

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья

УДК 546.289+547.53.024+547.21.024+548.312.3+548.312.4+548.312.5

DOI: 10.14529/chem250101

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В.В. Шарутин[✉], А.В. Рыбакова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2022 гг., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений германия и примеры их возможного использования. Рассмотрены некоторые реакции органических соединений германия и приведены сведения о возможности их практического использования.

Ключевые слова: органические соединения германия, синтез, строение, возможности применения

Для цитирования: Шарутин В.В., Рыбакова А.В. Органические соединения германия. Синтез, строение, возможности практического применения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 5–47. DOI: 10.14529/chem250101

Review article

DOI: 10.14529/chem250101

ORGANIC GERMANIUM COMPOUNDS. SYNTHESIS, STRUCTURE, POSSIBILITIES OF PRACTICAL APPLICATION

V.V. Sharutin[✉], A.V. Rybakova

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. Based on the analysis of the literature published mainly from 2020 to 2023, methods of preparation, some reactions, structural features of organic compounds of germanium and examples of their possible use are systematized and described. Some reactions of organic compounds of germanium are considered and information is given on the possibility of their practical use.

Keywords: review of methods for the synthesis, structure, reactions and practical application of organic compounds of germanium

For citation: Sharutin V.V., Rybakova A.V. Organic germanium compounds. Synthesis, structure, possibilities of practical application. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(1):5–47. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250101

Введение

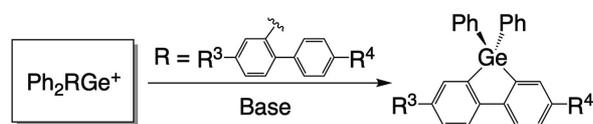
Многие органические соединения германия обладают противовоспалительными, противомикробными, противогрибковыми и другими полезными свойствами. С момента выхода из печати монографии [1], наиболее полно освещающей вопросы синтеза и реакционной способности органических соединений германия, прошло более 50 лет. В последнее время в литературе эти темы не обсужда-

© Шарутин В.В., Рыбакова А.В., 2025.

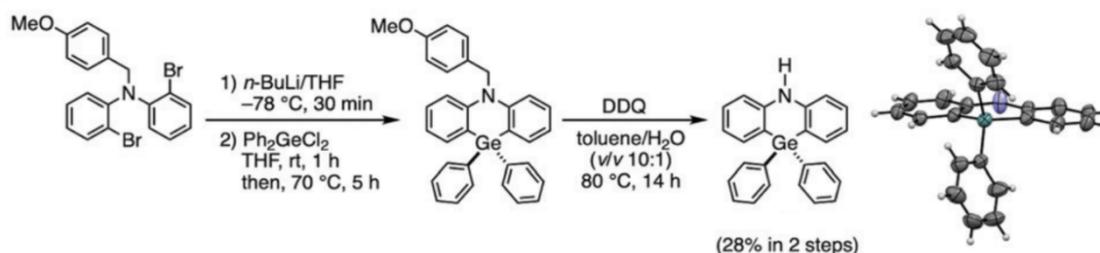
лись, поэтому появление обзорной статьи по органическим соединениям германия своевременно и актуально. Органические соединения германия могут содержать в своем составе четыре, три, две и одну связь Ge–C, поэтому в настоящем обзоре органические соединения германия рассматриваются именно в такой последовательности, причем особое внимание уделяется методам их получения, реакционной способности, особенностям строения и примерам возможного использования. Все органические алкильные, смешаннолигандные и арильные соединения германия условно можно также разделить на три группы, содержащих четыре, три, две или одну связь Ge–C.

Синтез органических соединений германия R_4Ge

Синтез и особенности строения сполна замещенных производных четырехвалентного германия общей формулы R_4Ge , получаемые, как правило, из тетрахлорида германия и магний- или литийорганических соединений, хорошо известны. Гетероциклические соединения четырехвалентного германия, изученные в гораздо меньшей степени, синтезируют иными способами. Так, дибензогермол получают через гермилый катион по реакции 4,4'-ди-*трет*-бутил-2-дифенилгермилбифенила с $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ в присутствии 2,6-лутидина [2].

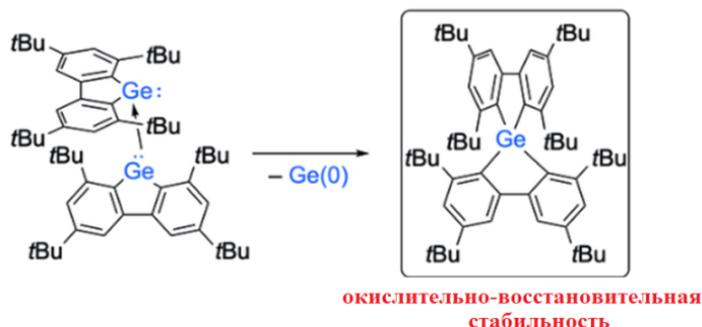


При разработке синтеза фотофункционального германийорганического соединения, проявляющего термически активированную флуоресценцию и механочувствительный люминохромизм, получено и структурно охарактеризовано гетероциклическое соединение германия [3].



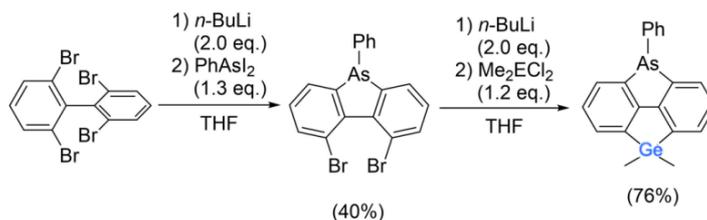
Спирогермабифлуорен, несущий объемные 3,3',5,5'-тетра(*трет*-бутил)-2,2'-бифениленовые группы, был получен реакцией *in situ* генерируемого 2,2'-дилитиобифенилена с $GeCl_2 \cdot$ (диоксан) [4].

стерически требовательный спирогермабифлуорен



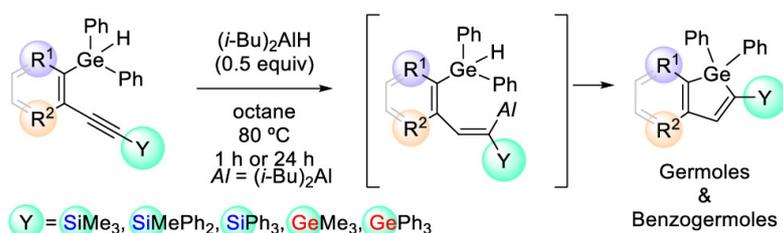
Его твердотельная структура и окислительно-восстановительное поведение были исследованы с помощью монокристаллического рентгеноструктурного анализа и электрохимических измерений соответственно. Показано, что стерически затрудненные бифенильные лиганды наделяют его высокой окислительно-восстановительной стабильностью и повышенным средством к электрону.

Мостиковый гермафлуорен был синтезирован как представитель нового класса гетерофлуоренов со смешанными гетероатомными мостиками [5].



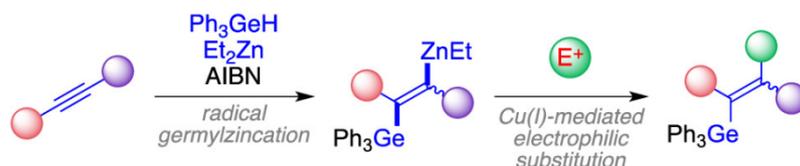
Его структура, фотофизические свойства и электронная природа изучены экспериментальными и вычислительными методами. Бифенильные фрагменты с двойными мостиками были исследованы по сравнению с указанными одинарными мостиками. Межкомбинационный переход из синглетных состояний возбуждения в триплетные усиливается мостиковыми структурами мышьяка, что означает, что мостиковое соединение через атом мышьяка благоприятствует фосфоресценции.

В работе [6] разработан путь получения несимметрично полизамещенных гермолов, несущих различные заместители из 1-гидрогермил-4-силлил-1,3-енинов. Реакцию проводили с 0,5 экв диизобутилалюминийгидрида.



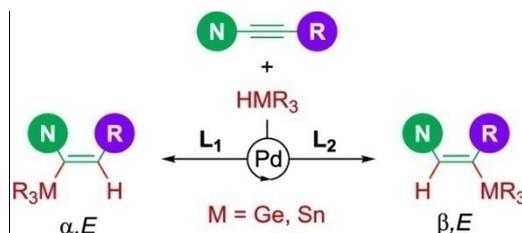
Различные 2-силлилгермолы, включая бензогермолы, были получены с выходами от хороших до превосходных. 2-Гермилбензогермолы также могут быть успешно синтезированы из 1-гидрогермил-4-гермил-1,3-енинов в тех же условиях реакции.

Стереоселективное гермилцинкарование внутренних алкинов с доставкой тризамещенных винилгерманов достигается посредством радикально-цепного процесса с участием Ph_3GeH и Et_2Zn с AIBN в качестве инициатора [7].



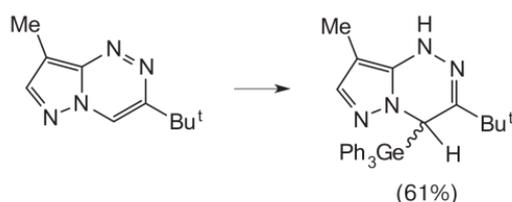
Реакцию гермилцинкарования можно объединить в одном котле с электрофильным замещением связи $\text{C}(\text{sp}_2)\text{-Zn}$, опосредованным $\text{Cu}(\text{I})$, для получения синтетически сложных тетразамещенных винилгерманов.

Инамиды – это интересные небольшие молекулы с дополняющими друг друга реакционными способностями в радикальных, ионных и металлокализуемых условиях. Гермилированные и станилированные енамиды получают с превосходной α, E - или β, E -селективностью и широкой толерантностью к функциональным группам [8]. Такой региодивергентный процесс, катализируемый палладием, уникален в химии инамидов и позволяет создавать металлированные енамиды, которые являются полезными строительными блоками для реакций кросс-сочетания или гетероциклической химии.



Расчеты DFT полностью подтверждают экспериментальные данные и демонстрируют решающую роль *транс*-геометрии комплекса [H-Pd(L)-Ge], а также стерических требований фосфинового лиганда. Кроме того, эти расчеты подтверждают преобладание пути гидропалладации над металлическим палладированием π -системы инамида.

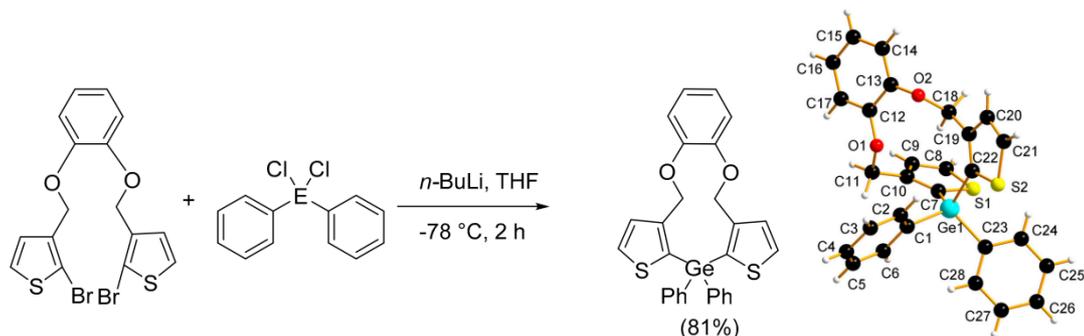
3-*Трет*-бутил-8-метил-4-трифенилгермил-1,4-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин и 2-(6-*трет*-бутил-5-трифенилгермил-2-*R*-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3(2*H*)-илиден)малононитрилы ($R = \text{Me}, \text{Bu}, \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bu}^t$) были синтезированы по реакции нуклеофильного присоединения трифенилгермиллития к соответствующим ароматическим 1,2,4-триазинам при низкой температуре [9].



1) Ph_3GeLi , THF, -85 to -60 °C, 20–25 min; 2) $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$, 0 °C.

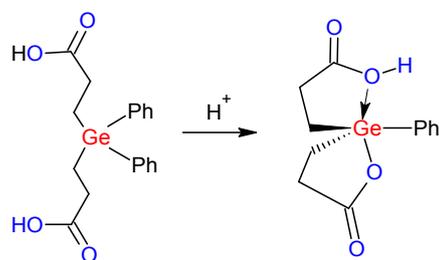
Полученные германийорганические производные 1,2,4-триазинов охарактеризованы методами ИК, МСВР, ^1H , ^{13}C и ^{73}Ge ЯМР-спектроскопии, а также методом монокристаллической рентгеновской дифракции.

Уникальное соединение, содержащее германий в одиннадцатичленном кольце, с хорошим выходом синтезировано из 1,2-*бис*((2-бромтиофен-3-ил)метокси)бензола и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$ [10].



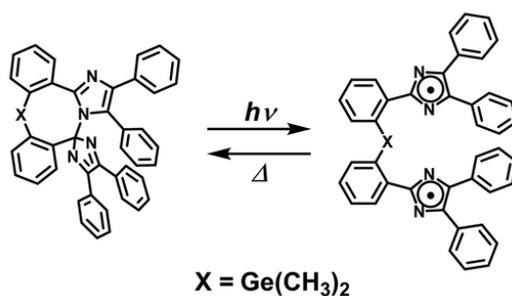
По данным РСА бензольное кольцо отвернуто от центральной полости. Исследования термического анализа (методы ТГА и ДСК) одиннадцатичленного кольца позволили предположить потерю фенильной группы на первой стадии разложения.

Синтезировано соединение пентакоординированного германия, имеющее спироциклическую дилактоноподобную структуру. Как радикальный, так и окислительный синтетические пути позволили получить соединение дифенилгерманийдикарбоновой кислоты. Затем монодеарилрование кислотой успешно привело к получению продукта с гиперкоординированным германием [11].



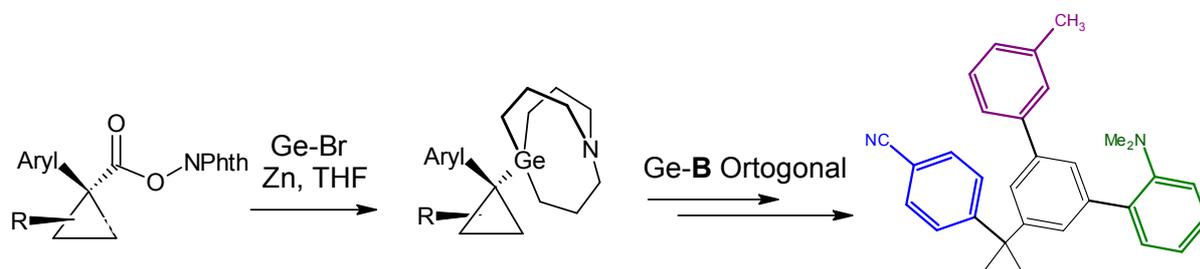
Рентгеноструктурный анализ показал, что продукт имеет тригонально-бипирамидальную геометрию, в которую включены γ -лактоновое кольцо и фрагмент карбоновой кислоты, связывающий дативную связь.

Известен синтез фотохромных димеров имидазола, связанных мостиковым атомом германия. Эти соединения обратимо разрывают связь C–N с образованием окрашенной формы бирадикала с открытым кольцом [12].



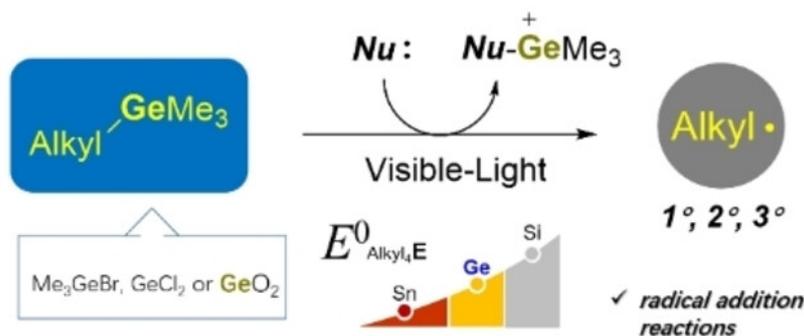
Окрашенная форма термически воспроизводит исходную бесцветную форму в микросекундных масштабах времени. Кроме того, цвет бирадикала можно легко контролировать введением имидазолильных радикалов двух разных типов. Эти результаты дают привлекательную информацию для дальнейшей разработки быстрых фотохромных димеров имидазола.

В работе [13] сообщается о синтезе третичных циклопропилкарбагерматранов, которые можно легко получить цинк-опосредованным декарбоксилированием сложных эфиров.



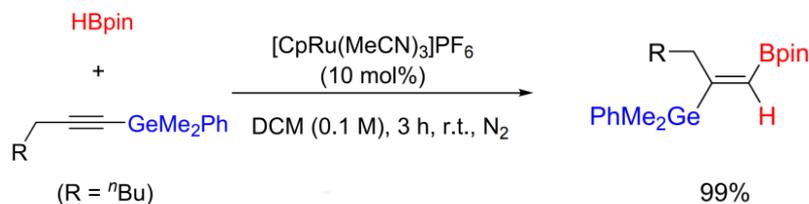
Полученные герматраны проявляют эффективную реакционную способность в реакции *кросс*-сочетания, катализируемой палладием, и ортогональную реакционную способность с борными реагентами, поэтому действуют как надежные нуклеофилы для синтеза третичного циклопропана и эффективные промежуточные соединения для образования четвертичных центров.

Сообщается о предложении по использованию нейтральных металлоидных соединений Alkyl-GeMe_3 в качестве радикальных предшественников [14].



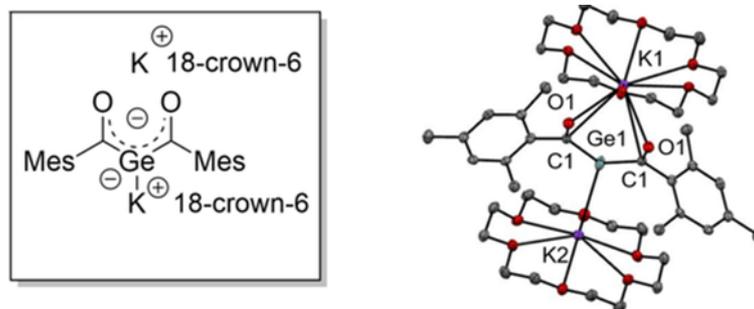
Alkyl-GeMe_3 проявляет активность, сравнимую с активностью Alkyl-BF_3^- и $\text{Alkyl-Si}(\text{cat})_2^-$, в реакциях радикального присоединения. Более того, Alkyl-GeMe_3 является первым успешным тетраалкилнуклеофилом 14 группы в реакции *кросс*-сочетания, катализируемой никелем. Между тем, нейтральная природа этих органогерманов компенсирует ограничение использования ионных предшественников при очистке и дериватизации. Предварительное исследование механизма предполагает, что алкильный радикал образуется из катион-радикала тетраалкилгермания с помощью нуклеофила, что также может привести к образованию большего количества неионных предшественников алкильных радикалов с металлоидным центром.

В работе [15] описан новый способ 1,1-гидроборирования. Это первая демонстрация присоединения гема-(H,B) к тройной алкиновой связи. Благодаря превосходному катализатору $[\text{CrRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ ряд гермилалкинов эффективно реагировал с HVRin в мягких условиях с образованием различных синтетически полезных гермилвинилборонатов с полной стереоселективностью и совместимостью с широкими функциональными группами.



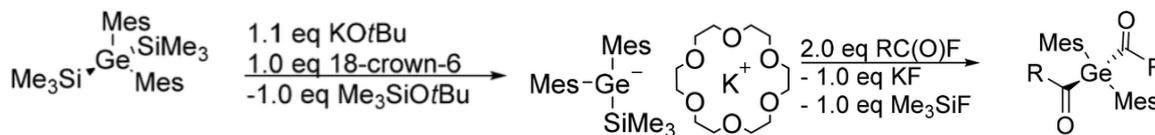
Этот процесс представляет собой новый путь, включающий присоединение гема-(H,B) с образованием ключевого промежуточного соединения α -борил- α -гермил Ru-карбена с последующей миграцией гермила. Считается, что за новую реакционную способность ответственно орбитальное взаимодействие между бором и C_β в копланарном отношении между атомом бора и рутена-циклопропеновым кольцом, предшествующее миграции бора. Контрольные эксперименты и расчеты методом DFT (включая молекулярную динамику) дали важную информацию о механизме, который исключил участие металлического винилиденового промежуточного соединения. Это исследование представляет собой новый шаг вперед не только в области гидроборирования алкинов, но и в отношении других геминальных добавок алкинов.

Синтез первых геминальных бисенолатов $L_2K_2Ge[(CO)R]_2$ (R=2,4,6-триметилфенил, L=THF или [18]-краун-6), новых синтонов для синтеза металлоорганических реагентов описан в работе [16].



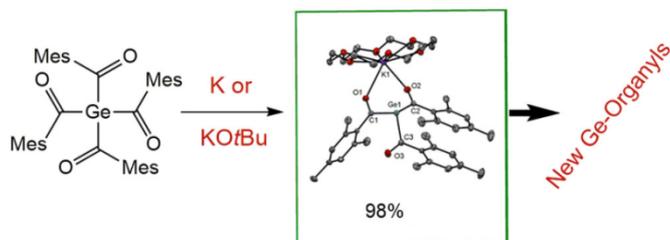
Образование производных подтверждено методами ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Во всех случаях реакция солевого метатезиса приводила к получению новых фотоинициаторов на основе Ge с хорошими выходами.

Ацилгерманы известны как высокоэффективные фотоинициаторы. В работе [17] представлен синтез новых диацилгерманов с использованием методологии множественной силильной абстракции.



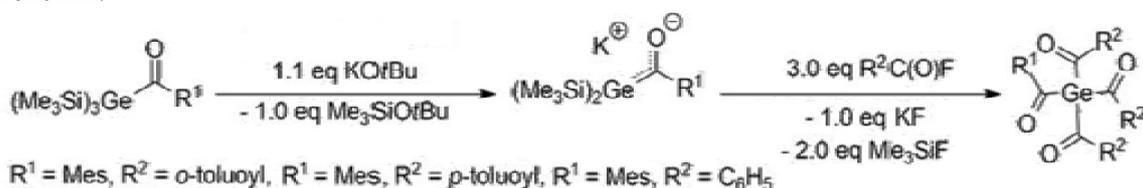
Метод превосходит современный подход (реакция Кори – Зибача) к диацилгерманам с точки зрения групповой толерантности и токсичности реагентов. Кроме того, эти соединения декорированы объемными мезитильными группами для повышения их стабильности при хранении. Выделенные диацилгерманы были охарактеризованы с помощью многоядерной ЯМР-, УФ-спектроскопии и рентгеновской кристаллографии, а также экспериментов по фотолизу (фотообесцвечивание) и фото-ДСК измерений (поведение фотополимеризации). При облучении светодиодом с длиной волны 385 нм соединения, эффективно обесцвечиваются с квантовыми выходами выше 0,6.

Образование стабильного триацилгерменолата в качестве решающего промежуточного продукта было достигнуто тремя путями. Первые два метода включают реакцию KOVu^t или калия с тетраацилгерманом посредством переноса одного электрона. Механизм предполагает образование анион-радикалов (доказано методом ЭПР). Эта реакция является высокоэффективной и селективной. Третий метод представляет собой классическую реакцию метатезиса соли в сторону триацилгерменолата с почти количественным выходом [18].



Строение соединения, которое служит отправной точкой для создания широкого спектра германийорганических соединений, подтверждено данными ЯМР-, УФ-спектроскопии и рентгеновской кристаллографии. Потенциал этого интермедиата интересен, поскольку представляет новые типы фотоинициаторов на основе Ge.

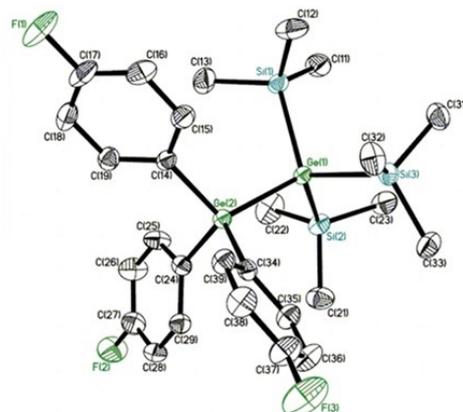
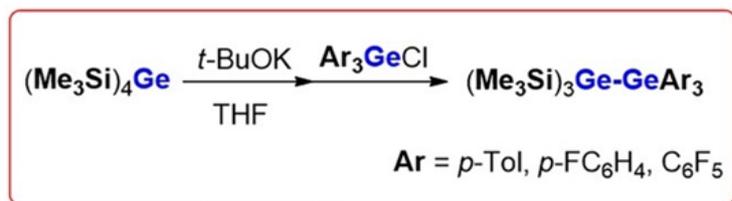
Тетрааилгерманы известны как высокоэффективные фотоинициаторы. Синтезированные в работе [19] смешанные тетрааилгерманы обладают повышенной растворимостью по сравнению с симметрично замещенными тетрааилгерманами и обладают повышенной фотоактивностью, благодаря чему тетрааилгерманы со смешанной функциональностью служат идеальными фотоинициаторами в различных приложениях, особенно в тех, где требуется высокая глубина проникновения.



Синтезированные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР-, УФ-, CIDNP-спектроскопии, экспериментов по фотолизу и рентгеновской кристаллографии. Данные CIDNP позволяют предположить, что гермилльные радикалы, образующиеся из новых тетрааилгерманов, преимущественно присоединяются к хвосту мономера бутилакрилата.

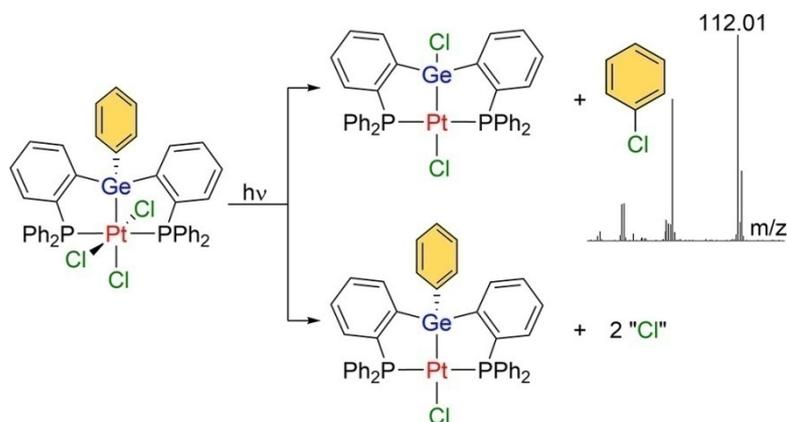
Синтез органических соединений германия R_3GeX

Одними из наиболее изученных классов германийорганических соединений являются производные общей формулы R_3GeX (X – электроотрицательная группа), которые получают разнообразными методами, например расщеплением связи Ge–Ge в дигерманах. Последние характеризуются уникальными свойствами за счет σ -сопряжения, что является привлекательным объектом для исследования. Реакцией гермилкалия $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK} \cdot \text{THF}]$ с триарилхлоргерманами Ar_3GeCl синтезирована новая серия дигерманов $\text{Ar}_3\text{Ge-Ge}(\text{SiMe}_3)_3$, содержащих арильные ($\text{Ar} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}, \text{C}_6\text{F}_5$) и триметилсилильные заместители [20].



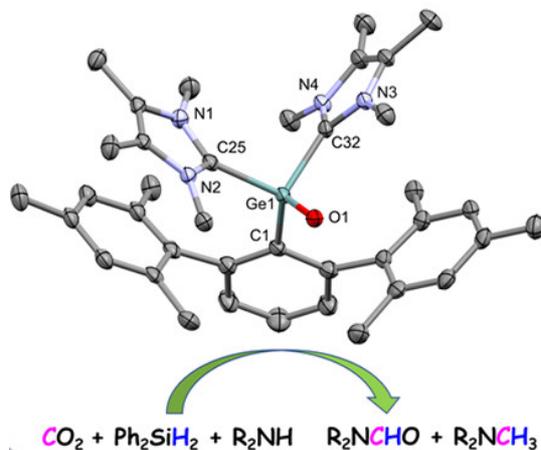
Оптические и электронные свойства таких замещенных олигоорганогерманов были исследованы спектроскопически с помощью УФ-спектроскопии, с помощью DFT-расчетов и методом рентгеноструктурного анализа. Обнаружено влияние на свойства сопряжения между всеми структурными фрагментами (Ge-Ge, Ge-Si, Ge-Ar, где Ar – электронодонорная или акцепторная группа).

В рамках интереса к фотохимии комплексов платина/р-блок-элемент сообщается о синтезе и фотовосстановлении комплекса с четырехвалентной платиной, связанной с гермилльным лигандом, $[(\text{Ph})((o\text{-Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{GePtCl}_3]$. Комплекс в присутствии ловушки хлора подвергается фотолизу с образованием $[(\text{Ph})((o\text{-Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{GePtCl}]$ и $[(\text{Cl})((o\text{-Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{GePtCl}]$ [21].



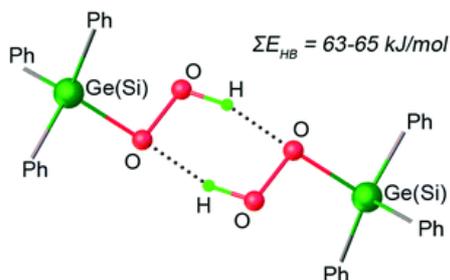
Образование указанных продуктов является результатом удаления эквивалента хлора и хлорбензола, что было подтверждено и количественно определено с помощью ГХ-МС. Эти результаты представляют собой уникальный пример германий-центрированного процесса светоиндуцированного восстановления, приводящего к *in situ*-хлорированию фенилгерманиевых частиц.

Первый безакцепторный более тяжелый германиевый аналог иона ацилия, $[\text{RGe}(\text{O})(\text{NHC})_2]\text{X}$ ($\text{R} = 2,6\text{-}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{NHC} = 1,3,4,5\text{-тетраметилимидазол-2-илиден}$, $\text{X} = (\text{Cl}$ или $\text{BArF} = \{(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}\}$), выделяли реакцией $[\text{RGe}(\text{NHC})_2]\text{X}$ с N_2O . Ион германий-ацилия $[(\text{NHC})\text{RGe}(\text{O})(\text{OSiPh}_3)]$ и соответствующие более тяжелые аналоги ($[\text{RGe}(\text{S})(\text{NHC})_2]\text{X}$ и $[\text{RGe}(\text{Se})(\text{NHC})_2]\text{X}$) продемонстрировали свое классическое ацилий-подобное поведение [22].



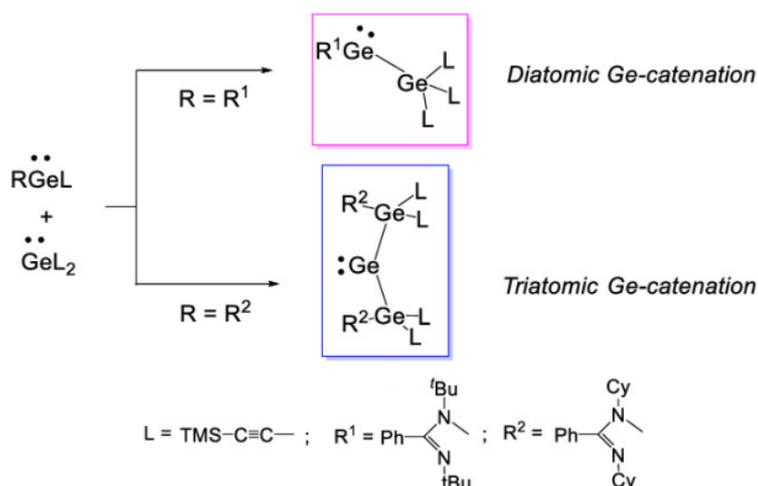
Поляризованная концевая связь GeO в ионе германий-ацилия использовалась для активации CO_2 и силана, причем первый оказался примером обратимой активации CO_2 , имитируя таким образом поведение оксидов переходных металлов. Кроме того, его природа, подобная переходному металлу, продемонстрировала, что он является активным катализатором как в гидросилилировании CO_2 , так и в восстановительной N-функционализации аминов с использованием CO_2 . Механистические исследования были проведены как экспериментально, так и расчетами методами, которые показали, что реакция протекает через N-гетероциклический карбен $[(\text{NHC})\text{RGe}(\text{OSiPh}_2)]$.

Гидропероксид трифенилкремния и его изоструктурный германиевый комплекс были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов, выявившего H-связь двух трифенилгидропероксокомплексов, причем каждый гидропероксолиганд действует как донор и акцептор водорода [23].



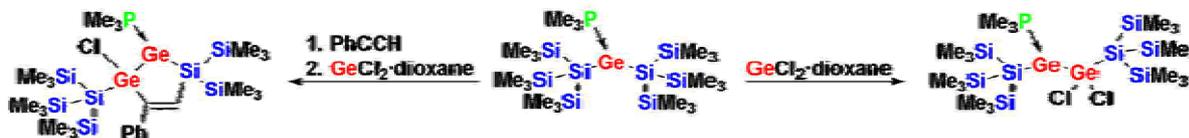
Реакция гидропероксокомплексов с трифенилгерманийхлоридом с образованием биядерного пероксо-мостикового комплекса германия демонстрирует более высокую реакционную способность гидропероксокомплексов по сравнению с пероксо-фрагментами. Расчеты DFT дают оценку энергий гидропероксодвойных водородных связей: 62,8 и 63,6 кДж моль⁻¹ для трифенилкремния, 63,6 и 65 кДж моль⁻¹ для германиевого комплекса.

Реакции стабилизированных амидинатом хлоридов гермилена $R^1Ge(\cdot)Cl$ ($R^1 = PhC(NBu^t)_2$) и $R^2Ge(\cdot)Cl$ ($R^2 = PhC(NCy)_2$, Cy = циклогексанил) с литиевой солью триметилсилилэтинилла (LLi, L = $-C\equiv CTMS$) дает алкинилгермилзамещенные гермилены $R^1(\cdot)Ge-GeL_3$ и $[R^2GeL_2]_2Ge(\cdot)$ соответственно [24].



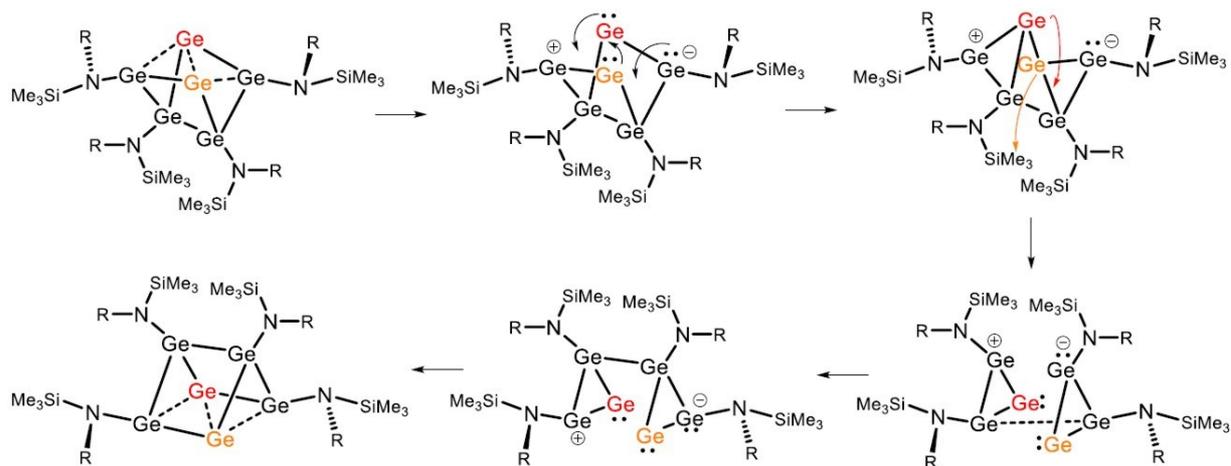
Оба они могут претерпевать образование одинарных связей Ge–Ge с сопутствующим 1,2-сдвигом этинильных групп. Расчеты методом DFT определили пути реакции, в которых предложены два возможных интермедиата.

Установлено, что в результате реакции триметилфосфинового аддукта силилированного гермилена $Me_3P \cdot [(Me_3Si)_3Si]_2Ge:$ с $GeCl_2$ -диоксаном образуются 1,1-миграционные продукты внедрения $GeCl_2$ в одну или две связи Ge–Si [25].

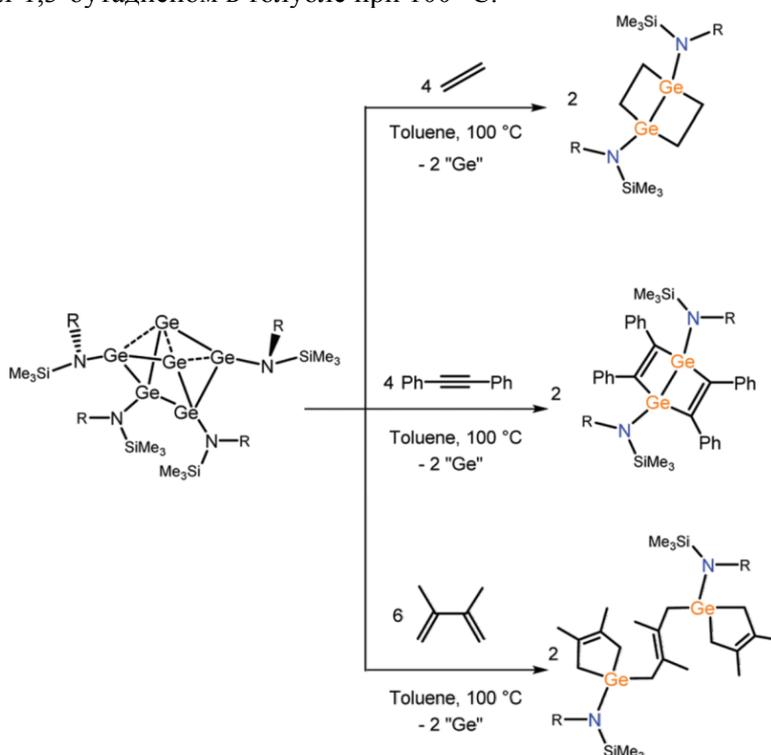


В аналогичной реакции гермилена с *трис*(триметилсилил)силильным и винильным заместителями был внедрен в связь Ge–Cl $GeCl_2$. За этим последовало внутримолекулярное отщепление триметилсилилхлорида до другого циклического аддукта гермилена PMe_3 . Реакция продукта мовнедрения $GeCl_2$ (Me_3Si)₃SiGe: $GeCl_2$ Si($SiMe_3$)₃ с $Me_3SiC\equiv CH$ дала смесь алкиновых продуктов моно- и дивнедрения. В то время как реакция дивинилгермилена с $GeCl_2$ -диоксаном приводит только к обмену диоксана в комплексе $GeCl_2$ -диоксан на дивинилгермилена, реакция $[(Me_3Si)_3Si]_2Ge:$ с одним эквивалентом $GeCl_2$ -диоксаном и тремя фенилацетиленами дает тривинилированный герман с хлоргермиленом, прикрепленным к одному из виниловых блоков.

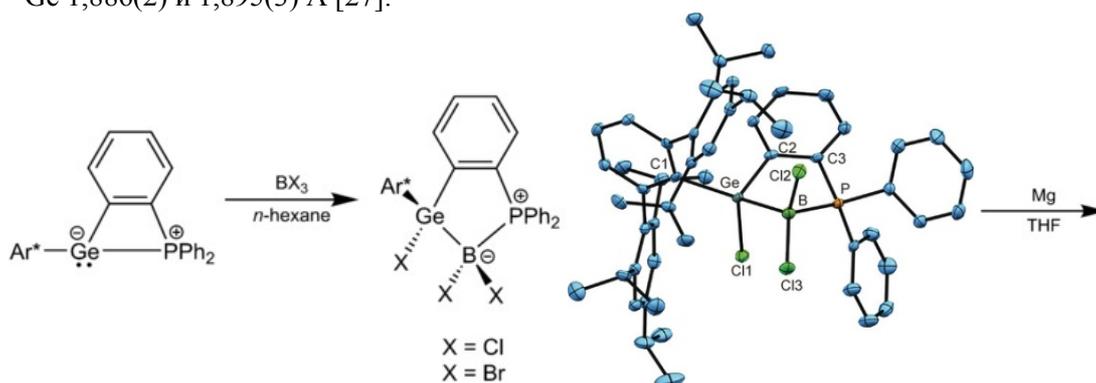
Ненасыщенный металлоидный кластер германия $Ge_6[N(SiMe_3)Dipp]_4$ с двумя безлигандными атомами германия и четырьмя аминными заместителями получен на основе координированного гермилена $[N(SiMe_3)Dipp]GeCl \cdot DMAP$ с выходом 50 % (ДМАП = 4-(диметиламино)-пиридин) [26].

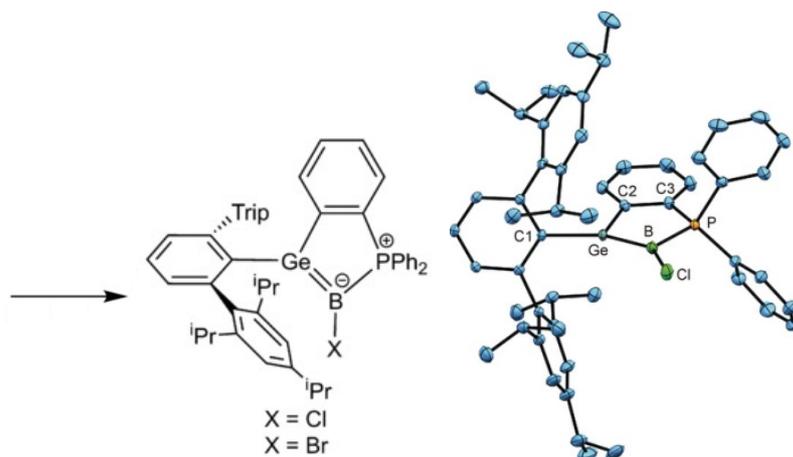


Этот кластер реагирует как дигермин в циклоприсоединениях с этиленом, дифенилацетиленом и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном в толуоле при 100 °С.

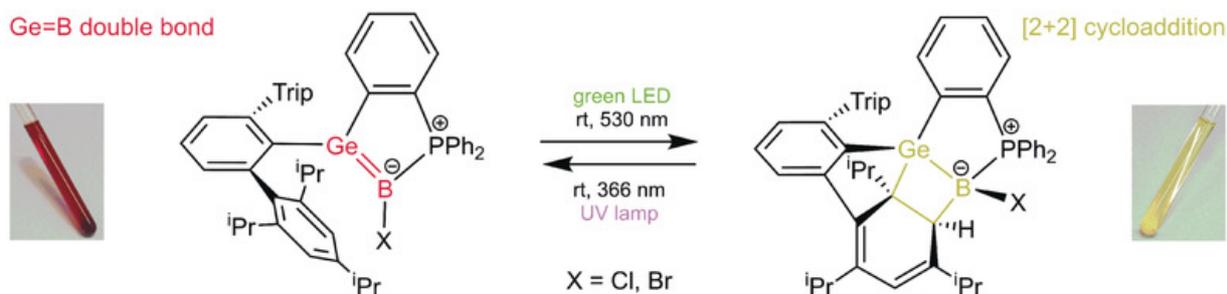


На основе внутримолекулярной пары гермилена–фосфин были синтезированы стабилизированные фосфином гермаборены с беспрецедентной двойной связью Ge=B с короткими контактами B...Ge 1,886(2) и 1,895(3) Å [27].



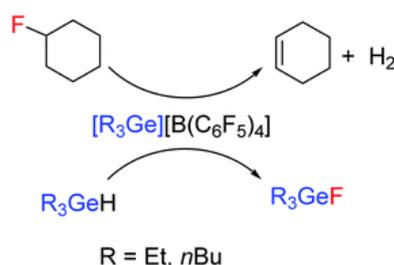


После окислительного присоединения тригалогенидов бора BX_3 ($X = Cl, Br$) продукты присоединения восстанавливали магнием и каталитическими количествами антрацена с получением производных борилена с выходами 78 и 57 % соответственно.

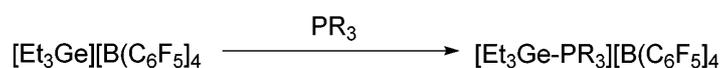


Полученные галогенидзамещенные гермаборены охарактеризованы методом анализа монокристаллической структуры, а электронная структура изучена с помощью квантово-химических расчетов. Согласно анализу NBO NRT, доминирующая структура Льюиса содержит двойную связь $Ge=B$. Гермаборены подвергаются обратимому фотохимически инициированному [2+2]-циклоприсоединению с фенильным фрагментом терфенильного заместителя при комнатной температуре, образуя сложную гетероциклическую структуру с $GeIV$ в сильно искаженном координационном окружении.

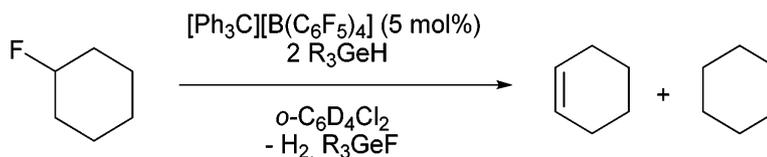
В результате реакции тритил-катионов с германиями образуются ионы гермия $[R_3Ge][B(C_6F_5)_4]$ ($R = Et, Ph, n-Bu$). Эти соединения реагируют с германом или фторгерманом с образованием полиядерных частиц, которые являются источниками моноядерных ионов [28].



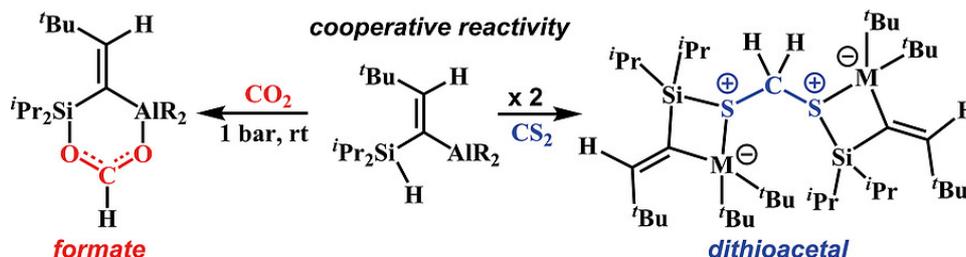
Последние превращаются с фосфинами с образованием катионов $[R_3Ge-PR_3]^+$ ($R = Et, Ph$).



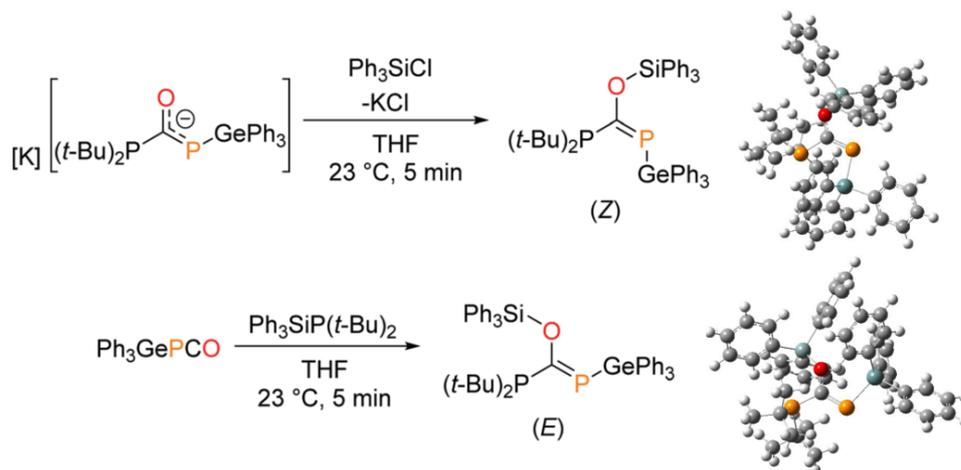
Каталитические реакции дегидрофторирования наблюдались при активации связи $C-F$ фторалканов при использовании германов в качестве источника водорода.



Взаимодействие льюисовских кислых атомов Al или Ga со связями Si–H или Ge–H функционализированных силанов и германов способствует восстановлению диоксида углерода или сероуглерода до формиатов, ацеталей и дитиоацеталей в мягких условиях [29].

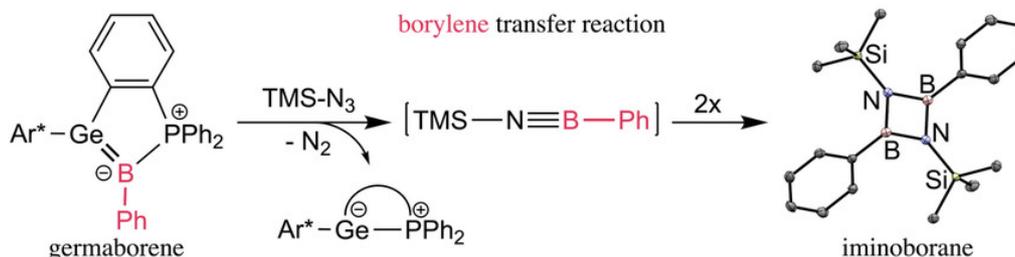


Исходные соединения легко доступны при гидроалюминировании алкинилсиланов и германов. Реакция Ph_3GePCO с $\text{KP}(\text{t-Bu})_2$ и Ph_3SiCl или прямая реакция с $\text{Ph}_3\text{SiP}(\text{t-Bu})_2$ приводит к (*Z*)- и (*E*)-изомерам фосфаалкена $(\text{t-Bu})_2\text{PC}(\text{OSiPh}_3)\text{P}(\text{GePh}_3)$ соответственно [30].



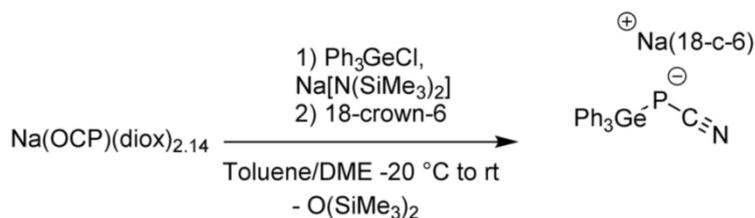
Эти изомеры взаимно превращаются термически и фотохимически, а также подвергается силильному и фосфидному обмену с силилфосфинами, что согласуется с механизмом, включающим обратимое силилфосфинирование Ph_3GePCO .

Показано, что галоген- и фенилзамещенные гермаборены реагируют с азидами при комнатной температуре и переносят бориленовый фрагмент с образованием иминоборанов [31].

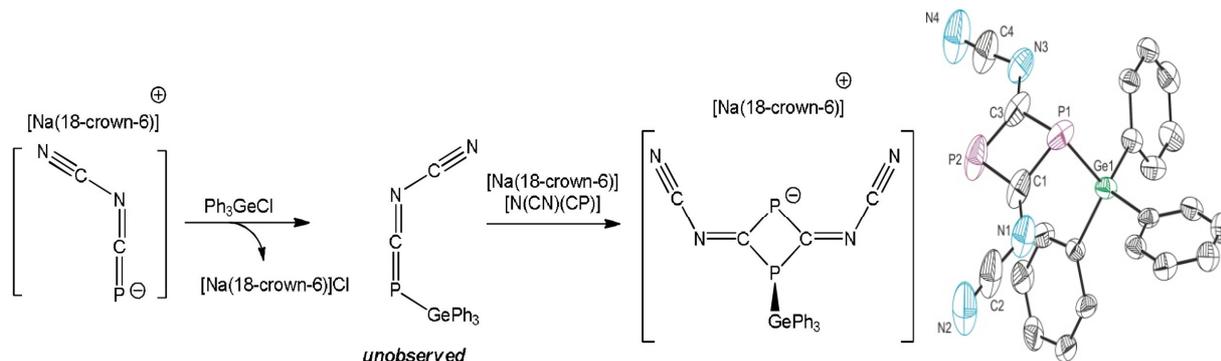


Этот синтез иминоборана, основанный на пути переноса борилена, был исследован на примере фенилзамещенного германоборена.

Циано(трифенилсиллил)фосфанид-анион получали в виде натриевой соли из 2-фосфаэтинолата. Электронная структура этого нового циано(силлил)фосфанида была изучена с помощью вычислительных методов, а его реакционная способность исследована с использованием различных электрофилов и кислот Льюиса, что продемонстрировало его P- и N-нуклеофильность [32].

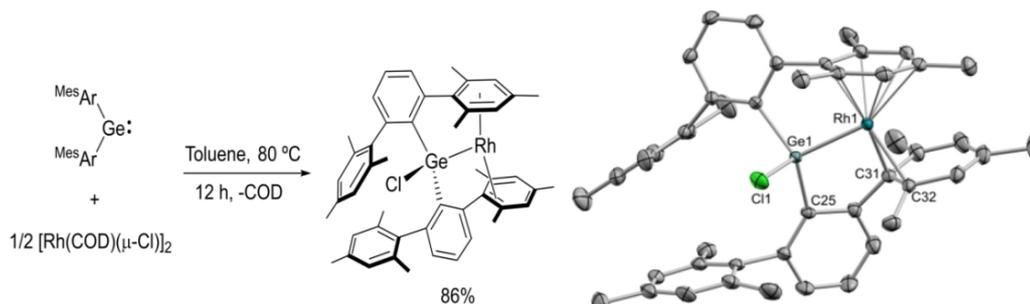


Одной из реакций, которая показала свою эффективность, является реакция [Na(18-краун-6)] с Ph_3GeCl [33]. При проведении этой реакции в соотношении 1:1 образуется новый продукт и непрореагировавший Ph_3GeCl (о чем свидетельствует спектр ЯМР ^1H). Оптимизация условий реакции с использованием соотношения 2:1 приводит к образованию единственного продукта.

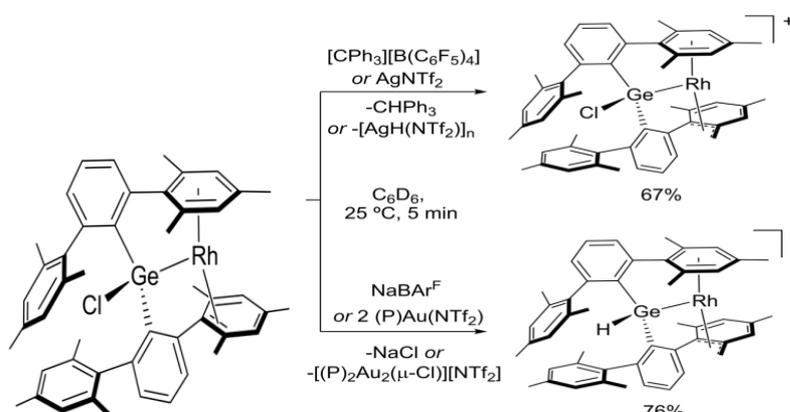


Предварительные реакции иона с электрофилами показывают, что реакции циклизации доступны при функционализации.

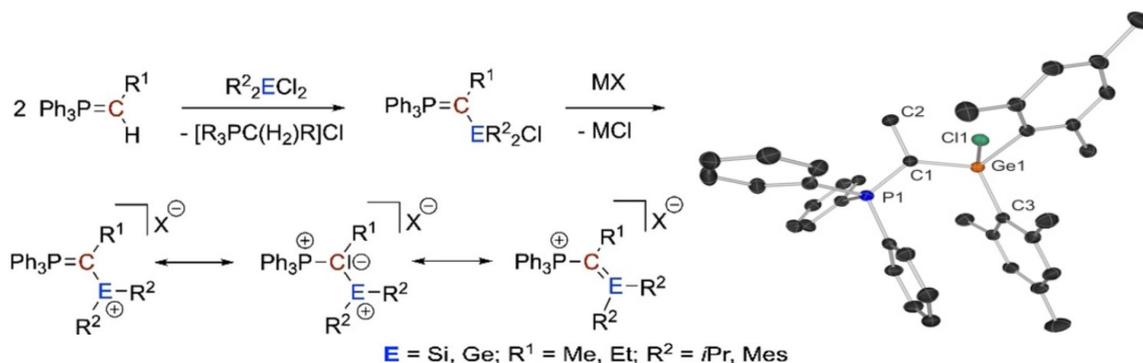
Тетрилены переходных металлов открывают новые пути химического сотрудничества с большими перспективами для катализа. В работе [34] сообщается о необычном комплексе родия(I), атом которого координирован объемистым гермиленом.



Для полученного гермилродия исследованы реакции гидридного и хлоридного отщепления.

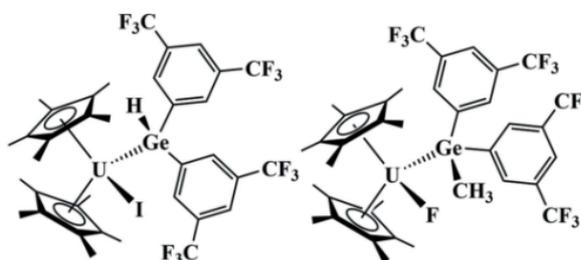


Синтезированы и полностью охарактеризованы α -силилированные и -гермилированные илиды фосфора общей формулы $\text{R}_3\text{PC}(\text{R}^1)\text{E}(\text{Cl})\text{R}^2_2$, несущие один хлоридный заместитель у элемента 14 группы [35].



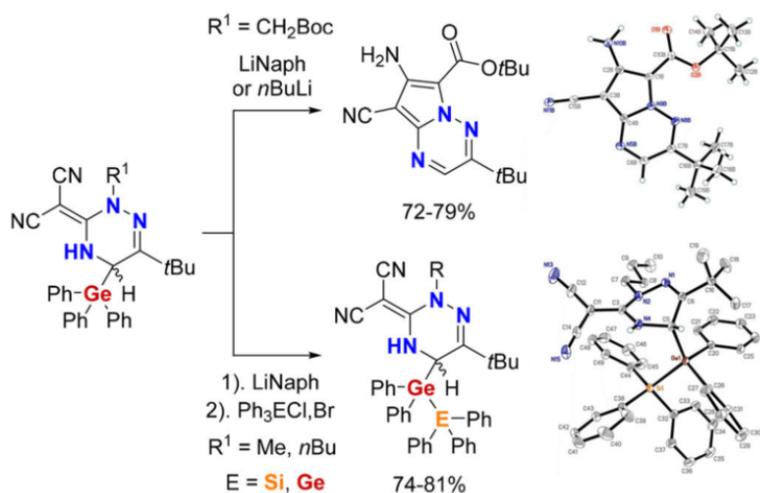
Реакции отщепления хлоридного заместителя обеспечили доступ к димерным или мономерным катионам, обладающим высоким сродством к фторид-иону, несмотря на относительно сильное взаимодействие цирид-Е с высоким характером двойной связи.

Примеры синтеза актинидных комплексов, включающих атомы германия, встречаются довольно редко и их реакционная способность практически неизвестна. В работе [36] сообщается о структурных характеристиках связей уран-германий со вторичным германидным лигандом.



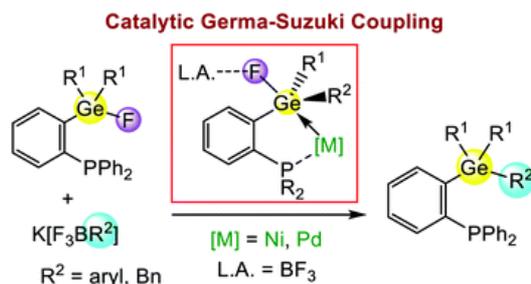
Атомы U координированы с двумя η^5 -координирующими лигандами Cp^* , галогенидным лигандом и германидным лигандом, который координируется только через атом германия. Геометрия комплекса представляет собой искаженный тетраэдр, в котором лиганды Cp^* занимают отдельные вершины.

Фрагментация связи Ge–Ph в 2-(6-^tBu-5-трифенилгермил-2-R-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3(2H)-илиден)малонитрилах (R = Me, n-Bu) с использованием нафталинида лития и дальнейшего захвата электрофилов H^+ , Ph_3SiCl или Ph_3GeBr дает соответствующие производные [37].



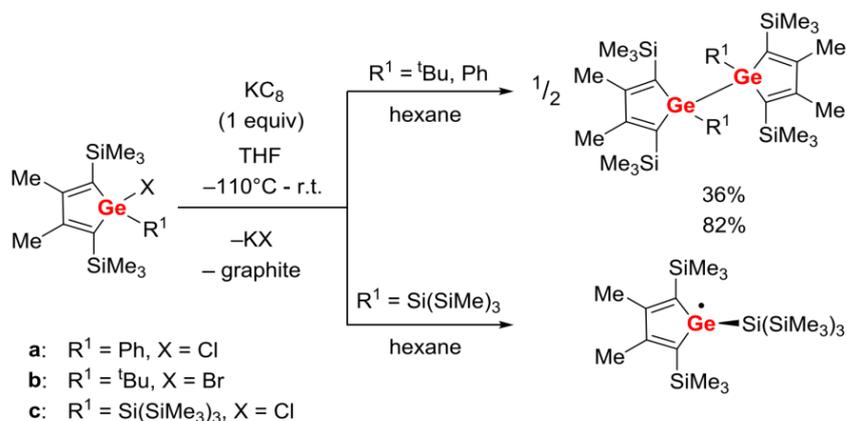
В случае $R = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bu}^t$ наблюдалось металлирование по экзоциклической метиленовой группе с образованием *трет*-бутил-7-амино-3-^tBu-8-цианопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6-карбоксилата в результате циклизации/отщепления атома Ge. Структуры синтезированных соединений подтверждены спектральными и рентгеноструктурными данными.

Обнаружено, что взаимодействия $\text{Pd/Ni} \rightarrow \text{Ge-F}$, поддерживаемые фосфинхелатированием, вызывают двойную активацию связей Ge–F в мягких условиях [38].



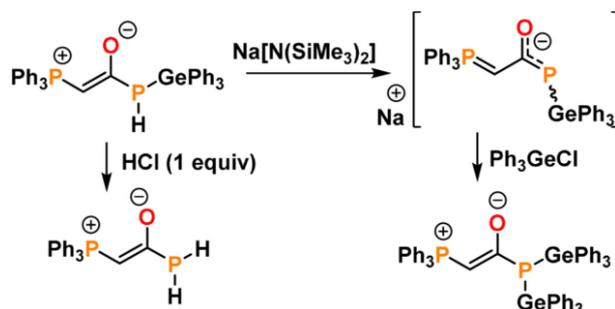
Это делает фторгерманы подходящими партнерами для каталитического *кросс*-сочетания Ge-C и позволяет впервые осуществить реакции Герма-Сузуки.

Сообщается о синтезе стабильных сила- и гермациклопентадиенильных радикалов путем осторожного стехиометрического восстановления соответствующих галогенидов калием [39].



Радикалы охарактеризованы методами ЭПР-спектроскопии и реакциями захвата. Спектроскопические параметры ЭПР синтезированных радикалов свидетельствуют лишь о небольшой спиновой делокализации в бутadiеновом звене вследствие *кросс*-гиперконъюгации. Силолил- и гермолил-анионы являются неизбежными побочными продуктами, их выделили в виде калиевых солей и характеризовали с помощью рентгеновской кристаллографии.

Взаимодействие Ph_3GePCO с илдом Ph_3PCH_2 и последующие реакции используются для доступа к $\text{Ph}_3\text{PCHC}(\text{O})\text{P}(\text{GePh}_3)_2$ и $\text{Ph}_3\text{PCHC}(\text{O})\text{PH}_2$ [40].

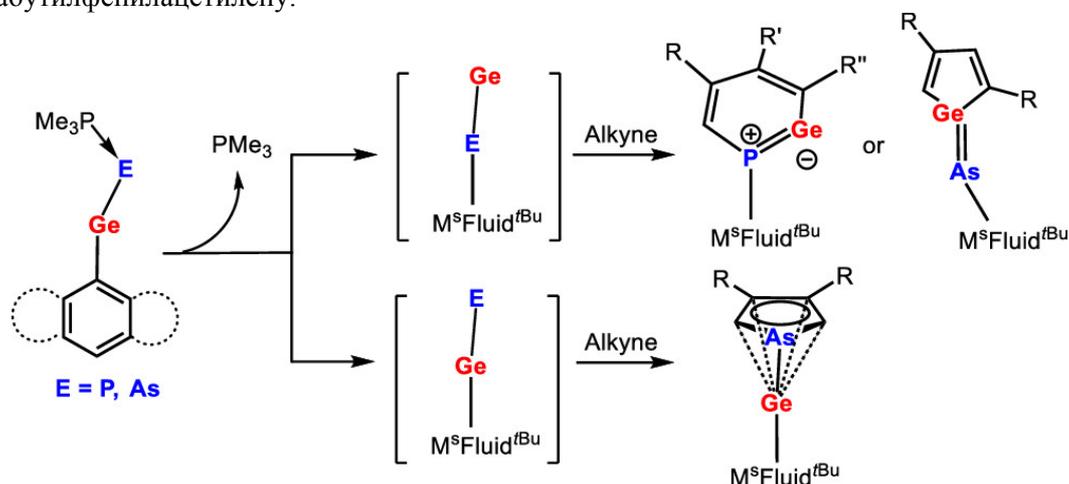


Цвиттер-ионная природа этих видов иллюстрирует новую стратегию стабилизации ацилфосфинов. Действительно, последний вид является редким примером стабильного на воздухе первичного ацилфосфина, лишённого стабилизирующего гетероатома, примыкающего к карбонильному фрагменту.

Синтез органических соединений германия R_2GeX_2

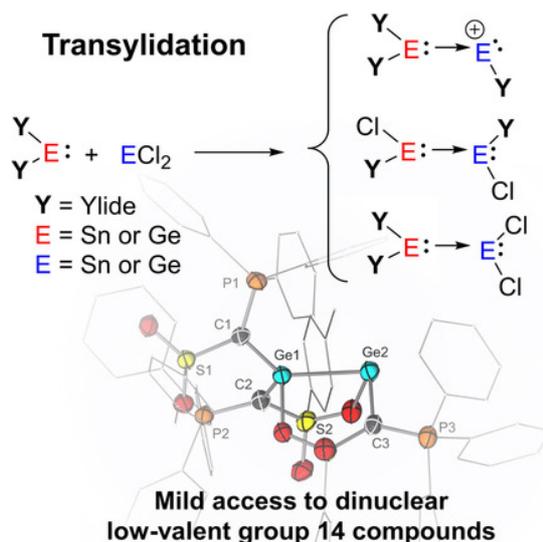
Органические соединения германия общей формулы R_2GeX_2 более изучены по сравнению с R_4Ge и R_3GeX , однако вопросы синтеза и особенностей строения функциональных и гетероциклических производных германия с двумя связями Ge-C мало изучены. О получении четырехкратно SiCl_3 -замещенных гетероадамантановых ядер Si_4Ge_6 , Si_5Ge_5 и Si_6Ge_4 из Me_2GeCl_2 и $\text{Si}_2\text{Cl}_6/\text{Cl}^-$ сообщалось в [41].

Взаимодействие хлоргермилена $\text{MsFluid}^{\text{tBu}}\text{-GeCl}$, закрепленного стерически обремененным гидриндаценовым лигандом $\text{MsFluid}^{\text{tBu}}$, с $\text{NaPCO}(\text{диоксан})_{2.5}$ и $\text{NaAsCO}(\text{18-с-6})$ в присутствии триметилфосфина привело к образованию триметилфосфинстабилизированных гермиленид-фосфинидена и -арсинидена, соответственно [45]. Структурные и расчетные исследования показали, что связь $\text{Ge-E}'$ ($\text{E}' = \text{P}$ и As) имеет кратный характер. Полученные комплексы проявляют разную реакционную способность по отношению к триметилсилилацетилену и 4-тетрабутилфенилацетилену.

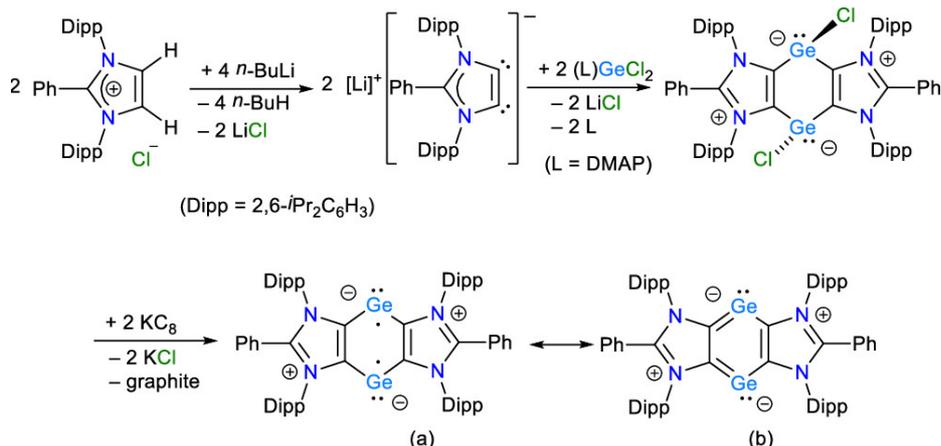


Если первый претерпевает циклоприсоединение с обоими алкинами с образованием шестичленных ароматических фосагермабензен-1-илиденов через более тяжелое изоцианидное промежуточное соединение $\text{MsFluid}^{\text{tBu}}\text{-Pge}$, то второй может служить синтетическим эквивалентом более тяжелых изоцианидов и нитрилов при обработке триметилсилилацетиленом и 4-тетрабутилфенилацетиленом с образованием арсагермена и арсолилгермилена соответственно.

Диилидзамещенные гермилены и станнилены типа Y_2E (Y =илид) служат реагентами для переноса илида и легкого доступа к низковалентным биядерным соединениям олова и германия [46]. Это трансилидирование протекает в мягких условиях и позволяет образовывать ряд биядерных комплексов, таких как германиевые аналоги винилового катиона $[(\text{Y})_2\text{GeGe}(\text{Y})]^+$ и илид(хлор)дигермена $[\text{Y}(\text{Cl})\text{GeGe}(\text{Cl})\text{Y}]$.

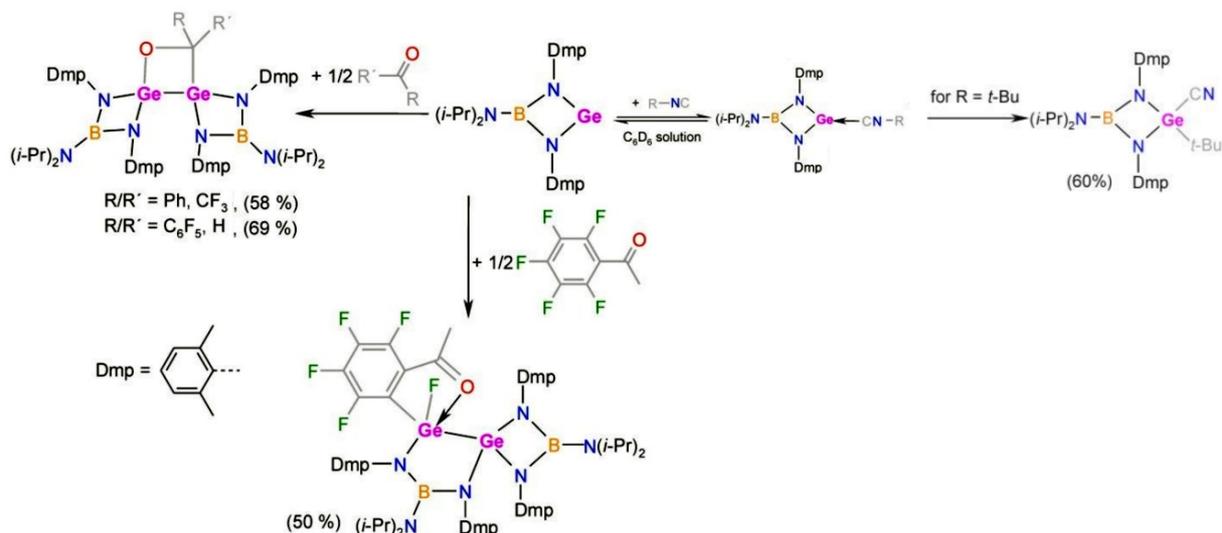


Циклическое соединение германия $[(\text{ADCPh})\text{Ge}]_2$ ($\text{ADCPh} = \{\text{CN}(\text{Dipp})\}_2\text{CPh}$, $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), содержащее π -электронный каркас C_4Ge_2 , выделено в виде красного кристаллического вещества, для которого расчеты CASSCF показывают синглетное основное состояние с закрытой оболочкой для 4 со значительным дирадикальным характером ($\gamma = 34\%$) [47].

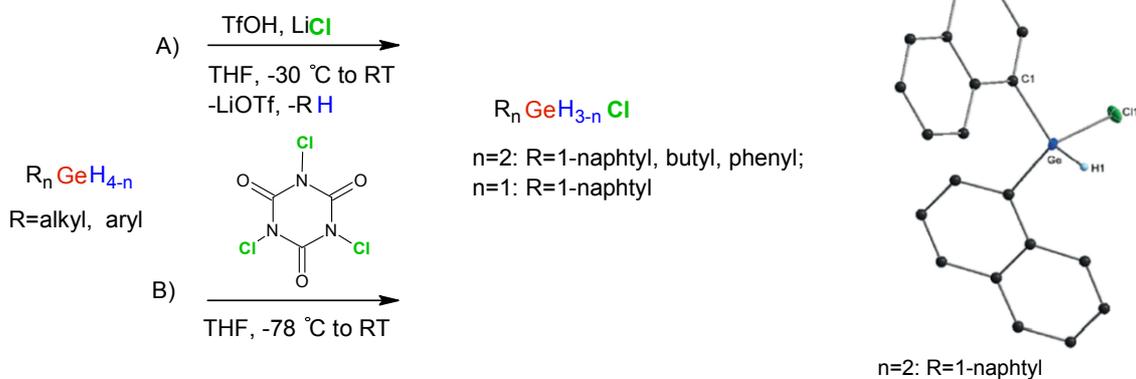


Так, дирадикалоид легко расщепляет водород при комнатной температуре с образованием нестабильного *bis*(гидридогермилена) [(ADCPh)GeH]₂.

Реакция двух эквивалентов гермилена [(*i*-Pr)₂NB(N-2,6-Me₂C₆H₃)₂Ge с карбонильными соединениями RC(O)R' привела к активации карбонильной функции и образованию, как правило, 4-(R,R')-1,2-дигерма-3-оксациклобутанов (R/R' = Ph/CF₃ или C₆F₅/H) [48].

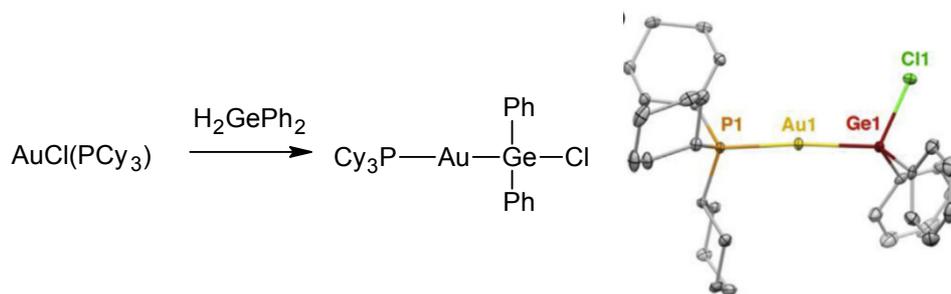


Методы селективного хлорирования органогермилгидридов были исследованы путем селективной функционализации органогермилгидридов типов R₃GeH, R₂GeH₂ и RGeH₃ (R = алкил, арил) [49].

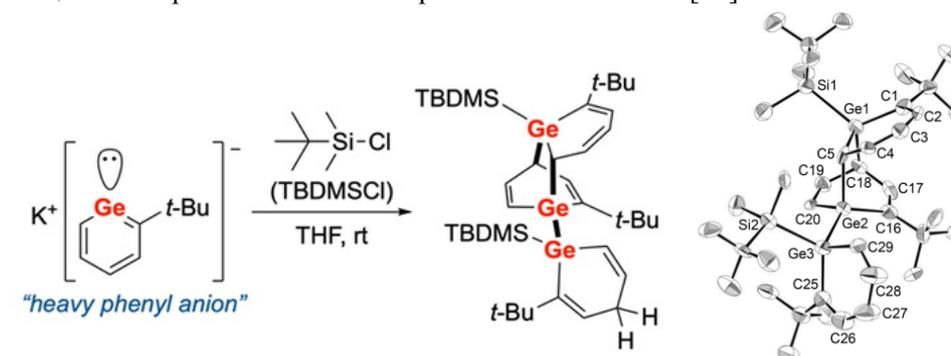


Использование трихлоризоциануровой кислоты (ТССА) позволяет напрямую преобразовать функции Ge-H в их монохлорированные производные R₂Ge(Cl)H и RGe(Cl)H₂.

Комплексе Au(I) с хлор(дифенил)гермилным лигандом [Au(GePh₂Cl)(PCy₃)₃] получен реакцией Ph₂GeH₂ с [AuCl(PCy₃)₃] [50].

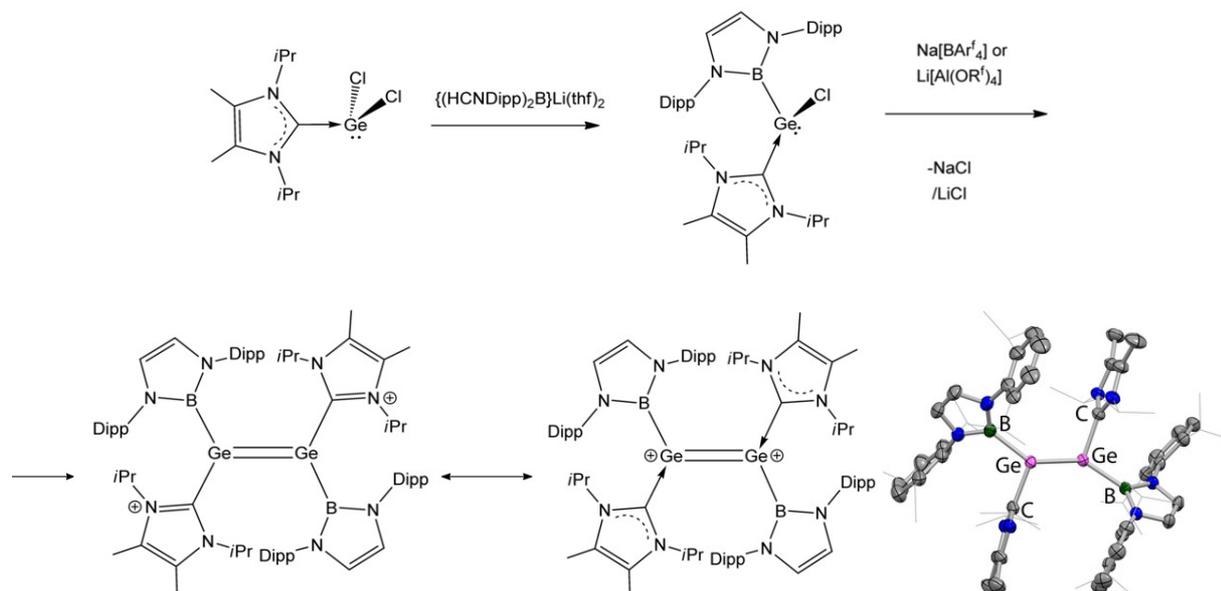


Реакция 2-*t*-Бу-гермабензилкалия с $\text{Me}_2(t\text{-Bu})\text{SiCl}$ (TBDMSCl) привела к связыванию двух TBDMS-замещенных германобензолов и германобензилкалия [51].



Структуру продукта установили методом рентгеноструктурного анализа. Механизм его образования был предложен с помощью теоретических расчетов.

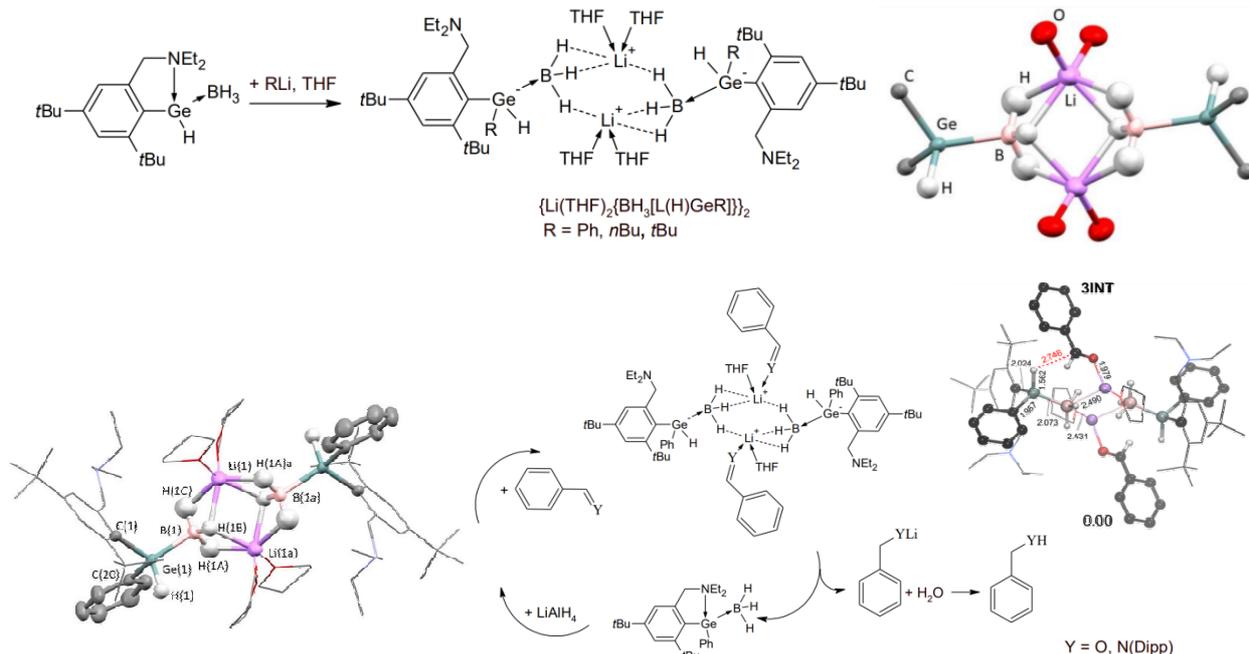
Синтез борилзамещенного катиона германия(II) $[\text{Ge}\{\text{B}(\text{NDippCH})_2\}(\text{IPrMe})]^+$ (Dipp=2,6-диизопропилфенил) с опорным донором N-гетероциклического карбена (NHC) был исследован методом PCA [52].



Показано, что эта разновидность димеризуется в таких условиях с образованием $[(\text{IPrMe})\{\text{HCNDipp}\}_2\text{B}\}\text{Ge}=\text{Ge}\{\text{B}(\text{NDippCH})_2\}(\text{IPrMe})]^{2+}$ (IPrMe = 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазолин-2-илиден), который можно рассматривать как дигермен, функционализированный имидазолием. Димер расщепляется в присутствии донорных растворителей, таких как [D8]thf или [D5]пиридин, с образованием мономерных аддуктов типа $[\text{Ge}\{\text{B}(\text{NDippCH})_2\}(\text{IPrMe})(\text{L})]^+$.

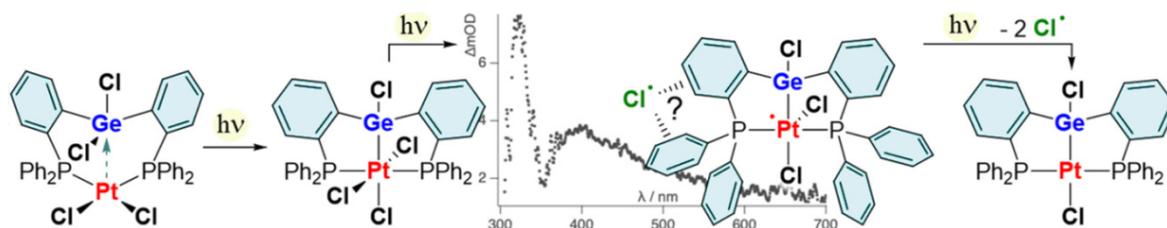
Взаимодействием мономерного C,N-хелатного органогерманийгидрида(II) $\text{L}(\text{H})\text{Ge}-\text{BH}_3$ с литийорганическими солями RLi получены гидрогерманатобораты лития $(\text{Li}(\text{THF})_2\{\text{BH}_3[\text{L}(\text{H})\text{GeR}]\})_2$,

которые использовали в качестве источника LiH для восстановления органических связей C=O или C=N в неполярных растворителях, сопровождающегося отщеплением нейтрального комплекса L(Ph)Ge·BH₃ [53].



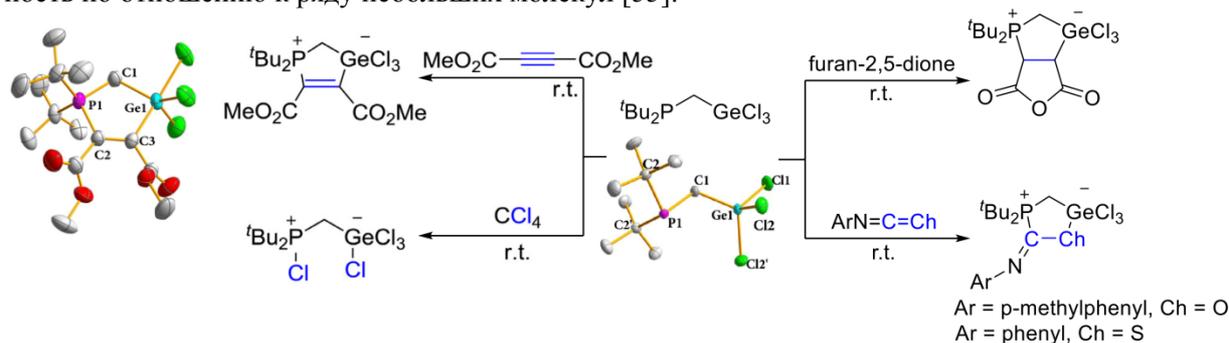
Экспериментальные и теоретические исследования позволяют предположить, что хотя атом Li в $(Li(THF)_2\{BH_3[L(H)GePh]\})_2$ координирует связь C=O, активным компонентом в реакции восстановления является фрагмент GeH. Наконец, бензальдегид восстанавливали смесью L(H)Ge·BH₃ с PhLi в неполярных растворителях.

Новый комплекс дихлорида платины, поддерживаемый амбифильным бисфосфинодихлоргермановым лигандом, фотоизомеризуется в гермилльный комплекс четырехвалентной платины с трихлоридом платины [54].



Дальнейшее облучение этого нового комплекса приводит к отщеплению хлора и образованию ковалентной связи Pt–Ge. Спектроскопия переходного поглощения указывает на наличие комплекса с переносом заряда, включающего образующийся атом хлора и ароматический лиганд.

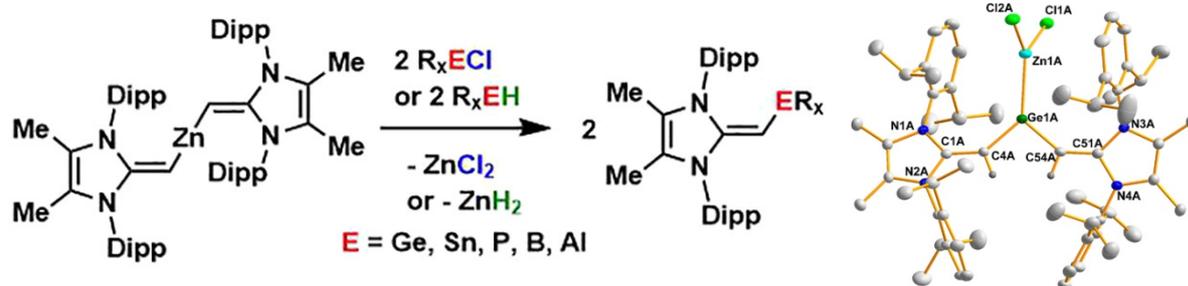
По реакции метатезиса tBu_2PCH_2Li с тетрахлоргерманием был получен новый германо-платиновый комплекс $Cl_3GeCH_2PtBu_2$, который проявляет более высокую реакционную способность по отношению к ряду небольших молекул [55].



Так, при обработке комплекса избыточным количеством тетрахлорметана (2,3 экв.) образуется цвиттер-ионный аддукт $\text{Cl}_4\text{GeCH}_2\text{P}(\text{Cl})\text{tBu}_2$, а циклоприсоединение диметилбут-2-индиоата проходило плавно при комнатной температуре и давало цвиттер-ионный циклический винил, как и реакция с фуран-2,5-дионом. Все соединения полностью охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР), а два из них - методом монокристаллической рентгеновской дифракции.

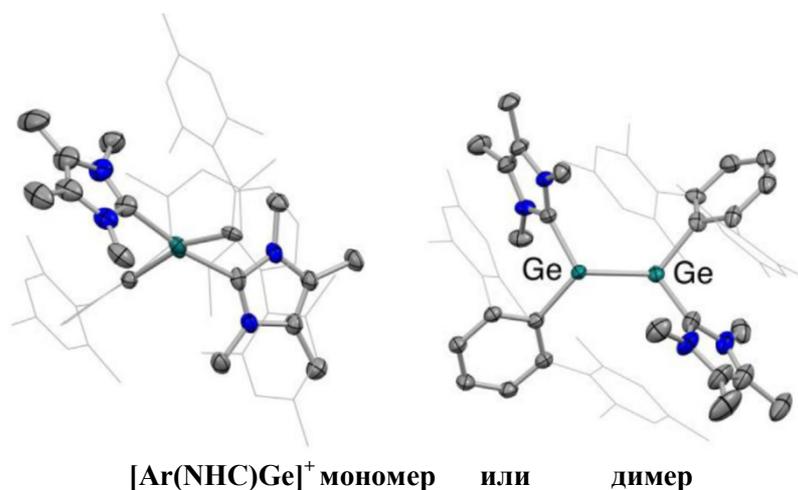
Ранее мы уже отмечали [34] координацию гермилена $[(\text{Ar}^{\text{Mes}2})_2\text{Ge} :]$ ($\text{Ar}^{\text{Mes}} = \text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-\text{Me}_3)_2$) с $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ($\text{COD} = 1,5$ -циклооктадиен), которая дает нейтральный гермилый комплекс с родиевым центром, демонстрирующим как η^6 -, так и η^2 -координацию с двумя мезитильными кольцами в необычной структуре типа клешней.

Анионные N-гетероциклические олефины (aNHO) хорошо подходят для стабилизации низкокоординированных неорганических комплексов благодаря их стерической перестраиваемости и сильной способности отдавать σ - и π -электроны. В исследовании [56] показано, что новый двухкоординационный комплекс цинка $(\text{MeIPrCH})_2\text{Zn}$ ($\text{MeIPrCH} = [(\text{MeCNDipp})_2\text{C}=\text{CH}]$, $\text{Dipp} = 2,6$ -диизопропилфенил) участвует в широком спектре реакций метатезиса с элементоорганическими галогенидами и гидридами.



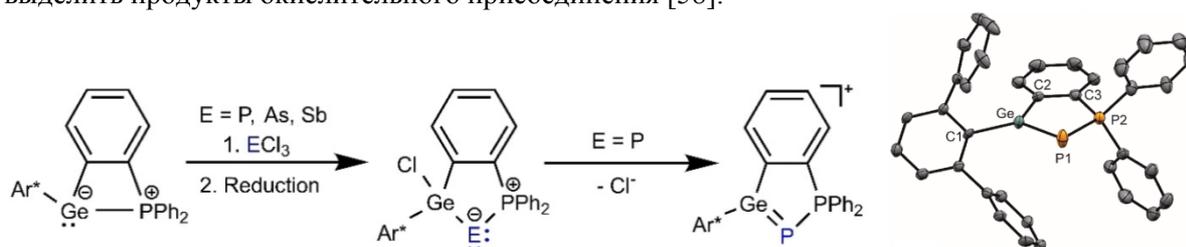
В случае галогенидов 14-й группы Cl_2E -диоксана ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) происходит трансметаллирование с образованием биядерных катионов пропелланообразной формы $[(\text{MeIPrCHE})_2(\mu\text{-Cl})]^+$, а фосфиновый лиганд, блокированный aNHO, MeIPrCH-PPh_2 получается при взаимодействии $(\text{MeIPrCH})_2\text{Zn}$ с ClPPh_2 . Наконец, удаление ZnH_2 приводит к трансметаллированию между $(\text{MeIPrCH})_2\text{Zn}$ и гидроборанами и гидроалюманам, что приводит к образованию кислых по Льюису -борилов и -аланов, поддерживаемых aNHO.

Сообщается о первых примерах изолируемых терфенилзамещенных гермилей-илиденов $[(\text{NHC})(\text{Ar})\text{Ge}]^+$ [57]. Показано, что в твердом состоянии они являются моно- или димерами в зависимости от объема арильных и NHC-заместителей.



В случае биядерных систем способность выступать в качестве функционального источника мономера может быть продемонстрирована путем активации PhSiH_3 посредством окислительно-присоединения Si-H.

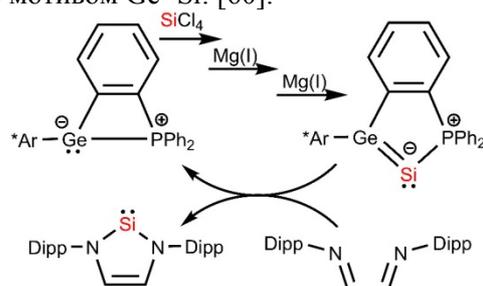
Обработка пары гермилен-фосфин трихлоридами фосфора, мышьяка и сурьмы позволила выделить продукты окислительного присоединения [58].



Восстановление этих соединений металлическим натрием или LiBHET_3 привело к синтезу фосфинидена, арсенидена и стибинидена. После отделения галогенида был выделен гермафосфен, и данные его ЯМР ^{31}P были проанализированы с помощью квантово-химических расчетов.

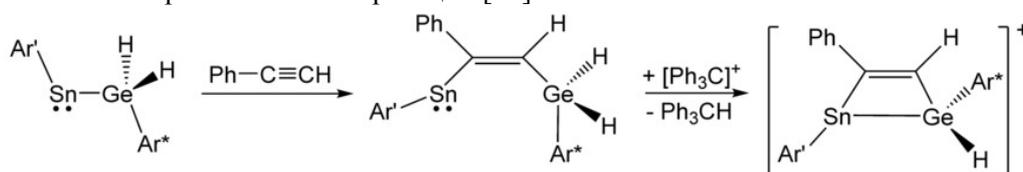
Метатезис двойных углерод-углеродных связей – «перетасовка» составляющих их карбеновых фрагментов – является чрезвычайно важным препаративным инструментом в органическом синтезе. Метатезис гомологов более тяжелых алкенов ограничен редкими непродуктивными примерами в химии фосфора и перекрестным метатезисом смешанных более тяжелых алкинов. В работе [59] сообщается о термически индуцированном метатезе специально созданных несимметрично замещенных дигерменов без переходных металлов. Таким образом, исходные материалы $\text{A}_2\text{Ge}=\text{GeAB}$ превращаются в симметрично замещенные производные типов $\text{A}_2\text{Ge}=\text{GeA}_2$ и $\text{ABGe}=\text{GeAB}$. Использование связанных вспомогательных доноров (диметиланилиновых групп) в заместителях Б обеспечивает внутримолекулярную донорно-акцепторную стабилизацию временных гермиленовых фрагментов, опосредованность которых доказана экспериментами по захвату. Расчеты теории функционала плотности проливают свет на термодинамическую движущую силу метатезиса и подтверждают решающую роль связанного донора. С аналогично оснащенным мостиковым предшественником тетрагермадиена ($\text{A}_2\text{Ge}=\text{GeB-X-BGe}=\text{GeA}_2$) происходит метатезисная полимеризация более тяжелого ациклического диена, по аналогии с широко распространенной полимеризацией метатезиса ациклического диена (ADMET) в углеродном случае, с образованием полидигермена.

Стабилизированный фосфином гермасиленилиден синтезируется по пути окислительного присоединения SiCl_4 по паре гермилен-фосфин Льюиса. Низкотемпературное восстановление с использованием $\{(\text{MesNacnac})\text{Mg}\}_2$ привело к образованию промежуточного соединения хлорсилсила и, наконец, к молекуле с мотивом $\text{Ge}=\text{Si}$: [60].



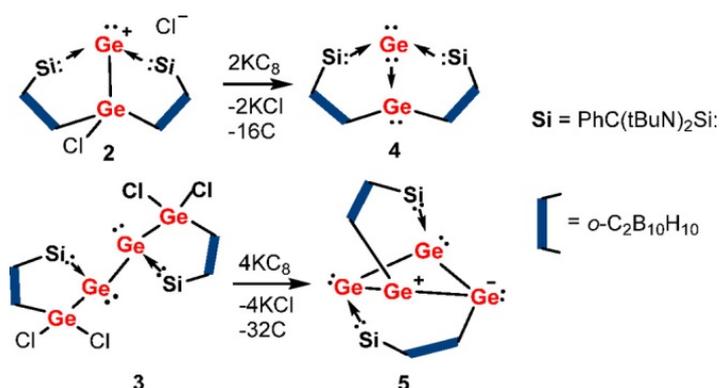
Внутри хелатирующего фосфин-гермилена низковалентный атом кремния стабилизируется и переносится в диазабутадиен с образованием N-гетероциклических силиленов. Было обнаружено, что из-за высокой реакционной способности стабилизированного фосфином гермасиленилидена реакция двух звеньев $\text{Ge}=\text{Si}$: приводит к образованию кольцевой молекулы Si_2Ge_2 , содержащей гермасилен, замещенный силиленом.

Фенилацетилен присоединяется к $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{-SnAr}^*]$, $[\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{-PbAr}^*]$ и $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{-PbAr}^*]$ в региоселективной и стереоселективной реакции [61].



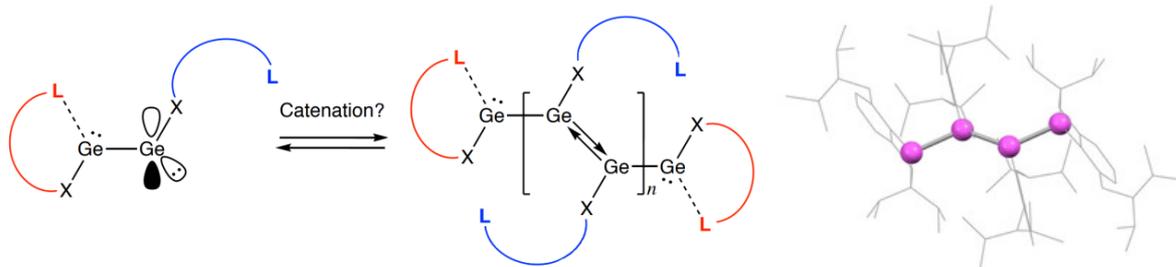
Химические сдвиги ЯМР олефинов были исследованы с использованием двух- и четырех-компонентных релятивистских расчетов методом DFT, поскольку спин-орбитальные эффекты могут быть большими. Отщепление гидрида осуществляли обработкой $[\text{Ar}'\text{SnPhC}=\text{CHGeH}_2\text{Ar}^*]$ тритиловой солью $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ с получением катионного гермастаннациклобутена.

Первый гермилон-гермилен-парный комплекс $\text{Ge}(0)\text{--Ge(II)} \text{Ge}_2(\text{LSi})_2\text{Ge}_2$ и молекулярный кластер $\text{Ge}_4(\text{LSi})_2\text{Ge}_4$, поддерживаемые хелатирующими карбанионными *орто*-C,C'-дикарборандиил-силиленовыми лигандами LSi [$\text{L} = \text{C}_3\text{C}'\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{Si} = \text{PhC}(\text{tBuN})_2\text{Si}$] синтезированы и выделены восстановлением соответствующих предшественников хлоргермил-гермилиумилиденхлорида, $[(\text{LSi})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Ge}]^+\text{Cl}^-$ и $(\text{LSi})_2\text{Ge}_4\text{Cl}_4$ с C8K соответственно [62].



Последние были получены в результате реакции *орто*-C,C'-дикарборандиилфосфин-силиленового лиганда PLSi { $\text{P} = \text{P}[\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2]_2$ } и GeCl_2 диоксана. Молекулярные структуры всех полученных комплексов установлены и подтверждены спектроскопически и кристаллографически.

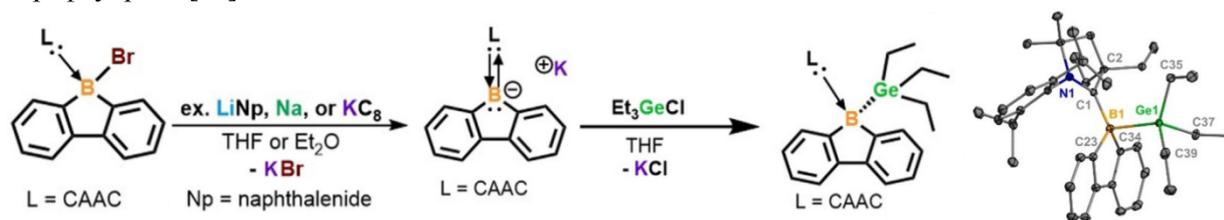
Сообщается о новом подходе к рациональному построению цепочек атомов металлов 14-й группы, связанных неподдерживаемыми связями металл-металл, который использует гемилабильные вспомогательные лиганды для создания ненасыщенных металлических центров [63].



Образующиеся олигодиметаллиновые цепи имеют чередующиеся одинарные и двойные связи металл-металл.

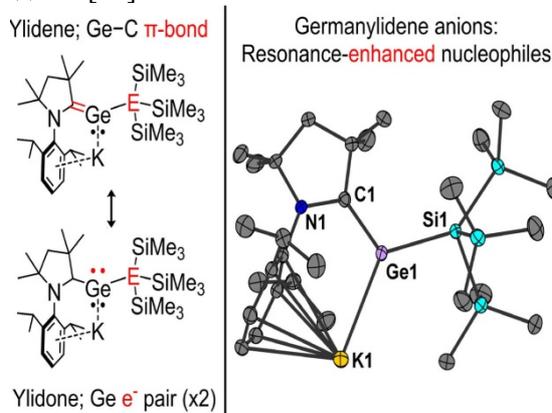
Синтез органических соединений германия RGeX_3

В литературе описаны германийорганические соединения, имеющие в своем составе лишь одну связь Ge--C , которые можно синтезировать, например, из моноанионов 9-карбен-9-борафлуорена [64].



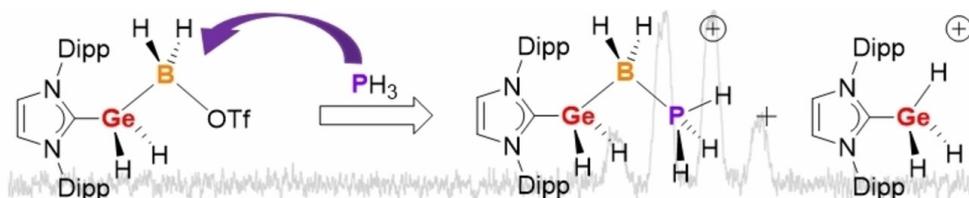
Помимо полной характеристики с помощью рентгеновской кристаллографии и ЯМР-спектроскопии, нуклеофильный характер борил-анионов подтверждается расчетами DFT и экспериментально исследуется с помощью реакций с галогенидами металлов и diketонами.

Ступенчатое восстановление гермиленов через стабильные и изолируемые германиевые радикалы дает германилиден-анионы, поддерживаемые циклическим (алкил)(амино)карбеном и гиперметаллильными лигандами [65].



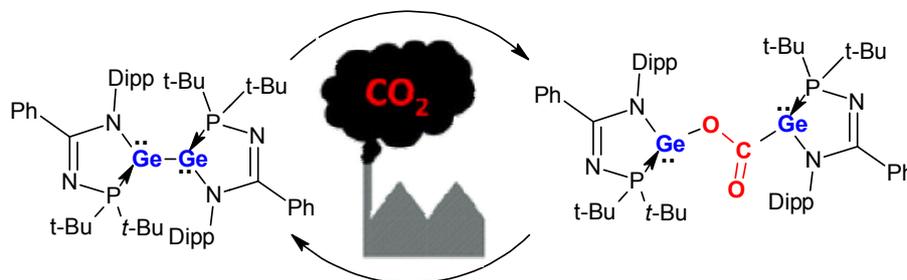
Анионы содержат высокообогатенный электронами германиевый центр со значительным илидоновым характером и являются эффективными одноцентровыми нуклеофилами, которые реагируют даже со слабыми электрофилами.

Синтезировано NHC-стабилизированное соединение IDipp · GeH₂BH₂OTf. Исследования реакционной способности этого нового строительного блока с различными фосфинами и AsPh₃ показали его потенциал служить идеальным предшественником для беспрецедентных соединений с катионными группами, содержащими германий [66].



Кроме того, реакция IDipp · GeH₂BH₂OTf с PH₃ приводит к образованию материнских гидридов [IDipp · GeH₂BH₂PH₃][OTf] и [IDipp · GeH₃][OTf].

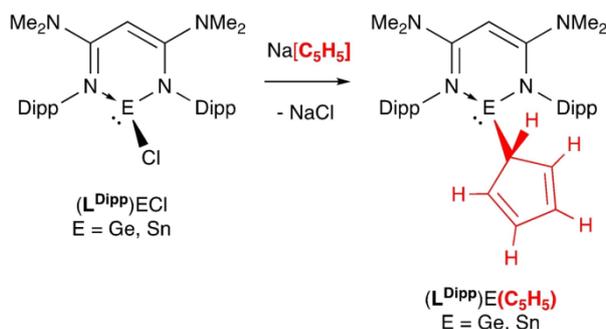
N-фосфиноамидинатодигермины [LGe–GeL] (L = 'Bu₂PNC(Ph)NAr, Ar = 2,6-'Pr₂C₆H₃, Ar = Ph) претерпевают обратимую активацию CO₂ с образованием продукта присоединения [LGe–OC(O)–GeL] [67]. Продукт присоединения легко реагирует с дифенилацетиленом или гексафторбензолом с выделением CO₂.



В работе [68] описывается применение метатезиса гидридов на молекулярной основе для получения метастабильных дигидридов германия(II) с составами, приближающимися к [GeH₂]_n. Обычный исходный материал для этой работы [Ge(O^tBu)₂] был получен с высоким выходом и, как было показано, подвергается обмену O^tBu/H на Ge с источниками гидридов пинаколбораном (HBpin), катехолбораном (HBcat) и гидридом диизобутилалюминия (DIBAl-H) с получением материалов [GeH₂]_n в виде твердых веществ от желтого до оранжевого цвета. Нагревание этих веществ до 200 °C приводит к сужению оптической запрещенной зоны (от 2,5 эВ) и генерации

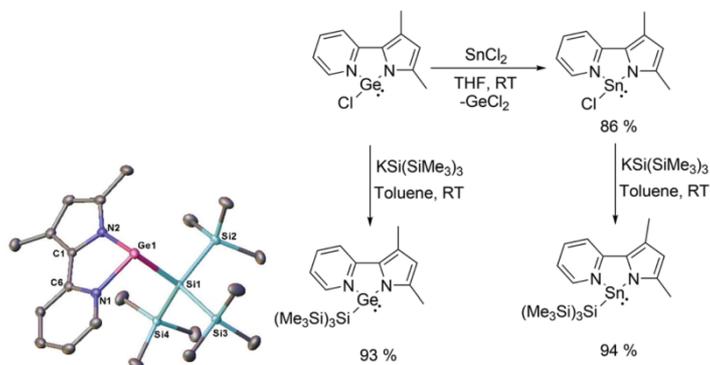
аморфного Ge. Реакция $[\text{Ge}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ с избытком $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SiMe}_2$ в толуоле при 70°C обеспечивает удобный путь получения тонких пленок аморфного Ge, включая его осаждение на мягкие подложки, такие как полиэтилентерефталат (ПЭТ). Также показано, что $[\text{Ge}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ является подходящим предкатализатором борилирования альдегидов.

Исследовано использование аминифункционализированного β -дикетиминатного N-лиганда в химии низковалентного кремния. В частности, исследуется использование $(\text{LDipp})\text{SiCl}$ ($\text{LDipp}=\text{HC}\{(\text{Me}_2\text{N})\text{CNDipp}\}_2$) для получения кремнийсодержащих продуктов посредством химического метатезиса в свете ранее сообщавшихся осложнений, возникающих из-за сжатия гетероциклического кольца [69].

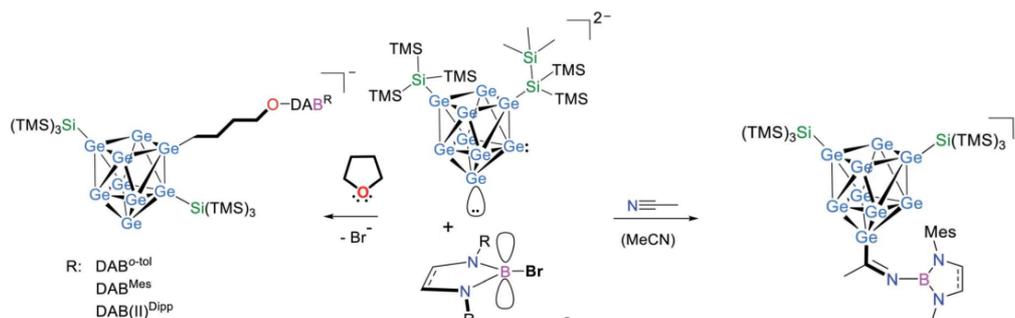


В случае $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ метатезис хлоридов сопровождается не перегруппировкой N-лиганда, а процессом миграции водорода от атома C к атому Si, приводящим к образованию частиц гидридосилиция(IV) $(\text{LDipp})\text{Si}(\text{H})(\text{C}_5\text{H}_4)$, который имеет силафульвеновое ядро. Потенциальное промежуточное соединение, возникающее в результате первоначального замещения хлорид/циклопентадиенид, можно смоделировать с помощью химии соответствующих систем Ge(II) и Sn(II), которые генерируют $(\text{LDipp})\text{E}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ ($\text{E}=\text{Ge}, \text{Sn}$) посредством прямого метатезиса. Гидрид Si(II) можно получить из $(\text{LDipp})\text{SiCl}$ путем метатезиса с использованием реагента d-блока, который может действовать как источник гидрида и координационная ловушка для $(\text{LDipp})\text{SiH}$. Таким образом, реакция $(\text{LDipp})\text{SiCl}$ с $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ приводит к образованию $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{Si}(\text{H})\text{LDipp}\}$ – первого силиленового комплекса, содержащего этот полусэндвич-фрагмент марганца.

В работе [70] описано получение ряда новых гермиленов и станниленов с пиридилпирролидо-лигандом. Это очень необычный пример трансметаллирования между двумя элементами одной группы. Впоследствии указанные синтоны были использованы для получения гермилена и станнилена, содержащих *tris*(триметилсилил)силильные (гиперсилильные) фрагменты. Все соединения охарактеризованы методами монокристаллической рентгеновской дифракции и современными спектроскопическими исследованиями.

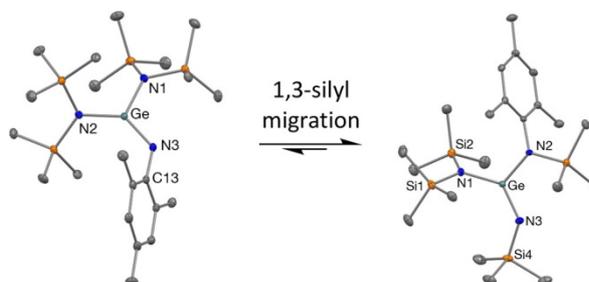


Хотя гомоатомные девятатомные кластеры германия известны уже два десятилетия, их химические свойства до сих пор редко исследуются. Обнаружено, что кластеры элементов основной группы ионов Цинтла обладают реакционноспособной неподеленной парой электронов; показан новый путь связывания лигандов с функциональными группами ядра кластера $[\text{Ge}_9]$ посредством образования связи Ge–C. Сообщается о реакционной способности $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{TMS})_3\}_2]^{2-}$ (TMS = триметилсилил) по отношению к ряду кислых бромборанов Льюиса [71].



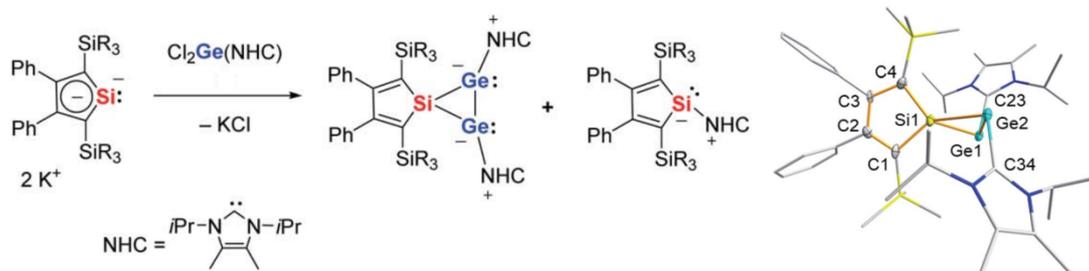
Реакция $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{TMS})_3\}_2]^{2-}$ и DAB^{o-tol}-Br (DAB = 1,3,2-диазaborолидин; *o*-тол = 2-метилфенил) приводила, в зависимости от хода реакции, либо к образованию $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{TMS})_3\}_2\text{DAB}^{o\text{-tol}}]^-$ при прямых взаимодействиях Ge–B, либо к образованию $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{TMS})_3\}_2(\text{CH}_2)_4\text{O-DAB}^{o\text{-tol}}]^-$ с фрагментом раскрытого кольца. В отличие от этого, активация CH_3CN требует одновременного присутствия кислот Льюиса и основных реагентов Льюиса.

Сообщается о синтезе ароматических германиминов $[(\text{HMDS})_2\text{Ge}=\text{NAr}]$ (Ar = Ph, Mes, Dipp; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, Dipp = 2,6-^{*i*}Pr₂C₆H₃) и исследовании их реакционной способности [72]. $[(\text{HMDS})_2\text{Ge}=\text{NPh}]$ разлагается при температуре выше –30 °С, а $[(\text{HMDS})_2\text{Ge}=\text{NDipp}]$ вступает во внутримолекулярную реакцию при температуре 60 °С. Было показано, что $[(\text{HMDS})_2\text{Ge}=\text{NMes}]$ перегруппировывается посредством миграции 1,3-силила с образованием $[(\text{HMDS})\{(\text{SiMe}_3)(\text{Mes})\text{N}\}\text{Ge}(\text{NSiMe}_3)]$ в равновесной смеси 1:7 при комнатной температуре.



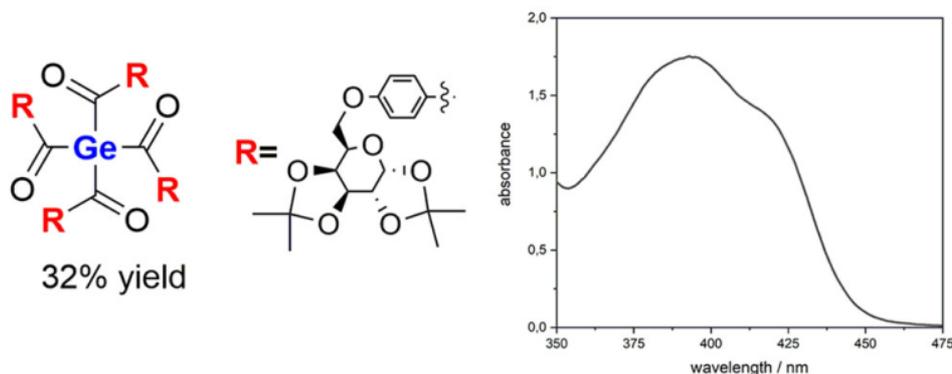
Эти последние германимины реагируют с ненасыщенными полярными субстратами, такими как CO_2 , кетоны и арилизоцианат, по пути [2+2]-циклоприсоединения.

Обработка калиевых солей силольных дианионов донорно-стабилизированными дихлоридами германия привела к ожидаемым силагермафульвенилиденам $\text{R}_2\text{Si}=\text{Ge}(\text{Do})$ (R_2Si = 1-силациклопентадиендиил, Do = N-гетероциклический карбен (NHC)) лишь в качестве временных интермедиатов в побочной реакции [73]. Они были обнаружены методом ЯМР-спектроскопии, и в одном случае был выделен формальный димер 2,4-дисила-1 λ^3 ,3 λ^3 -дигерметан. Основными продуктами этих реакций являются сила-бис- λ^3 -гермираны, т.е. непосредственно связанные между собой дигермилены, входящие в состав трехчленного цикла.



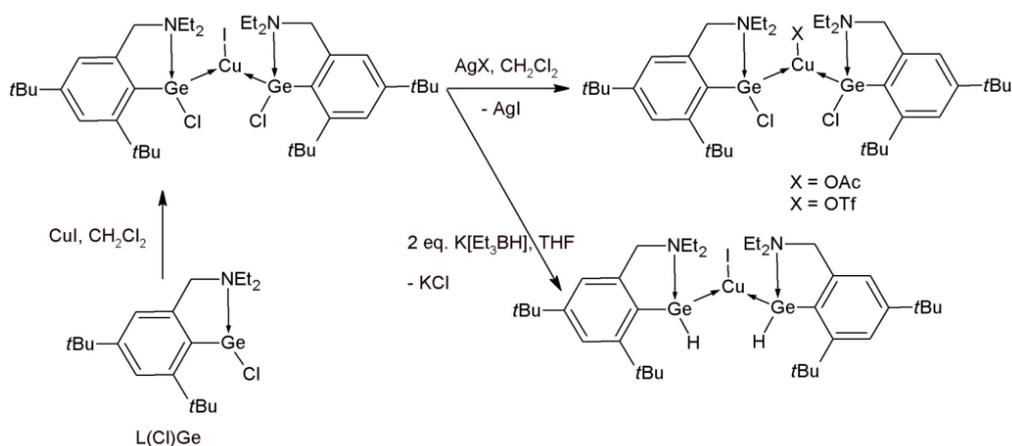
Структурные данные, подтвержденные результатами расчетов функционала плотности, подтверждают дигермиленовую природу этих продуктов с длинной внутренней циклической связью Ge–Ge, которая снижает присущую силагермиранам высокую кольцевую деформацию.

Описан удобный синтетический метод получения d-галактозамещенных ацилсиланов и ацилгерманов. Эти соединения ацильной группы 14 легко доступны и имеют хорошие выходы [74].



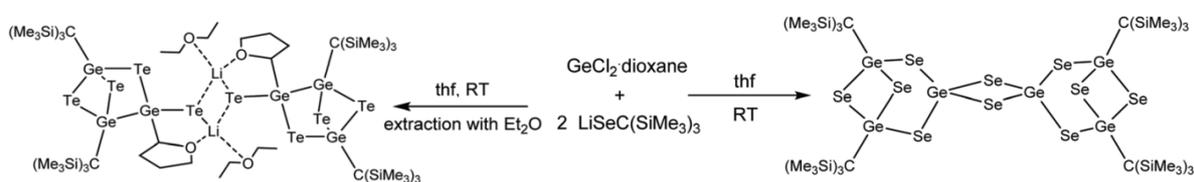
Их структурные свойства были проанализированы с помощью сочетания методов ЯМР, рентгеновской кристаллографии монокристаллов и УФ-спектроскопии. D-галактозамещенный тетраацилгерман представляет собой новый интересный фотоинициатор видимого света, основанный на его поглощающих свойствах, а также высокой растворимости.

Комплекс $[L(H)Ge]_2CuI$ ($L=[2-(CH_2NEt_2)-4,6-tBu_2-C_6H_2]$), нанесенный на два нейтральных органогермиленидгидрида $L(H)Ge$, получен замещением $GeCl$ связи из $[L(Cl)Ge]_2CuI$ [75].



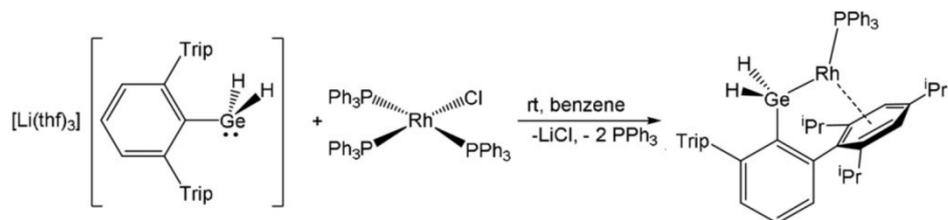
Напротив, замещение связи CuI привело к образованию комплексов $[L(Cl)Ge]_2CuX$ ($X=OAc, OTf$).

Реакция $GeCl_2$ ·диоксан с $LiEC(SiMe_3)_3$ ($E = Se, Te$) дает неожиданные продукты, отличные от продуктов ранее представленной реакционной системы $GeCl_2$ ·диоксан/ $LiSC(SiMe_3)_3$. Здесь $LiEC(SiMe_3)_3$ ($E = Se, Te$) выступает как донор атома халькогена и одновременно как заместитель, образуя каркасные соединения состава $[(R_xGe_y)_E_z]$ с уникальными структурными особенностями ядер Ge/E [76].

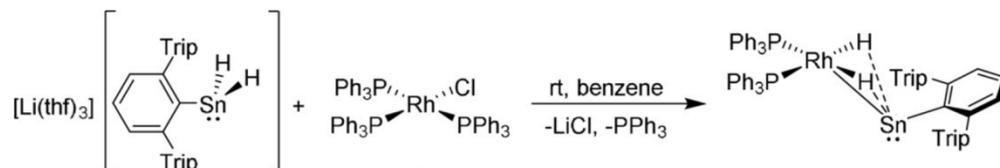


Представлены молекулярные структуры вместе с возможным механизмом образования каркасного соединения селен/германий $\{((SiMe_3)_3CGe)_2GeSe_4\}_2(\mu_2-Se)_2$, подтвержденным квантово-химическими расчетами.

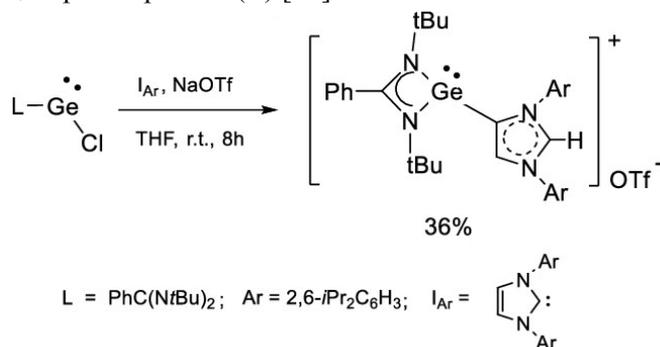
Гомологичный германат-анион $[Ar^*GeH_2]^-$ реагирует с электрофилом родия – хлоридом *трис*(трифенилфосфин)родия – с образованием $(Ph_3P)RhGeH_2Ar^*$ [77]. В этом комплексе образуется связь $Ge-Rh$; гидридные заместители остаются при атоме германия и фенильный фрагмент терфенильного заместителя показывает η^6 -координацию по родию.



Очевидно, из-за большей стабильности связи Ge-H гидридные заместители не координируются с родием как это наблюдается при аналогичном взаимодействии соединения олова с хлоридом *трис*(трифенилфосфин)родия.

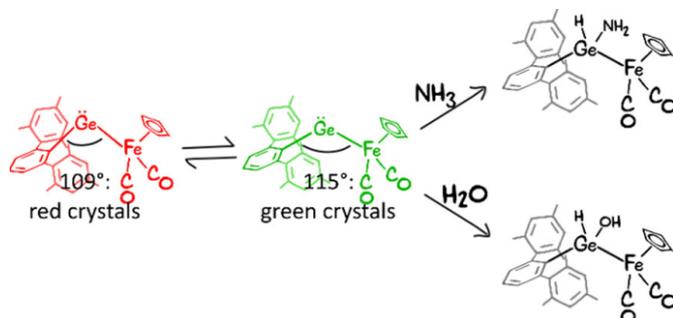


Реакция амидинатогермалана $LGe(:)Cl$ [$L = PhC(NtBu)_2$] с N-гетероциклическим карбеном I_{Ar} [$:C\{N(Ar)CH\}_2$, где $Ar = 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$] и NaOTf в тетрагидрофуране (ТГФ) легко дает катион германия(II) $[LGe(:-)_a I_{Ar}]^+ OTf^-$, где I_{Ar} изомеризуется в аномальный N-гетероциклический карбен $_a I_{Ar}$, координирующийся с центром германия(II) [78].



Продукт реакции был охарактеризован методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса и рентгеновской кристаллографии, а сценарии их связывания были исследованы с помощью расчетов теории функционала плотности. Эти исследования открывают новый взгляд на химию карбена и германия.

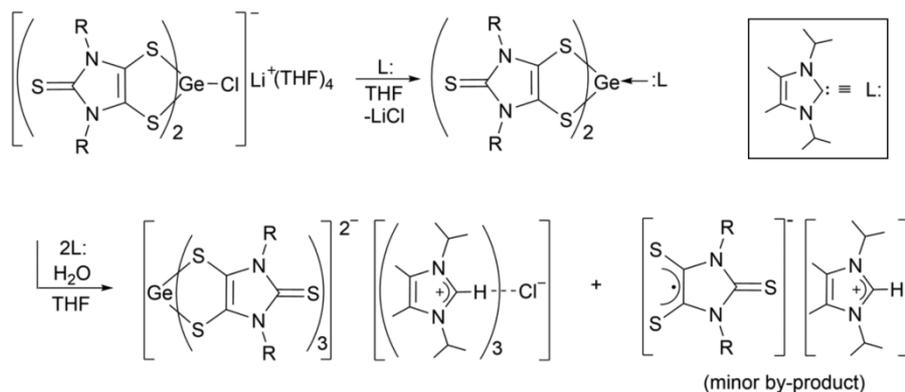
Ферриогермилены $ArGeFeCp(CO)_2$ ($Ar = C_6H_3(C_6H_2Me_3-2,4,6)_2$, $C_6H_3(C_6H_3iPr_2-2,6)_2$, $Cp = \eta^5-C_5H_5$) реагируют с избытком NH_3 с образованием продуктов внедрения $ArGe(NH_2)(H)FeCp(CO)_2$ [79].



Аналогично первый ферриогермилен реагирует с водой с образованием продукта внедрения $ArGe(OH)(H)FeCp(CO)_2$. Все комплексы охарактеризованы методами ЯМР, УФ-, ИК-спектроскопии и рентгеновской кристаллографии.

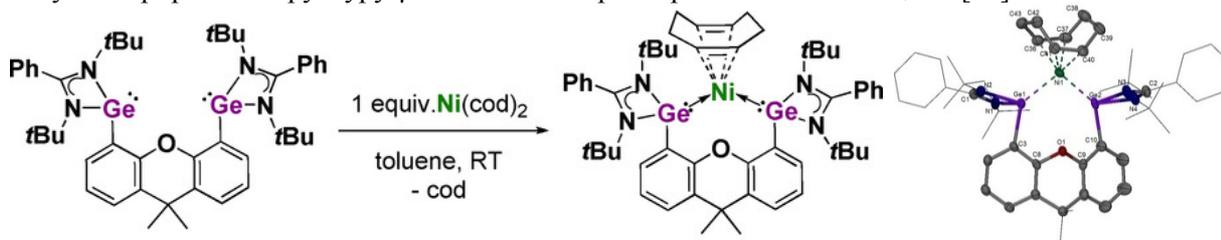
Если реакция 1:1 литийорганического соединения, содержащего анион *бис*(дитиолен)хлоргермания, с N-гетероциклическим карбеном ($\{(Me)CN(i-Pr)\}_2C:$) в ТГФ привела к лигандзамещенному продукту, то соответствующая реакция 1:2 (в присутствии H_2O) дает пер-

вый структурно охарактеризованный *трис*(дитиолен)дианион германия в качестве основного продукта и «голый» дитиоленовый радикал в качестве второстепенного побочного продукта [80].



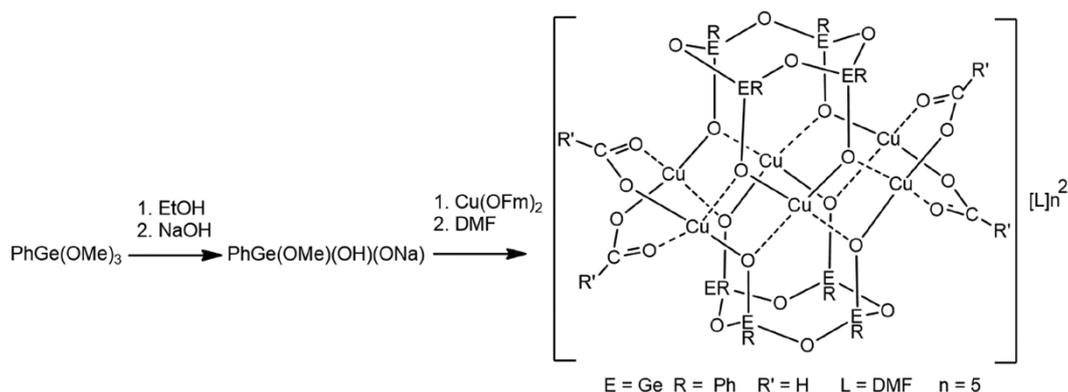
Структуры исследованы экспериментальными и теоретическими методами. Показано, что карбен-опосредованный частичный гидролиз может представлять собой новый метод доступа к *трис*(дитиоленовым) комплексам элементов основной группы.

Сообщается, что комплекс *бис*(гермилен)никеля на основе ксантена может быть использован в качестве молекулярного предшественника для синтеза сверхмалых наноструктур NiGe, которые могут генерировать структуру γ -NiOOH с интеркалированными частицами [81].



Это демонстрирует исключительную каталитическую активность и долговечность реакции выделения кислорода (OER).

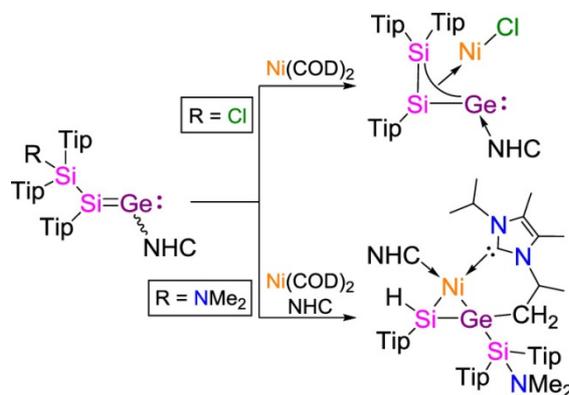
В исследовании [82] сообщается об особенностях самосборки каркасных силесквиоксанов меди(II) в присутствии воздуха. Показано, что при широком выборе используемых сольватов в мягких условиях была собрана серия призматических шестиядерных клеток меди.



В свою очередь, синтезы при более высоких температурах сопровождаются побочными реакциями, приводящими к окислению сольватов (метанола, бутанола-1 и тетрагидрофурана). Окисленные производные растворителя затем специфически участвуют в образовании медно-силесквиоксановых каркасов, что позволяет выделить несколько необычных комплексов меди. При использовании в качестве реакционной среды 1,4-диоксана происходили глубокие перегруппировки (с полным отщеплением силесквиоксановых лигандов), вызывающие образование мономерных соединений меди(II), несущих окисленные диоксанные фрагменты или формиат-зависимые 1D координационные полимеры. Структуры всех полученных комплексов установле-

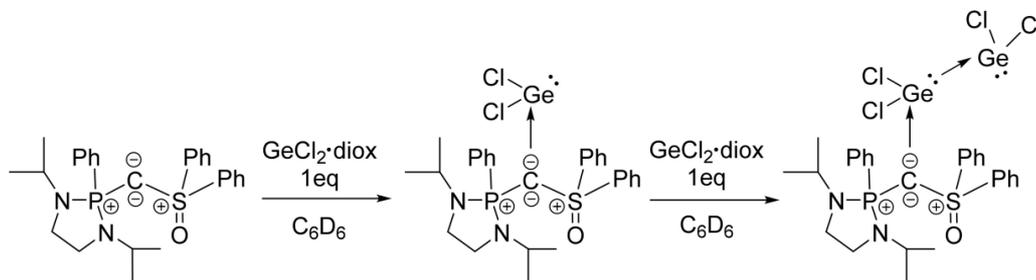
ны методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Кроме того, оценена их каталитическая активность в отношении мягкого гомогенного окисления циклоалканов с количеством атомов углерода C₅–C₈ пероксидом водорода с образованием смеси соответствующих циклических спиртов и кетонов.

π -Аллильные комплексы переходных металлов являются ключевыми реагентами/промежуточными продуктами различных каталитических и стехиометрических реакций аллилирования. В работе [83] сообщается о первом комплексе переходного металла более тяжелой аллильной π -системы.



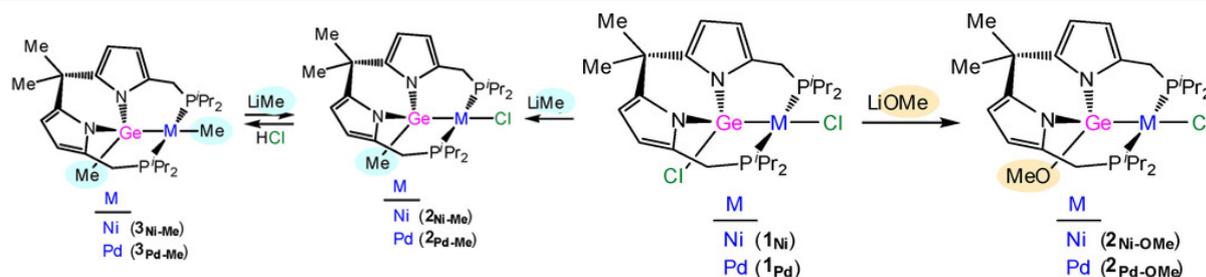
Аллиловый комплекс никеля η^3 -Si₂Ge формально получается окислительным присоединением связи Si–Cl более тяжелого винилидена [R₂(Cl)Si–(R)Si=(NHC)Ge:] к [Ni(COD)₂] (R = 2,4,6-триизопропилфенил; NHC = 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден; COD = 1,5-циклооктадиен). Из-за геометрических ограничений координация с центром Ni(II) происходит через формальную двойную связь Si=Ge вместо остаточной неподеленной пары электронов у германия. Напротив, связь Si–N аналогичного винилидена [R₂(Me₂N)Si–(R)Si=(NHC)Ge:] (полученного нуклеофильным замещением Cl на NMe₂) не приводит к окислительному присоединению к Ni(0), вместо этого получается комплекс гидридосилагермен- η^2 -никель. Образование этого комплекса обязательно предполагает изомеризацию более тяжелого винилидена в соответствующий гетероалкин с тройной связью Si≡Ge в координационной сфере никеля с последующей активацией связи C–H одной из изопропильных групп N-гетероциклического карбенового (NHC) лиганда.

Благодаря своим замечательным электронным свойствам в последние годы стали появляться работы, описывающие строение и свойства карбонов L₂C, состоящих из двух донорных лигандов L, координирующих центральный атом углерода, несущий две неподеленные пары. В этом контексте карбон, нанесенный на фосфин/сульфоксид, демонстрирует сильный нуклеофильный характер, и в работе [84] описывается его способность координировать дихлоргермилен.

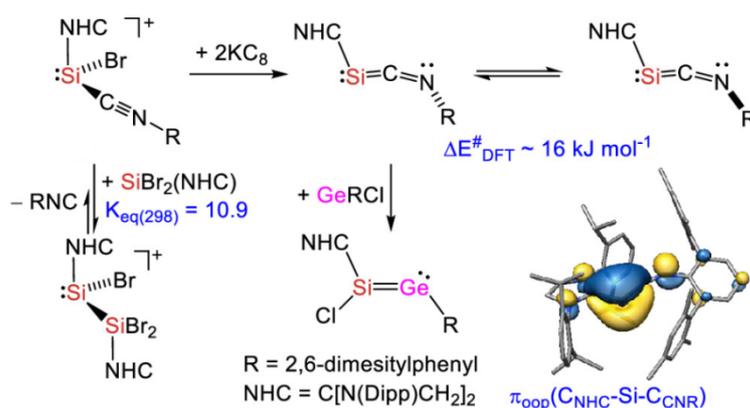


Получены два оригинальных стабильных координационных комплекса, которые полностью охарактеризованы в растворе и в твердом состоянии методами ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа соответственно.

В то время как LiOMe способен замещать только хлоридный лиганд Ge–Cl в клещеобразных гермилльных комплексах никеля и палладия, LiMe способен последовательно замещать сначала хлоридные лиганды в группе Ge–Cl, а затем и хлоридные лиганды при M–Cl [85]. Региоселективность этих реакций является орбитально-контролируемой, поскольку НСМО дихлорокомплексов содержит важный вклад атома Ge.

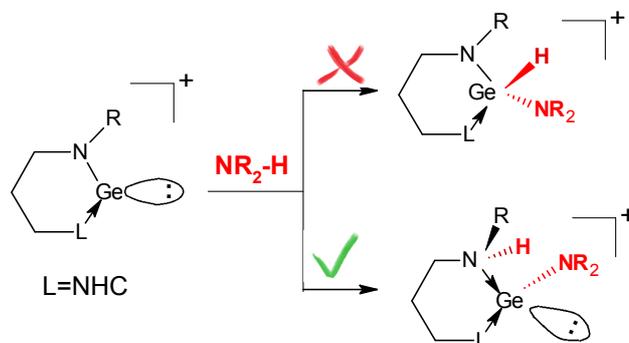


Сообщается об экспериментальных и теоретических исследованиях первого двухкоординированного соединения Si^0 -изоцианида $(\text{SIDipp})\text{Si}=\text{C}=\text{N}-\text{Ar}^{\text{Mes}}$ (SIDipp (NHC) = $\text{C}[\text{N}(\text{Dipp})\text{CH}_2]_2$, Ar^{Mes} = 2,6-димезитилфенил), нанесенный на N-гетероциклический карбен (NHC) [86].



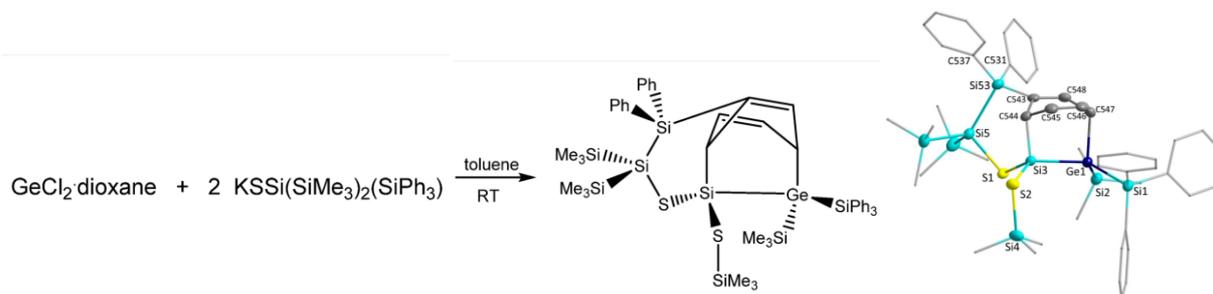
Экономичный двухэтапный синтез $(\text{SIDipp})\text{Si}=\text{C}=\text{N}-\text{Ar}^{\text{Mes}}$ с использованием атома кремния включает 2e-восстановление стабилизированной изоцианидом силиумилиденовой соли.

В работе [87] описан синтез германий-илидена $[\text{R}(\text{L})\text{Ge}]^+$ со связанными амидозаместителями из N-гетероциклического карбена (NHC) и третичного фосфин-стабилизированного катиона.



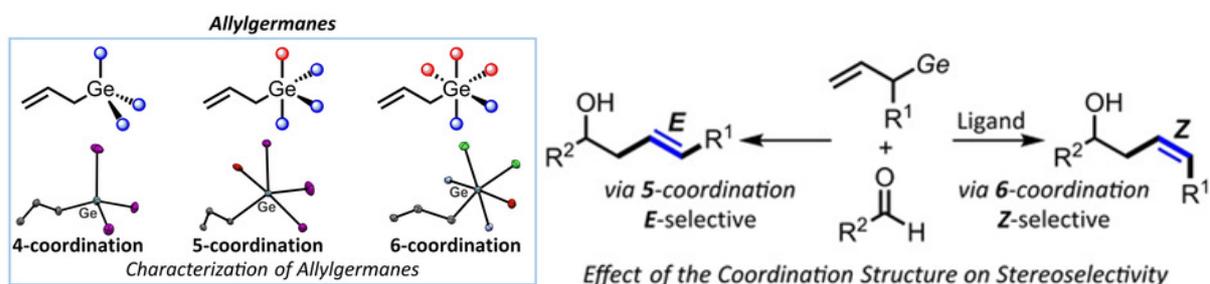
Из данных РСА следует, что эти системы являются мономерными и содержат двухкоординированный C,N- или P,N-легируемый атом германия. Наличие сильно кислотного катионного германиевого центра Льюиса и проксимальной амидной функции позволяет легко разрывать связи N–H по 1,2-пути: продукты, образующиеся в результате реакций с карбазолом, содержат связанный донор вторичного амина, связанный с трехкоординационным карбазолилом. В каждом случае присоединение компонентов связи N–H происходит к одной и той же грани амидной функции германия, что соответствует механизму координации/миграции протонов. Такая последовательность совместима с идеей о том, что координация субстрата через $p\pi$ -орбиталь германия снижает степень передачи N–Ge π из амида, тем самым повышая основность проксимальной N-группы.

Реакция GeCl_2 ·диоксан с 2 экв. тиолата LiSHyp [Hyp = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$] дает германид $(12\text{-краун-4})_2\text{Li}[\text{Ge}(\text{SHyp})_3]$. Небольшое структурное изменение заместителя приводит к совершенно иному результату [88].



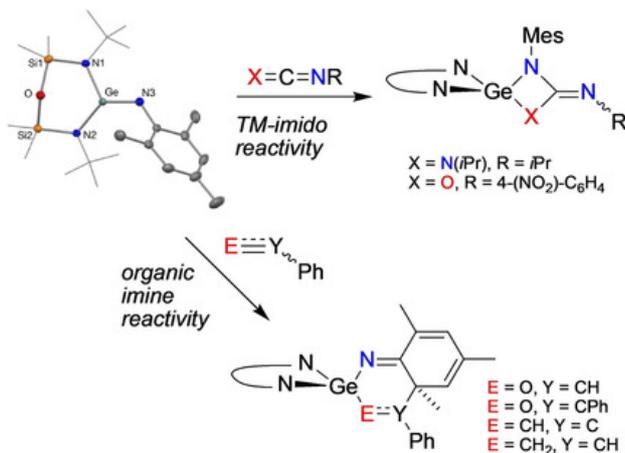
Так, продуктом реакции GeCl_2 -диоксана с 2 экв. тиолата KSHypPh_3 [$\text{HypPh}_3 = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiPh}_3)$] в толуоле является $[\text{Ph}_3\text{Si}][\text{Me}_3\text{Si}]\text{Ge}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}\{\text{SiMe}_3\}_2\text{SiS}\{\text{SSiMe}_3\}$, образование которого протекает через перегруппировки и внутримолекулярное [2+4]-циклоприсоединение фенильного кольца. Представлены синтезы и молекулярные структуры обоих соединений, а также квантово-химические расчеты и измерения ЯМР.

Определены структуры ряда аллилгерманов, несущих 4-, 5- и 6-координированный металлоцентр, и оценка их нуклеофильности [89].



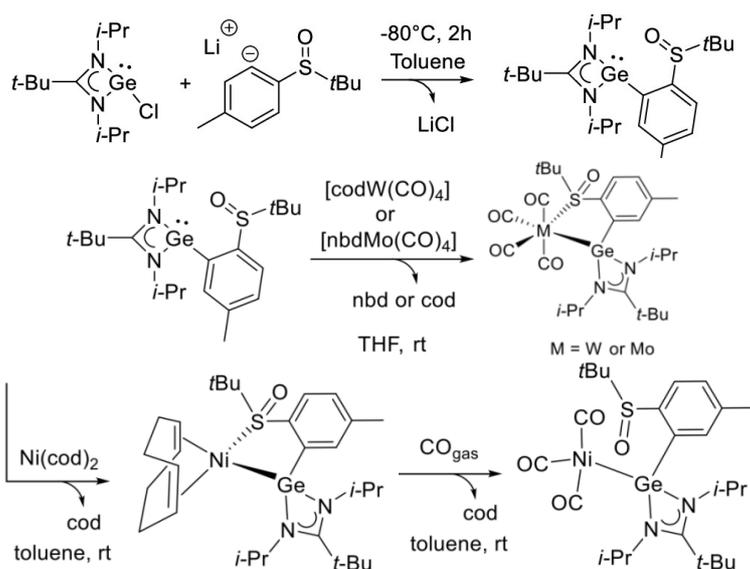
Высококоординированное состояние повышает реакционную способность аллильного фрагмента; E,Z-селективность к аллилированию альдегидов резко меняется в зависимости от их координационной структуры.

Присоединение MesN_3 ($\text{Mes}=2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) к гермилену $[(\text{NONtBu})\text{Ge}]$ ($\text{NONtBu}=\text{O}(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2$) дает германимин $[(\text{NON}^t\text{Bu})\text{Ge}=\text{NMes}]$, который ведет себя как металлоид, подвергающийся [2+2]-присоединению с гетерокумуленами и протонными источниками, так и активированный диен, претерпевающий [4+2]-циклоприсоединение, или «металлоприсоединение» [90].

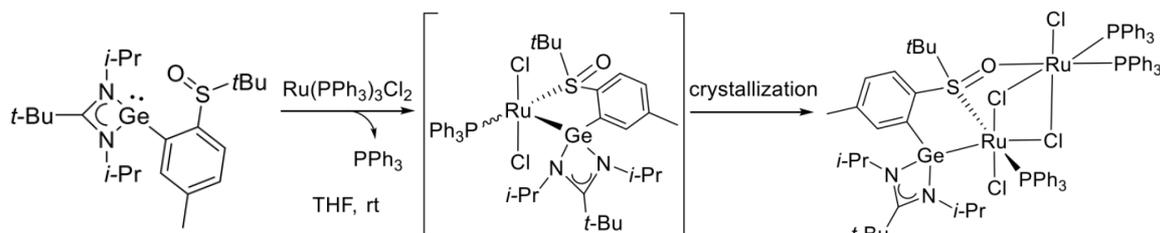


В последнем случае в состав диена входят связь $\text{Ge}=\text{N}$ и π -система заместителя Mes , реакционноспособная по отношению к диенофилам, включая бензальдегид, бензофенон, стирол и фенилацетилен.

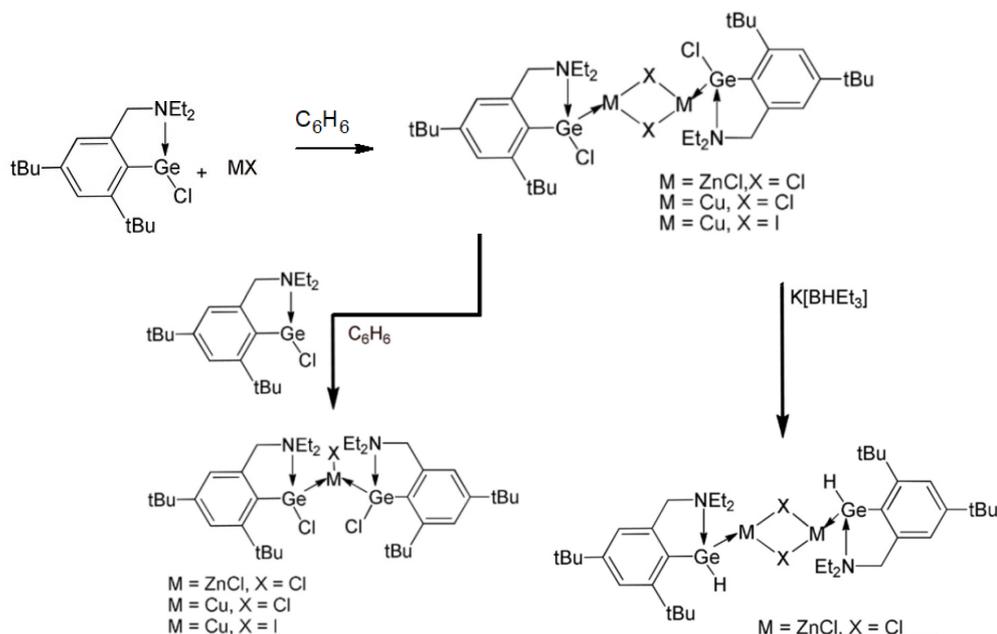
В работе [91] описан синтез и реакции гермилен- β -сульфоксидного лиганда. Показано, что его обработка металлокомплексами $[\text{W}(\text{cod})(\text{CO})_4]$, $[\text{Mo}(\text{nbd})(\text{CO})_4]$ и $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ привела к соответствующим хелатным металлокомплексам вольфрама, молибдена и никеля.



Координация лиганда с $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ привела к образованию мостикового бис(рутениевого) комплекса.

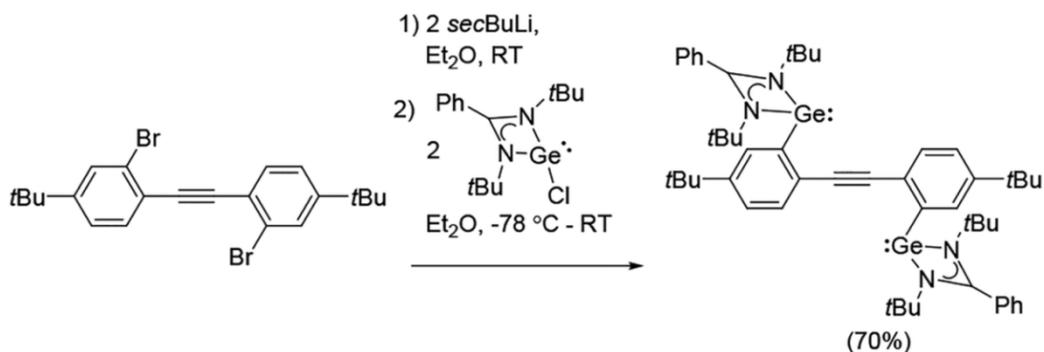


Полилактид – это биопластик с высоким потенциалом, который может заменить пластики на нефтяной основе в ряде областей применения. На сегодняшний день, несмотря на свою известную токсичность, в промышленных масштабах используется оловянный катализатор, который в долгосрочной перспективе должен быть заменен безвредным катализатором. Известно, что германий безвреден, хотя по свойствам аналогичен олову. На данный момент известно лишь несколько гермиленовых катализаторов, и ни один из них не показал потенциала промышленного применения. В работе [92] представлены комплексы Ge в сочетании с цинком и медью, которые демонстрируют удивительно высокую активность полимеризации лактида в объеме при 150°C .

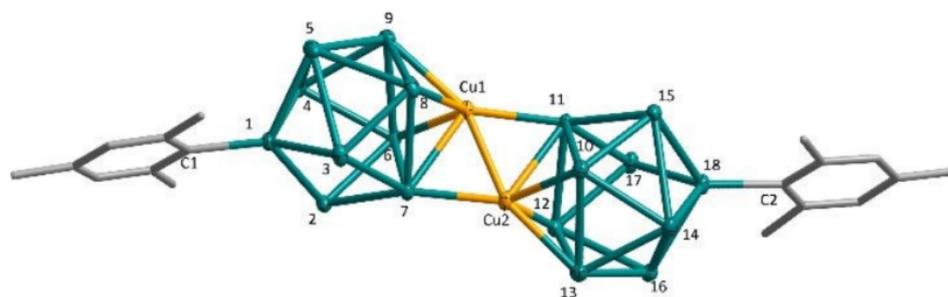


Путем систематического изменения сложной структуры, подтвержденного расчетами монокристаллической РФА и DFT, обнаружены зависимости структура-свойство в отношении полимеризационной активности. Даже в присутствии цинка и меди германий действует как активный центр полимеризации, вероятно, по механизму координации-внедрения до полимеров с высокой молярной массой.

Получен кристаллический *бис*-(гермиленилфенил)ацетилен с выходом 70 %, его молекулярная структура показывает, что две гермиленовые группы *транс*-ориентированы относительно друг друга [93].



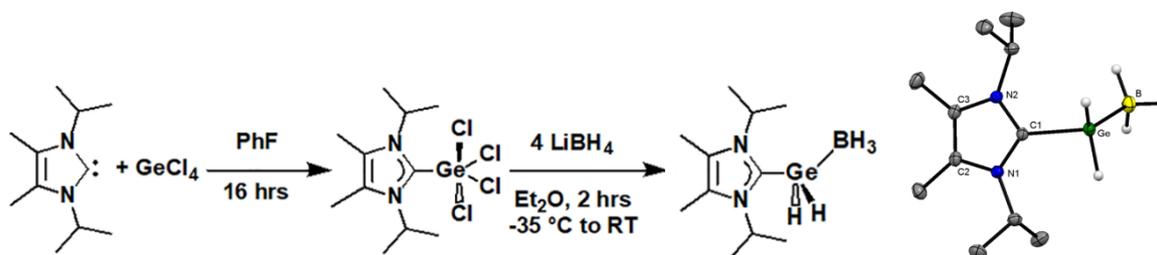
В работе [94] сообщается о димерном кластерном анионе $\{[\text{CuGe}_9\text{Mes}]_2\}^{4-}$, который был выделен в виде соли $[\text{K}(2,2,2\text{-стурт})]^+$ и охарактеризован с помощью монокристаллической дифракции рентгеновских лучей и масс-спектрологии ESI.



All-Metal σ -Antiaromatic Dimer

Полученный кластер представляет собой первое гетероатомное локально σ -антиароматическое соединение в твердом состоянии.

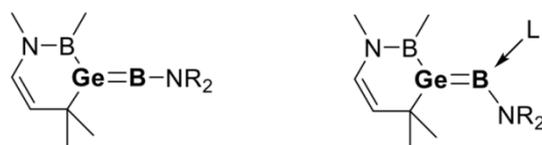
Электронодонорные N-гетероциклические карбены (основания Льюиса, LB) и электроноакцепторные кислоты Льюиса (LA) были использованы в тандеме для получения донорно-акцепторных комплексов неорганических тетраленов $\text{LB} \cdot \text{EH}_2 \cdot \text{LA}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) [95].



Получены аддукты дигирида германия(II) $\text{ImMe}_2 \cdot \text{GeH}_2 \cdot \text{BH}_3$ ($\text{ImMe}_2 = (\text{HCNMe})_2\text{C}$) и $\text{Im}i\text{Pr}_2\text{Me}_2 \cdot \text{GeH}_2 \cdot \text{BH}_3$ ($\text{Im}i\text{Pr}_2\text{Me}_2 = (\text{MeCN}i\text{Pr})_2\text{C}$), причем первый комплекс содержит около 40 мас. % германия. Термическое высвобождение объемного германия из $\text{ImMe}_2 \cdot \text{GeH}_2 \cdot \text{BH}_3$ (и его дейтерированного изотополога $\text{ImMe}_2 \cdot \text{GeD}_2 \cdot \text{BD}_3$) было исследовано в растворе, а также было проведено комбинированное кинетическое и вычислительное исследование для изучения механизма высвобождения Ge. Более того, термолиз $\text{ImMe}_2 \cdot \text{GeH}_2 \cdot \text{BH}_3$ в растворе приводит к образованию

конформных наноразмерных слоев германия в виде тонких пленок переменной толщины (20–70 нм) на кремниевых пластинах. Также было проведено исследование потенциальных путей распада дигидридных комплексов германия(II) и олова(II) $\text{NHC} \cdot \text{EH}_2 \cdot \text{BH}_3$ ($\text{NHC} = [(\text{HCNR})_2\text{C}]$; $\text{R} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (Dipp), Me и H и E = Ge и Sn). В целом, это исследование представляет мягкий и удобный способ осаждения тонких пленок Ge, широко используемого полупроводника в исследованиях материалов и промышленности.

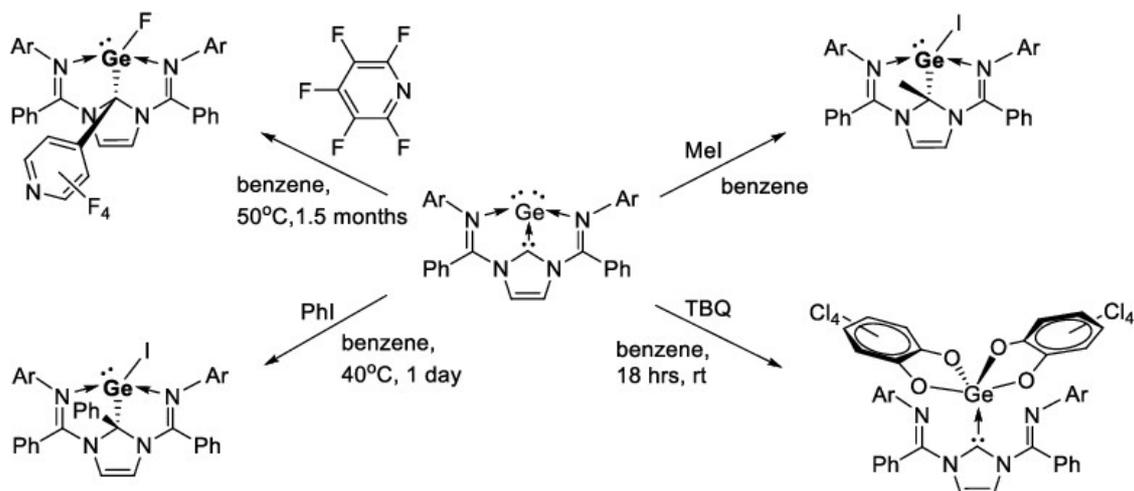
Из циклического комплекса (алкил)(борил)гермилен- PMe_3 впервые выделен борагермен с двойной связью между атомами германия и бора [96].



Boragermenes

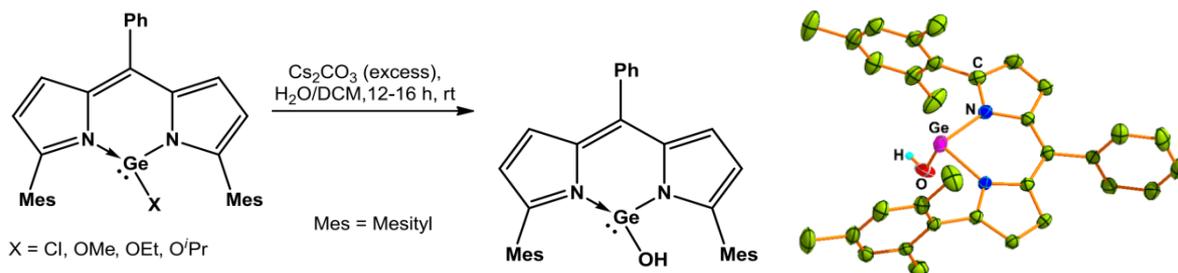
Это соединение легко реагирует с основанием Льюиса MeNHC с образованием соответствующего аддукта, а также подвергается гидрированию водородом по связи $\text{Ge}=\text{B}$.

Гермилон dimNHCGe ($\text{dimNHC} =$ диимино-N-гетероциклический карбен) был успешно получен восстановлением катиона германия $[\text{dimNHCGeCl}]^+ \text{KC}_8$ [97].



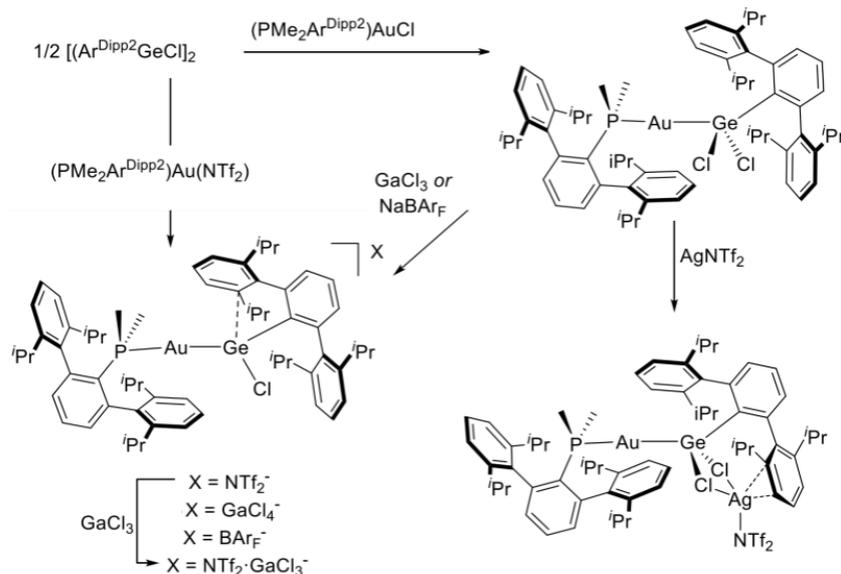
Его строение однозначно установлено методами ЯМР-спектроскопии и РСА. Показано, что гермилон вступает в реакции окислительного присоединения с HCl , CH_3I и PhI , которые сопровождаются необычной миграцией групп H, Me и Ph от германия к карбеновому лиганду. Сходная химия также наблюдалась с $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$, что приводит к миграции фторированного пиридинового фрагмента к карбеновому лиганду. Для гермилона также характерна реакция циклоприсоединения с тетрахлор-*o*-бензохиноном с образованием аддукта Ge(IV) .

Продемонстрировано биологическое применение стабильного на воздухе, воде и культуральной среде гермилена DPMGeOH ($\text{DPM} =$ дипиррометиновый лиганд) [98].

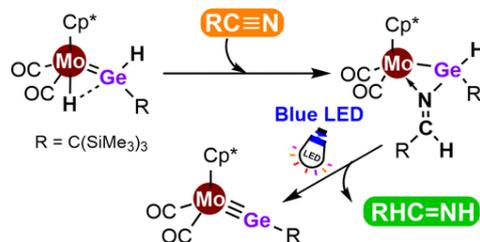


Гермилен демонстрирует сильное антипролиферативное действие на линии раковых клеток человека, но лишь минимально токсично для нормальных эпителиальных клеток.

Катионы элементов более тяжелой группы 14 проявляют замечательную реакционную способность, которая обычно затрудняет их выделение. Для немногих доступных примеров роль π -ареновых взаимодействий имеет решающее значение для обеспечения кинетической стабилизации, но динамическая и структурная информация об этих контактах пока ограничена. В работе [99] получен катион металогермилена $[(PMe_2ArDipp_2)AuGe(ArDipp_2)Cl]^+$ ($ArDipp_2=C_6H_3-2,6-(C_6H_3-2,6-iPr_2)_2$), структурно охарактеризованный с тремя разными некоординирующими противоионами. Эти исследования впервые предоставляют динамическую информацию о конформационной перестройке, которая характеризует π -ареновую связь, на основе данных РСА. Компьютерные исследования показывают слабый характер π -ареновой связи (около 2 ккал/моль⁻¹).



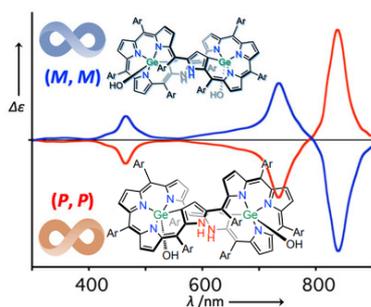
Реакцией метилмолибденового комплекса синтезирован гермиленовый комплекс молибдена, содержащий связи Mo–H и Ge–H, $Cp^*(CO)_2(H)Mo=Ge(H)\{C(SiMe_3)_3\}$ с тригидрогерманом и превращался в гермилиновый комплекс $Cp^*(CO)_2Mo\equiv Ge\{C(SiMe_3)_3\}$ дегидрированием арилизоцианатами при слабом нагревании. Аналогичное превращение того же гермиленового комплекса в гермилиновый происходило и при использовании нитрилов вместо изоцианатов при высвобождении иминов через трехчленный кольцевой комплекс Mo–Ge–N $Cp^*(CO)_2Mo[\kappa^2(N,Ge)Ge(N=CHR)\{C(SiMe_3)_3\}]$ (R = Me и арильные группы) в качестве промежуточного соединения [100].



Образование иминов было подтверждено экспериментом по улавливанию VPh_3 , в результате которого был получен аддукт VPh_3 -имин. В случае арилнитрилов соответствующие трехчленные кольцевые промежуточные соединения эффективно превращались в гермилиновые комплексы под действием синего светодиодного излучения. Расчеты TD-DFT для промежуточного соединения с трехчленным кольцом показывают, что роль светодиодного света заключается в индуцировании диссоциации лиганда CO от промежуточного соединения посредством перехода с переносом заряда металл-лиганд (MLCT).

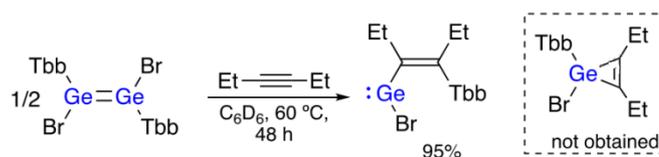
Получены бис-германиевые(IV) комплексы октафиринов [101]. Комплексы [38]октафирина и [36]октафирина имели восьмерочную структуру без каких-либо конформационных изменений.

Figure-eight Octaphyrin Bis-Ge(IV) Complexes
 $g_{obs} = 0.035$
 $\Delta\epsilon = 1490 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

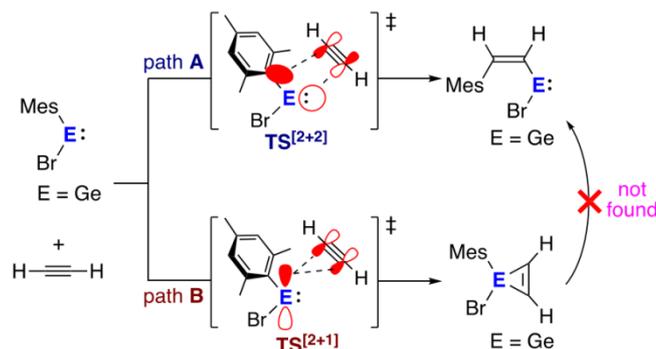


Это позволило изучить связь ароматичности и оптических свойств. Ароматический [38]октафириновый комплекс проявлял довольно большой молярный круговой дихроизм до $\Delta\epsilon = 1490 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ с коэффициентом диссимметрии 0,035.

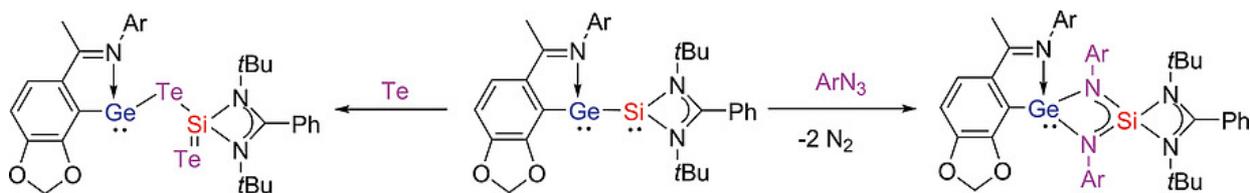
Реакции 1,2-внедрения алкинов по связям Ge–C в дибромдигерменах приводят к образованию стабильных кристаллических бромвинилгермиленов [102]. В отличие от ранее сообщавшихся винилгермиленов, нанесенных на основание Льюиса, бромвинилгермилен, полученный в результате реакции бромгермилена с 3-гексином посредством такой 1,2-вставки, представляет собой мономер, не содержащий доноров.



Возможный механизм реакции, предложенный на основе наблюдаемых экспериментальных результатов в сочетании с теоретическими расчетами, предполагает, что [1+2]-циклоаддукт и продукт внедрения являются кинетическим и термодинамическим продуктом соответственно.

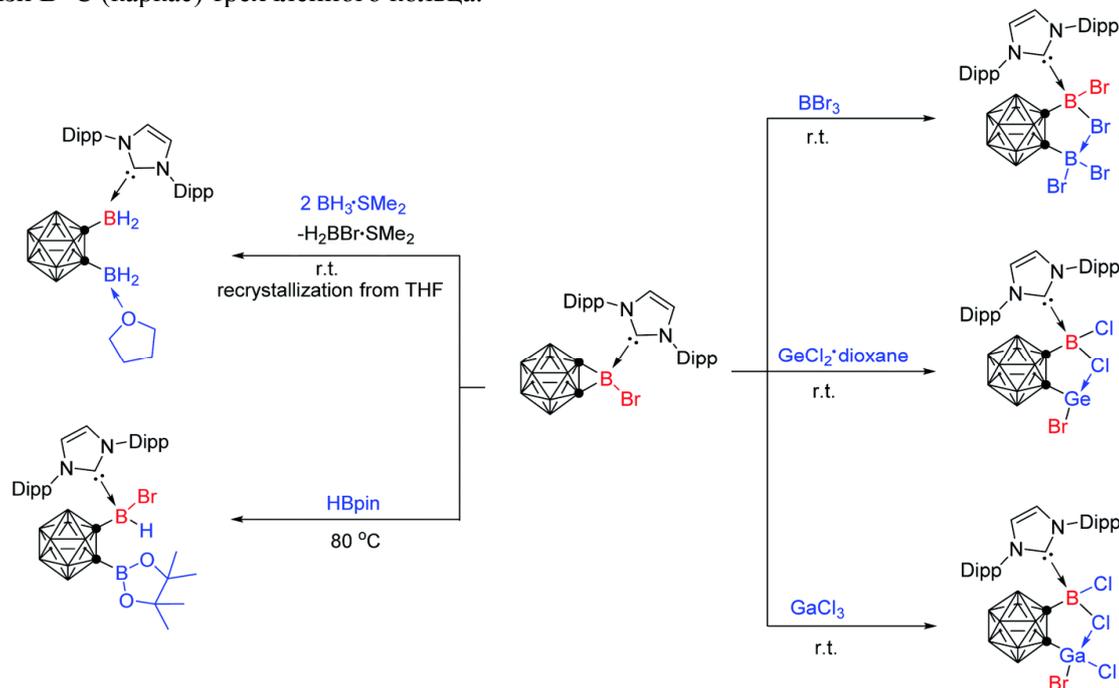


Стабилизированный переходным основанием гермиленилсилилен улавливался элементарным теллуром и 2,6-диизопропилфенилазидом с образованием первого гермиленилсиландителлуриата и комплекса 1,3-диаза-2-силааллилгермилена [103].



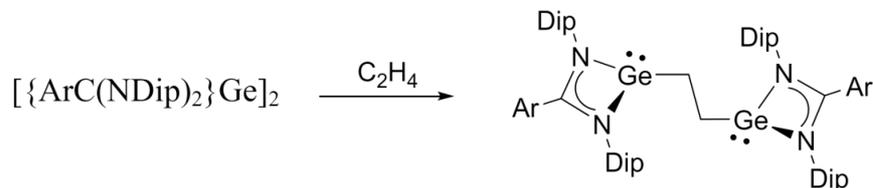
Хотя химия реакций трехчленных кольцевых молекул, таких как циклопропаны и их гетероатомсодержащие аналоги, широко изучена, химические свойства их борных аналогов, бориранов, до сих пор мало известны. В работе [104] описаны разнообразные образцы реакционной способности карборан-конденсированного борирана, который может участвовать в реакциях рас-

крытия цикла с различными типами кислот Льюиса, такими как BBr_3 , $GeCl_2$, $GaCl_3$, $BH_3(SMe_2)$ и $HBpin$, образуя серию циклических соединений, в которых связи $M-X$ или $B-H$ присоединяются к связи $B-C$ (каркас) трехчленного кольца.

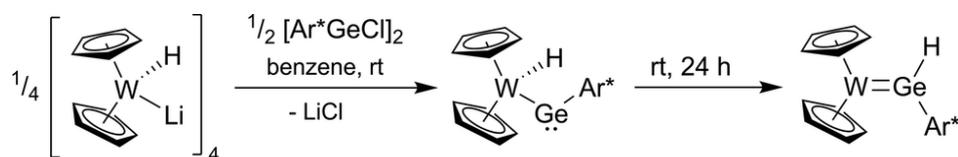


С другой стороны, бориранин может вступать в реакции расширения кольца с ненасыщенными молекулами, такими как $PhCHO$, CO_2 и $PhCN$ с образованием продуктов расширения кольца, пятичленных бораборанов, посредством согласованного механизма реакции, что подтверждается расчетами DFT. Результаты этой работы не только обогащают химию реакций бориранинов, но и открывают новые пути получения борсодержащих соединений и гетероциклов.

Реакции известного амидинатно-стабилизированного 1,2-дисиленена $[\{ArC(NDip)_2\}Si]_2$ ($Dip = 2,6$ -диизопропилфенил, $Ar = 4-C_6H_4But$) с рядом инертных ненасыщенных низкомолекулярных субстратов были проведены. Показано, что дисиленен восстанавливает $ButNC$ с образованием синглетного бирадикалоида 1,3-дисилациклобутандиола $[\{ArC(NDip)_2\}Si(\mu-CNBut)]_2$, который может окисляться 1,2-дибромэтаном с образованием $[\{ArC(NDip)_2\}(Br)Si(\mu-CNBut)]_2$. Дисиленен восстанавливает две молекулы этилена с образованием дисилабицикло[2.2.0]гексана $[\{ArC(NDip)_2\}Si(\mu-C_2H_4)]_2$. Аналогичные реакции характерны для аналогичного 1,2-дигермилена [105]. Так, при встраивании одной молекулы этилена в связь $Ge-Ge$ дигермилена $[\{ArC(NDip)_2\}Ge]_2$ образуется бис(гермилена) $[\{ArC(NDip)_2\}Ge]_2(\mu-C_2H_4)$.

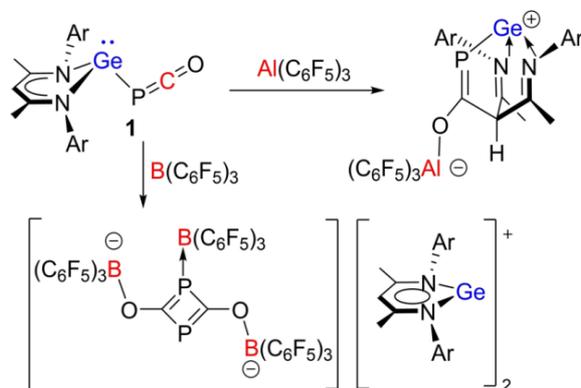


Гидридо-вольфрамтетраген германия был синтезирован взаимодействием соли $[Cp_2W(H)Li]_4$ с органотетрагеном [106].



Полученный металлогермилен $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{GeAr}^*]$ изомеризуется посредством 1,2-Н-миграции с образованием гидридогермилена $[\text{Cp}_2\text{W}]\text{Ge}(\text{H})\text{Ar}^*$.

Разновидности гермилена $(\text{CH}\{\text{C}(\text{Me})(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\}_2)\text{GePCO}$ реагирует с кислотами Льюиса $(\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}=\text{B}, \text{Al})$, а в присутствии $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ведет себя как алкин на основе Ge [107].



Эта реакционная способность показывает, что путь реакции контролируется природой электрофила и нуклеофила генерируется в решении, как показали обширные расчеты DFT.

Заключение

Химия органических соединений германия в настоящее время развивается достаточно интенсивно: получено большое количество разнообразных моно-, би- и полиядерных соединений; показано, что соединения германия демонстрируют разнообразие структурных типов, проявляют химическую активность в самых разнообразных реакциях. При изучении данных соединений обнаружена высокая каталитическая активность в ряде интересных и перспективных каталитических процессов (гидрогермилерования, образование новых связей углерод–углерод и др.), показана возможность стабилизации соединений двухвалентного германия, продемонстрирована возможность радикальных реакций, реакций миграции, расширения кольца, реакций с элементами. Ряд германийорганических производных является биологически активными веществами, обладают антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью. Германийорганические соединения к настоящему времени остаются значительно менее изученными по сравнению с оловосодержащими производными. Анализ публикаций по данной теме позволяет сделать вывод о том, что интерес к органическим соединениям германия постоянно растет, так как они имеют перспективы применения в качестве катализаторов самых разнообразных реакций тонкого органического синтеза, в качестве биохимически активных веществ и компонентов лекарственных препаратов, а также в качестве переносчиков малых молекул, сенсоров на различные анионы и молекулярные группы и многое другое.

Список источников

1. Кочешков К.А., Землянский Н.Н., Шевердина Н.И., Панов Е.М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968.
2. Arii H., Iwanami Y., Nakane D. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40, No. 9. P. 1363. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00141
3. Nyga A., Kaihara T., Hosono T. et al. // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. P. 5889. DOI: 10.1039/d2cc01568d
4. Morisako S., Noro K., Sasamori T. // *Inorganics*. 2021. V. 9. P. 75. DOI: 10.3390/inorganics9100075
5. Sasaki H., Akioka I., Imoto H., Naka K. // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. P. 1390. DOI: 10.1002/ejoc.202001644
6. Kojima K., Uchida S., Kinoshita H., Miura K. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. P. 4598. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c01314
7. Vega-Hernandez K., Chemla F., Ferreira F. et al. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. P. 4426. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c01367

8. *Debrauwer V., Turlik A., Rummler L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 11153. DOI: 10.1021/jacs.0c03556
9. *Иванов С.М., Миранович Л.М., Даева Е.Д.* // Изв. РАН. Серия хим. 2021. Т. 70. С. 1394. DOI: 10.1007/s11172-021-3229-9
10. *Eleya N., Appiah C., Lork E. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. P. 283. DOI: 10.3390/molecules25020283
11. *Tanimoto H., Toumori D., Morimoto T., Kakiuchi K.* // Heterocycles. 2021. V. 103 P. 465. DOI: 10.3987/COM-20-S(K)9
12. *Ito H., Tanaka S., Mutoh K., Abe J.* // Org. Lett. 2020. V. 22. P. 5680. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c02072
13. *Yang S., Jiang W.-T., Xiao B.* // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 8143. DOI: 10.1039/D1CC02930D
14. *Xu Q.-H., Wei L.-P., Xiao B.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2022. V. 61. P. e2021155. DOI: 10.1002/anie.202115592
15. *Feng Q., Wu H., Li X. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 13867. DOI: 10.1021/jacs.0c05334
16. *Drusgala M., Fruhwirt P., Glotz G. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 23646. DOI: 10.1002/anie.202111636
17. *Puschmann S.D., Fruhwirt P., Muller S.M. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 11965. DOI: 10.1039/D1DT02091A
18. *Fruhwirt P., Knoechl A., Pillinger M. et al.* // Inorg.Chem. 2020. V. 59. P. 15204. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02181
19. *Puschmann S.D., Fruhwirt P., Pillinger M. et al.* // Chem. -Eur. J. 2020. V. 27. P. 3338. DOI: 10.1002/chem.202004342
20. *Zaitsev K.V., Poleshchuk O.Kh., Churakov A.V.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 2147. DOI: 10.3390/molecules27072147
21. *Karimi M., Gabbai F.P.* // Organometallics. 2022. V. 41. P. 642. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00004
22. *Sarkar D., Weetman C., Dutta S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 15403. DOI: 10.1021/jacs.0c06287
23. *Medvedev A.G., Grishanov D.A., Churakov A.V. et al.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 1922. DOI: 10.1039/C9CE01882D
24. *Liu C., Zhu K., Han W. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 10123. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01244
25. *Walewska M., Baumgartner J., Marschner C.* // Molecules. 2020. V. 25. P. 868. DOI: 10.3390/molecules25030686
26. *Helmer J., Hepp A., Lips F.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11843. DOI: 10.1039/D0DT01984D
27. *Raiser D., Sindlinger C.P., Schubert H., Wesemann L.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2020. V. 59. P. 3151. DOI: 10.1002/anie.201914608
28. *Talavera M., Meiner G., Rachor S.G., Braun T.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 4452. DOI: 10.1039/D0CC01420F
29. *Tolzmann M., Schurmann L., Hepp A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 4024. DOI: 10.1002/ejic.202000723
30. *Szkop K.M., Jupp A.R., Razumkov H., Stephan D.W.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 885. DOI: 10.1039/C9DT04590B
31. *Raiser D., Schubert H., Bettinger H.F., Wesemann L.* // Chem. -Eur. J. 2021. V. 27. P. 1981. DOI: 10.1002/chem.202004579
32. *Le Corre G., Gamboa-Carballo J.J., Li Z., Grutzmacher H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 24817. DOI: 10.1002/anie.202108295
33. *Ergocmen D., Goicoechea J.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 25286. DOI: 10.1002/anie.202111619
34. *Bajo S., Alcaide M.M., Lopez-Serrano J., Campos J.* // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 16442. DOI: 10.1002/chem.202102529

35. *Kramer F., Radius M., Hinz A. et al.* // Chem. Eur. J. 2021. V. 28. P. e202103974. DOI: 10.1002/chem.202103974
36. *Tarlton M.L., Kelley S.P., Walensky J.R.* // Acta Crystallogr. Sect.E: Cryst. Commun. 2021. V. 77. P. 1258. DOI: 10.1107/S2056989021011269
37. *Ivanov S.M.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2021. V. 196. No. 10. P. 911. DOI: 10.1080/10426507.2021.1939347
38. *Kameo H., Mushiake A., Isasa T. et al.* // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 5004. DOI: 10.1039/D1CC01392K
39. *Reinhold C.R.W., Schmidtman M., Tumanskii B., Müller T.* // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 12063. DOI: 10.1002/chem.202101415
40. *Petrone D.A., Szkop K.M., Miao L. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 18547. DOI: 10.1002/anie.202106846
41. *Kostler B., Bolte M., Lerner H.-W., Wagner M.* // Chem.-Eur. J. 2021. P. 14401. DOI: 10.1002/chem.202102732
42. *Wang L., Zhen G., Li Y. et al.* // Nat. Commun. 2022. V. 13. P. 1785. DOI: 10.1038/s41467-022-29476-1
43. *Auer M., Diab F., Eichele K. et al.* // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 5950. DOI: 10.1039/D2DT00681B
44. *Caise A., Griffin L.P., McManus C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. P. e202117496. DOI: 10.1002/anie.202117496
45. *He Y., Dai C., Wang D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 5126. DOI: 10.1021/jacs.2c00305
46. *Mohapatra C., Darmandeh H., Steinert H. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 15145. DOI: 10.1002/chem.202004242
47. *Sharma M.K., Ebeler F., Glodde T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 143. P. 121. DOI: 10.1021/jacs.0c11828
48. *Boserle J., Jambor R., Ruzicka A. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 4869. DOI: 10.1039/C9DT04839A
49. *Hafner T., Torvisco A., Traxler M. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2020. Bd. 646. S. 1876. DOI: 10.1002/zaac.202000318
50. *Tsuchido Y., Kanda A., Osakada K.* // Tetrahedron. 2020. V. 76. P. 131076. DOI: 10.1016/j.tet.2020.131076
51. *Mizuhata Y., Fujimori S., Tokitoh N.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2020. V. 195. P. 936. DOI: 10.1080/10426507.2020.1804187
52. *Mangan R.J., Rit A., Sindlinger C.P. et al.* // Chem. -Eur. J. 2020. V. 26. P. 306. DOI: 10.1002/chem.201904171
53. *Tremmel J., Tydlitat J., Dostál L. et al.* // Chem. -Eur. J. 2020. V. 26. P. 6070. DOI: 10.1002/chem.202000970
54. *Karimi M., Tabei E.S., Fayad R. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 22352. DOI: 10.1002/anie.202107485
55. *Yang Q., Wang L., Li Y. et al.* // J. Organomet. Chem. 2021. V. 945-955. P. 122071. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122071
56. *Watson I.C., Ferguson M.J., Rivard E.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 18347. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02961
57. *Mangan R.J., Davies A.R., Hicks J. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 196. P. 115006. DOI: 10.1016/j.poly.2020.115006
58. *Raiser D., Eichele K., Schubert H., Wesemann L.* // Chem. -Eur. J. 2021. V. 27. P. 14073. DOI: 10.1002/chem.202102320
59. *Klemmer L., Thömmes A.-L., Zimmer M. et al.* // Nature Chemistry. 2021. V. 13. P. 373. DOI: 10.1038/s41557-021-00639-9
60. *Wilhelm C., Raiser D., Schubert H.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 9268. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01361
61. *Maudrich J.-J., Diab F., Wei S. et al.* // Chem. -Eur. J. 2021. V. 27. P. 4691. DOI: 10.1002/chem.202005119

62. Xiong Y., Chen D., Yao S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 6229. DOI: 10.1021/jacs.1c01722
63. Caise A., Griffin L.P., Heilmann A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 15606. DOI: 10.1002/anie.202104643
64. Wentz K.E., Molino A., Weisflog S.L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 13065. DOI: 10.1002/anie.202103628
65. Gendy C., Rautiainen J.M., Mailman A., Tuononen H.M. // Chem.-Eur. J. 2021. V. 27. P. 14405. DOI: 10.1002/chem.202102804
66. Ackermann M.T., Seidl M., Wen F. et al. // Chem. -Eur. J. 2021. V. 28. P. e202103780. DOI: 10.1002/chem.202103780
67. Fan J., Quek S., Yang M.-C. et al. // Chem. Commun. 2022. V. 58. P. 1033. DOI: 10.1039/D1CC05391D
68. Sinclair J., Del Pino W.M., Aku-Dominguez K. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 17688. DOI: 10.1039/D1DT02850B
69. Do D.C.H., Kolychev E.L., Hicks J., Aldridge S. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. Bd. 647. S. 1679. DOI: 10.1002/zaac.202100142
70. Pahar S., Sharma V., Tothadi S., Sen S.S. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 16678. DOI: 10.1039/D1DT03136H
71. Wallach C., Geitner F.S., Fässler T.F. // Chemical Science. V. 12. P. 6969. DOI: 10.1039/D1SC00811K
72. Evans M.J., Burke F.M., Chapple P.M., Fulton J.R. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 8293. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00971
73. Dong Z., Winkler J.M., Schmidtman M., Muller T. // Chem. Science. 2021. V. 12. P. 6287. DOI: 10.1039/D1SC00956G
74. Schuh L., Muller P., Torvisco A. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 1185. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00753
75. Vitek D., Dostal L., Ruzicka A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. No. 32. P. 3301. DOI: 10.1002/ejic.202100523
76. Kunz T., Sahin O., Schrenk C., Schnepf A. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 2663. DOI: 10.1039/D0DT04280C
77. Widemann M., Eichele K., Schubert H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 5882. DOI: 10.1002/anie.202015725
78. Zhu K., Dutta S., Han W. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 7143. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00188
79. Phung A.C., Fetting J.C., Power P.P. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 3472. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00475
80. Tran P.M., Wang Y., Xie Y. et al. // Chem. Commun. 2021. C. 57. P. 2543. DOI: 10.1039/D0CC08206F
81. Menezes P.W., Yao S., Beltrán-Suito R. // Angew. Chem., Int. Ed. 2021. V. 60. P. 4640. DOI: 10.1002/anie.202014331
82. Astakhov G.S., Levitsky M.M., Zubavichus Y.V. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 8062. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00586
83. Majhi P.K., Zimmer M., Morgenstern B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 13350. DOI: 10.1021/jacs.1c06453
84. Authesserre U., Hameury S., Dajnak A. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 2005. DOI: 10.3390/molecules26072005
85. Cabeza J.A., García-Álvarez P., Laglera-Gándara C.J. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. P. 1897. DOI: 10.1002/ejic.202100180
86. Karwasara S., Maurer L.R., Peerless B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 14780. DOI: 10.1021/jacs.1c06628
87. Zhou X., Vasko P., Hicks J. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 9495. DOI: 10.1039/D0DT01960G
88. Kunz T., Schrenk C., Schnepf A. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6279. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00379

89. Minami Y., Nishida K., Konishi A., Yasuda M. // Chem. Asian J. 2020. V. 15. P. 1852. DOI: 10.1002/asia.202000392
90. Evans M.J., Anker M.D., Mouchfiq A. et al. // Chem. -Eur. J. 2020. V. 26. P. 2606. DOI: 10.1002/chem.201905693
91. Lentz N., Cuevas-Chavez C., Mallet-Ladeira S. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 60. P. 423. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03101
92. Rittinghaus R.D., Tremmel J., Ruzicka A. et al. // Chem. -Eur. J. 2020. V. 26. P. 212. DOI: 10.1002/chem.201903949
93. Su B., Kostenko A., Yao S., Driess M. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 16935. DOI: 10.1021/jacs.0c09040
94. Wang Z.-C., Tkachenko N.V., Qiao L. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 6583. DOI: 10.1039/D0CC02525A
95. Sinclair J., Dai G., McDonald R. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 10996. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01492
96. Rao B., Kinjo R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 3147. DOI: 10.1002/anie.201914644
97. Nguyen M.T., Gusev D., Dmitrienko A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 5852. DOI: 10.1021/jacs.0c01283
98. Mahawar P., Wasson M.K., Sharma M.K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 21377. DOI: 10.1002/anie.202004551
99. Bajo S., Alcaide M.M., López-Serrano J., Campos J. // Chem. -Eur. J. 2020. V. 26. P. 15519. DOI: 10.1002/chem.202004566
100. Dhungana T.P., Hashimoto H., Ray M., Tobita H. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 4350. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00518
101. Izawa M., Suito T., Ishida S. et al. // Chem. Asian J. 2020. V. 15. P. 1440. DOI: 10.1002/asia.202000159
102. Sugahara T., Ferao A.E., Planells A.R. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 7189. DOI: 10.1039/D0DT01223H
103. Ismail M.L.B., Ong M.X.-Y., So C.-W. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 3703. DOI: 10.1002/ejic.202000552
104. Wang H., Zhang J., Xie Z. // Chemical Science. 2021. V. 12. P. 13187. DOI: 10.1039/D1SC04453B
105. Garg P., Dange D., Jiang Y., Jones C. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 7838. DOI: 10.1039/D2DT00721E
106. Widemann M., Jeggle S., Auer M. et al. // Chemical Science. 2022. V. 13. P. 3999. DOI: 10.1039/d2sc00297c
107. Wu Y., Zhao Z., Chen T. et al. // Chem. -Eur. J. 2022. V. 28. P. e202200666. DOI: 10.1002/chem.202200666

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Статья поступила в редакцию 22 октября 2024 г.

The article was submitted 22 October 2024.