterization of aluminium isopropoxide and aluminosiloxanes. // Polyhedron. - 1991. - V. 10. - № 14. - P. 1639-1646. - doi: 10.1016/S0277-5387(00)83775-4.
811. P. L. Gurian, L. K. Cheatham, J. W. Ziller, A. R. Barron. Aluminium complexes of *N*,*N*-ethylenebis(salicylideneimine)(H_2salen). X-Ray crystal structures of [{Al(salen)}$_2$(.mu.-O)]*MeCN and [Al($OC_6H_2Me_3$-2,4,6)(salen)]. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1991. - V. - № 6. - P. 1449-1456. - doi: 10.1039/DT9910001449.
812. M.-A. Muñoz-Hernandez, T. S. Keizer, S. Parkin, Y. Zhang, D. A. Atwood. Chelated aluminum alkoxides. // J. Chem. Crystallogr. - 2000. - V. 30. - № 4. - P. 219-222. - doi: 10.1023/a:1009530803852.
813. Z. Yang, K. Li, X. Ma, H. W. Roesky, P. Hao, M. Zhong. One-Dimensional Structure of an Aluminum Coordination Compound. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2014. - V. 2014. - № 6. - P. 1102-1104. - doi: 10.1002/ejic.201301384.
814. D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. Rutherford. A New Class of Aluminum Cations Based upon Tetradentate (N_2O_2) Chelating Ligands. // Inorg. Chem. - 1996. - V. 35. - № 1. - P. 63-70. - doi: 10.1021/ic950574i.
815. S. J. Dzugan, V. L. Goedken. Factors affecting aluminum-carbon bond reactivity of tetradentate Schiff-base organoaluminum complexes. // Inorg. Chem. - 1986. - V. 25. - № 16. - P. 2858-2864. - doi: 10.1021/ic00236a040.
816. D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. Rutherford. The First Structurally Characterized Salen-Indium Complexes. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1997. - V. 70. - № 9. - P. 2093-2100. - doi.

817. K. Y. Hwang, H. Kim, Y. S. Lee, M. H. Lee, Y. Do. Synthesis and Properties of Salen–Aluminum Complexes as a Novel Class of Color-Tunable Luminophores. // Chem. – Eur. J. - 2009. - V. 15. - № 26. - P. 6478-6487. - doi: 10.1002/chem.200900137.
818. D. J. Darensbourg, D. R. Billodeaux. Aluminum Salen Complexes and Tetrabutylammonium Salts: A Binary Catalytic System for Production of Polycarbonates from CO_2 and Cyclohexene Oxide. // Inorg. Chem. - 2005. - V. 44. - № 5. - P. 1433-1442. - doi: 10.1021/ic048508g.
819. D. A. Atwood, M. S. Hill, J. A. Jegier, D. Rutherford. The Use of Five-Coordinate Aluminum Alkyls To Prepare Molecules Containing a Single Al−O−Si Linkage. // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 12. - P. 2659-2664. - doi: 10.1021/om9700831.
820. M.-A. Munoz-Hernandez, T. S. Keizer, P. Wei, S. Parkin, D. A. Atwood. Reactivity and Derivatization of Five-Coordinate, Chelated Aluminum. // Inorg. Chem. - 2001. - V. 40. - № 26. - P. 6782-6787. - doi: 10.1021/ic010759r.
821. K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, A. V. Churakov. {2,2'-[Ethane-1,2-diylbis(nitrilomethanylylidene)]diphenolato}(isopropanolato)aluminium dichloromethane hemisolvate. // Acta Crystallogr., Sect. E. - 2013. - V. 69. - № 12. - P. m631-m632. - doi: 10.1107/S1600536813029644.
822. A. Amgoune, L. Lavanant, C. M. Thomas, Y. Chi, R. Welter, S. Dagorne, J. F. Carpentier. An aluminum complex supported by a fluorous diamino-dialkoxide ligand for the highly productive ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone. // Organometallics. - 2005. - V. 24. - № 25. - P. 6279-6282. - doi: 10.1021/om050512s.
823. K. Y. Hwang, M. H. Lee, H. Jang, Y. Sung, J. S. Lee, S. H. Kim, Y. Do. Aluminium-salen luminophores as new hole-blocking materials for phosphorescent OLEDs. // Dalton Trans. - 2008. - V. - № 14. - P. 1818-1820. - doi: 10.1039/B717754B.
824. L. Lavanant, T.-Y. Chou, Y. Chi, C. W. Lehmann, L. Toupet, J.-F. Carpentier. C_2-Symmetric Fluorous Diamino-Dialkoxide Complexes of Early Transition Metals. // Organometallics. - 2004. - V. 23. - № 23. - P. 5450-5458. - doi: 10.1021/om0494364.
825. M. Niederberger, G. Garnweitner. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. // Chem. – Eur. J. - 2006. - V. 12. - № 28. - P. 7282-7302. - doi: 10.1002/chem.200600313.
826. J. P. Corden, W. Errington, P. Moore, M. G. Partridge, M. G. H. Wallbridge. Synthesis of di-, tri- and penta-nuclear titanium(iv) species from reactions of titanium(iv) alkoxides with 2,2'-biphenol (H_2L^1) and 1,1'-binaphthol (H_2L^2); crystal structures of $[Ti_3(.mu.2\text{-}OPr^i)_2(OPr^i)_8L^1]$, $[Ti_3(OPr^i)_6L1_3]$, $[Ti_5(.mu.3\text{-}O)_2(.mu.2\text{-}OR)_2(OR)_6L1_4]$ (R = OPr_i, OBu_n) and $[Ti_2(OPr^i)_4L2_2]$. // Dalton Trans. - 2004. - V. - № 12. - P. 1846-1851. - doi: 10.1039/B404197F.
827. T. J. Boyle, L. J. Tribby, T. M. Alam, S. D. Bunge, G. P. Holland. Catechol derivatives of Group 4 and 5 compounds. // Polyhedron. - 2005. - V. 24. - № 10. - P. 1143-1152. - doi: 10.1016/j.poly.2005.03.055.
828. Y. N. Belokon, D. A. Chusov, T. V. Skrupskaya, D. A. Bor'kin, L. V. Yashkina, K. A. Lyssenko, M. M. Il'in, T. V. Strelkova, G. I. Timofeeva, A. S. Peregudov, M. North. Synthesis of chiral polydentate ligands and the use of their titanium complexes as pre-catalysts for the asymmetric trimethylsilylcyanation of benzaldehyde. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 2008. - № 9. - С. 1946-1953). - 2008. - V. 57. - № 9. - P. 1981-1988. - doi: 10.1007/s11172-008-0266-6.
829. L. Rozes, C. Sanchez. Titanium oxo-clusters: precursors for a Lego-like construction of nanostructured hybrid materials. // Chem. Soc. Rev. - 2011. - V. 40. - № 2. - P. 1006-1030. - doi: 10.1039/C0CS00137F.
830. R. C. Mehrotra, A. Singh. Chemistry of oxo-alkoxides of metals. // Chem. Soc. Rev. - 1996. - V. 25. - № 1. - P. 1-13. - doi: 10.1039/CS9962500001.
831. V. W. Day, T. A. Eberspacher, Y. Chen, J. Hao, W. G. Klemperer. Low-nuclearity titanium oxoalkoxides: the trititanates $[Ti_3O](OPr^i)_{10}$ and $[Ti_3O](OPr^i)_9(OMe)$. // Inorg. Chim. Acta. - 1995. - V. 229. - № 1–2. - P. 391-405. - doi: 10.1016/0020-1693(94)04270-6.

832. A. Pandey, V. D. Gupta, H. Nöth. Synthesis and Solid-State Characterization of Isopropoxy CarboxylateClusters of Ti^{IV}. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2000. - V. 2000. - № 6. - P. 1351-1357. - doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(200006)2000:6<1351::AID-EJIC1351>3.0.CO;2-O.
833. R. C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani. Homo- and hetero-metallic alkoxides of group 1,2, and 12 metals. // Chem. Soc. Rev. - 1994. - V. 23. - № 3. - P. 215-225. - doi: 10.1039/CS9942300215.
834. B. P. Block, E. G. Meloni. The Chemistry of Dichloro[phthalocyaninato(2-)]titanium(IV). // Inorg. Chem. - 1965. - V. 4. - № 1. - P. 111-112. - doi: 10.1021/ic50023a025.
835. M. Tsutsui, R. A. Velapoldi, K. Suzuki, T. Koyano. Synthese von Titanyl- und Vanadyl-mesoporphyrin-IX-dimethylester. // Angew. Chem. - 1968. - V. 80. - № 21. - P. 914-915. - doi: 10.1002/ange.19680802116.
836. V. L. Goedken, G. Dessy, C. Ercolani, V. Fares, I. Gastaldi. Synthesis, reactivity, and X-ray crystal structure of dichloro(phthalocyaninato)titanium(IV). // Inorg. Chem. - 1985. - V. 24. - № 7. - P. 991-995. - doi: 10.1021/ic00201a006.
837. J. C. Yao, H. Yonehara, C. J. Pac. A Convenient Synthetic Method for Pure Oxo(phthalocyaninato)titanium(IV) and Application to Other Metal Phthalocyanines. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1995. - V. 68. - №. - P. 1001-1005. - doi: 10.1246/bcsj.68.1001.
838. M. R. Smith, P. T. Matsunaga, R. A. Andersen. Preparation of monomeric $(Me_5C_5)_2VO$ and $(Me_5C_5)_2Ti(O)(L)$ and their decomposition to $(Me_5C_5)_4M_4(.mu.-O)_6$. // J. Am. Chem. Soc. - 1993. - V. 115. - № 15. - P. 7049-7050. - doi: 10.1021/ja00068a103.
839. E. Seikel, M. Grau, R. Käsmarker, B. Oelkers, J. Sundermeyer. Synthesis and crystal structure of novel, soluble titanyl phthalocyanines. // Inorg. Chim. Acta. - 2011. - V. 374. - № 1. - P. 119-126. - doi: 10.1016/j.ica.2011.01.099.
840. M. Mayukh, C. M. Sema, J. M. Roberts, D. V. McGrath. Solvent-Free Synthesis of Soluble, Near-IR Absorbing Titanyl Phthalocyanine Derivatives. // J. Org. Chem. - 2010. - V. 75. - № 22. - P. 7893-7896. - doi: 10.1021/jo1011637.
841. J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell. Isolation and characterization of bis(2,6-diisopropylphenoxo)bis(4-pyrrolidinopyridine)oxotitanium: a mononuclear aryloxide compound containing a terminal titanium(IV)-oxo group. // Inorg. Chem. - 1989. - V. 28. - № 18. - P. 3602-3604. - doi: 10.1021/ic00317a041.
842. J. R. Hagadorn, J. Arnold. Titanium(II), -(III), and -(IV) Complexes Supported by Benzamidinate Ligands. // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 7. - P. 1355-1368. - doi: 10.1021/om970933c.
843. A. J. Chmura, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, M. F. Mahon, A. F. Johnson, P. Khunkamchoo, S. L. Roberts, S. S. F. Wong. Group 4 Complexes with Aminebisphenolate Ligands and Their Application for the Ring Opening Polymerization of Cyclic Esters. // Macromolecules. - 2006. - V. 39. - № 21. - P. 7250-7257. - doi: 10.1021/ma061028j.
844. Y. Sarazin, R. H. Howard, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann. Titanium, zinc and alkaline-earth metal complexes supported by bulky O,N,N,O-multidentate ligands: syntheses, characterisation and activity in cyclic ester polymerisation. // Dalton Trans. - 2006. - V. - № 2. - P. 340-350. - doi: 10.1039/B511851D.
845. D. Peri, C. M. Manna, M. Shavit, E. Y. Tshuva. Ti^{IV} Complexes of Branched Diamine Bis(phenolato) Ligands: Hydrolysis and Cytotoxicity. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2011. - V. 2011. - № 31. - P. 4896-4900. - doi: 10.1002/ejic.201100725.
846. S. Barroso, P. Adão, M. T. Duarte, A. Meetsma, J. C. Pessoa, M. W. Bouwkamp, A. M. Martins. Chiral Diamine Bis(phenolate) Ti^{IV} and Zr^{IV} Complexes – Synthesis, Structures and Reactivity. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2011. - V. 2011. - № 27. - P. 4277-4290. - doi: 10.1002/ejic.201100470.
847. S. Pritchett, P. Gantzel, P. J. Walsh. Synthesis and Structural Study of Titanium Bis(sulfonamido) Bis(amide) Complexes. // Organometallics. - 1999. - V. 18. - № 5. - P. 823-831. - doi: 10.1021/om9807755.
848. A. D. Schwarz, A. L. Thompson, P. Mountford. Sulfonamide-Supported Group 4 Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of ε-Caprolactone and *rac*-Lactide. // Inorg. Chem. - 2009. - V. 48. - № 21. - P. 10442-10454. - doi: 10.1021/ic901524s.

849. A. D. Schwarz, K. R. Herbert, C. Paniagua, P. Mountford. Ligand Variations in New Sulfonamide-Supported Group 4 Ring-Opening Polymerization Catalysts. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 18. - P. 4171-4188. - doi: 10.1021/om100508j.

850. S. Hamura, T. Oda, Y. Shimizu, K. Matsubara, H. Nagashima. "Bidentate" and "tridentate" sulfonamide ligands for titanium complexes: crystal structures and solution dynamics elucidating an .eta.2 or .eta.3-coordination mode. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002. - V. - № 7. - P. 1521-1527. - doi: 10.1039/B110481K.

851. A. O. Bouh, G. L. Rice, S. L. Scott. Mono- and Dinuclear Silica-Supported Titanium(IV) Complexes and the Effect of TiOTi Connectivity on Reactivity. // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 31. - P. 7201-7210. - doi: 10.1021/ja9829160.

852. K. Y. Park, M. Ullmann, Y. J. Suh, S. K. Friedlander. Nanoparticle Microreactor: Application to Synthesis Of Titania by Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide. // J. Nanopart. Res. - 2001. - V. 3. - № 4. - P. 309-319. - doi: 10.1023/a:1017906916427.

853. R. J. Errington, S. S. Petkar, P. S. Middleton, W. McFarlane, W. Clegg, R. A. Coxall, R. W. Harrington. Non-aqueous synthetic methodology for TiW_5 polyoxometalates: protonolysis of $[(MeO)TiW_5O_{18}]^{3-}$ with alcohols, water and phenols. // Dalton Trans. - 2007. - V. - № 44. - P. 5211-5222. - doi: 10.1039/B709732H.

854. R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L.-C. Liang, R. R. Schrock. Titanium and Zirconium Complexes That Contain the Tridentate Diamido Ligands $[(i\text{-PrN-}o\text{-}C_6H_4)_2O]^{2-}$ ($[i\text{-PrNON}]^{2-}$) and $[(C_6H_{11}N\text{-}o\text{-}C_6H_4)_2O]^{2-}$ ($[\text{CyNON}]^{2-}$). // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 34. - P. 7822-7836. - doi: 10.1021/ja983549v.

855. Y. Li, A. Turnas, J. T. Ciszewski, A. L. Odom. Group 4 η^1-Pyrrolyl Complexes Incorporating N,N-Di(pyrrolyl-α-methyl)-N-methylamine. // Inorg. Chem. - 2002. - V. 41. - № 24. - P. 6298-6306. - doi: 10.1021/ic0259484.

856. T. Kemmitt, N. I. Al-Salim, G. J. Gainsford, W. Henderson. Titanium Amino Alcohol Complexes from .alpha.-Titanic Acid: X-Ray Crystal Structure of Titanium Bis[2,2'-(methylimino)diethanolate]. // Aust. J. Chem. - 1999. - V. 52. - № 10. - P. 915-920. - doi: 10.1071/CH99089.

857. R. M. Porter, A. A. Danopoulos, G. Reid. Titanium(IV) and Zirconium(IV) Amido Complexes Derived from the Azaoxa Macrocycle 3,3-Dimethyl-1,5-diaza-8-oxacyclodecane. // Inorg. Chem. - 2006. - V. 45. - № 16. - P. 6516-6522. - doi: 10.1021/ic060302n.

858. F. Franceschi, E. Solari, C. Floriani, M. Rosi, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli. Molecular Batteries Based on Carbon–Carbon Bond Formation and Cleavage in Titanium and Vanadium Schiff Base Complexes. // Chem. – Eur. J. - 1999. - V. 5. - № 2. - P. 708-721. - doi: 10.1002/(SICI)1521-3765(19990201)5:2<708::AID-CHEM708>3.0.CO;2-I.

859. A. M. Costa, C. García, P. J. Carroll, P. J. Walsh. Dramatic catalyst evolution in the asymmetric addition of diethylzinc to benzaldehyde. // Tetrahedron. - 2005. - V. 61. - № 26. - P. 6442-6446. - doi: 10.1016/j.tet.2005.03.109.

860. C. Lorber, R. Choukroun, L. Vendier. Reaction of *p*-Toluenesulfonylamide and $M(NMe_2)_4$ (M = Ti, V): Generation of Electron-Deficient Imido Complexes of Early Transition Metals. // Inorg. Chem. - 2007. - V. 46. - № 8. - P. 3192-3202. - doi: 10.1021/ic062404j.

861. S. Pritchett, D. H. Woodmansee, P. Gantzel, P. J. Walsh. Synthesis and Crystal Structures of Bis(sulfonamido) Titanium Bis(alkoxide) Complexes: Mechanistic Implications in the Bis(sulfonamide) Catalyzed Asymmetric Addition of Dialkylzinc Reagents to Aldehydes. // J. Am. Chem. Soc. - 1998. - V. 120. - № 25. - P. 6423-6424. - doi: 10.1021/ja973557w.

862. C. Lensink, G. J. Gainsford, M. J. R. Brandsma. Dichloro{N-[3-(η^5-cyclopentadienyl)-propyl]-4-toluenesulfonamido-κ^2N,O}-titanium(IV). // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. - 2002. - V. 58. - № 11. - P. m529-m530. - doi: 10.1107/S0108270102016785.

863. L. T. Armistead, P. S. White, M. R. Gagné. Synthesis and Structure of Titanium(IV) Amido Complexes Containing C2-Symmetric Bis(sulfonamide) Ligands. // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 2. - P. 216-220. - doi: 10.1021/om9709392.

864. S. Pritchett, P. Gantzel, P. J. Walsh. Synthesis and Crystal Structures of Chiral Titanium Bis(sulfonamido) Bis(amide) Complexes: Differences in Ligand Hapticity Caused by Crystal Packing Forces. // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 24. - P. 5130-5132. - doi: 10.1021/om970695l.

865. G. Huelgas, L. K. LaRochelle, L. Rivas, Y. Luchinina, R. A. Toscano, P. J. Carroll, P. J. Walsh, C. Anaya de Parrodi. New ligands and structural insights into the catalytic asymmetric addition of organozinc reagents to ketones. // Tetrahedron. - 2011. - V. 67. - № 24. - P. 4467-4474. - doi: 10.1016/j.tet.2011.04.022.

866. M. Aizenberg, L. Turculet, W. M. Davis, F. Schattenmann, R. R. Schrock. Synthesis of Group 4 Complexes That Contain the Tridentate Diamido/Donor Ligands $[(ArylNCH_2CH_2)_2O]^{2-}$ and Zirconium Complexes That Contain $[(ArylNCH_2CH_2)_2S]^{2-}$ and an Evaluation of Their Activity for the Polymerization of 1-Hexene. // Organometallics. - 1998. - V. 17. - № 22. - P. 4795-4812. - doi: 10.1021/om980512a.

867. I. Beloso, P. Pérez-Lourido, J. Castro, J. A. García-Vázquez, J. Romero. Electrochemical Synthesis and Characterization of Nickel(II) Complexes with N-2-Pyridyl-sulfonamide Ligands. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2005. - V. 631. - № 11. - P. 2101-2106. - doi: 10.1002/zaac.200570024.

868. T. V. Antipova, V. P. Zhelifonova, K. V. Zaitsev, P. M. Nedorezova, A. M. Aladyshev, A. N. Klyamkina, S. V. Kostyuk, A. A. Danilogorskaya, A. G. Kozlovsky. Biodegradation of Poly-ε-caprolactones and Poly-l-lactides by Fungi. // J. Polym. Environ. - 2018. - V. 26. - № 12. - P. 4350-4359. - doi: 10.1007/s10924-018-1307-3.

869. N. Miyaura, A. Suzuki. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. // Chem. Rev. - 1995. - V. 95. - № 7. - P. 2457-2483. - doi: 10.1021/cr00039a007.

870. G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan. Suzuki−Miyaura Cross-Coupling Reactions Mediated by Palladium/Imidazolium Salt Systems. // Organometallics. - 2002. - V. 21. - № 14. - P. 2866-2873. - doi: 10.1021/om020178p.

871. A. Zapf, R. Jackstell, F. Rataboul, T. Riermeier, A. Monsees, C. Fuhrmann, N. Shaikh, U. Dingerdissen, M. Beller. Practical synthesis of new and highly efficient ligands for the Suzuki reaction of aryl chlorides. // Chem. Commun. - 2004. - V. - № 1. - P. 38-39. - doi: 10.1039/B311268N.

872. R. C. Smith, C. R. Bodner, M. J. Earl, N. C. Sears, N. E. Hill, L. M. Bishop, N. Sizemore, D. T. Hehemann, J. J. Bohn, J. D. Protasiewicz. Suzuki and Heck coupling reactions mediated by palladium complexes bearing trans-spanning diphosphines. // J. Organomet. Chem. - 2005. - V. 690. - № 2. - P. 477-481. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2004.09.077.

873. E. Wuttke, B. Nägele, B. Weibert, F. Kessler. Palladium Alkynyl and Allenylidene Complexes: Very Efficient Precatalysts for C–C Coupling Reactions. // Organometallics. - 2011. - V. 30. - № 22. - P. 6270-6282. - doi: 10.1021/om200862m.

874. H. J. Li, L. Wang. Triethanolamine as an Efficient and Reusable Base, Ligand and Reaction Medium for Phosphane-Free Palladium-Catalyzed Heck Reactions. // Eur. J. Org. Chem. - 2006. - V. 2006. - № 22. - P. 5099-5102. - doi: 10.1002/ejoc.200600561.

875. A. D. Sawant, D. G. Raut, N. B. Darvatkar, U. V. Desai, M. M. Salunkhe. An ester appending multifunctional ionic liquid for Pd(II) catalyzed Heck reaction. // Catal. Commun. - 2010. - V. 12. - № 4. - P. 273-276. - doi: 10.1016/j.catcom.2010.10.004.

876. The future of plastic. // Nat. Commun. - 2018. - V. 9. - № 1. - P. 2157. - doi: 10.1038/s41467-018-04565-2.

877. E. Chiellini, R. Solaro. Biodegradable Polymeric Materials. // Adv. Mater. - 1996. - V. 8. - № 4. - P. 305-313. - doi: 10.1002/adma.19960080406.

878. M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. // Prog. Polym. Sci. - 2010. - V. 35. - № 10. - P. 1217-1256. - doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.

879. L. S. Nair, C. T. Laurencin. Biodegradable polymers as biomaterials. // Prog. Polym. Sci. - 2007. - V. 32. - № 8–9. - P. 762-798. - doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017.

880. M. K. Nampoothiri, N. R. Nair, J. P. Rojan. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. // Bioresour. Technol. - 2010. - V. 101. - № 22. - P. 8493-8501. - doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
881. A.-C. Albertsson, I. K. Varma. Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications. // Biomacromolecules. - 2003. - V. 4. - № 6. - P. 1466-1486. - doi: 10.1021/bm034247a.
882. M. Vert. After soft tissues, bone, drug delivery and packaging, PLA aims at blood. // Eur. Polym. J. - 2015. - V. 68. - №. - P. 516-525. - doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.051.
883. S. I. Moon, C. W. Lee, M. Miyamoto, Y. Kimura. Melt polycondensation of *L*-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly(*L*-lactic acid). // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2000. - V. 38. - № 9. - P. 1673-1679. - doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(20000501)38:9<1673::AID-POLA33>3.0.CO;2-T.
884. D. A. S. Marques, S. Jarmelo, C. M. S. G. Baptista, M. H. Gil. Poly(lactic acid) Synthesis in Solution Polymerization. // Macromol. Symp. - 2010. - V. 296. - № 1. - P. 63-71. - doi: 10.1002/masy.201051010.
885. D. K. Schneiderman, M. A. Hillmyer. 50th Anniversary Perspective: There Is a Great Future in Sustainable Polymers. // Macromolecules. - 2017. - V. 50. - № 10. - P. 3733-3749. - doi: 10.1021/acs.macromol.7b00293.
886. O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. // Chem. Rev. - 2004. - V. 104. - № 12. - P. 6147-6176. - doi: 10.1021/cr040002s.
887. Eds., A. Dove, H. Sardon, S. Nauman, Organic Catalysis for Polymerization, The Royal Society of Chemistry, 2019. pp. 1-648. - doi: 10.1039/9781788015738
888. C. M. Thomas. Stereocontrolled ring-opening polymerization of cyclic esters: synthesis of new polyester microstructures. // Chem. Soc. Rev. - 2010. - V. 39. - № 1. - P. 165-173. - doi: 10.1039/b810065a.
889. J. Gao, D. Zhu, W. Zhang, G. A. Solan, Y. Ma, W.-H. Sun. Recent progress in the application of group 1, 2 & 13 metal complexes as catalysts for the ring opening polymerization of cyclic esters. // Inorg. Chem. Front. - 2019. - V. 6. - № 10. - P. 2619-2652. - doi: 10.1039/C9QI00855A.
890. R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton. Polylactic Acid Technology. // Adv. Mater. - 2000. - V. 12. - № 23. - P. 1841-1846. - doi: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::aid-adma1841>3.0.co;2-e.
891. K. Bechtold, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman. Perfectly Alternating Copolymer of Lactic Acid and Ethylene Oxide as a Plasticizing Agent for Polylactide. // Macromolecules. - 2001. - V. 34. - № 25. - P. 8641-8648. - doi: 10.1021/ma0114887.
892. N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick. Organocatalytic Ring-Opening Polymerization. // Chem. Rev. - 2007. - V. 107. - № 12. - P. 5813-5840. - doi: 10.1021/cr068415b.
893. L. Mezzasalma, A. P. Dove, O. Coulembier. Organocatalytic ring-opening polymerization of *L*-lactide in bulk: A long standing challenge. // Eur. Polym. J. - 2017. - V. 95. - №. - P. 628-634. - doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.05.013.
894. F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick. New Paradigms for Organic Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2001. - V. 40. - № 14. - P. 2712-2715. - doi: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2712::aid-anie2712>3.0.co;2-z.
895. H. Li, L. Gu. Controllable synthesis of bio-based polylactide diols using an organocatalyst in solvent-free conditions. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2018. - V. 56. - № 9. - P. 968-976. - doi: 10.1002/pola.28974.
896. D. N. Coderre, K. V. Fastnacht, T. J. Wright, N. U. Dharmaratne, M. K. Kiesewetter. H-Bonding Organocatalysts for Ring-Opening Polymerization at Elevated Temperatures. // Macromolecules. - 2018. - V. 51. - № 24. - P. 10121-10126. - doi: 10.1021/acs.macromol.8b02219.

897. C. Jérôme, P. Lecomte. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization. // Adv. Drug Delivery Rev. - 2008. - V. 60. - № 9. - P. 1056-1076. - doi: 10.1016/j.addr.2008.02.008.
898. M. Labet, W. Thielemans. Synthesis of polycaprolactone: a review. // Chem. Soc. Rev. - 2009. - V. 38. - № 12. - P. 3484-3504. - doi.
899. D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, F. Lacombe. Controlled Cationic Polymerization of Lactide. // Macromolecules. - 2005. - V. 38. - № 24. - P. 9993-9998. - doi: 10.1021/ma051646k.
900. G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert. More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 1997. - V. 35. - № 16. - P. 3431-3440. - doi: 10.1002/(sici)1099-0518(19971130)35:16<3431::aid-pola10>3.0.co;2-g.
901. A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, 1. Polymerization of ε-caprolactone. // Macromol. Rapid Commun. - 1998. - V. 19. - № 11. - P. 567-572. - doi: 10.1002/(sici)1521-3927(19981101)19:11<567::aid-marc567>3.0.co;2-t.
902. A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek. Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 2. Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI−TOF Spectra. // Macromolecules. - 2000. - V. 33. - № 3. - P. 689-695. - doi: 10.1021/ma9906940.
903. R. F. Storey, J. W. Sherman. Kinetics and Mechanism of the Stannous Octoate-Catalyzed Bulk Polymerization of ε-Caprolactone. // Macromolecules. - 2002. - V. 35. - № 5. - P. 1504-1512. - doi: 10.1021/ma010986c.
904. K. Ito, Y. Hashizuka, Y. Yamashita. Equilibrium Cyclic Oligomer Formation in the Anionic Polymerization of ε-Caprolactone. // Macromolecules. - 1977. - V. 10. - № 4. - P. 821-824. - doi: 10.1021/ma60058a019.
905. H. R. Kricheldorf, R. Dunsing. Polylactones, 8. Mechanism of the cationic polymerization of *L*,*L*-dilactide. // Makromol. Chem. - 1986. - V. 187. - № 7. - P. 1611-1625. - doi: 10.1002/macp.1986.021870706.
906. S. Penczek. Cationic ring-opening polymerization (CROP) major mechanistic phenomena. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2000. - V. 38. - № 11. - P. 1919-1933. - doi: 10.1002/(sici)1099-0518(20000601)38:11<1919::aid-pola10>3.0.co;2-w.
907. M. Hong, J. Chen, E. Y. X. Chen. Polymerization of Polar Monomers Mediated by Main-Group Lewis Acid–Base Pairs. // Chem. Rev. - 2018. - V. 118. - № 20. - P. 10551-10616. - doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00352.
908. K. Kaluzynski, P. Lewinski, J. Pretula, R. Szymanski, S. Penczek. ε-Caprolactone Polymerization Catalyzed by Heteropolyacid. Derivation of the Kinetic Equation for Activated Monomer Propagation and Determination of the Rate Constants of Propagation. // Macromolecules. - 2019. - V. 52. - № 17. - P. 6405-6415. - doi: 10.1021/acs.macromol.9b00672.
909. A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek. Polymerization of *L*,*L*-Lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer. // Macromolecules. - 1998. - V. 31. - № 7. - P. 2114-2122. - doi: 10.1021/ma971737k.
910. H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl. Poly(lactones). 9. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones. // Macromolecules. - 1988. - V. 21. - № 2. - P. 286-293. - doi: 10.1021/ma00180a002.
911. C. P. Radano, G. L. Baker, M. R. Smith. Stereoselective Polymerization of a Racemic Monomer with a Racemic Catalyst: Direct Preparation of the Polylactic Acid Stereocomplex from Racemic Lactide. // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - V. 122. - № 7. - P. 1552-1553. - doi: 10.1021/ja9930519.
912. T. M. Ovitt, G. W. Coates. Stereoselective ring-opening polymerization of rac-lactide with a single-site, racemic aluminum alkoxide catalyst: Synthesis of stereoblock poly(lactic acid). // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2000. - V. 38. - № S1. - P. 4686-4692. - doi: 10.1002/1099-0518(200012)38:1+<4686::AID-POLA80>3.0.CO;2-0.

913. P. Hormnirun, E. L. Marshall, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams. Remarkable Stereocontrol in the Polymerization of Racemic Lactide Using Aluminum Initiators Supported by Tetradentate Aminophenoxide Ligands. // J. Am. Chem. Soc. - 2004. - V. 126. - № 9. - P. 2688-2689. - doi: 10.1021/ja038757o.
914. M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates. Single-Site Catalysts for Ring-Opening Polymerization: Synthesis of Heterotactic Poly(lactic acid) from *rac*-Lactide. // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - № 49. - P. 11583-11584. - doi: 10.1021/ja992678o.
915. M. H. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai. Molecular Design of Single-Site Metal Alkoxide Catalyst Precursors for Ring-Opening Polymerization Reactions Leading to Polyoxygenates. 1. Polylactide Formation by Achiral and Chiral Magnesium and Zinc Alkoxides, (η^3-L)MOR, where L = Trispyrazolyl- and Trisindazolylborate Ligands. // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - V. 122. - № 48. - P. 11845-11854. - doi: 10.1021/ja002160g.
916. M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai. Lactide polymerization by well-defined calcium coordination complexes: comparisons with related magnesium and zinc chemistry. // Chem. Commun. - 2003. - V. - № 1. - P. 48-49. - doi: 10.1039/B208679D.
917. T. M. Ovitt, G. W. Coates. Stereochemistry of Lactide Polymerization with Chiral Catalysts: New Opportunities for Stereocontrol Using Polymer Exchange Mechanisms. // J. Am. Chem. Soc. - 2002. - V. 124. - № 7. - P. 1316-1326. - doi: 10.1021/ja012052+.
918. B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkhosky, G. W. Coates. Polymerization of Lactide with Zinc and Magnesium β-Diiminate Complexes: Stereocontrol and Mechanism. // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - V. 123. - №. - P. 3229-3238. - doi: 10.1021/ja003851f.
919. M. Zhang, A. H. E. Müller. Cylindrical polymer brushes. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2005. - V. 43. - № 16. - P. 3461-3481. - doi: 10.1002/pola.20900.
920. H.-i. Lee, J. Pietrasik, S. S. Sheiko, K. Matyjaszewski. Stimuli-responsive molecular brushes. // Prog. Polym. Sci. - 2010. - V. 35. - № 1–2. - P. 24-44. - doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.11.002.
921. C. Iojoiu, D. Cade, H. Fessi, T. Hamaide. Synthesis of oligocaprolactone vinyl ether macromonomers and their use for indomethacin encapsulation in polymer nanoparticles based on polycaprolactone macromonomer–maleic anhydride–N-vinyl pyrrolidone terpolymers. // Polym. Int. - 2006. - V. 55. - № 2. - P. 222-228. - doi: 10.1002/pi.1964.
922. P. Li, A. Zerroukhi, J. Chen, Y. Chalamet, T. Jeanmaire, Z. Xia. Synthesis, kinetic study, and application of $Ti[O(CH_2)_4OCH=CH_2]_4$ in ring-opening polymerization of ε-caprolactone and radical polymerization. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2008. - V. 46. - № 23. - P. 7773-7784. - doi: 10.1002/pola.23079.
923. M. Pantiru, C. Iojoiu, T. Hamaide, F. Delolme. Influence of the chemical structure of transfer agents in coordinated anionic ring-opening polymerization: application to one-step functional oligomerization of ε-caprolactone. // Polym. Int. - 2004. - V. 53. - № 5. - P. 506-514. - doi: 10.1002/pi.1426.
924. Y. A. Piskun, I. V. Vasilenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, S. V. Kostjuk. Synthesis of Functional Poly(ε-caprolactone)s via Living Ring-Opening Polymerization of ε-Caprolactone Using Functionalized Aluminum Alkoxides as Initiators. // Macromol. Chem. Phys. - 2017. - V. 218. - № 7. - P. 1600580. - doi: 10.1002/macp.201600580.
925. N. Iwasa, S. Katao, J. Liu, M. Fujiki, Y. Furukawa, K. Nomura. Notable Effect of Fluoro Substituents in the Imino Group in Ring-Opening Polymerization of ε-Caprolactone by Al Complexes Containing Phenoxyimine Ligands. // Organometallics. - 2009. - V. 28. - № 7. - P. 2179-2187. - doi: 10.1021/om8011882.
926. N. Iwasa, M. Fujiki, K. Nomura. Ring-opening polymerization of various cyclic esters by Al complex catalysts containing a series of phenoxy-imine ligands: Effect of the imino substituents for the catalytic activity. // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2008. - V. 292. - № 1. - P. 67-75. - doi: 10.1016/j.molcata.2008.06.009.

927. K. A. M. Thakur, R. T. Kean, E. S. Hall, J. J. Kolstad, T. A. Lindgren, M. A. Doscotch, J. I. Siepmann, E. J. Munson. High-Resolution ^{13}C and ^{1}H Solution NMR Study of Poly(lactide). // Macromolecules. - 1997. - V. 30. - № 8. - P. 2422-2428. - doi: 10.1021/ma9615967.
928. C. Chen, Y. Cui, X. Mao, X. Pan, J. Wu. Suppressing Cyclic Polymerization for Isoselective Synthesis of High-Molecular-Weight Linear Polylactide Catalyzed by Sodium/Potassium Sulfonamidate Complexes. // Macromolecules. - 2017. - V. 50. - № 1. - P. 83-96. - doi: 10.1021/acs.macromol.6b02271.
929. Y. Wei, S. Wang, X. Zhu, S. Zhou, X. Mu, Z. Huang, D. Hong. Aluminum Complexes Bearing N-Protected 2-Amino- or 2-Imino-Functionalized Pyrrolyl Ligands: Synthesis, Structure, and Catalysis for Preparation of Pyrrolyl-End-Functionalized Polyesters. // Organometallics. - 2016. - V. 35. - № 16. - P. 2621-2629. - doi: 10.1021/acs.organomet.6b00327.
930. B. Gao, X. Li, R. Duan, Q. Duan, Y. Li, X. Pang, H. Zhuang, X. Chen. Hemi-salen aluminum catalysts bearing N, N, O-tridentate type binaphthyl-Schiff-base ligands for the living ring-opening polymerisation of lactide. // RSC Adv. - 2015. - V. 5. - № 37. - P. 29412-29419. - doi: 10.1039/C5RA00956A.
931. Y. A. Chang, R. M. Waymouth. Recent progress on the synthesis of cyclic polymers via ring-expansion strategies. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2017. - V. 55. - № 18. - P. 2892-2902. - doi: 10.1002/pola.28635.
932. S. H. Reisberg, H. J. Hurley, R. T. Mathers, J. M. Tanski, Y. D. Y. L. Getzler. Lactide Cyclopolymerization Kinetics, X-ray Structure, and Solution Dynamics of (*t*-Bu-SalAmEE)Al and a Cautionary Tale of Polymetalate Formation. // Macromolecules. - 2013. - V. 46. - № 9. - P. 3273-3279. - doi: 10.1021/ma400046x.
933. J. A. Castro-Osma, C. Alonso-Moreno, J. C. García-Martinez, J. Fernández-Baeza, L. F. Sánchez-Barba, A. Lara-Sánchez, A. Otero. Ring-Opening (ROP) versus Ring-Expansion (REP) Polymerization of ε-Caprolactone To Give Linear or Cyclic Polycaprolactones. // Macromolecules. - 2013. - V. 46. - № 16. - P. 6388-6394. - doi: 10.1021/ma401216u.
934. J. Koller, R. G. Bergman. Highly Efficient Aluminum-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Cyclic Carbonates, Lactones, and Lactides, Including a Unique Crystallographic Snapshot of an Intermediate. // Organometallics. - 2011. - V. 30. - № 11. - P. 3217-3224. - doi: 10.1021/om2003283.
935. K. C. Hultzsch, T. P. Spaniol, J. Okuda. Chiral Lanthanocene Derivatives Containing Two Linked Amido−Cyclopentadienyl Ligands: Heterobimetallic Structure and Lactone Polymerization Activity. // Organometallics. - 1997. - V. 16. - № 22. - P. 4845-4856. - doi: 10.1021/om9705867.
936. C. E. Willans, M. A. Sinenkov, G. K. Fukin, K. Sheridan, J. M. Lynam, A. A. Trifonov, F. M. Kerton. Lanthanide chloride complexes of amine-bis(phenolate) ligands and their reactivity in the ring-opening polymerization of .epsilon.-caprolactone. // Dalton Trans. - 2008. - V. - № 27. - P. 3592-3598. - doi: 10.1039/B802219D.
937. D. A. Culkin, W. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. P. Balsara, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth. Zwitterionic Polymerization of Lactide to Cyclic Poly(Lactide) by Using N-Heterocyclic Carbene Organocatalysts. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2007. - V. 46. - № 15. - P. 2627-2630. - doi: 10.1002/anie.200604740.
938. K. Phomphrai, C. Pongchan-o, W. Thumrongpatanaraks, P. Sangtrirutnugul, P. Kongsaeree, M. Pohmakotr. Synthesis of high-molecular-weight poly(.epsilon.-caprolactone) catalyzed by highly active bis(amidinate) tin(II) complexes. // Dalton Trans. - 2011. - V. 40. - № 10. - P. 2157-2159. - doi: 10.1039/C0DT01050B.
939. V. S. Cherepakhin, K. V. Zaitsev. Catalytic synthesis of alkyl (*S*,*S*)-O-Lactyllactates: Efficiency in action. // Catal. Commun. - 2018. - V. 106. - №. - P. 36-39. - doi: 10.1016/j.catcom.2017.12.009.
940. H. Kampová, E. Riemlová, J. Klikarová, V. Pejchal, J. Merna, P. Vlasák, P. Švec, Z. Růžičková, A. Růžička. Aluminium complexes containing N,N′-chelating amino-amide hybrid ligands applicable for preparation of biodegradable polymers. // J. Organomet. Chem. - 2015. - V. 778. - №. - P. 35-41. - doi: 10.1016/j.jorganchem.2014.12.010.

941. D. R. Allen, C. D. Hutchison, C. D. Smith, J. M. Pytel. Alkyl Lactyllactate Solvent Compositions. // USA Patent 2009/0173917 A1 Pat., 2009.
942. D. R. Allen, A. A. Dameshek, B. Sajic, I. Shapiro, X. M. Dong, C. D. Smith, J. M. Pytel, J. Weitgenant. Alkyl Lactyllactates and Processes of Making the Same. // USA 0200511A1 Pat., 2009.
943. R. Petrus, D. Bykowski, P. Sobota. Solvothermal Alcoholysis Routes for Recycling Polylactide Waste as Lactic Acid Esters. // ACS Catal. - 2016. - V. 6. - № 8. - P. 5222-5235. - doi: 10.1021/acscatal.6b01009.
944. E. Martin, P. Dubois, R. Jérôme. "*In Situ*" Formation of Yttrium Alkoxides: A Versatile and Efficient Catalyst for the ROP of ε-Caprolactone. // Macromolecules. - 2003. - V. 36. - № 16. - P. 5934-5941. - doi: 10.1021/ma034236+.
945. K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, T. Matsuo. Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry. // Rapid Commun. Mass Spectrom. - 1988. - V. 2. - № 8. - P. 151-153. - doi: 10.1002/rcm.1290020802.
946. C.-X. Cai, A. Amgoune, C. W. Lehmann, J.-F. Carpentier. Stereoselective ring-opening polymerization of racemic lactide using alkoxy-amino-bis(phenolate) group 3 metal complexes. // Chem. Commun. - 2004. - V. - № 3. - P. 330-331. - doi: 10.1039/B314030J.
947. S. Inoue. Immortal polymerization: The outset, development, and application. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2000. - V. 38. - № 16. - P. 2861-2871. - doi: 10.1002/1099-0518(20000815)38:16<2861::AID-POLA20>3.0.CO;2-1.
948. Y. A. Piskun, I. V. Vasilenko, K. V. Zaitsev, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, L. V. Gaponik, S. V. Kostjuk. Controlled homo- and copolymerization of ε-caprolactone and *D,L*-lactide in the presence of Ti^{IV} complexes. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 2015. - № 1. - С. 181-188). - 2015. - V. 64. - № 1. - P. 181-188. - doi: 10.1007/s11172-015-0840-7.
949. Y. Kim, G. K. Jnaneshwara, J. G. Verkade. Titanium Alkoxides as Initiators for the Controlled Polymerization of Lactide. // Inorg. Chem. - 2003. - V. 42. - №. - P. 1437-1447. - doi: 10.1021/ic026139n.
950. J.-C. Buffet, J. Okuda. Initiators for the stereoselective ring-opening polymerization of *meso*-lactide. // Polym. Chem. - 2011. - V. 2. - № 12. - P. 2758-2763. - doi: 10.1039/C1PY00206F.
951. T. Suyama, Y. Tokiwa, P. Ouichanpagdee, T. Kanagawa, Y. Kamagata. Phylogenetic Affiliation of Soil Bacteria That Degrade Aliphatic Polyesters Available Commercially as Biodegradable Plastics. // Appl. Environ. Microbiol. - 1998. - V. 64. - № 12. - P. 5008-5011. - doi.
952. D. Y. Kim, Y. H. Rhee. Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi. // Appl. Microbiol. Biotechnol. - 2003. - V. 61. - № 4. - P. 300-308. - doi: 10.1007/s00253-002-1205-3.
953. Y. Tokiwa, A. Jarerat. Biodegradation of poly(*L*-lactide). // Biotechnol. Lett. - 2004. - V. 26. - № 10. - P. 771-777. - doi: 10.1023/B:BILE.0000025927.31028.e3.
954. S. Slomkowski, S. Penczek, A. Duda. Polylactides—an overview. // Polym. Adv. Technol. - 2014. - V. 25. - № 5. - P. 436-447. - doi: 10.1002/pat.3281.
955. Z. Saadi, A. Rasmont, G. Cesar, H. Bewa, L. Benguigui. Fungal Degradation of Poly(*L*-lactide) in Soil and in Compost. // J. Polym. Environ. - 2012. - V. 20. - № 2. - P. 273-282. - doi: 10.1007/s10924-011-0399-9.
956. A. Jarerat, Y. Tokiwa, H. Tanaka. Poly(*L*-lactide) degradation by Kibdelosporangium aridum. // Biotechnol. Lett. - 2003. - V. 25. - № 23. - P. 2035-2038. - doi: 10.1023/b:bile.0000004398.38799.29.
957. A. Jarerat, Y. Tokiwa. Degradation of Poly(*L*-lactide) by a Fungus. // Macromol. Biosci. - 2001. - V. 1. - № 4. - P. 136-140. - doi: 10.1002/1616-5195(20010601)1:4<136::aid-mabi136>3.0.co;2-3.
958. A. Torres, S. M. Li, S. Roussos, M. Vert. Screening of microorganisms for biodegradation of poly(lactic-acid) and lactic acid-containing polymers. // Appl. Environ. Microbiol. - 1996. - V. 62. - № 7. - P. 2393-2397. - doi.
959. M. Karamanlioglu, A. Houlden, G. D. Robson. Isolation and characterisation of fungal communities associated with degradation and growth on the surface of poly(lactic) acid (PLA) in soil and compost. // Int. Biodeterior. Biodegrad. - 2014. - V. 95. - №. - P. 301-310. - doi: 10.1016/j.ibiod.2014.09.006.

960. Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, S. Aiba. Biodegradability of Plastics // Int. J. Mol. Sci. - 2009. - V. 10. - № 9. - P. 3722-3742. - doi: 10.3390/ijms10093722
961. W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra. Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. // J. Org. Chem. - 1978. - V. 43. - № 14. - P. 2923-2925. - doi: 10.1021/jo00408a041.
962. G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. // Organometallics. - 2010. - V. 29. - № 9. - P. 2176-2179. - doi: 10.1021/om100106e.
963. G. Gritzner, J. Kuta. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. // Pure Appl. Chem. - 1984. - V. 56. - № 4. - P. 461-466. - doi: 10.1351/pac198456040461
964. A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. // Phys. Rev. A. - 1988. - V. 38. - № 6. - P. 3098-3100. - doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
965. O. K. Poleshchuk, E. L. Shevchenko, V. Branchadell, M. Lein, G. Frenking. Energy analysis of the chemical bond in group IV and V complexes: A Density Functional Theory study. // Int. J. Quantum Chem. - 2005. - V. 101. - № 6. - P. 869-877. - doi: 10.1002/qua.20348.
966. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation. // J. Chem. Phys. - 1997. - V. 106. - № 3. - P. 1063-1079. - doi: 10.1063/1.473182.
967. N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer. Optimization of gaussian-type basis-sets for local spin-density functional calculations .1. boron through neon, optimization technique and validation. // Can. J. Chem. - Rev. Can. Chim. - 1992. - V. 70. - № 2. - P. 560-571. - doi: 10.1139/v92-079.
968. C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, D. A. Dixon. A local density functional-study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds. // J. Phys. Chem. - 1992. - V. 96. - № 16. - P. 6630-6636. - doi: 10.1021/j100195a022.
969. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, revision C.01; Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2010.
970. E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1.
971. E. J. Baerends, J. A. Autschbach, A. Berces, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Gruning, F. E. Harris, P. van den Hoek, H. Jacobsen, G. van Kessel, F. Kootstra, E. van Lenthe, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. G. Snijders, M. Sola, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, O. Visser, E. Wezenbeek, G. Wiesenekker, T. K. Woo, T. Ziegler, ADF2009.01, Scientific Computing & Modelling NV: The Netherlands, 2009.
972. K. K. Pandey, P. P. Power. Nature of M-E Bonds in Metallosilylenes, -germylenes, -stannylenes, and -plumbylenes (.eta.^{5}-C_5H_5)(Me_3P)$(H)_2$M(EPh) (M = Fe, Ru, Os; E = Si, Ge, Sn, Pb). // Organometallics. - 2011. - V. 30. - № 12. - P. 3353-3361. - doi: 10.1021/om200252t.
973. J. P. Perdew. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. // Phys. Rev. B. - 1986. - V. 34. - № 10. - P. 7406-7406. - doi: 10.1103/PhysRevB.34.7406.

974. J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. // Phys. Rev. B. - 1986. - V. 33. - № 12. - P. 8822-8824. - doi: 10.1103/PhysRevB.33.8822.
975. J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs, At. DataNucl. Data Tables 1982, 26, 483.
976. E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros. Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations - I. The computational procedure. // Chem. Phys. - 1973. - V. 2. - № 1. - P. 41-51. - doi: 10.1016/0301-0104(73)80059-x.
977. R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, C. M. Zicovich-Wilson. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. // Z. Kristallogr.-Cryst. Mater. - 2005. - V. 220. - № 5/6. - P. 571-573. - doi: 10.1524/zkri.220.5.571.65065.
978. R. Nada, J. B. Nicholas, M. I. McCarthy, A. C. Hess. Basis sets for ab initio periodic Hartree—Fock studies of zeolite/adsorbate interactions: He, Ne, and Ar in silica sodalite. // Int. J. Quantum Chem. - 1996. - V. 60. - № 4. - P. 809-820. - doi: 10.1002/(SICI)1097-461X(1996)60:4<809::AID-QUA3>3.0.CO;2-0.
979. S. Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. // J. Comput. Chem. - 2006. - V. 27. - № 15. - P. 1787-1799. - doi: 10.1002/jcc.20495.
980. M. V. Vener, A. V. Manaev, A. N. Egorova, V. G. Tsirelson. QTAIM Study of Strong H-Bonds with the O−H···A Fragment (A = O, N) in Three-Dimensional Periodical Crystals. // J. Phys. Chem. A. - 2007. - V. 111. - № 6. - P. 1155-1162. - doi: 10.1021/jp067057d.
981. V. R. Hathwar, T. S. Thakur, R. Dubey, M. S. Pavan, T. N. Guru Row, G. R. Desiraju. Extending the Supramolecular Synthon Based Fragment Approach (SBFA) for Transferability of Multipole Charge Density Parameters to Monofluorobenzoic Acids and their Cocrystals with Isonicotinamide: Importance of C–H···O, C–H···F, and F···F Intermolecular Regions. // J. Phys. Chem. A. - 2011. - V. 115. - № 45. - P. 12852-12863. - doi: 10.1021/jp2039866.
982. V. G. Tsirelson. Interpretation of Experimental Electron Densities by Combination of the QTAMC and DFT, in The Quantum Theory of Atoms in Molecules: from Solid State to DNA and Drug Design, eds. C. Matta, R. Boyd, Wiley-VCH, 2007, ch. 10, pp. 257-283. - doi: 10.1002/9783527610709.ch10.
983. C. Gatti, TOPOND98 User's Manual. CNR-CSRSRC: Milano, Italy, 1999.
984. M. V. Vener, A. V. Shishkina, A. A. Rykounov, V. G. Tsirelson. Cl···Cl Interactions in Molecular Crystals: Insights from the Theoretical Charge Density Analysis. // J. Phys. Chem. A. - 2013. - V. 117. - № 35. - P. 8459-8467. - doi: 10.1021/jp405119x.
985. G. W. Gokel, D. J. Cram, C. L. Liotta, H. P. Harris, F. L. Cook. Preparation and purification of 18-crown-6[1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane]. // J. Org. Chem. - 1974. - V. 39. - № 16. - P. 2445-2446. - doi: 10.1021/jo00930a037.
986. E. J. Corey, M. Chaykovsky. Dimethyloxosulfonium Methylide ($(CH_3)_2SOCH_2$) and Dimethylsulfonium Methylide ($(CH_3)_2SCH_2$). Formation and Application to Organic Synthesis. // J. Am. Chem. Soc. - 1965. - V. 87. - № 6. - P. 1353-1364. - doi: 10.1021/ja01084a034.
987. A. E. Martin, T. M. Ford, J. E. Bulkowski. Synthesis of selectively protected tri- and hexaamine macrocycles. // J. Org. Chem. - 1982. - V. 47. - № 3. - P. 412-415. - doi: 10.1021/jo00342a006.
988. V. S. Cherepakhin, K. V. Zaitsev, A. V. Churakov, Y. F. Oprunenko, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov. N,O-ditosylethanolamine as effective reagent for the synthesis of heterocyclic tertiary amine salts. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. - 2016. - V. 191. - № 5. - P. 693-698. - doi: 10.1080/10426507.2015.1067207.
989. R. R. Schrock, A. L. Casado, J. T. Goodman, L.-C. Liang, P. J. Bonitatebus, W. M. Davis. Preparation and Activation of Complexes of the Type [((mesityl)$NCH_2CH_2)_2NX$]$ZrMe_2$ (X = H, Me) with $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ or $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$. // Organometallics. - 2000. - V. 19. - № 25. - P. 5325-5341. - doi: 10.1021/om0004996.
990. A. Boruah, I. N. Rao, J. P. Nandy, S. K. Kumar, A. C. Kunwar, J. Iqbal. Synthesis of a Novel cis-Proline-Derived Cyclic Type VI β-Turn Mimic via Ring-Closing Metathesis. // J. Org. Chem. - 2003. - V. 68. - № 12. - P. 5006-5008. - doi: 10.1021/jo020618m.

991. J. D. McKerrow, J. M. A. Al-Rawi, P. Brooks. Use of Diphenyliodonium Bromide in the Synthesis of Some N-Phenyl α-Amino Acids. // Synth. Commun. - 2010. - V. 40. - № 8. - P. 1161-1179. - doi: 10.1080/00397910903051259.
992. O. K. Onajole, T. Govender, M. Makatini, H. G. Kruger. Synthesis and NMR elucidation of novel penta-cycloundecane amine derivatives as potential antituberculosis agents. // Magn. Reson. Chem. - 2008. - V. 46. - № 11. - P. 1007-1014. - doi: 10.1002/mrc.2305.
993. Z. Li, R. Yazaki, T. Ohshima. Chemo- and Regioselective Direct Functional Group Installation through Catalytic Hydroxy Group Selective Conjugate Addition of Amino Alcohols to α,β-Unsaturated Sulfonyl Compounds. // Org. Lett. - 2016. - V. 18. - № 14. - P. 3350-3353. - doi: 10.1021/acs.orglett.6b01464.
994. J. Blanchet, M. Bonin, A. Chiaroni, L. Micouin, C. Riche, H.-P. Husson. Diastereoselective alkynylation of chiral non-racemic oxazolidines with mixed organoaluminum compounds. // Tetrahedron Lett. - 1999. - V. 40. - № 15. - P. 2935-2938. - doi: 10.1016/S0040-4039(99)00328-7.
995. A. Ohigashi, T. Kikuchi, S. Goto. A Practical and Efficient Synthesis of (*3R,4S*)-1-Benzyl-4-phenylpyrrolidine-3-carboxylic acid via an Aziridinium Ion Intermediate. // Org. Process Res. Dev. - 2010. - V. 14. - № 1. - P. 127-132. - doi: 10.1021/op900230r.
996. P. Arigala, V. S. Sadu, I.-T. Hwang, J.-S. Hwang, C.-U. Kim, K.-I. Lee. Copper-Catalyzed Regio- and Stereoselective Ring-Opening of Cyclic Sulfamidates with Grignard Reagents assisted by Lithium Chloride. // Adv. Synth. Catal. - 2015. - V. 357. - № 9. - P. 2027-2032. - doi: 10.1002/adsc.201400850.
997. R. A. V. Rama, M. K. Gurjar, S. Pal, R. J. Pariza, M. S. Chorghade. Synthesis of a novel C_2-symmetrical (*2S,5S*)-2,5-bis-[(1,1-dimethylethoxy)carbonylamino]-1,6-diphenylhex-3-ene: Applications in the synthesis of potential HIV protease inhibitors. // Tetrahedron Lett. - 1995. - V. 36. - № 14. - P. 2505-2508. - doi: 10.1016/0040-4039(95)00255-B.
998. G. Lu, F. Zheng, L. Wang, Y. Guo, X. Li, X. Cao, C. Wang, H. Chi, Y. Dong, Z. Zhang. Asymmetric Henry reaction catalyzed by Cu(II)-based chiral amino alcohol complexes with C_2-symmetry. // Tetrahedron: Asymmetry. - 2016. - V. 27. - № 16. - P. 732-739. - doi: 10.1016/j.tetasy.2016.06.018.
999. P. Haghshenas, J. W. Quail, M. Gravel. Substrate-Controlled Diastereoselectivity Reversal in NHC-Catalyzed Cross-Benzoin Reactions Using N-Boc-N-Bn-Protected α-Amino Aldehydes. // J. Org. Chem. - 2016. - V. 81. - № 24. - P. 12075-12083. - doi: 10.1021/acs.joc.6b02568.
1000. N. Vriamont, B. Govaerts, P. Grenouillet, C. de Bellefon, O. Riant. Design of a Genetic Algorithm for the Simulated Evolution of a Library of Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalysts. // Chem. – Eur. J. - 2009. - V. 15. - № 25. - P. 6267-6278. - doi: 10.1002/chem.200802192.
1001. E. P. Kohler, H. M. Chadwell. Benzalacetophenone. // Org. Syn. - 1922. - V. 2. - №. - P. 1-2. - doi: 10.15227/orgsyn.002.0001
1002. C. R. Hauser, J. K. Lindsay. Certain Acylations of Ferrocene and Some Condensations Involving the α-Hydrogen of Acetylferrocene1. // J. Org. Chem. - 1957. - V. 22. - № 5. - P. 482-485. - doi: 10.1021/jo01356a002.
1003. H. R. Snyder, J. M. Stewart, J. B. Ziegler. The Synthesis of Amino Mercaptans from Olefin Sulfides. // J. Am. Chem. Soc. - 1947. - V. 69. - № 11. - P. 2672-2674. - doi: 10.1021/ja01203a033.
1004. M. Schmittel, H. Ammon. A Short Synthetic Route to 4,7-Dihalogenated 1,10-Phenanthrolines with Additional Groups in 3,8-Position: Soluble Precursors for Macrocyclic Oligophenanthrolines. // Eur. J. Org. Chem. - 1998. - V. 1998. - № 5. - P. 785-792. - doi: 10.1002/(sici)1099-0690(199805)1998:5<785::aid-ejoc785>3.0.co;2-#.
1005. A. I. Kochnev, I. I. Oleynik, I. V. Oleynik, S. S. Ivanchev, G. A. Tolstikov. Synthesis of salicylaldehydes bearing bulky substituents in the positions 3 and 5. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 2007. - № 6. - С. 1084-1088). - 2007. - V. 56. - № 6. - P. 1125-1129 -doi: 10.1007/s11172-007-0170-5.
1006. F.-W. Wang, S.-Q. Wang, B.-X. Zhao, J.-Y. Miao. Discovery of 2′-hydroxychalcones as autophagy inducer in A549 lung cancer cells. // Org. Biomol. Chem. - 2014. - V. 12. - № 19. - P. 3062-3070. - doi: 10.1039/C3OB42429D.

1007. F. Ephraim. Über die Natur der Nebenvalenzen. XV.: Polyhalogenide. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1917. - V. 50. - № 1. - P. 1069-1088. - doi: 10.1002/cber.191705001162.
1008. M. A. Andrews, T. C. T. Chang, C. W. F. Cheng, T. J. Emge, K. P. Kelly, T. F. Koetzle. Synthesis, characterization, and equilibria of palladium(II) nitrile, alkene, and heterometallacyclopentane complexes involved in metal nitro catalyzed alkene oxidation reactions. // J. Am. Chem. Soc. - 1984. - V. 106. - № 20. - P. 5913-5920. - doi: 10.1021/ja00332a027.
1009. N. Miyaura, A. Suzuki. Palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboronates with vinylic halides: (*1Z*,*3E*)-1-phenyl-1,3-octadiene. // Org. Synth. - 1990. - V. 68. - №. - P. 130-137. - doi: 10.15227/orgsyn.068.0130.
1010. G. Perrault. Influence des effets inductifs et stériques sur la basicité des amines tertiaires. // Can. J. Chem. - 1967. - V. 45. - № 10. - P. 1063-1067. - doi: 10.1139/v67-179.
1011. W. E. Hanby, H. N. Rydon. 98. The chemistry of 2-chloroalkylamines. Part I. Preparation and general reactions. // J. Chem. Soc. - 1947. - V. - № 0. - P. 513-519. - doi: 10.1039/JR9470000513.
1012. S. Akinari, T. Norio, O. Kenta, H. Takahiro. Complex Formation between Boric Acid and Triethanolamine in Aqueous Solutions. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1998. - V. 71. - № 1. - P. 161-166. - doi: 10.1246/bcsj.71.161.
1013. J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, S. González-Montiel, G. Merino, A. Vela. Study of the D⇄Sb (D = O, S) Transannular Interaction in Sb-Monohalogenated Dibenzostibocines − An Experimental and Theoretical Study. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2003. - V. 2003. - № 19. - P. 3554-3562. - doi: 10.1002/ejic.200300199.
1014. С. П. Колесников, И. С. Рогожин, О. М. Нефедов. Получение комплекса двухлористого германия с 1,4-диоксаном. // Изв. АН СССР, Сер. Хим. (Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. - 1974. - V. 23. - № 10. - P. 2297-2298). - 1974. - V. - № 10. - P. 2379-2380 -doi.
1015. A. Wallner, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, H. W. Rohm, M. Köckerling, C. Krempner. Structure, Conformation, and UV Absorption Behavior of Partially Trimethylsilylated Oligosilane Chains. // Organometallics. - 2008. - V. 27. - № 20. - P. 5221-5229. - doi: 10.1021/om8004383.
1016. A. G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradl. Synthesis of some tris(trimethylsilyl)germyl compounds. // J. Organomet. Chem. - 1986. - V. 299. - № 1. - P. 9-13. - doi: 10.1016/0022-328X(86)84028-1.
1017. H. Gilman, C. L. Smith. Tetrakis(trimethylsilyl)silane. // J. Organomet. Chem. - 1967. - V. 8. - № 2. - P. 245-253. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)91037-4.
1018. C. Marschner. A New and Easy Route to Polysilanylpotassium Compounds. // Eur. J. Inorg. Chem. - 1998. - V. 1998. - № 2. - P. 221-226. - doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(199802)1998:2<221::AID-EJIC221>3.0.CO;2-G.
1019. D. M. Jenkins, W. Teng, U. Englich, D. Stone, K. Ruhlandt-Senge. Heavy Alkali Metal Tris(trimethylsilyl)silanides: A Synthetic and Structural Study. // Organometallics. - 2001. - V. 20. - № 22. - P. 4600-4606. - doi: 10.1021/om0102100.
1020. E. Hengge, N. Holtschmidt. Darstellung und Eigenschaften von Methyl-methoxydisilanen. // Monatsh. Chem. - Chem. Mon. - 1968. - V. 99. - № 1. - P. 340-346. - doi: 10.1007/bf00908939.
1021. F. Glockling, K. A. Hooton. 688. Hexa-aryldigermanes. // J. Chem. Soc. - 1962. - V. 1962. - №. - P. 3509-3512. - doi: 10.1039/JR9620003509.
1022. F. Rijkens, G. J. M. van der Kerk. Investigations on organogermanium compounds. II: Further studies on redistribution reactions. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. - 1964. - V. 83. - № 7. - P. 723-732. - doi: 10.1002/recl.19640830713.
1023. R. J. Batchelor, T. Birchall. Carbon-13 NMR of arylgermanes and arylgermyl anions. Main-group elements as anionic .pi.-donor substituents. // J. Am. Chem. Soc. - 1983. - V. 105. - № 12. - P. 3848-3852. - doi: 10.1021/ja00350a018.
1024. H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe, M. Kumada. Aluminium chloride-catalyzed reactions of organosilicon compounds II. Facile syntheses of alkylchlorosilanes, -germanes, and -stannanes. // Tetrahedron Lett. - 1966. - V. 7. - № 45. - P. 5493-5497. - doi: 10.1016/S0040-4039(00)70129-8.

1025. J. Barrau, M. El Amine, G. Rima, J. Satgé. Thermolyse et photolyse d'heterocycles a liaison Ge-S. Mise en evidence de la formation de germylenes et germathiones. // J. Organomet. Chem. - 1984. - V. 277. - № 3. - P. 323-333. - doi: 10.1016/0022-328X(84)80718-4.
1026. J. Barrau, G. Rima, M. E. Amine, J. Satgé. Synthesis of Chlorotrimethylgermane, Chloropentamethyldigermane and 1,2-Dichlorotetramethyldigermane. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. - 1988. - V. 18. - № 1. - P. 21-28. - doi: 10.1080/00945718808060521.
1027. D. V. Airapetyan, T. P. Murasheva, S. Y. Bylikin, A. A. Korlyukov, A. G. Shipov, S. V. Gruener, E. P. Kramarova, V. V. Negrebetskii, S. A. Pogozhikh, G. Y. Zueva, M. Y. Antipin, Y. I. Baukov. Trichloro- and methyldichlorogermyl monochelates and dibromo- and dichlorogermyl bischelates derived from N,N-disubstituted amides of 2-hydroxycarboxylic acids. // Russ. Chem. Bull. (Изв. АН, Сер. Хим. - 2012. - № 3. -С. 639-648). - 2012. - V. 61. - № 3. - P. 642-651. - doi: 10.1007/s11172-012-0093-7.
1028. H. Bauer, K. Burschkies. Zur Kenntnis der Schwefel-Blei-Bindung. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1933. - V. 66. - № 8. - P. 1041-1046. - doi: 10.1002/cber.19330660802.
1029. D. E. Fenton, A. G. Massey, D. S. Urch. Perfluorophenyl derivatives of the elements .IX. (Pentafluorophenyl)germanes. // J. Organomet. Chem. - 1966. - V. 6. - № 4. - P. 352-358. - doi: 10.1016/s0022-328x(00)81514-4.
1030. M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova, N. S. Vyazankin. Synthesis of some (pentafluorophenyl)germanium compounds. // J. Organomet. Chem. - 1973. - V. 55. - № 1. - P. 89-96. - doi: 10.1016/s0022-328x(00)84040-1.
1031. M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova, S. P. Korneva, L. N. Bochkarev, N. S. Vyazankin. Pentafluorophenylgermanium hydrides. // J. Organomet. Chem. - 1974. - V. 73. - № 2. - P. 229-236. - doi: 10.1016/s0022-328x(00)85639-9.
1032. D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl. Nitrile Derivatives of Chromium Group Metal Carbonyls. // Inorg. Chem. - 1962. - V. 1. - № 2. - P. 433-434. - doi: 10.1021/ic50002a052.
1033. E. Tayama, K. Takedachi, H. Iwamoto, E. Hasegawa. 1,2-Dimethoxy-4,5-dimethylene: a new protecting group for acyclic amino acid derivatives prepared by Stevens rearrangement. // Tetrahedron Lett. - 2012. - V. 53. - № 11. - P. 1373-1375. - doi: 10.1016/j.tetlet.2012.01.013.
1034. L. Liu, Y.-f. Kang, R. Wang, Y.-f. Zhou, C. Chen, M. Ni, M.-z. Gong. Enantioselective alkynylation of aromatic ketones promoted by (*S*)-phenylalanine-derived β-amino alcohol. // Tetrahedron: Asymmetry. - 2004. - V. 15. - № 23. - P. 3757-3761. - doi: 10.1016/j.tetasy.2004.10.014.
1035. C.-S. Da, L.-P. Che, Q.-P. Guo, F.-C. Wu, M. Xiao, Y.-N. Jia. 2,4-Dinitrophenol as an Effective Cocatalyst: Greatly Improving the Activities and Enantioselectivities of Primary Amine Organocatalysts for Asymmetric Aldol Reactions. // J. Org. Chem. - 2009. - V. 74. - № 6. - P. 2541-2546. - doi: 10.1021/jo802758b.
1036. A. Berkessel, W. Harnying, N. Duangdee, J.-M. Neudörfl, H. Gröger. Large-Scale Synthesis of Singh's Catalyst in a One-Pot Procedure Starting from Proline. // Org. Process Res. Dev. - 2012. - V. 16. - № 1. - P. 123-128. - doi: 10.1021/op200283q.
1037. C. Tamborski, F. E. Ford, W. L. Lehn, G. J. Moore, E. J. Soloski. Synthesis of Organolithium Compounds of Some Group IV and V Elements. // J. Org. Chem. - 1962. - V. 27. - № 2. - P. 619-621. - doi: 10.1021/jo01049a067.
1038. C. Eaborn, F. M. S. Mahmoud. The mechanism of cleavage of Si-Ge bond by base. // J. Organomet. Chem. - 1981. - V. 205. - № 1. - P. 47-51. - doi: 10.1016/S0022-328X(00)82935-6.
1039. K. Häberle, M. Dräger. Über Polygermane. XIX [1]. Empirische Regelin Zur Abschätzung von ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen in phenylieryten Polygermanen. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1987. - V. 551. - № 8. - P. 116-122. - doi: 10.1002/zaac.19875510813.
1040. K. Mochida, I. Yoneda, M. Wakasa. Photochemistry of aryl-substituted trigermanes. Generation and mechanism of formation of germylenes. // J. Organomet. Chem. - 1990. - V. 399. - № 1. - P. 53-62. - doi: 10.1016/0022-328X(90)80083-C.
1041. S. Ishikawa, K. Manabe. DHTP Ligands for the Highly Ortho-Selective, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Dihaloarenes with Grignard Reagents: A Conformational Approach for Catalyst

Improvement. // Angew. Chem., Int. Ed. - 2010. - V. 49. - № 4. - P. 772-775. - doi: 10.1002/anie.200905544.

1042. S. Zhou, M. Johnson, J. G. C. Veinot. Iron/iron oxide nanoparticles: a versatile support for catalytic metals and their application in Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions. // Chem. Commun. - 2010. - V. 46. - № 14. - P. 2411-2413. - doi: 10.1039/B922462A.

1043. A. Modak, A. Deb, T. Patra, S. Rana, S. Maity, D. Maiti. A general and efficient aldehyde decarbonylation reaction by using a palladium catalyst. // Chem. Commun. - 2012. - V. 48. - № 35. - P. 4253-4255. - doi: 10.1039/C2CC31144E.

1044. N. Y. Jeon, S.-J. Ko, K. Won, H.-Y. Kang, B. T. Kim, Y. S. Lee, H. Lee. Synthesis of alkyl (*R*)-lactates and alkyl (*S*,*S*)-O-lactyllactates by alcoholysis of rac-lactide using Novozym 435. // Tetrahedron Lett. - 2006. - V. 47. - № 37. - P. 6517-6520. - doi: 10.1016/j.tetlet.2006.07.034.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Список сокращений

Alk	-	алкил
Ar	-	арил
av	-	усредненное значение (для данных PCA) (**av**erage)
ATR	-	нарушенное полное отражение (**A**ttenuated **T**otal **R**eflection)
CP MAS	-	кросс-поляризация и вращение под магическим углом (**C**ross-**P**olarization **M**agic-**A**ngle **S**pinning)
centroid	-	центр арильного кольца (для данных PCA)
DOSY	-	диффузионно-упорядоченная спектроскопия (**D**iffusion **O**rdered **S**pectroscop**y**)
EDG	-	электронодонорная группа (**e**lectron **d**onating **g**roup)
EWG	-	электроноакцепторная группа (**e**lectron **w**ithdrawing **g**roup)
fac-	-	граневый
ГПХ	-	гель-проникающая хроматография
DIPP	-	2,6-диизопропилфенил
L-LA	-	*L*-лактид
LA	-	*D,L*-лактид
CL	-	ε-капролактон
mer-	-	реберный
MMP	-	молекулярно-массовое распределение (полидисперсность))
MC	-	масс-спектрометрия
NHC	-	*N*-гетероциклический карбен
OC-6	-	октаэдр (**Oc**tahedron)
PLA	-	поли-*L*-лактид, поли-*D,L*-лактид
PCL	-	поли-ε-капролактон
ROP	-	полимеризация с раскрытием цикла циклических сложных эфиров (**R**ing-**o**pening **P**olymerization)
RT	-	комнатная температура (**R**oom **t**emperature)
PCA	-	рентгеноструктурный анализ
SP-5	-	квадратная пирамида (**S**quare **P**yramid)
T-4	-	тетраэдр (**T**etrahedron)
TBP-5	-	тригональная бипирамида (**T**rigonal **Bip**yramid)
TMP-4	-	тригональная пирамида (**T**rigonal **M**ono**p**yramid)
ЭИ	-	электронная ионизация

Молекулярные структуры некоторых комплексов

(Избранные длины связей (Å) и углы (градусы), тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью)

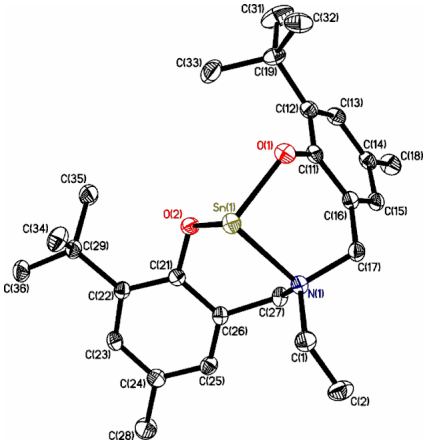


Рисунок П1. Молекулярная структура станнилена EtN[CH_2-2,4,6-MeC_6H_2(*t*-Bu)O]$_2$Sn (**2.44**). Атомы водорода не показаны. Sn(1)-O(1) 2.0395(10), Sn(1)-O(2) 2.0693(10), Sn(1)-N(1) 2.3155(12); O(1)-Sn(1)-O(2) 95.36(4), O(1)-Sn(1)-N(1) 88.26(4), O(2)-Sn(1)-N(1) 85.52(4).

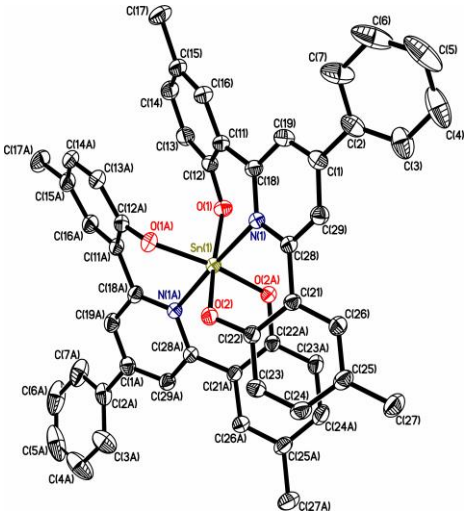


Рисунок П2. Молекулярная структура комплекса (2,6-Py(4-Ph)[2,5-$MeC_6H_3O]_2$)$_2$Sn (**2.54**). Атомы водорода и сольватирующие молекулы дихлорметана не показаны. Sn(1)-O(2) 2.0132(15), Sn(1)-O(1) 2.0139(15), Sn(1)-N(1) 2.2004(17); O(2)-Sn(1)-O(2) 96.95(9), O(2)-Sn(1)-O(1) 168.25(6), O(2)-Sn(1)-O(1) 85.65(6), O(1)-Sn(1)-O(1) 94.12(9), O(2)-Sn(1)-N(1) 94.01(6), O(2)-Sn(1)-N(1) 84.16(6), O(1)-Sn(1)-N(1) 97.65(6), N(1)-Sn(1)-N(1) 177.25(9).

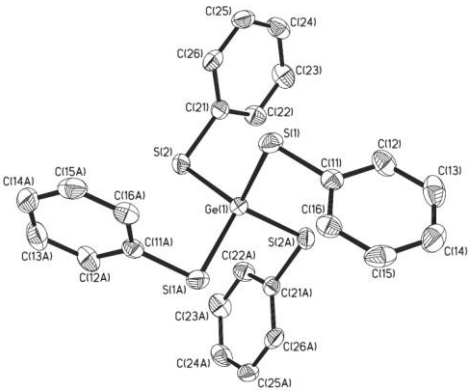


Рисунок П3. Молекулярная структура Ge(SPh)$_4$. Атомы водорода не показаны. Ge(1)-S(1) 2.2149(6), Ge(1)-S(2) 2.2191(5), S(1)-C(11) 1.7873(19), S(2)-C(21) 1.7927(19); S(1)-Ge(1)-S(1A) 115.15(4), S(1)-Ge(1)-S(2) 105.461(19), S(1)-Ge(1)-S(2) 107.848(19), C(11)-S(1)-Ge(1) 99.67(6), C(21)-S(2) Ge(1) 98.13(6).

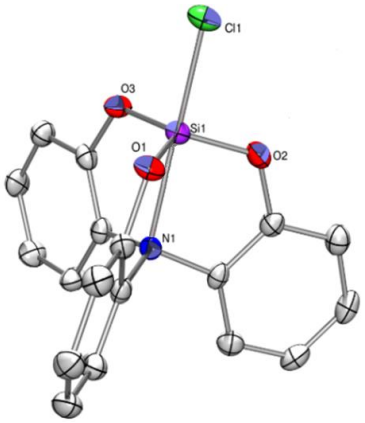


Рисунок П4. Молекулярная структура ClSi[(*o*-$OC_6H_4)_3N$] (**5.3**). Атомы водорода не приведены. Si(1)-N(1) 2.2125(17), Si(1)-O(1) 1.6526(17), Si(1)-O(2) 1.6544(17), Si(1)-O(3) 1.6514(16), Si(1)-Cl(1) 2.0707(8); Cl(1)-Si(1)-N(1) 179.23(5), O(3)-Si(1)-O(1) 119.18(9), O(3)-Si(1)-O(2) 117.74(9), O(1)-Si(1)-O(2) 119.23(9), O(3)-Si(1)-Cl(1) 95.92(6), O(1)-Si(1)-Cl(1) 97.13(6), O(3)-Si(1)-N(1) 83.44(7), C(12)-N(1)-C(22) 114.49(17), C(12)-N(1)-Si(1) 103.46(13).

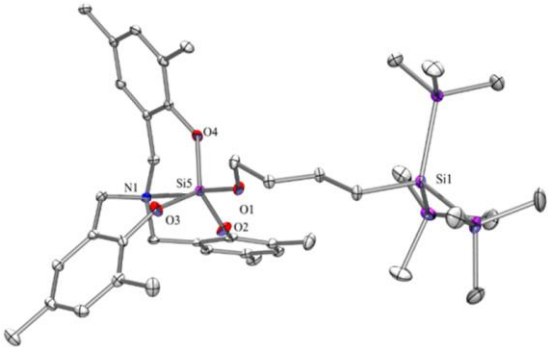


Рисунок П5. Молекулярная структура силана $(Me_3Si)_3Si(CH_2)_4OSi[(OC_6H_2Me_2CH_2)_3N]$ (**5.8**). Показана одна независимая молекула. Атомы водорода не показаны. ***Молекула 1:*** Si(5)-N(1) 2.527(3), Si(5)-O(1) 1.644(2), Si(5)-O(2) 1.624(3), Si(5)-O(3) 1.632(3), Si(5)-O(4) 1.635(3); N(1)-Si(5)-O(1) 176.04(14), O(1)-Si(5)-O(2) 95.83(13), O(1)-Si(5)-O(3) 101.29(13), O(3)-Si(5)-O(4) 113.69(14), O(2)-Si(5)-O(4) 122.81(14), N(1)-Si(5)-O(3) 80.81(13), C(20)-N(1)-C(39) 110.1(3); ***молекула 2:*** Si(10)-N(2) 2.717(3), Si(10)-O(5) 1.619(3), Si(10)-O(6) 1.629(2), Si(10)-O(7) 1.631(3), Si(10)-O(8) 1.624(3); N(2)-Si(10)-O(5) 177.18(16), O(5)-Si(10)-O(7) 103.05(16), O(7)-Si(10)-O(6) 111.86(13), O(7)-Si(10)-O(8) 117.31(13), N(2)-Si(10)-O(7) 77.01(16), C(69)-N(2)-C(81) 110.7(3).

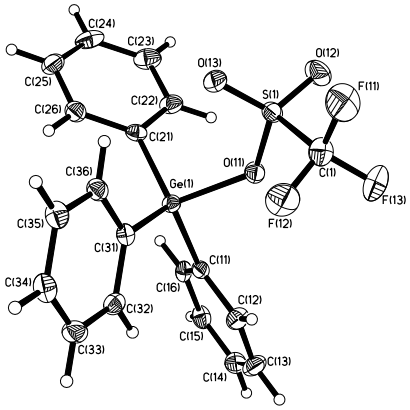


Рисунок П6. Молекулярная структура трифлата Ph_3GeOTf (**5.14**). Показана одна независимая молекула. Ge(1)-O(11) 1.9225(17), Ge(1)-C(21) 1.919(2), Ge(1)-C(11) 1.921(2), Ge(1)-C(31) 1.931(2); O(11)-Ge(1)-C(11) 96.99(9), O(11)-Ge(1)-C(21) 102.73(9), O(11)-Ge(1)-C(31) 107.21(9), C(21)-Ge(1)-C(11) 116.98(10), C(21)-Ge(1)-C(31) 116.38(10), C(11)-Ge(1)-C(31) 113.31(10).

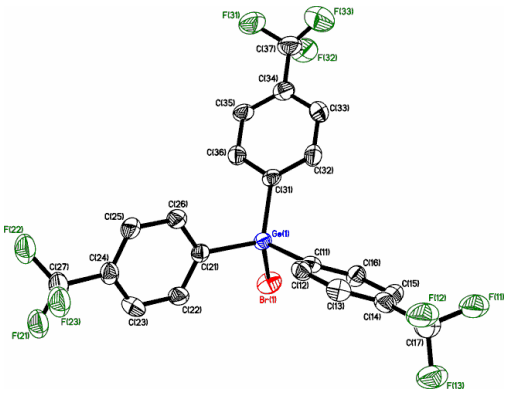


Рисунок П7. Молекулярная структура германа (*p*-$F_3CC_6H_4)_3GeBr$ (**5.32**). Атомы водорода не приведены.

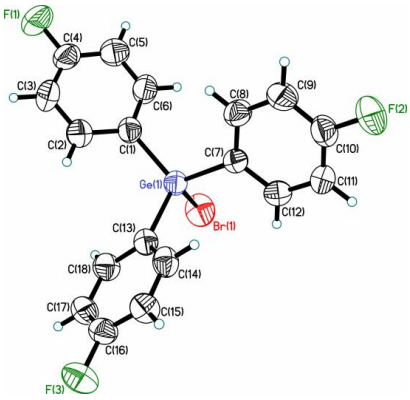


Рисунок П8. Молекулярная структура германа (*p*-$FC_6H_4)_3GeBr$ (**5.34**).

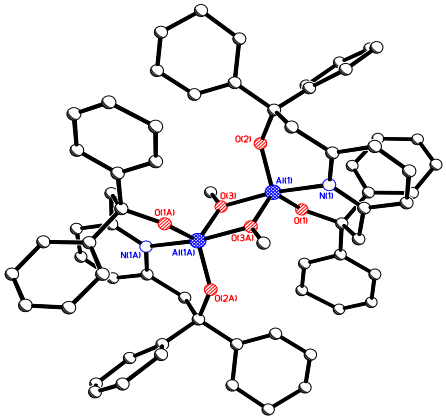


Рисунок П9. Молекулярная структура комплекса ([2,6-Py$(CH_2CPh_2O)_2$]AlOMe)$_2$ (**6.10**). Атомы водорода не приведены.

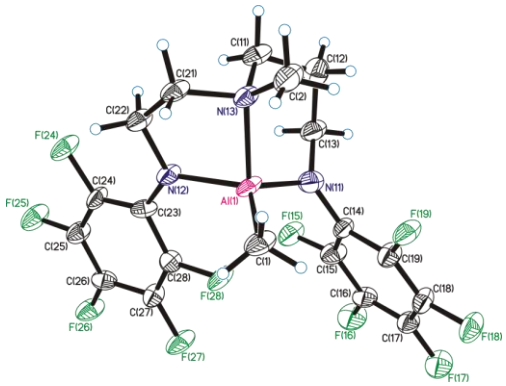


Рисунок П10. Молекулярная структура комплекса [MeN$(CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)$]AlMe (**6.25**) (одна из 4-х независимых молекул). Al(1)-N(11) 1.830(15), Al(1)-N(12) 1.898(13), Al(1)-C(1) 1.959(17), Al(1)-N(13) 1.985(14), Al(1)-F(28) 2.546(11); N(11)-Al(1)-N(12) 118.4(6), N(11)-Al(1)-C(1) 117.9(7), N(12)-Al(1)-C(1) 117.2(7), N(11)-Al(1)-N(13) 98.6(7), N(12)-Al(1)-N(13) 86.1(6), C(1)-Al(1)-N(13) 110.5(7), N(11)-Al(1)-F(28) 84.15(6), N(12)-Al(1)-F(28) 72.54(6), C(1)-Al(1)-F(28) 87.92(7), N(13)-Al(1)-F(28) 156.77(6).

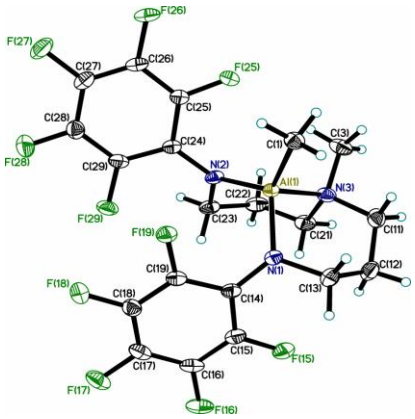


Рисунок П11. Молекулярная структура $[MeN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)_2]AlMe$ (**6.26**). Al(1)-N(2) 1.8351(12), Al(1)-N(1) 1.8576(12), Al(1)-C(1) 1.9463(14), Al(1)-N(3) 1.9881(12), Al(1)-F(19) 3.0392(9); N(2)-Al(1)-N(1) 111.99(5), N(2)-Al(1)-C(1) 120.55(6), N(1)-Al(1)-C(1) 115.58(6), N(2)-Al(1)-N(3) 98.64(5), N(1)-Al(1)-N(3) 95.83(5), C(1)-Al(1)-N(3) 109.60(6), N(3)-Al(1)-F(19) 149.80(5).

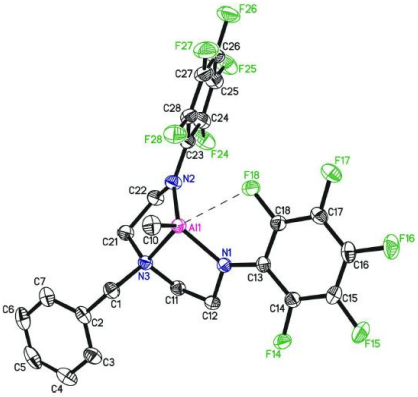


Рисунок П12. Молекулярная структура комплекса $[BnN(CH_2CH_2NHC_6F_5)_2]AlMe$ (**6.27**). Атомы водорода не приведены. Al(1)-N(2) 1.8575(14), Al(1)-N(1) 1.8697(13), Al(1)-C(10) 1.9536(18), Al(1)-N(3) 2.0104(13), Al(1)-F(18) 2.5717(11); N(2)-Al(1)-N(1) 119.38(6), N(2)-Al(1)-C(10) 124.64(7), N(1)-Al(1)-C(10) 112.85(7), N(2)-Al(1)-N(3) 88.55(6), N(1)-Al(1)-N(3) 87.50(5), C(10)-Al(1)-N(3) 111.33(7), N(2)-Al(1)-F(18) 86.80(5), N(1)-Al(1)-F(18) 71.2(4), C(10)-Al(1)-F(18) 93.65(6), N(3)-Al(1)-F(18) 152.24(5).

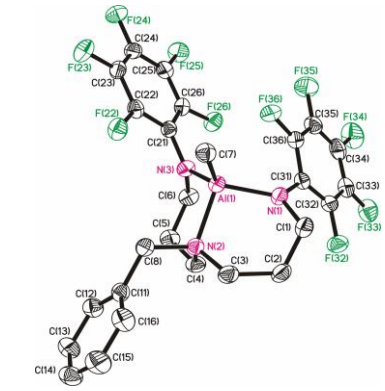


Рисунок П13. Молекулярная структура $[BnN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)_2]AlMe$ (**6.29**). Атомы водорода не приведены. Al(1)-N(1) 1.8510(17), Al(1)-N(2) 2.0105(17), Al(1)-C(7) 1.948(2), Al(1)-N(3) 1.8338(17), Al(1)-F(36) 2.942(2); N(2)-Al(1)-C(7) 110.90(8), N(2)-Al(1)-N(3) 98.87(7), N(1)-Al(1)-N(3) 112.57(8), N(1)-Al(1)-N(2) 96.34(7), N(1)-Al(1)-C(7) 113.75(9), C(7)-Al(1)-N(3) 120.44(9), N(2)-Al(1)-F(36) 155.15(5).

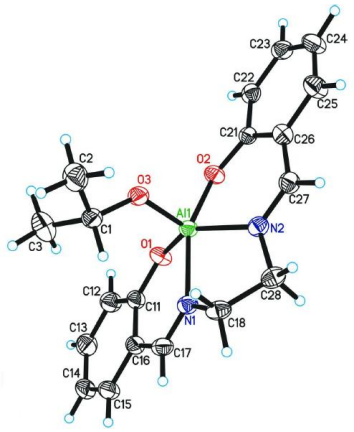


Рисунок П14. Молекулярная структура $[(CH_2N{=}CHC_6H_4\text{-}1,2\text{-}O)_2]AlO\text{-}i\text{-}Pr$ (**6.43**). Сольватная молекула дихлорметана не приведена. Al(1)-O(3) 1.7404(14), Al(1)-O(1) 1.7974(15), Al(1)-O(2) 1.8094(14), Al(1)-N(2) 2.0066(18), Al(1)-N(1) 2.0115(17); O(3)-Al(1)-O(1) 111.59(8), O(3)-Al(1)-O(2) 102.52(7), O(1)-Al(1)-O(2) 89.55(7), O(3)-Al(1)-N)(2) 104.92(8), O(1)-Al(1)-N(2) 142.97(7), O(2)-Al(1)-N(2) 88.51(7), O(3)-Al(1)-N(1) 100.24(7), O(1)-Al(1)-N(1) 88.50(7), O(2)-Al(1)-N(1) 156.20(7), N(2)-Al(1)-N(1) 78.96(7).

Кристаллографические данные некоторых структур

Таблица S1. Кристаллографические данные комплексов EtN[CH_2-2,4,6-$MeC_6H_2(CMe_2Ph)_2O]_2Ge$ (**2.43**), 2-$PyCH_2N[CH_2$-2,4,6-C_6H_2(*t*-$Bu)_2O]_2Sn$ (**2.46**).

	2.43	**2.46**
формула	$C_{36}H_{41}GeNO_2$	$C_{26}H_{37}NO_2Sn$
M_w	592.29	514.26
температура (K)	150(2)	150(2)
размер (мм)	0.45 x 0.45 x 0.40	0.30 x 0.25 x 0.20
сингония	моноклинная	моноклинная
простр. группа	*P2₁/n*	*P2₁/n*
a (Å)	14.3587(9)	9.2668(5)
b (Å)	12.4978(8)	11.5055(6)
c (Å)	17.4258(11)	23.4166(13)
α (градусы)	90.00	90.00
β (градусы)	97.4825(9)	95.1405(8)
γ (градусы)	90.00	90.00
V (Å^3)	3100.5(3)	2486.6(2)
Z	4	4
$\rho_{выч}$ (г*см$^{-3}$)	1.269	1.374
μ (MoKα) (мм$^{-1}$)	1.020	1.048
F(000)	1248	1064
интервал по *θ* (градусы)	1.97 - 30.00	2.30 - 30.00
всего отражений/независимых	36001 / 9039	29335/ 7239
R_{int}	0.0306	0.0173
данные/ограничения/перем.ут.	9039 / 0 / 368	7239 / 0 / 280
GOOF	1.038	1.115
R (*I*> 2*σ*(*I*))	R_1 = 0.0306, wR_2 = 0.0795	R_1 = 0.0225, wR_2 = 0.0538
R (все данные)	R_1 = 0.0415, wR_2 = 0.0841	R_1 = 0.0246, wR_2 = 0.0547
$\Delta\rho_{min/max}$ (e/Å^3)	-0.296 / 0.402	-0.769/ 0.549

Таблица S2. Кристаллографические данные комплексов 2,6-Py [2,3,5-(*t*-Bu)$_2$C$_6$H$_2$O]$_2$Ge (**2.53**), (2,6-Py(4-Ph)[2,5-MeC$_6$H$_3$O]$_2$)$_2$Sn (**2.54**).

	2.53	**2.54**
формула	$C_{33}H_{41}GeNO_2$*0.5(C_6H_6)	$C_{50}H_{38}N_2O_4Sn$*2(CH_2Cl_2)
M_w	597.33	1019.37
температура (K)	150(2)	180(2)
размер (мм)	0.40 x 0.40 x 0.25	0.22 x 0.20 x 0.16
сингония	моноклинная	моноклинная
простр. группа	*P2$_1$/n*	*C2/c*
a (Å)	16.6328(5)	14.2355(10)
b (Å)	14.9513(5)	15.9200(12)
c (Å)	26.3925(8)	20.7304(15)
α (градусы)	90.00	90.00
β (градусы)	93.7784(5)	103.779(1)
γ (градусы)	90.00	90.00
V (Å^3)	6549.1(4)	4562.9(6)
Z	8	4
$\rho_{выч}$ (г*см$^{-3}$)	1.212	1.484
μ (МоКα) (мм$^{-1}$)	0.966	0.843
F(000)	2536	2072
интервал по *θ* (градусы)	2.35 - 29.00	2.35 - 30.00
всего отражений/независимых	69649 / 17352	26185 / 6619
R_{int}	0.0400	0.0243
данные/ограничения/перем.ут.	17352 / 0 / 745	6619 / 7 / 297
GOOF	1.020	1.069
R (*I*> 2*σ*(*I*))	R_1 = 0.0343, wR_2 = 0.0748	R_1 = 0.0376, wR_2 = 0.0951
R (все данные)	R_1 = 0.0526, wR_2 = 0.0809	R_1 = 0.0423, wR_2 = 0.0980
$\Delta\rho_{min/max}$ (e/Å^3)	-0.280 / 0.412	-0.689 / 2.313

Таблица S3. Кристаллографические данные комплекса $[BnN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2N(H)C_6F_5)]AlMe_2$ (**6.23**).

формула	$C_{27}H_{26}AlF_{10}N_3$
M_w	609.49
температура (K)	150(2)
размер (мм)	0.36 x 0.26 x 0.24
сингония	триклинная
простр. группа	*P-1*
a (Å)	9.9410(16)
b (Å)	11.6636(16)
c (Å)	12.5957(18)
α (градусы)	113.443(2)
β (градусы)	97.697(2)
γ(градусы)	90.016(2)
V (Å^3)	1325.5(3)
Z	2
$\rho_{выч}$ (г*см$^{-3}$)	1.527
μ (МоКα) (мм$^{-1}$)	0.170
F(000)	624
интервал по *θ* (градусы)	2.53 - 27.00
всего отражений/независимых	5765 / 5765
R_{int}	0.0110
данные/ограничения/перем.ут.	5765 / 0 / 376
GOOF	1.021
R (*I*> 2*σ*(*I*))	R_1 = 0.0391, wR_2 = 0.0921
R (все данные)	R_1 = 0.0576, wR_2 = 0.0993
$\Delta\rho_{min/max}$ (e/Å^3)	-0.273 / 0.335

Таблица S4. Кристаллографические данные комплексов [MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.24**), [MeN($CH_2CH_2NC_6F_5$)($CH_2CH_2CH_2NC_6F_5$)]AlMe (**6.25**), [MeN($CH_2CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.26**).

	6.24	**6.25**	**6.26**
формула	$C_{18}H_{14}AlF_{10}N_3$	$C_{19}H_{16}AlF_{10}N_3$	$C_{20}H_{18}AlF_{10}N_3$
M_w	489.30	503.33	517.35
температура (K)	120(2)	153(2)	123(2)
размер (мм)	0.35 x 0.35 x 0.20	0.30 x 0.30 x 0.05	0.25 x 0.20 x 0.20
сингония	триклинная	моноклинная	моноклинная
простр. группа	*P-1*	*P2₁*	*P2₁/n*
a (Å)	9.0770(6)	10.3326(9)	7.4686(3)
b (Å)	9.7794(6)	25.470(2)	17.2951(7)
c (Å)	12.5530(6)	15.3348(10)	16.0646(7)
α (градусы)	81.015(4)	90.00	90.00
β (градусы)	70.374(5)	90.076(7)	91.5730(10)
γ(градусы)	63.744(6)	90.00	90.00
V (Å^3)	941.24(10)	4035.7(5)	2074.29(15)
Z	2	8	4
$\rho_{выч}$ (г*см$^{-3}$)	1.726	1.657	1.657
μ (MoKα) (мм$^{-1}$)	0.216	0.204	0.201
F(000)	492	2032	1048
интервал по *θ* (градусы)	2.62 - 28.50	2.66 - 25.10	2.36 - 28.00
всего отражений/независимых	19007 / 4761	17294 / 7141	18598 / 4969
R_{int}	0.0292	0.0987	0.0352
данные/ограничения/перем.ут.	4761 / 0 / 345	7141 / 1 / 621	4969 / 0 / 379
GOOF	1.045	1.409	1.029
R (*I*> 2*σ*(*I*))	R_1 = 0.0325, wR_2 = 0.0827	R_1 = 0.1338, wR_2 = 0.2912	R_1 = 0.0337, wR_2 = 0.0878
R (все данные)	R_1 = 0.0381, wR_2 = 0.0869	R_1 = 0.1812, wR_2 = 0.3154	R_1 = 0.0446, wR_2 = 0.0939
$\Delta\rho_{min/max}$ (e/Å^3)	-0.228 / 0.392	-0.543 / 1.035	-0.247 / 0.453

Таблица S5. Кристаллографические данные для комплекса [BnN($CH_2CH_2CH_2NC_6F_5$)$_2$]AlMe (**6.29**).

формула	$C_{26}H_{22}AlF_{10}N_3$
M_w	593.45
температура (K)	173(2)
размер (мм)	0.20 x 0.18 x 0.15
сингония	орторомбическая
простр. группа	*Pbca*
a (Å)	14.8142(16)
b (Å)	16.1888(18)
c (Å)	20.700(2)
α (градусы)	90.00
β (градусы)	90.00
γ(градусы)	90.00
V (Å^3)	4964.4(9)
Z	8
$\rho_{выч}$ (г*см$^{-3}$)	1.588
μ (МоКα) (мм$^{-1}$)	0.180
F(000)	2416
интервал по *θ* (градусы)	1.97 - 27.00
всего отражений/независимых	39644 / 5416
R_{int}	0.0674
данные/ограничения/перем.ут.	5416 / 0 / 441
GOOF	1.008
R (*I*> 2*σ*(*I*))	R_1 = 0.0400, wR_2 = 0.0978
R (все данные)	R_1 = 0.0639, wR_2 = 0.1112
$\Delta\rho_{min/max}$ (e/Å^3)	-0.263 / 0.399

Таблица S6. Кристаллографические данные комплекса $[(CH_2N{=}CHC_6H_2(t\text{-}Bu)_2\text{-}1,2,4,6\text{-}O)_2]AlO(CH_2)_4OCH{=}CH_2$ (**6.50**).

формула	$C_{38}H_{57}AlN_2O_4{*}C_7H_8$
M_w	724.97
температура (K)	173(2)
размер (мм)	0.25 x 0.20 x 0.15
сингония	моноклинная
простр. группа	$P2_1/c$
a (Å)	13.2610(10)
b (Å)	26.638(2)
c (Å)	13.4757(10)
α (градусы)	90.00
β (градусы)	117.049(1)
γ(градусы)	90.00
V (Å^3)	4239.5(6)
Z	4
$\rho_{выч}$ (г*см$^{-3}$)	1.136
μ (МоКα) (мм$^{-1}$)	0.090
F(000)	1576
интервал по θ (градусы)	2.28 – 26.00
всего отражений/независимых	37449 / 8324
R_{int}	0.0382
данные/ограничения/перем.ут.	8324 / 8 / 452
GOOF	1.078
R (I> 2σ(I))	R_1 = 0.0672, wR_2 = 0.1836
R (все данные)	R_1 = 0.0844, wR_2 = 0.1942
$\Delta\rho_{min/max}$ (e/Å^3)	-0.498 / 1.378