

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

СИНИЦА Дмитрий Константинович

**КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
О-БЕНЗОХИНОНОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Пушкаревский Николай Анатольевич

Новосибирск – 2024

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений.....	4
Введение	6
1. Литературный обзор.....	14
1.1. История развития химии редокс-активных лигандов <i>o</i> -бензохинонового ряда..	14
1.2. Методы синтеза хиноновых комплексов лантаноидов	17
1.3. Известные хиноновые комплексы лантаноидов и их структурные аналоги ...	19
1.3.1. Незамещенный <i>o</i> -бензохинон	20
1.3.2. 4,6-ди-трет-бутил- <i>o</i> -бензохинон	21
1.3.3. 3,6-ди-трет-бутил- <i>o</i> -бензохинон	25
1.3.4. 9,10-фенантренхинон	27
1.3.5. 4,6-ди- <i>m</i> -бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)- <i>o</i> -иминобензохинон (^{dipp} IQ)	29
1.3.6. N-(2,6-диизопропилфенил)- <i>o</i> -9,10-иминофенантренхинон (phenIQ)	31
1.3.7. α -диимины.....	32
1.3.7.1. 1,2-фенилендиамин.....	33
1.3.7.2. 1,4-диаза-1,3-бутадиен (DAD).....	34
1.3.7.3. 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (^{dipp} -bian)	45
2. Экспериментальная часть	55
3. Результаты и обсуждения	68
3.1. Комплексы лантаноидов (Sm, Eu, Yb) с фенантренхиноновым лигандом	68
3.1.1. Синтез основных продуктов	68
3.1.2. Кристаллическая структура основных продуктов	73
3.2. Комплексы лантаноидов (Dy, Ho), с 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропил-фенил)- <i>o</i> -иминобензохиноном.	83
3.2.1. Синтез гомолигандных комплексов, содержащих иминохиноновый лиганд	83
3.2.2. Синтез гетеролигандных комплексов, содержащих иминохиноновый лиганд	85
3.2.3. Структуры комплексов с иминохиноновыми лигандами	87
3.2.4. Реакции восстановления за счет комплексов с ^{dipp} AP ²⁻ лигандами.....	91
3.2.5. ИК–спектроскопия	97
3.2.6. Восстановительная способность комплексов с ^{dipp} AP ²⁻ лигандами по отношению к редокс-активным органическим акцепторам	98
3.2.7. Магнитные свойства	101
3.3. Комплексы лантаноидов (Sm, Dy) с (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином	102

3.3.1. Синтез комплексов лантаноидов (Sm, Dy) с dipPPDI	102
3.3.2. Структуры комплексов с фенантредииминным лигандом.....	107
3.3.3. Получение комплекса иттербия с фенантредииминным лигандом и его восстановительная способность	112
3.4. Катехолатные комплексы Ca, Sr, Ba на основе 3,6-ди-трет-бутил- <i>o</i> - бензохинона.....	115
3.4.1. Синтез катехолатных комплексов Ca, Sr, Ba на основе 3,6-ди-трет-бутил- <i>o</i> - бензохинона	115
3.4.2. Ступенчатое окисление катехолатных комплексов.....	121
3.4.3. Изучение диоксоленовых комплексов ЦЗМ при помощи спектроскопических методов	123
Заключение	126
Результаты и выводы.....	128
Список литературы	130
Приложения.....	146

Список сокращений и условных обозначений

Q, SQ ⁻ , Cat ²⁻	<i>o</i> -бензохинон, соответствующий семихинолятный анион-радикал и катехолатный дианион
IQ, ISQ ⁻ , AP ²⁻	<i>o</i> -иминохинон, соответствующий иминосемихинолятный анион-радикал и амидофенолятный дианион
dbQ, dbSQ ⁻ , dbCat ²⁻	ди-трет-бутил- <i>o</i> -бензохинон (3,6- или 3,5-изомеры), его семихинолятная анион-радикальная и катехолатная дианионная формы соответственно
phenQ, phenSQ ⁻ , phenCat ²⁻	9,10-фенантренхинон, его семихинолятная анион-радикальная и катехолатная дианионная формы соответственно
dippIQ, dippISQ ⁻ , dippAP ²⁻	4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)- <i>o</i> -иминобензохинон, его иминосемихинолятная анион-радикальная и амидофенолятная дианионная формы соответственно
bian, (Aryl-bian, R-bian)	аценафтен-1,2-диимин (Aryl, R – заместители у атомов азота)
DAD (R ¹ DAD, DAD ^{R'})	1,4-диаза-1,3-бутадиен (R – заместители у атомов азота, R' – заместители у атомов углерода)
dippPDI, dippPSI ⁻ , dippPDA ²⁻	(N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимин, его анион-радикальная и дианионная формы соответственно
dipp	2,6-диизопропилфенил
ДМФА, DMF	N,N-диметилформаид
ДМЭ, dme	диметоксиэтан
Bipy	2,2'-бипиридин
^t Bu	трет-бутил
Cr*	пентаметилциклопентадиенил
Cr''	ди-трет-бутилциклопентадиенил
NBPz ₃ ⁻	трис-(3,5-диметилпиразолил)борат-анион
hfac ⁻	1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетонат-анион
Ln	лантаноид (элемент от La до Lu включительно)

РЗЭ	редкоземельный элемент
ЩЗМ	щелочноземельный металл
ПМ	переходный металл
КС	координационная сфера
<i>i</i> Pr	изопропил
Py	пиридин
THF, thf	тетрагидрофуран
tmeda	тетраметилэтилендиамин
18-crown-6	18-краун-6; 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан
КЧ	координационное число
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
РСА	рентгеноструктурный анализ
СВЭ	стандартный водородный электрод
с, ср, сл, ушир	в описании ИК спектров: сильный, средний, слабый, уширенный сигналы
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

Введение

Актуальность темы исследования

Огромное количество процессов в окружающем нас мире носит окислительно-восстановительный характер. Таковыми являются различные каталитические химические и биохимические реакции, в том числе протекающие за счет металлорганических соединений. Многие научные группы по всему миру поставили своей целью изучение механизмов этих процессов и поиск их практического применения. Исследование комплексов металлов с редокс-активными лигандами является одним из перспективных направлений в этой области. Такие лиганды могут восстанавливаться или окисляться под действием внешних факторов без изменения своего состава. Эти окислительно-восстановительные переходы во многом определяют появление интересных и потенциально полезных свойств подобных комплексов, таких как парамагнетизм за счёт анион-радикальных лигандов, расширение доступных редокс- и каталитических процессов, индуцированный переход электрона между металлоцентром и лигандом, и другие.

Орто-бензохиноны (Q) и родственные им *o*-иминохиноны (IQ) являются одними из простейших редокс-активных лигандов [1]. Они способны обратимо принимать один или два электрона с образованием анион-радикальной (семихинолятной, $SQ^{\cdot-}$ или иминосемихинолятной, $ISQ^{\cdot-}$) и дианионной формы лиганда (катехолатной, Cat^{2-} или амидофенолятной, AP^{2-}) соответственно (Схема 1) [2, 3].

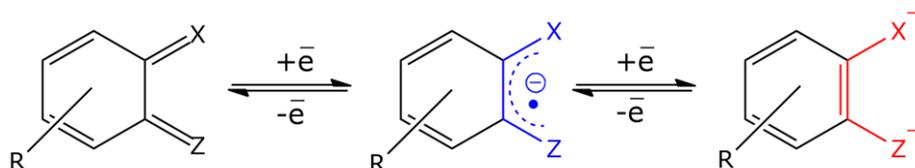


Схема 1. Общая формула изучаемых лигандов: хиноны ($X = Z = O$), иминохиноны ($X = O, Z = NR'$), диимины ($X = Z = NR'$).

Замена обоих атомов кислорода в *o*-хинонах на фрагменты NR приводит к дииминам. Для лигандов с близкими по донорным свойствам заместителями в диоксоленовом C_6 цикле, типичные редокс-потенциалы переходов $L^0/L^{\cdot-}$ и $L^{\cdot-}/L^{2-}$ смещаются в более восстановительную область при движении от хинонов к дииминам. Потенциалы редокс-переходов для *o*-хинонов лежат в средней области (например, катодные потенциалы 3,6-dbQ в CH_3CN $E_c(Q/SQ^{\cdot-}) = -1.0$ В, $E_c(SQ^{\cdot-}/Cat^{2-}) = -1.8$ В относительно Fc^+/Fc [4], для phenQ соответствующие потенциалы равны -1.1 и -1.7 В [5]). В то время как для дииминов (например, таких типичных представителей, как dipp-bian) значение только первого пика восстановления $L^0/L^{\cdot-}$ равно -2.07 В [6], что говорит о

возможности их дианионной формы восстанавливать более широкий спектр веществ. Сочетание таких лигандов с катионами лантаноидов (Ln) или щелочноземельных металлов (ЩЗМ) может привести к комплексам, проявляющим необычную для этих металлов редокс-активность, а также демонстрирующим магнитные или фотофизические свойства, связанные с редокс-состоянием лиганда [7].

Комплексы лантаноидов в настоящее время активно изучаются, благодаря уникальному магнитному поведению [8], а также их реакционной способности, вследствие наличия большой и гибкой координационной сферы (возможно размещение в ней большого количества редокс-активных и подобных им лигандов) и возможности переходов $\text{Ln}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$ и $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$. Ионы лантаноидов, такие как Dy^{3+} , Ho^{3+} , имеют большую магнитную анизотропию и высокий магнитный момент [9]. В то же время такие лантаноиды как Sm, Eu, Yb могут участвовать в окислительно-восстановительных превращениях, благодаря обратимому переходу $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$. Данная особенность может быть использована для создания комплексов, проявляющих редокс-изомерию [10]. Некоторые щелочноземельные металлы подобны некоторым лантаноидам по свойствам их катионов, таких как ионный радиус и заряд; в качестве примера можно привести практически полное подобие в паре $\text{Yb}^{2+} — \text{Ca}^{2+}$. В то же время, ионные радиусы щелочноземельных металлов охватывают гораздо больший диапазон по сравнению с лантаноидами (характерный интервал 0.72–1.35 Å для ионов Mg–Ba с КЧ = 6 по сравнению с 0.98–1.16 Å для ионов Lu–La с КЧ = 8 [11]), поэтому химические и структурные свойства их комплексов должны больше зависеть от размера катиона. Сравнение комплексов ЩЗМ и лантаноидов может показать влияние размерных факторов на строение координационных соединений. Таким образом, изучение возможностей синтеза, особенностей строения и реакционной способности комплексов редокс-активных лигандов с оксофильными катионами, позволит сравнить их свойства с уже известными производными переходных металлов и непереходных элементов, и существенно расширить область знаний о комплексах, содержащих редокс-активные лиганды.

При условии небольшой разницы в энергиях *d*- или *f*- (в случае лантаноида) орбиталей металла и ВЗМО хинона [12], система металл-хиноновый лиганд может находиться как в определенном редокс-состоянии, так и в суперпозиции близких по энергии состояний [12]. В обоих случаях может проявляться редокс-изомерия (Схема 2).

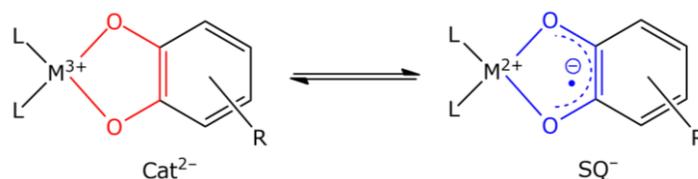


Схема 2. Редокс-изомерия в комплексе с катехолатным лигандом.

Системы с достаточно высоким потенциальным барьером, при котором переход между двумя этими состояниями затруднен, называют бистабильными. Этот переход можно инициировать термическим или фотохимическим путём. Такие свойства как бистабильность, возможность переноса электрона между лигандом и металлом, а также магнитные взаимодействия между несколькими анион-радикальными лигандами у одного центрального атома, исследуются наиболее активно [13, 14]. Редокс-переходы в лиганде могут быть использованы для переноса электронов в каталитических реакциях [15, 16], активации или обратимого связывания малых молекул [17, 18]. Возможность существования нескольких устойчивых состояний для комплексов с редокс-активными лигандами может быть использована для создания элементов молекулярной электроники (например, элементов памяти или переключателей) и спиновых меток [19–22]. Все вышеназванные свойства являются предметом активно ведущихся исследований и определяют причины проявления значительного интереса со стороны научного сообщества к комплексам с редокс-активными лигандами.

Степень разработанности темы исследования

Комплексы с разными формами хиноновых лигандов известны для многих *p*- и *d*-элементов, в отличие от *f*-элементов (лантаноидов) и щелочноземельных металлов. Известно, что комплексы, содержащие несколько редокс-активных лигандов, могут обладать отчетливыми, обратимыми и многостадийными редокс-переходами. Для изучения окислительно-восстановительных свойств таких лигандов, а также их взаимодействий с другими, не проявляющими редокс-переходы, лигандами чаще всего рассматривают комплексы непереходных элементов (13–15 групп), в которых центральный атом не участвует в редокс-превращениях. Такие комплексы могут принимать участие в процессах активации малых молекул и каталитических циклах, обычно характерных для переходных металлов. Так, например, в работе [23] была показана возможность обратимого присоединения молекулярного кислорода к комплексам сурьмы(V) с иминоквиноновым лигандом $[\text{SbPh}_3(\text{ArylAP})]$ за счет переноса электрона с лиганда на кислород с формированием аниона супероксида.

Комплексы лантаноидов с редокс-активными α -дииминовыми лигандами, 1,4-диаза-1,3-диеновыми (DAD), ди(имино)аценафтеновыми (bian) и 2,2'-

бипиридиновыми/бипиримидиновыми (bipy, birm), изучены очень хорошо. Для них описаны различные варианты синтеза, известны примеры стерически-индуцированных редокс-переходов [24], а также показана возможность редокс-изомерии [25]. С другой стороны, комплексы лантаноидов с редокс-активными *o*-хиноновыми лигандами гораздо менее изучены, а их структурная характеристика проводилась только для некоторых из полученных соединений [26]. Более того, для родственных иминокхиноновых [6, 27, 28] и фенилендииминовых [29–31] лигандов известны лишь единичные примеры.

Целью данной диссертационной работы является синтез, изучение строения, реакционной способности и магнитных свойств комплексных соединений щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном и лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (^{dipp}IQ) и (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI)).

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи**:

- синтез и характеристика комплексов Ca, Sr, Ba с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном;
- синтез и характеристика комплексов Sm, Eu, Yb с 9,10-фенантренхиноном;
- синтез и характеристика комплексов Dy, Ho с 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохиноном;
- синтез и характеристика комплексов Sm, Yb и Dy с (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином);
- исследование реакционной способности полученных комплексов с дианионными лигандами 3,6-dbCat²⁻, ^{dipp}AP²⁻ и ^{dipp}PDA²⁻ по отношению к окислителям dbQ, S₈/^{dipp}IQ/phenQ, и P₄ соответственно;
- изучение магнитных свойств комплексов Dy и Ho с ^{dipp}IQ при различных температурах и напряженностях магнитного поля.

Научная новизна

В данном исследовании развиты подходы и разработаны методы синтеза новых семейств редокс-активных комплексов щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном и комплексов лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (^{dipp}IQ) и (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI)). В работе синтезированы 34 новых соединения, для которых изучены окислительно-восстановительные и магнитные свойства.

Обнаружено, что катехолаты щелочноземельных металлов склонны к образованию полиядерных комплексов, в которых катехолатные лиганды являются мостиковыми и связывают вплоть до трех атомов металла. Окисление катехолатов может привести к образованию соединений с различным соотношением катехолатных и семихинолятных лигандов. Эти комплексы также могут быть многоядерными, но замена катехолата на семихинолят приводит к неустойчивости комплекса по отношению к диссоциации на моноядерные формы. Кроме того, было показано структурное многообразие комплексов самария, европия и иттербия с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), строение которых в большой степени зависит как от стехиометрического соотношения реагентов, так и от условий проведения реакции. Была расширена химия 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохинона (^{dipp}IQ). Показана возможность получения бислигандных комплексов диспрозия и гольмия с четырьмя различными сочетаниями редокс-состояний лиганда. Была изучена восстановительная способность комплексов с анионными формами лиганда по отношению как к элементарным халькогенам, так и к таким же редокс-активным лигандам. В результате было показано кардинальное отличие реакционной способности комплексов $[\text{Ln}(\text{dippISQ})(\text{dippAP})(\text{thf})]$ и $[\{\text{K}(\text{thf})_2\}\{\text{Ln}(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2\}]$ (Ln = Dy, Ho), объясненное различной восстановительной способностью моно- и дианионных форм лиганда. Впервые была показана возможность создания комплексов лантаноидов с (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI). Установлено, что данные комплексы неустойчивы к окислению, что связано с нестабильностью анион-радикальной формы ^{dipp}PDI в растворе.

Практическая и теоретическая значимость работы

В данном исследовании получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, окислительно-восстановительных и магнитных свойствах новых комплексных соединений кальция, стронция, бария с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном (3,6-dbQ), а также самария, иттербия, европия, диспрозия и гольмия с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (^{dipp}IQ) и (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI). Изучена их реакционная способность по отношению к ряду окислителей (S₈, P₄, 3,6-dbQ, phenQ, ^{dipp}IQ) и предложены маршруты реакций, приводящих к наблюдаемым продуктам. Полученные результаты говорят о возможности применения таких систем в качестве многоэлектронных восстановителей. Разработанные синтетические подходы к новым семействам редокс-активных комплексов ряда лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) могут быть направлены как на расширение этих семейств, так и на получение нового типа комплексов. Кроме того, сведения об окислительно-восстановительных

свойствах новых соединений представляют интерес для дальнейших исследований в области разработки новых каталитических систем для органического синтеза. Все результаты рентгеноструктурных исследований полученных комплексов включены в Кембриджскую базу структурных данных и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя получение и выделение новых комплексных соединений щелочноземельных металлов с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном, а также комплексных соединений лантаноидов с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (^{dipp}IQ) и (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI), получение их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовку образцов для исследований аналитическими методами, а также изучение их реакционной способности по отношению к различным типам окислителей. Все соединения ЩЗМ и РЗЭ, описанные в работе, чувствительны к влаге и воздуху, поэтому все манипуляции с ними проводились в перчаточном боксе, заполненном аргоном, а также с использованием аргон-вакуумной линии в сосудах Шленка или двухсекционных запаянных ампулах. Для достоверной идентификации полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), элементный анализ, инфракрасная спектроскопия (ИК). Магнитные свойства некоторых полученных соединений изучались методом статической магнитной восприимчивости.

Положения, выносимые на защиту

- методы получения комплексов щелочноземельных металлов с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном и лантаноидов с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (^{dipp}IQ) и (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI));
- данные о реакционной способности комплексов с дианионными лигандами 3,6-dbCat²⁻, ^{dipp}AP²⁻ и ^{dipp}PDA²⁻ по отношению к окислителям 3,6-dbQ, S₈/^{dipp}IQ/phenQ, и P₄ соответственно;
- данные о кристаллических и молекулярных структурах полученных соединений;
- данные об окислительно-восстановительных и магнитных свойствах полученных соединений.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на десяти международных и российских конференциях: 56-я Международная научная студенческая конференция МНСК (Новосибирск, 2018), The Russian Cluster of Conferences of Inorganic Chemistry “InorgChem 2018” (Астрахань, 2018), 57-я Международная научная студенческая конференция МНСК (Новосибирск, 2019), 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference EICC-5 (Москва, 2019), ChemShip-2019/Topical Problems of Modern Chemistry International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures) (Нижний Новгород, 2019), Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель» (Новосибирск, 2020), XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии (Туапсе, Ольгинка, 2021), XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022), X International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets” (Новосибирск, 2023).

Публикации

По теме работы опубликовано 3 статьи в зарубежных рецензируемых журналах и 14 тезисов всероссийских и международных конференций. Все журналы индексируются базами данных Web of Science и Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований.

Личный вклад автора

Цели и задачи исследования были поставлены совместно с научным руководителем. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации. Вся синтетическая часть работы, включая разработку методов синтеза, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовка образцов для аналитических процедур, были выполнены автором. Исследования, связанные с регистрацией циклических вольтамперограмм, проводились лично автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных, подготовка материалов к публикации, проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность результатов исследования основывается на высоком методическом уровне проведения работы, воспроизводимости результатов, согласованности экспериментальных данных, полученных разными физико-химическими методами, между собой и с данными других исследований. Информативность и значимость исследования подтверждается признанием мировым сообществом: публикацией в высокоуровневых

международных журналах и высокой оценкой на международных и всероссийских конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура работы

Работа представлена на 147 страницах, содержит 39 рисунков, 54 схемы, 4 таблицы, 2 приложения и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (155 ссылок).

Диссертационная работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (грант № 18-03-01192 и 19-03-00568) и РФФИ (грант № 22-23-00983). Часть исследования проводилась в Германии в рамках годовой стипендии DAAD (Германская служба академических обменов) по теме «Novel (poly-)pnictogenide lanthanide complexes with redox-active ligands: synthesis, electrochemistry and magnetic properties» в университете Регенсбурга, г. Регенсбург, Германия.

1. Литературный обзор

1.1. История развития химии редокс-активных лигандов *o*-бензохинонового ряда

Координационная химия комплексов, содержащих *o*-хиноновые фрагменты, начала развиваться более ста лет назад. Первые исследования комплексов переходных и непереходных металлов с нейтральными *o*-хинонами (антрахиноном, нафтохиноном, фенантренхиноном и бензохиноном) в качестве лигандов были опубликованы еще в начале прошлого века [32, 33]. В те времена комплексообразование подтверждалось образованием темноокрашенных комплексов в результате взаимодействия высших галогенидов металлов (Al, Sn, Sb, Zn, Cd, Hg) с хинонами. Характеризация комплексов проводилась только путем химического анализа, при котором определялось соотношение количеств хинона и металла, а также спектральными методами в видимом диапазоне. Значительное количество комплексов переходных металлов первого ряда с незамещенным *o*-бензосемихинолят-анионом было получено и охарактеризовано похожим образом до 1925 года [34, 35]. Далее, по неизвестным причинам, следующие несколько десятилетий химия данных комплексов совершенно не развивалась. Только в 1962 году была опубликована новая статья, которая была посвящена синтезу и спектральному исследованию комплексов бромидов практически всех *d*-металлов первого ряда (а также Mo, Cd, In) с нейтральными хинонами [36]. Однако, в отличие от предыдущих работ, методы исследования в этой работе были значительно расширены: помимо элементного анализа в ней были применены термогравиметрия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, порошковая дифракция, а также были изучены магнитные свойства, но без определения кристаллической структуры. Уже в следующей работе, опубликованной в 1964 году, ученые впервые смогли зафиксировать уникальную возможность хинонов, как редокс-активных соединений, существовать в трех зарядовых состояниях [37]. В работе изучены семихиноновые комплексы с диамагнитными катионами (ЩЗМ, а также Zn^{2+} и Cd^{2+}) методом ЭПР. Данные комплексы были синтезированы путем окисления растворов катехолатов с помощью кислорода. По сути, именно эта работа открыла возможности применения *o*-хиноновых лигандов в роли спиновой метки.

В течение следующих нескольких лет было получено и охарактеризовано достаточно большое количество комплексов переходных металлов с катехолатными лигандами [38]. Существенная часть из них была получена методом окислительного присоединения соответствующих хинонов к комплексам ПМ в низкой степени окисления (Rh^+ , Ir^+ и другие, схема 3). Кроме того, был также открыт путь синтеза катехолатных

анализа, а также растворных методов исследования, таких как ЭПР-спектроскопии. Помимо этого, было обнаружено, что ион переходного металла, координированного хиноновыми лигандами, способен выступать в роли каталитического центра, связывающего и активирующего малые молекулы, такие как окись азота [44], кислород [45], и даже молекулярный азот [46]. В конце 1970-х годов впервые были описаны случаи обратимого переноса электрона с хинона на металл под влиянием лигандного окружения [47, 48] или же внешних факторов среды, таких как температура [49]. Таким образом, была открыта возможность редокс-таутомерии у хиноновых комплексов, которая и на данный момент вызывает большой интерес у исследователей.

Стоит отметить, что значительный вклад в развитие химии хиноновых комплексов внес академик Г. А. Разуваев и его коллеги из Нижнего Новгорода (бывший Горький, СССР), Институт химии Горьковского государственного университета и, позднее, Институт металлоорганической химии АН СССР / РАН. Уже в 1970 году в этой группе началась разработка методов синтеза комплексов не только переходных, но и непереходных элементов с семихинолят-анионами. Данное состояние лиганда образовывалось в результате восстановления хинонов ацетилацетонатами, карбонильными или металлоценовыми комплексами [22, 50]. С помощью обменных реакций в растворах были получены как катехолатные, так и семихинолятные комплексы, которые затем изучались методом ЭПР-спектроскопии (Схема 5).

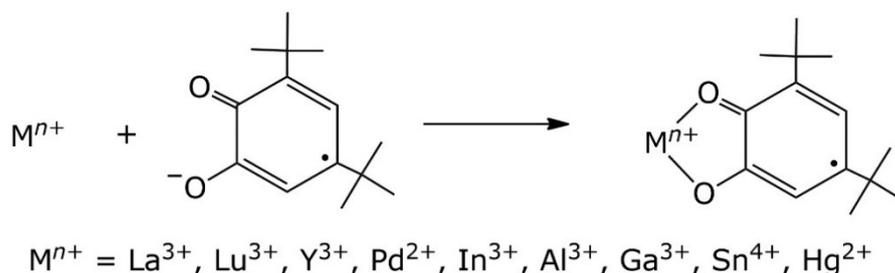


Схема 5. Получение комплексов непереходных и редкоземельных элементов с хиноном в анион-радикальном состоянии.

В настоящее время в ИМХ РАН (Институт металлоорганической химии Российской академии наук) исследуются новые типы лигандов, которые, например, связывают несколько хиноновых фрагментов [51], а также комплексы, содержащие несколько спиновых центров [20]. Помимо этого, активно изучаются функционализированные аналоги хинонов, в частности иминоквиноны [52, 53] и хиноны, молекулы которых могут содержать несколько центров с различными донорными атомами – кислородом и серой [54], а также иметь протяженную электронную систему, связывающую два хиноновых фрагмента [55].

В последние годы развитие химии привело к возможности получать хиноновые лиганды с определенным строением и свойствами, комплексы с которыми затем проявляют еще более неординарные свойства. Например, исследуются функционализированные по кольцу хиноны [56] или лиганды, содержащие несколько хиноновых фрагментов, связанных через спейсер [57]. Хиноновые лиганды рассматриваются в качестве «электронных резервуаров» в рутениевых комплексах, исследуемых в роли катализаторов фотохимического разложения воды [17]. Благодаря развитию теоретических методов, появилась также возможность рассчитать энергии электронных состояний комплексов даже для сложных систем, имеющих в своем составе хиноновый лиганд в переходном состоянии (между анион-радикальным и дианионным состоянием) [58]. Недавно был даже разработан подход, с помощью которого можно рассчитать теоретическую степень окисления хинонового лиганда, используя длины связей в металлоцикле комплекса (C–C, C–O или C–N) [3].

Практически все описанные до настоящей работы комплексы с хинонами в качестве редокс-активных лигандов связаны с катионами *p*- и *d*-элементов. Гораздо менее изученными остаются комплексы с такими типичными оксофильными элементами как лантаноиды. В частности, очень ограничены данные о молекулярной структуре таких соединений. Далее мы рассмотрим известные примеры таких комплексов, их молекулярное строение, а также методы их синтеза и характеристики.

1.2. Методы синтеза хиноновых комплексов лантаноидов

Практически все методы, известные для переходных металлов, можно также использовать для синтеза оксофильных элементов, за исключением реакций с карбонилами металлов. Немаловажное отличие заключается в том, что образующиеся комплексы лантаноидов с хиноновыми лигандами чрезвычайно чувствительны к кислороду и влаге воздуха. Если комплексы ПМ с анион-радикальными или дианионными формами хинона в КС могут быть стабильны к действию кислорода, то у лантаноидов, чаще всего, происходит практически моментальное окисление катехолата до семихинолята и часто далее до нейтральной формы хинона. То же касается и процессов гидролиза катехолата при участии влаги воздуха с образованием катехола. Поэтому синтез необходимо проводить в инертной атмосфере с как можно меньшим количеством операций. Поскольку элементарные лантаноиды обладают достаточно большими восстановительными потенциалами, для них возможен способ прямого взаимодействия с нейтральным хиноном в растворе с образованием комплексов, содержащих анион-радикальную или дианионную форму лиганда [59, 60]. В этом способе несколько проблем: во-первых, не все хиноны и их аналоги возможно таким образом восстановить, для некоторых лантаноидов требуется активация с

помощью небольших количеств йода или ртути; во-вторых, металл сложно дозировать, и, как следствие, сложно получить семихинолятные комплексы в одну стадию (избыток металла будет восстанавливать анион-радикальную форму до дианионной). Поэтому сначала проводят реакцию избытка металла с хиноном для получения катехолатного комплекса ($M + Q \rightarrow M^{II}(\text{Cat})$), а затем его вводят во взаимодействие с эквимолярным количеством хинона. В результате получают семихинолятные комплексы ($M^{II}(\text{Cat}) + Q \rightarrow M^{II}(\text{SQ})_2$).

В целом, существует несколько основных синтетических подходов (Схема 6): прямое взаимодействием металлов (или их амальгам) с *o*-хинонами (1), обменные реакции между *o*-хиноновыми производными щелочных металлов (или таллия) с галогенидами металлов (2), реакции окислительного присоединения *o*-хинонов к комплексам металлов с лигандами, обладающими восстановительными свойствами (3), и кислотно-основные реакции пирокатехинов с производными металлов, содержащими анионы слабых кислот, такие как амиды или алкилы (4).

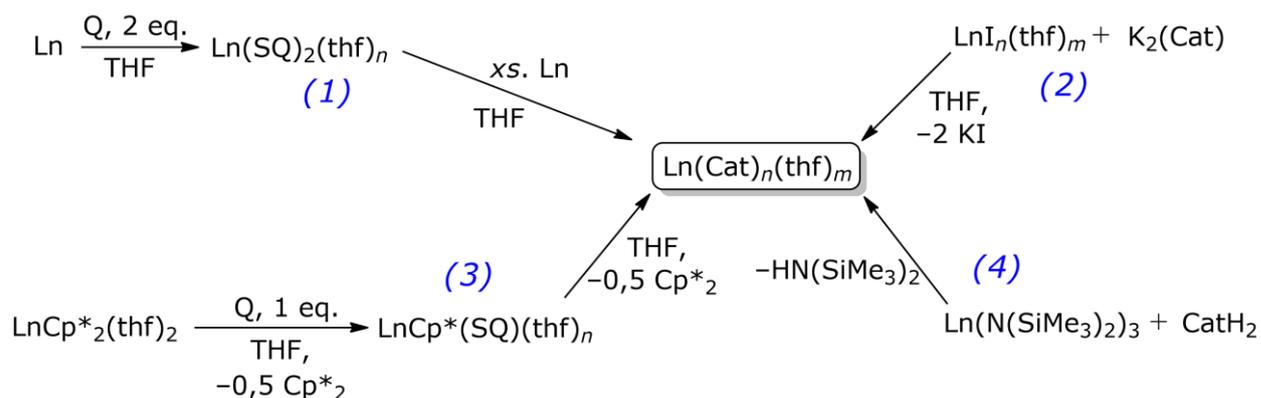


Схема 6. Четыре основных синтетических подхода к синтезу комплексов лантаноидов с хиноном.

Реакции с использованием металла наиболее распространены [61], хоть и не лишены недостатков: процесс является гетерофазным, поэтому для более быстрого протекания необходима большая площадь поверхности металла, а это, в свою очередь, достигается путем тщательного измельчения или при использовании избытка металла. Реакции с участием пирокатехинов и обменные взаимодействия достаточно универсальны и могут быть использованы для широкого спектра металлов. Ранее такие реакции применялись для получения хиноновых комплексов металлов 2, 13, 14 и 15 групп [21]. Однако и у них есть недостатки, а именно необходимость использования дополнительных процедур для отделения от побочного нерастворимого в органических растворителях продукта МХ (М – щелочной металл, Х – галоген), либо от уходящей слабой кислоты. Такие дополнительные процедуры, при проведении их вне перчаточного бокса, с высокой вероятностью могут привести к частичному окислению или гидролизу продукта в

результате контакта с воздухом или значительному уменьшению выхода целевого продукта из-за использования дополнительной аппаратуры. Иногда подобное отделение не вызывает проблем. Так, например, образующийся в процессе реакции протонирования гексаметилдисилазан $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, можно удалить из реакционной среды упариванием раствора и высушиванием оставшегося сырого продукта в вакууме. Однако иногда, при взаимодействии, например, хлорида лантаноида LnCl_3 и литиевой соли лиганда LiL , могут образовываться так называемые «ат»-комплексы, в которых литий остается в координационной сфере, будучи связанным с лантаноидом через мостиковый атом хлора. Кроме того, возможно образование ДКС с катионом щелочного металла (лития), сольватированного молекулами растворителя (например, ТГФ). Все вышеописанные на схеме 6 методы требуют тщательной подготовки реагирующих веществ: галогениды должны быть безводными, чтобы избежать гидролиза в процессе реакции, а, например, амиды металлов чаще всего ограниченно доступны и требуют отдельного синтеза, что откладывает проведение целевой реакции. В реакциях окислительного присоединения также могут образовываться побочные продукты [2], отделение которых может быть затруднено. Однако, у всех типов реакций, кроме прямого восстановления с помощью металла, есть достаточно весомое преимущество: поскольку реакции протекают в растворе с гораздо большей скоростью, по сравнению с гетерофазными процессами, а также в них возможно получение семихинолятных производных напрямую.

Большинство *o*-иминохинонов, в отличие от свободных хинонов, неустойчивы в свободном состоянии (см. далее), поэтому в качестве исходных соединений для получения комплексов металлов с *o*-иминохиноновым лигандом берутся соответствующие аминофенолы. В остальном же для получения искомым амидофенолятных или иминосемихинолятных комплексов могут быть использованы все способы, описанные ранее [1].

В случае α -дииминов из-за достаточно высоких редокс-потенциалов пар L^0/L^- и L^-/L^{2-} прямое восстановление достаточно сильно ограничено и с высокой долей вероятности для введения их в реакцию с металлическим лантаноидом, потребуется его дополнительная активация с помощью небольших количеств йода или ртути.

1.3. Известные хиноновые комплексы лантаноидов и их структурные аналоги.

Количество структурно охарактеризованных хиноновых комплексов лантаноидов весьма ограничено. Известно около 30 комплексов, в которых хиноновые и иминохиноновые циклы выступают в роли самостоятельных лигандов и не являются

частью более сложной (например, полидентатного лиганда – основания Шиффа). Далее мы рассмотрим известные примеры таких соединений, начиная с производных самого простого хинона – незамещенного *o*-бензохинона. Информация об известных комплексах взята в основном из базы данных Scifinder Американского химического сообщества, а также из Кембриджской базы структурных данных [43].

1.3.1. Незамещенный *o*-бензохинон.

Первые упоминания хиноновых комплексов лантаноидов относятся к 1964 году (Eaton, [37]). В работе исследовались реакции пирокатехина с различными хлоридами металлов, в том числе иттрия и лантана, в различных растворителях с последующим окислением с помощью кислорода воздуха, в результате чего образовывались комплексы, содержащие анион-радикальную форму хинона. Далее полученные комплексы изучались методом ЭПР-спектроскопии на ядрах ^{89}Y ($I = 1/2$) и ^{139}La ($I = 7/2$), а затем, на основе полученного сверхтонкого взаимодействия делался вывод о степени ионности связей металл-лиганд, а также об их симметричности.

В работе 1967 года (Полуэктов и Церкаевич) исследовались подобные реакции, но уже на примере празеодима, самария, эрбия и неодима [62]. Изучение смесей хлоридов и пирокатехина и определение состава комплекса проводилось турбидиметрически, а растворы готовились методами изомолярных серий или молярных отношений. При определении с помощью молярных отношений объем хлорида оставался постоянным, а добавленное количество пирокатехина варьировалось. При работе по методу изомолярных серий суммарный объем был фиксирован, а количества хлорида и пирокатехина изменялось. В обоих случаях к полученным растворам добавлялся аммиак, и у полученной суспензии измеряли оптическую плотность.

В работе 1979 года (Raymond) для описания получающегося гомолептического комплекса церия $\text{Na}_4[\text{Ce}(\text{Cat})_4]$ с бензохиноном в дианионном состоянии впервые был применен метод рентгеновской дифракции (Рисунок 1) [63]. Более того, ученым удалось не только получить комплекс с координированными катехолатами к атому лантаноида, но и показать, что благодаря значительному эффекту поля лигандов и взаимодействию с ним 5f электронов происходит стабилизация 4 валентного состояния $\text{Ce}(\text{IV})$, который, являясь сильным окислителем, должен был бы окислить катехолат.

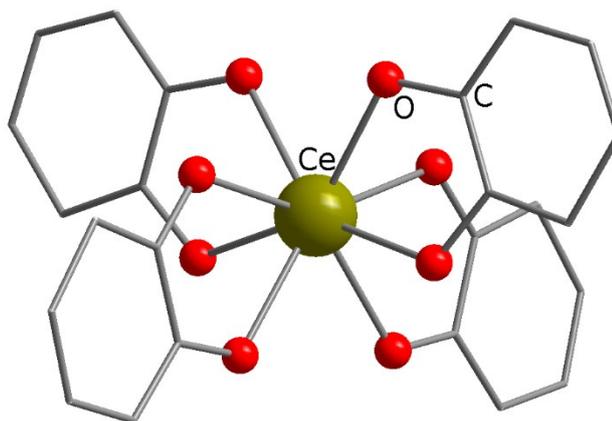


Рисунок 1. Строение комплекса $\text{Na}_4[\text{Ce}(\text{Cat})_4]$. Атомы водорода и противоионы натрия не показаны, лиганды представлены в упрощенном виде.

Таким же образом в 1985 году (Raymond) в результате обменной реакции нитрата лантаноида и катехолата натрия были получены биядерные комплексы $[\text{Ln}_2(\text{Cat})_6]^{6-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) и в отличие от предыдущих комплексов, в них присутствуют два мостиковых катехолатных лиганда, а координационное число $\text{Ln}(\text{III})$ равно 7 [64].

1.3.2. 4,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинон.

Производные этого хинона изучены обильнее других, первая статья датируется 1971 годом [65]. Впервые группой академика Разуваева были получены семихинолятные комплексы лантана, лютеция и иттрия в реакциях LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$) с 4,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном. И даже несмотря на отсутствие видимого восстановителя в системе, так как и хинон является окислителем и металлы III группы широко используются как акцепторы электронных пар (кислоты Льюиса), реакция все равно протекала с образованием комплексов с анион-радикальным состоянием лиганда. Их получение подтверждалось методом ЭПР.

Позже, в 1977 году, эта же группа получила трис-семихинолятные комплексы иттрия, гадолиния и лантана, используя немного другой подход [66]. В нем сначала происходила реакция хинона с пирокатехинолятом щелочного металла с образованием семихинолята (Схема 7а), который далее *in situ* вступал в обменную реакцию с галогенидом РЗЭ (Схема 7б). Полученные комплексы исследовались большинством физико-химических методов, за исключением РСА.

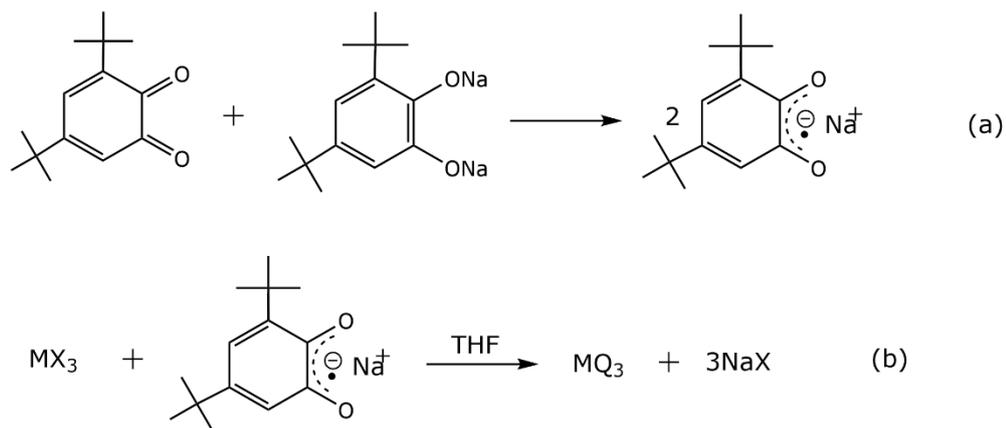


Схема 7. Получение трис-семихинолятных комплексов иттрия, гадолиния и лантана.

В другой работе 1977 года (Абакумов, Разуваев) [67] было показано, что при взаимодействии бромида лантана с катехолатом калия в воде, образуется комплекс $K_3[La(4,6\text{-dbCat})_3]$, который затем может быть количественно окислен до $[La(4,6\text{-dbSQ})_3]$ с помощью таких окислителей как I_2 , $FeCl_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$ и O_2 . При этом, если изначально получить $K_3[Fe(4,6\text{-dbCat})_3]$ по схожей методике и затем осадить его с помощью замены катионов K^+ на La^{3+} , образуется соединение, растворимое в гексане. Исследователи предположили, что это явление можно объяснить ковалентным связыванием лантана с атомами кислорода лиганда, что в итоге приводит к образованию комплекса с тетраэдрическим окружением железа (вместо октаэдрического) и лантана (Рисунок 2).

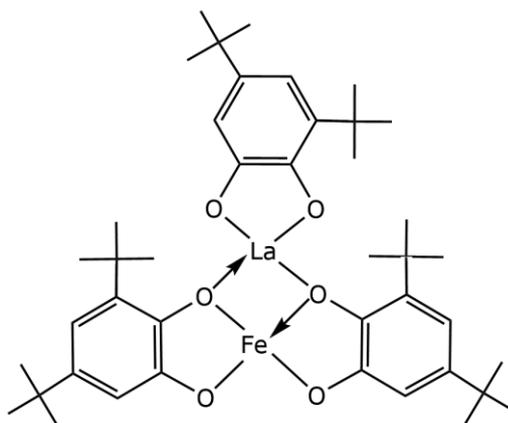


Рисунок 2. Схематическое строение комплекса $[LaFe(4,6\text{-dbCat})_3]$.

Для достаточно широкого ряда лантаноидов ($Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$) в 2000 году (Dei, Gatteschi, Vostrikova) были синтезированы гетеролигандные комплексы типа $[Ln^{III}(HBPz_3)_2(4,6\text{-dbSQ})]$ в которых одновременно содержится трис-(3,5-диметилпиразолил)боратная ($HBPz_3^-$) и анион-радикальная форма 4,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона (Рисунок 3) [68, 69]. Комплексы были получены взаимодействием нитратов или хлоридов лантаноидов с катехолом и $K(HBPz_3)$ и дальнейшим окислением кислородом воздуха и экстракцией в органическую фазу. Все соединения были охарактеризованы с

помощью РСА: их кристаллы изоструктурны, а КЧ металла во всех случаях равно 8. Помимо этого, комплекс гадолиния $[\text{Gd}(\text{HBPz}_3)_2(4,6\text{-dbSQ})]$ исследовался с помощью магнетометрии, которая показала, что анион-радикальные семихинолятные лиганды могут антиферромагнитно взаимодействовать с атомом редкоземельного элемента. Аналогичные комплексы также были получены и для лиганда Tr^{Me_2} , который представляет собой метилированный аналог HBPz_3 .

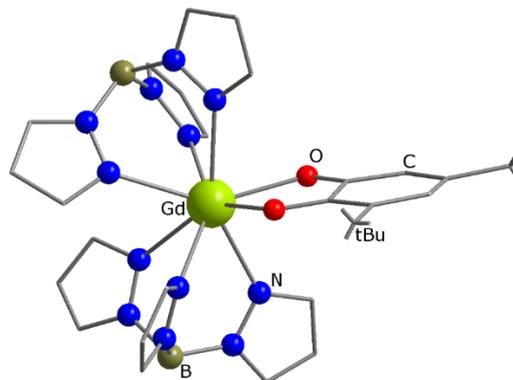


Рисунок 3. Строение комплекса $[\text{Gd}(\text{HBPz}_3)_2(4,6\text{-dbSQ})]$. Атомы водорода не показаны, лиганды представлены в упрощенном виде.

В 2000 году (Dei, Gatteschi) в попытке получить комплекс с двумя и более взаимодействующими магнитными центрами [70] (например, моноядерный комплекс, содержащий два семихинолятных фрагмента и один лантаноид), был синтезирован и охарактеризован ассиметричный комплекс $[\text{Gd}_2(\text{HBPz}_3)_2(4,6\text{-dbSQ})_4]$, в котором 3 хиноновых фрагмента являются мостиковыми и связывают два атома лантаноида, а четвертый – хелатно координирован только к одному атому гадолиния (Рисунок 4). При этом было обнаружено, что магнитные взаимодействия между лигандом и лантаноидом при мостиковой координации ослабевают.

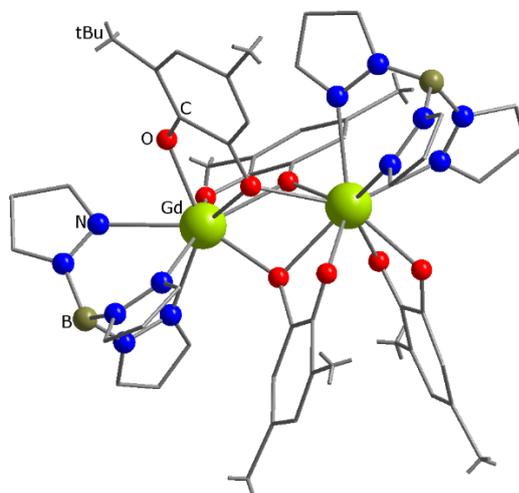


Рисунок 4. Строение комплекса $[\text{Gd}_2(\text{HBPz}_3)_2(4,6\text{-dbSQ})_4]$. Атомы водорода не показаны, лиганды представлены в упрощенном виде.

Кроме вышеописанных, известно еще несколько комплексов с сочетанием семихиноновых и катехолатных лигандов с ионами Ln(II). В 2012 году (Кузьяев, Абакумов, Бочкарев, Дружков, Черкасов) впервые для получения комплексов типа $[Ln(3,5\text{-dbCat})(\text{thf})_n]$ ($Ln = \text{Sm}, \text{Eu}$) была использована методика, где в качестве источника лантаноидов выступали силилированные амиды $Ln(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, которые вводили в реакцию с пирокатехином $3,5\text{-dbCatH}_2$ [71]. Комплекс европия закристаллизовался в виде смешанного сольвата с молекулами ТГФ и ДМЭ в координационной сфере. Интересно, что при попытке получить те же самые комплексы по обменной реакции EuI_2 с катехолатом лития $\text{Li}_2(3,5\text{-dbCat})$ из реакционной смеси получается выделить только «ат»-комплекс, в составе которого присутствуют катион лития и иодид анион $[\text{Eu}^{\text{II}}\text{Li}_4(3,5\text{-dbSQ})_2(3,5\text{-dbCat})_2(\text{LiI})_2(\text{thf})_6]$ (Рисунок 5).

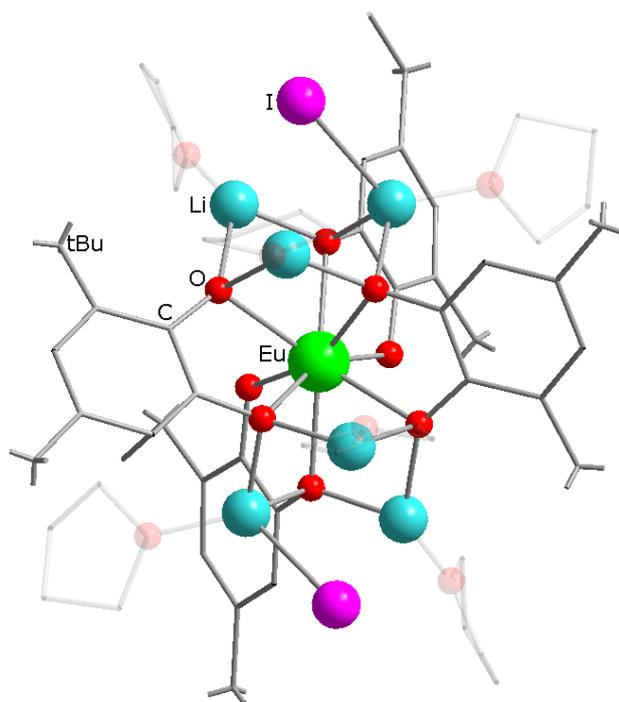


Рисунок 5. Строение комплекса $[\text{Eu}^{\text{II}}\text{Li}_4(3,5\text{-dbSQ})_2(3,5\text{-dbCat})_2(\text{LiI})_2(\text{thf})_6]$. Атомы водорода не показаны, лиганды представлены в упрощенном виде.

Этот пример наглядно показывает дополнительные трудности при работе с литиевыми солями при использовании их в обменных реакциях для получения гомометаллических комплексов. В этой же работе исследователями был применен и прямой подход к синтезу гомолептических семихинолатных и катехолатных комплексов Ln(III), $[\text{Ln}(3,5\text{-dbSQ})_3]$ ($Ln = \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Tm}$) и $[\text{Ln}_2(3,5\text{-dbCat})_3]$ ($Ln = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) по реакции соответствующих металлов с нейтральным хиноном. Комплексы Ce, Gd, Nd, Tb с лигандом в дианионном состоянии были также получены в реакции силилированных амидов с пирокатехином, однако образующиеся соединения не были охарактеризованы структурно, а только с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. Среди них стоит выделить

катехолат тербия $Tb_2(3,5\text{-dbCat})_3$, который обладает заметной фотолюминесценцией, а полосы в его спектре типичны для иона Tb^{3+} .

1.3.3. 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинон.

Первая статья по исследованию взаимодействия галогенидов элементов III группы (в том числе иттрия, лантана и лютеция) с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном появилась в 1975 году (Абакумов, Климов) [72]. В ней переход от 3,5-замещенного хинона к симметричному 3,6-замещенному объяснялся малой спиновой плотностью в положении 6 хинонового кольца у несимметричных хинонов, что приводило к небольшой константе расщепления на протоне в этом положении и уширению линий в спектрах ЭПР, что, в свою очередь, затрудняло обработку данных. В этой же работе команда нижегородских ученых исследовала возможность обмена между *o*-семихинолятными комплексами галогенидов и галогенидами металлов (Схема 8).

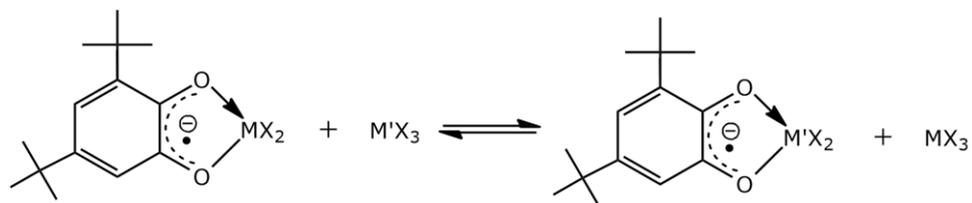


Схема 8. Обменная реакция между *o*-семихинолятными комплексами галогенидов и галогенидами металлов.

Был получен ряд устойчивости галогенид-*o*-семихинолятных в ТГФ:



Его можно интерпретировать так: полный обмен фрагмента YCl_2 на $GaCl_2$ возможен лишь при большом избытке $GaCl_3$ и наоборот, а в паре La–Lu можно заменить $LaCl_2$ на $LuCl_2$ действием избытка $LuCl_3$, обратная же реакция идет не до конца.

В работе 1995 года (Федюшкин, Бочкарев) [73] комплекс, содержащий хинон в анион-радикальном состоянии $[LaI_2(3,6\text{-dbSQ})(thf)_3]$ был получен по реакции иодида лантана с нейтральным хиноном в ТГФ в присутствии стехиометрического количества металлического лантана. Полученное соединение характеризовалось с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЭПР и магнетометрии. Эффективный магнитный момент комплекса при 293 К равнялся 1,2 μ_B , что заметно меньше ожидаемого значения для неспаренного электрона, локализованного на семихинолятном лиганде, однако почему это так – определить не удалось.

Катехолатный комплекс тулия(III) с одним атомом иода в координационной сфере $[TmI(3,6\text{-dbCat})(DME)_2]$ был получен в 1999 году (Федюшкин, Бочкарев, Фагин, Эванс) [74] по реакции диодида тулия $[TmI_2(DME)_2]$ с 3,6-dbQ, легко протекающей как в ТГФ, так и в

ДМЭ (Схема 9). При этом, возникающий на начальном этапе реакции семихинолят тулия восстанавливается с помощью второй молекулы TmI_2 до биядерного катехолата $\{(TmI_2)_2(3,6\text{-dbCat})\}$, который затем диспропорционирует с образованием целевого продукта. Аналогичный продукт образуется при реакции диоксида тулия с 3,6-dbCatH₂, протекающей с выделением водорода.

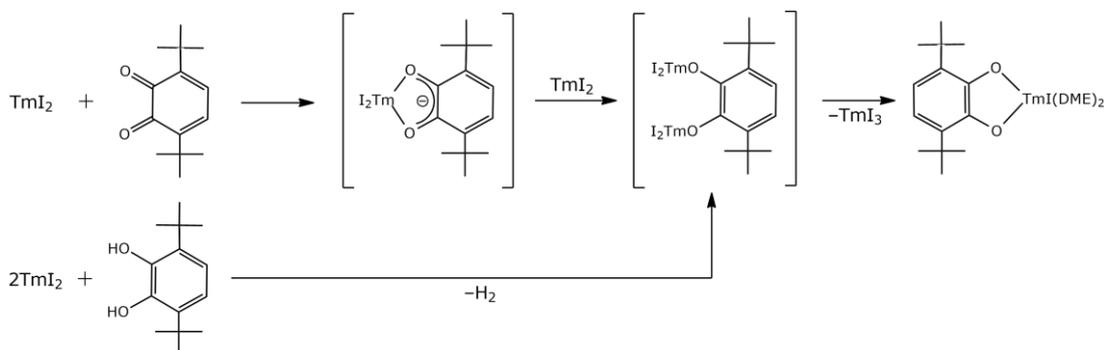


Схема 9. Получение катехолатного комплекса тулия(III).

В работе, выполненной ранее в нашей лаборатории в 2016 году (Черкасов, Хуснияров, Пушкаревский, Конченко) [2], были синтезированы и охарактеризованы катехолатные комплексы самария, европия и иттербия. В случае взаимодействия металлоценов $[LnCr^{*2}(thf)_2]$ ($Ln = Sm, Yb$) с 3,6-dbQ образуются комплексы состава $[LnCr^{*}(3,6\text{-dbCat})_2]_2$ (Рисунок 6а). Это первая работа, в которой в процессе реакции хинон восстанавливается как за счет иона лантаноида, меняющего степень окисления с 2+ до 3+, так и за счет циклопентадиенильного лиганда Cr^{*-} , который окисляется до нейтрального радикала $Cr^{*\bullet}$, димеризующегося далее с образованием Cr^{*2} . Интересно, что, в отличие от европия, самарий и иттербий, несмотря на значительную разницу в ионных радиусах, образуют комплексы с одинаковой молекулярной структурой. В аналогичной реакции с использованием европоцена образуется трехъядерный комплекс $[(Eu^{III}Cr^{*})(Eu^{II}thf)_2(3,6\text{-dbCat})_3]$ с атомами европия в разных степенях окисления (Рисунок 6б). Данное явление объясняется гораздо меньшим восстановительным потенциалом для перехода пары Eu^{3+}/Eu^{2+} . Зарядовое состояние лигандов в этой работе было определено по длинам связей в металлоцикле $LnOCCO$ комплексов, а также с помощью магнетометрии и цикловольтамперометрии.

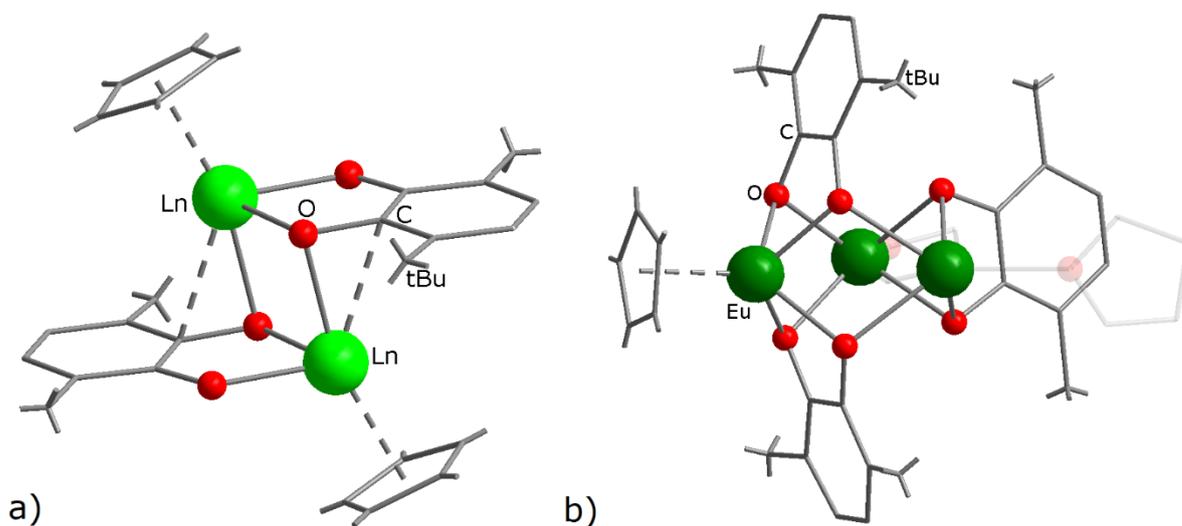


Рисунок 6. а) Строение комплекса $[\text{LnCp}^*(3,6\text{-dbCat})_2]_2$, б) Строение комплекса $[(\text{Eu}^{\text{III}}\text{Cp}^*)(\text{Eu}^{\text{II}}\text{thf})_2(3,6\text{-dbCat})_3]$. Атомы водорода не показаны, лиганды представлены в упрощенном виде, координированные молекулы растворителя показаны в полупрозрачном виде.

1.3.4. 9,10-фенантрехинон

Фенантрехинон имеет более протяженную π -систему и примерно в два раза меньшие размеры в поперечном направлении из-за отсутствия объемных трет-бутильных групп, а также является более доступным, по сравнению с его аналогами, описанными ранее. Кроме того, в отличие от 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона, редокс потенциал пары семихинон-катехолат у фенантрехинона смещен в более отрицательную область (-0.98 В относительно СВЭ по сравнению с -0.53 В для 3,6-dbQ), и, соответственно, ближе к редокс-потенциалу перехода $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ (-1.05 В для $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$, -1.55 В для $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ относительно СВЭ). Поэтому для комплексов с фенантрехиноном можно с большей вероятностью ожидать проявления редокс-изомерии.

Первое исследование реакционной способности и физико-химических свойств данного лиганда, координированного к лантаноидам, появилось в 1981 году (Абакумов, Климов) [75]. Комплексы были получены с помощью широко используемого тогда метода: по реакции галогенидов металлов III группы, которые выступали в качестве доноров электронов, и нейтрального хинона. Изучение полученных соединений проводилось методом ЭПР, в результате чего было обнаружено, что величина g -фактора у образцов близка к значению g -фактора свободного электрона. Это говорит о том, что константы расщепления на металлах в подобных парамагнитных комплексах слабо зависят от природы органического лиганда, а константы расщепления на протонах лиганда соответствуют распределению спиновой плотности в анион-радикалах, полученных восстановлением *o*-хинонов.

Похожий на ранее описанные трис(пиразолилборатные) соединения комплекс был получен в 2002 году (Lopes, Dias, Marques) и для фенантренхинона по реакции с $\text{Sm}(\text{Tr}^{\text{Me}_2})$ [76]. Образование анион-радикальной интенсивно окрашенной формы подтверждалось с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , согласно которой сигналы ароматических протонов были сильно смещены по сравнению с катехолатной или хинолятной формой, вследствие делокализации электронной плотности в сопряженной системе

В 2015 году (Mallakpour) в работе [77] было показано, что комплексы состава $[\text{Ln}(\text{phenQ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, полученные в результате реакции кристаллогидратов LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Dy}$) с нейтральным хиноном в ДМФА (Схема 10), способны интеркалироваться в алюмосиликаты, тем самым увеличивая пространство между слоями и открывая возможности для дальнейшей модификации. После интеркаляции интенсивность флюоресценции твердых порошков полученного наногибрида увеличивается практически в два раза по сравнению с таковой для чистых комплексов.

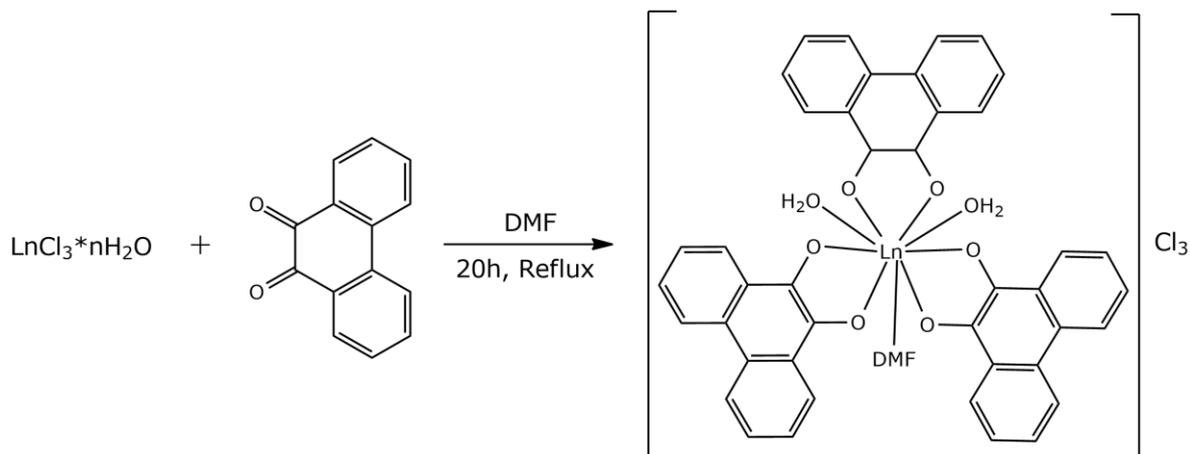


Схема 10. Синтез соединений $[\text{Ln}(\text{phenQ})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

Еще один пример комплекса, содержащего фенантренхинон в его анион-радикальной форме удалось получить в 2016 году (Junk, Deacon) [78]. В описанной реакции использовался комплекс двухвалентного иттербия $[\text{Yb}(\text{dippForm})_2(\text{thf})_2]$, который выступал в роли одноэлектронного восстановителя для нейтрального хинона. Образование трис-гетеролигандного $[\text{Yb}(\text{dippForm})_2(\text{phenSQ})]$ сопровождалось изменением окраски раствора на желто-зеленый цвет, что является первым признаком образования анион-радикальной формы. Подтверждение этого было получено с помощью ЭПР-спектроскопии, а также РСА, в котором сравнивались длины связей OCCO фрагмента полученной структуры с таковыми в нейтральном хиноне. Было показано, что хелатный сайт имеет практически ароматическую природу, а связи представляют собой промежуточное состояние между двойными и одинарными: $\text{C}-\text{C}$ короче, а $\text{C}-\text{O}$ длиннее, чем в фенантренхиноне.

1.3.5. 4,6-ди-*m*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохинон (dippIQ)

До начала данной работы было опубликовано всего два исследования, в которых изучалось взаимодействие иминохинона ^{dipp}IQ с прекурсорами лантаноидов. В одном из них в 2017 году (Барт) [27] в качестве источника металла использовался триодид неодима [NdI₃(thf)_{3,5}], в результате присоединения к которому был получен комплекс с нейтральной формой лиганда [NdI₃(^{dipp}IQ)₂]. Восстановление данного комплекса проводилось стехиометрическими количествами интеркалята калия с графитом KС₈, в результате чего последовательно образовывались комплексы с анионными формами лиганда: содержащие два иминосемихинона [NdI(^{dipp}ISQ)₂(thf)], а также два катехолатных лиганда [KNd(^{dipp}AP)₂(thf)₄]. Катион калия в последнем комплексе легко может быть выведен из внутренней координационной сферы во внешнюю при действии 18-краун-6, с образованием соединения [K(18-crown-6)][Nd(^{dipp}AP)₂(thf)₂] (Схема 11).

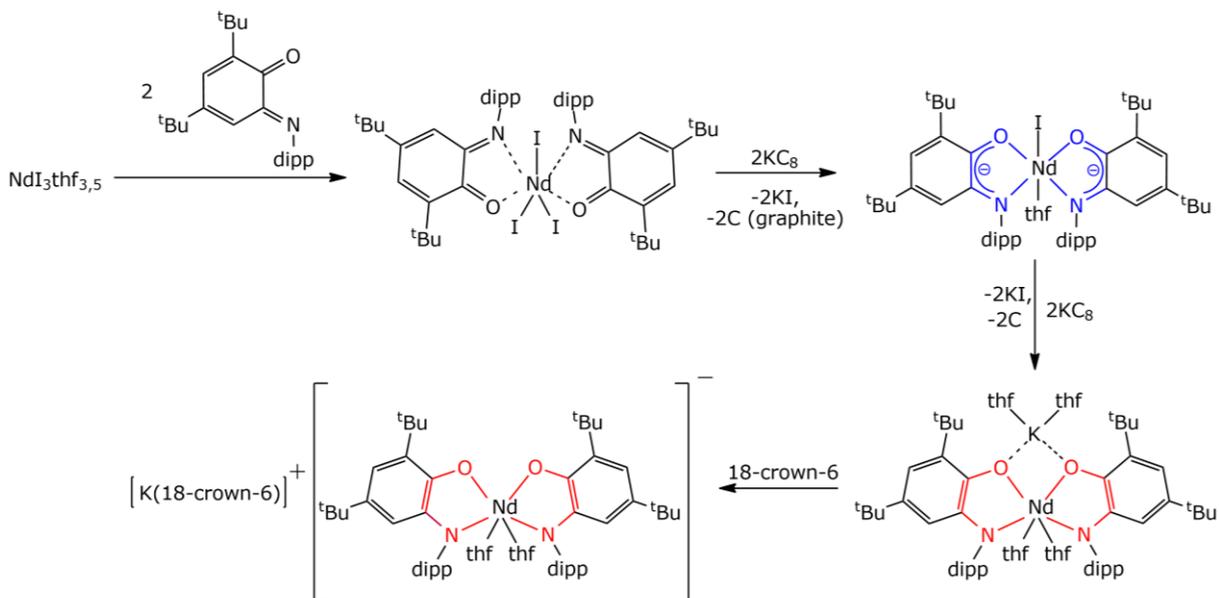


Схема 11. Синтез гомолигандных комплексов лантаноидов с иминохиноновым лигандом.

Также была исследована восстановительная способность полученных комплексов с амидофенолятным лигандом в реакциях с элементарными халькогенами (S₈, Se). При взаимодействии образуются пентахалькогенид-анионы, которые координируются к атому лантаноида с образованием [K(18-crown-6)][Nd(^{dipp}ISQ)₂(E₅)] (E = S, Se) (Схема 12).

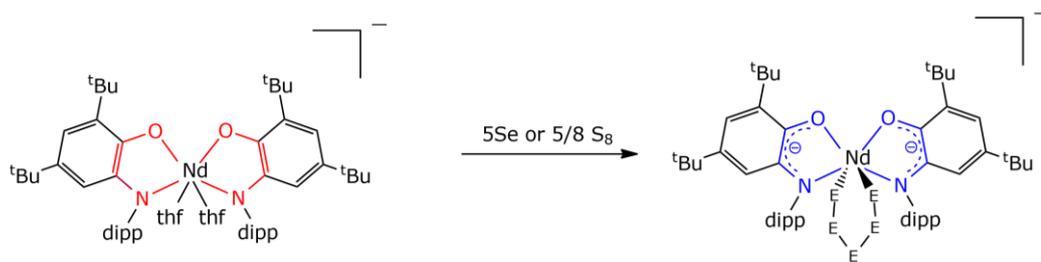


Схема 12. Реакции восстановления элементарных халькогенов.

Было обнаружено, что реакция восстановления селена идет только в реакции с комплексом, в котором калий находится во внешней сфере (в виде $K(18\text{-crown-6})^+$), что можно объяснить стерической загруженностью координационной сферы в комплексе с катионом K^+ , связанным с атомами кислорода dippAP лигандов. Проведенные исследования подтверждают способность комплексов проявлять обратимые многоэлектронные превращения за счет нескольких иминоквиноновых лигандов. Таким образом, восстановительная способность полученных комплексов с амидофенолятным лигандом значительно увеличивает возможности получения новых соединений лантаноидов.

В другой работе в 2019 году (Клементьева, Афонин, Лукоянов, Хуснияров, Конченко) [79] применялся как прямой подход к синтезу гомолептических комплексов Eu(II) и Yb(II) , $[\text{Ln}_2(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2]$, с использованием соответствующих металлов и нейтрального dippIQ , так и подход с использованием обменной реакции амидофенолята калия $\text{K}_2(\text{dippAP})$ с диiodидами LnI_2 (Схема 13).

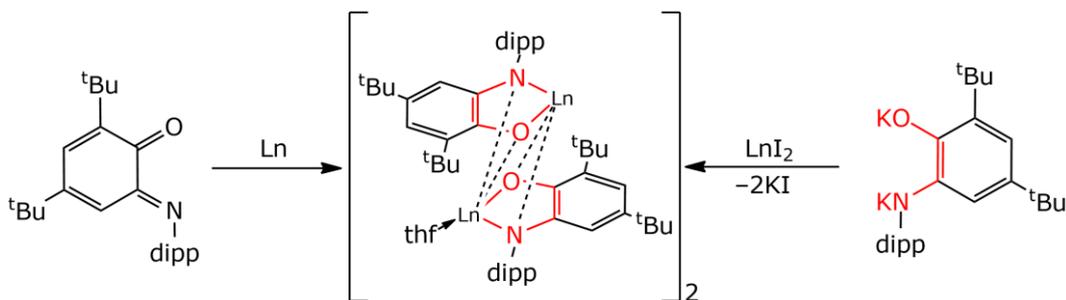


Схема 13. Синтезу гомолептических амидофенолятных комплексов Eu(II) и Yb(II) .

Координационное число лантаноида в образующихся комплексах равно 5 и 6 за счет мостиковой координации атомов кислорода лиганда, а также за счет η^6 -координации к одному из ионов лантаноидов хинонового цикла другой «половины» молекулы. С помощью данного типа координации и обеспечивается димеризация структуры. В этой же работе было показано, что полученные комплексы также способны выступать восстановителями, но уже по отношению к исходному лиганду с образованием смешанолигандных комплексов $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{dippISQ})(\text{dippAP})(\text{thf})_2]$. Присутствие разнозаряженных лигандов доказывалось как с помощью структурных данных и измерения длин связей в металлоцикле, так и с помощью

измерений магнитной восприимчивости, а также с использованием квантовохимических расчетов.

1.3.6. N-(2,6-диизопропилфенил)-o-9,10-иминофенантренхинон (phenIQ)

На данный момент известна всего одна работа, опубликованная в 2010 году (Бочкарев, Фагин, Дружков, Черкасов, Каткова, Курский) в которой исследуются комплексы лантаноидов с иминофенантренхиноновым лигандом [80]. В ней были получены трис-иминофенантренсииминолятные комплексы скандия(III) и иттербия(III) $[\text{Ln}(\text{dipp}^{\text{phenISQ}})_3]$ прямым восстановлением $\text{dipp}^{\text{phenISQ}}$ «активированными» лантаноидами (Схема 14). Активация проводилась до начала реакции с помощью йода, небольшие количества которого некоторое время перемешивались в растворе со стружкой металла. Затем этот раствор сливали, металл промывали некоторым количеством растворителя и далее использовали в реакции.

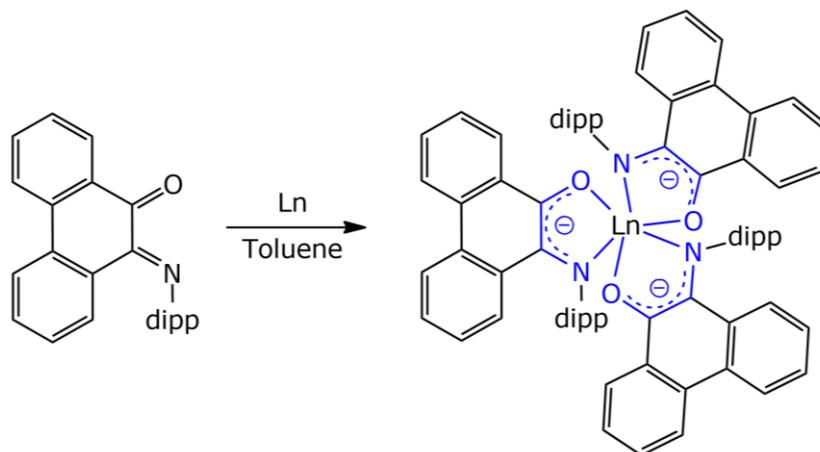


Схема 14. Восстановление $\text{dipp}^{\text{phenISQ}}$ с помощью металлических Sc и Yb.

Интересно, что комплексы получаются количественно только в толуоле. При кристаллизации из ТГФ образуется примесь, строение которой было определено с помощью ЯМР (растворитель ТГФ- d_8); она представляет собой смешанолигандный комплекс с семихинолятной и амидофенолятной формой в координационной сфере. Таким образом, в растворе ТГФ обе формы сосуществуют в равновесии (Схема 15).

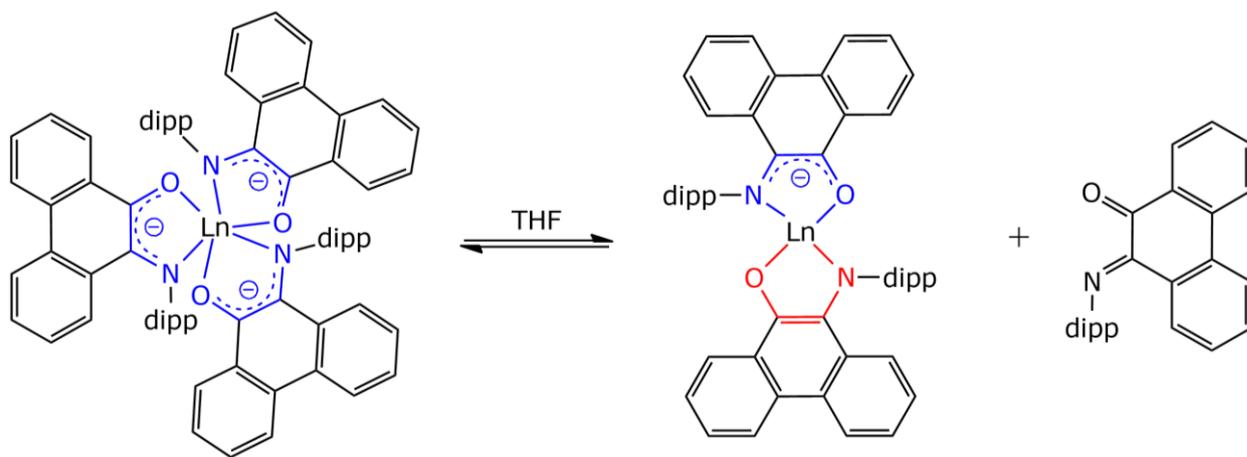


Схема 15. Равновесие устанавливающееся при растворении $[\text{Ln}(\text{dippphenISQ})_3]$ в ТГФ.

Также были получены комплексы $[\text{LnI}_2(\text{dippphenSQ})(\text{dippphenQ})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) по окислительно-восстановительной реакции нейтральных иминоквинонов с дииодидами неодима и диспрозия (Схема 16), которые являются очень сильными восстановителями. В данных комплексах был обнаружен ранее не встречавшийся в химии хинонов тип координации – η^1 -координация атомом кислорода иминоквинонового фрагмента NCCO. Это объясняется как отталкиванием неподеленных электронных пар азота и иода, так и стерическими затруднениями, возникающими между диизопропилфенильным фрагментом и атомами иода.

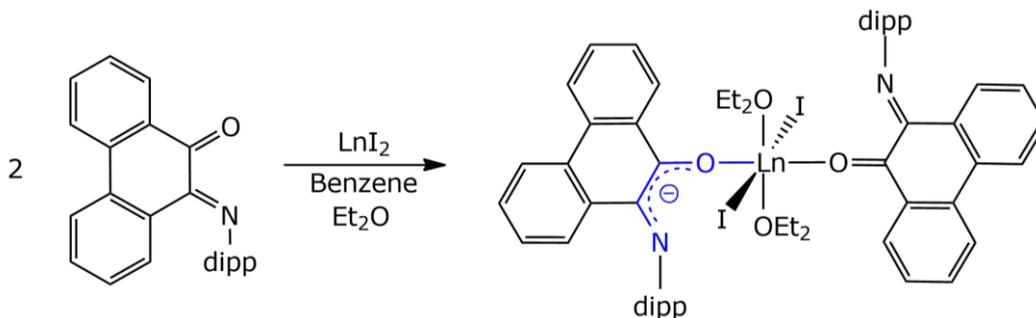


Схема 16. Окислительно-восстановительная реакция между нейтральным иминоквиноном и дииодидами неодима и диспрозия.

1.3.7. α -диимины.

Данный класс соединений достаточно широк и, хотя не все они подобны хинонам, но тоже рассматриваются как редокс-активные лиганды. В этом разделе мы бы хотели ограничиться теми из них, что имеют терминальный заместитель у атома азота, чтобы дать представление о том, какие реакции и типы координаций для этого семейства лигандов вообще возможны. В число таких дииминов входят как совершенно неизученный в химии лантаноидов N,N' -(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимин (по данным CCDC [43]), использованный в текущей работе, так и такие известные представители как

1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dipp-bian) или же 1,4-диаза-1,3-бутадиен (DAD). Однако, стоит упомянуть, что ввиду различного строения лигандов и разветвленности их π -системы невозможно точно предсказать возможное строение и стехиометрию комплексов лантаноидов с фенантредиимином.

1.3.7.1. 1,2-фенилендиамин

В ряду с остальными α -диимидами (такими как dipp-bian или DAD) данное соединение является наиболее близким к использованному в работе фенантредииминому. Комплексов лантаноидов на его основе известно достаточно малое количество и опубликовано всего 3 статьи с этим лигандом.

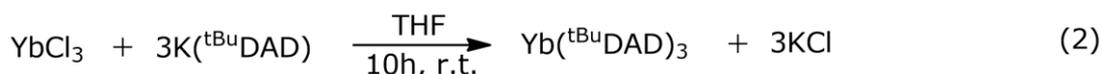
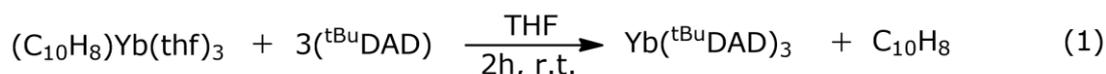
В одной из них в 1976 году (Ramachandra, Patil) [29] были получены и охарактеризованы комплексные соединения с *o*-фенилендиамином (L) в качестве лиганда $[\text{LnL}_3]\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd). Характеризация проводилась с помощью элементного анализа, а также электронной и ИК спектроскопии. Лиганд L в комплексах является бидентатным.

В 1994 году (Subhedar, Ramachandra) в работе [30] были синтезированы гетеролигандные комплексы La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III) и Dy(III) $[\text{LnL}^1_n\text{L}^2_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($\text{L}^1 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, $n = 3$; 2,2'-bipy, $n = 2$; $\text{L}^2 = \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$) с *o*-фенилендиамином или 2,2'-бипиридином в качестве основных лигандов, а N-фенилтиомочевина или N,N'-дифенилтиомочевина выступали в качестве дополнительных лигандов. Полученные комплексы характеризовались с помощью элементного и термического анализа, а также UV-Vis спектроскопией. Проводилось изучение электропроводности их растворов. Природа координации лигандов была установлена путем изучения ИК-спектров полученных соединений. Было обнаружено, что основные лиганды координируются через атомы азота, являясь, таким образом, бидентатными, а дополнительные лиганды при этом координируются через атом S, и являются монодентатными.

В 2011 году (Su, He, Qi, Wang) в работе [31] сообщается о синтезе комплекса неодима(III) NdL_5 (L = *o*-фенилендиамин), в котором предполагается координация всех лигандов монодентатно, три из них имеют отрицательный заряд на атоме азота. Характеризация проводилась с помощью элементного анализа, ИК, УФ спектроскопии, а также был записан спектр флуоресценции. В спектре наблюдался интенсивный пик эмиссии при 543.7 нм при комнатной температуре. Кроме того, для комплекса была записана циклическая вольтамперограмма (относительно стандартного каломельного электрода), в которой наблюдались переходы в диапазоне $-0.4-0.4$ В.

1.3.7.2. 1,4-диаза-1,3-бутадиен (DAD)

Данный класс соединений является простейшим представителем дииминовых лигандов. Первая работа с использованием DAD в сочетании с лантаноидами была опубликована в 1986 году (Cloke, [81]). В ней были получены трис-гомолептические диазабутадиеновые комплексы иттрия, неодима, самария и иттербия $\text{Ln}(\text{tBuDAD})_3$ с помощью техники осаждения металла из газовой фазы. В образующихся комплексах атом лантаноида находился в степени окисления 0, такой вывод был сделан на основе ЯМР и ИК спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ выполнить не удалось, поскольку все попытки вырастить достаточно хорошие кристаллы провалились. При этом стабильность образующихся комплексов сомнительна из-за значительной делокализации электронной плотности π -системы лиганда. Позже в 1989 году (Трифонов, Черкасов, Бочкарев) был получен комплекс $\text{Yb}(\text{tBuDAD})_2$, который был охарактеризован с помощью элементного анализа, ЭПР и ИК спектроскопии [82]. Далее в 1995 году (Трифонов, Бочкарев, Cloke, Schumann), в попытках повторить результат, из реакционной смеси был выделен и закристилизован $\text{Yb}(\text{tBuDAD})_3$ [83]. Оба эксперимента проводились с использованием нафталинида иттербия $(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Yb}(\text{thf})_3$, который вступал в окислительно-восстановительную реакцию с нейтральным tBuDAD (уравнение 1).



Кроме того, к аналогичным результатам приводит ионообменная реакция YbCl_3 с $\text{K}(\text{tBuDAD})$ (уравнение 2). С помощью магнитных исследований при температуре от 5 до 300 К было показано, что при низких температурах в реакционной смеси доминирует двухвалентная форма иттербия в комплексе $[\text{Yb}^{\text{II}}(\text{tBuDAD}^-)_2(\text{tBuDAD})]$. При увеличении температуры этот комплекс в твердом состоянии переходит в $[\text{Yb}^{\text{III}}(\text{tBuDAD}^-)_3]$. Таким образом, это исследование впервые показало возможность термоиндуцированной редокс-изомерии в комплексах лантаноидов с дииминовыми лигандами.

В попытках получить смешанолигандный комплекс с диазабутадиеном, в 2003 году (Трифонов, Курский, Бочкарев, Schumann) была проведена реакция циклопентадиенидов иттербия с tBuDAD . В результате чего, при использовании $[\text{YbCp}^*_2(\text{thf})_2]$ наблюдался редокс-процесс, приводящий к восстановлению лиганда и образованию комплекса $[\text{YbCp}^*_2(\text{tBuDAD}^-)]$ с анион-радикальной формой диазабутадиена (Схема 17) [84].

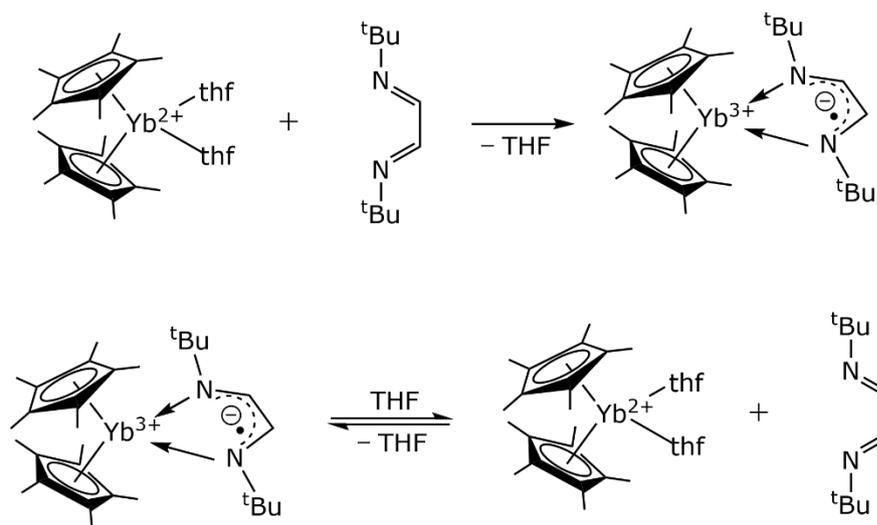


Схема 17. Восстановление ^tBuDAD с помощью [Cp*₂Yb(thf)₂].

Было обнаружено, что данный комплекс стабилен только в некоординирующих растворителях. В случае его кристаллизации из ТГФ происходит обратимое замещение молекулы DAD на две молекулы ТГФ. Для проверки реакционной способности полученного комплекса было рассмотрено его взаимодействие с 9-флуореноном. Ожидалось, что, будучи более сильным окислителем, флуоренон окислит анион-радикал и заместит его в координационной сфере. Однако, кроме окисления произошла пинаколиновая конденсация флуоренона, а также уход из координационной сферы одного лиганда Cp*⁻ (Схема 18).

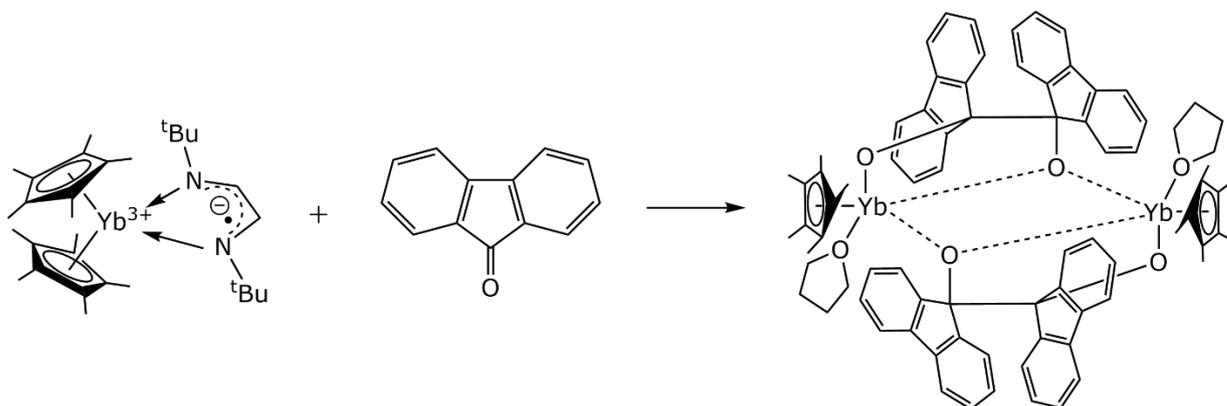


Схема 18. Пинаколиновая конденсация флуоренона при реакции с [YbCp*₂(^tBuDAD⁻)].

В качестве продолжения в 2004 году (Трифонов, Фукин, Дружков, Бочкарев) был синтезирован более объемный диазабутадиен с 2,6-диизопропилфенильными заместителями у атома азота [85], который затем испытали в аналогичных вышеописанным реакциях. Взаимодействие бисфлуоренильного аналога циклопентадиенильного прекурсора [Yb(C₁₃H₉)₂(thf)₂] с объемным диазадиеном в одинаковых условиях приводило не к окислению атома иттербия, а к образованию соединений с двухвалентным Yb. Так, в

результате реакции $[\text{Yb}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2(\text{thf})_2]$ с метилированным диазабутадиеном $\text{dippDAD}^{\text{Me}}$ флуоренил-анион депротонировал метильную группировку у атома азота (активация С–Н связи) с образованием метиленового фрагмента CH_2 .

Интересные результаты с применением диазабутадиеновых лигандов были опубликованы в 2008 году (Stasch, Woodul) в работе [86]. В ней, с целью создания комплексов со связью металл–металл, был использован анионный гетероцикл с галлием(I) $[\text{:Ga}(\text{ArNCH})_2]^-$, который является валентным изоэлектронным аналогом N-гетероциклических карбеновых лигандов. В результате реакции $[\text{K}(\text{tmeda})][\text{Ga}(\text{ArDAD})]$ ($\text{Ar} = \text{dipp}$) с иодидами лантаноидов $\text{LnI}_2(\text{thf})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Tm}$) были получены и охарактеризованы комплексы со связью Ga–Ln (Схема 19). Реакция с иодидом тулия приводила к другому продукту, в котором в координационной сфере металла присутствует дважды восстановленный диазабутадиеновый лиганд. Данное явление объясняется внутримолекулярным восстановлением одного галлийного лиганда тулием и осаждением металлического галлия. Эта работа была первой, где удалось синтезировать соединения со связью Ga–Sm и Ga–Tm.

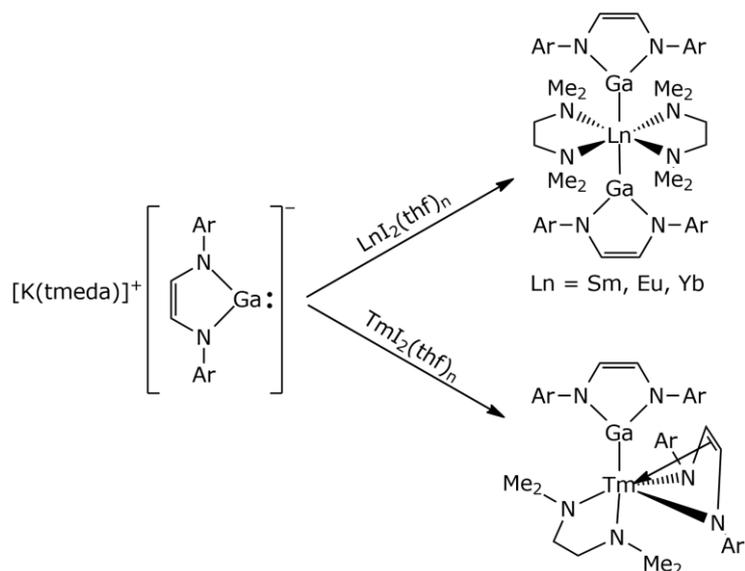


Схема 19. Синтез гетерометаллических комплексов со связью Ga–Ln.

Дальнейшая химия диазабутадиеновых лигандов разнообразилась в результате интереса исследователей к дианионному состоянию лиганда. В 2009 году (Махрова, Фукин, Черкасов, Трифонов) в работе [87] в результате взаимодействия нейтрального dippDAD с двумя эквивалентами лития была получена дилитиевая соль. Затем, посредством ее взаимодействия с хлоридом иттрия(III), был выделен «ат»-комплекс, в котором мостиковый хлор связывает атом иттрия с атомом лития, сольватированным ТГФ. В противоположность этому в 2010 году (Panda, Kaneko, Mashima), при использовании калиевой соли для аналогичной реакции с галогенидами лантаноидов LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{La}$) удалось получить

двухядерный комплекс с мостиковыми атомами хлора, связывающими два атома лантаноида без внедрения щелочного металла (Схема 20) [88].

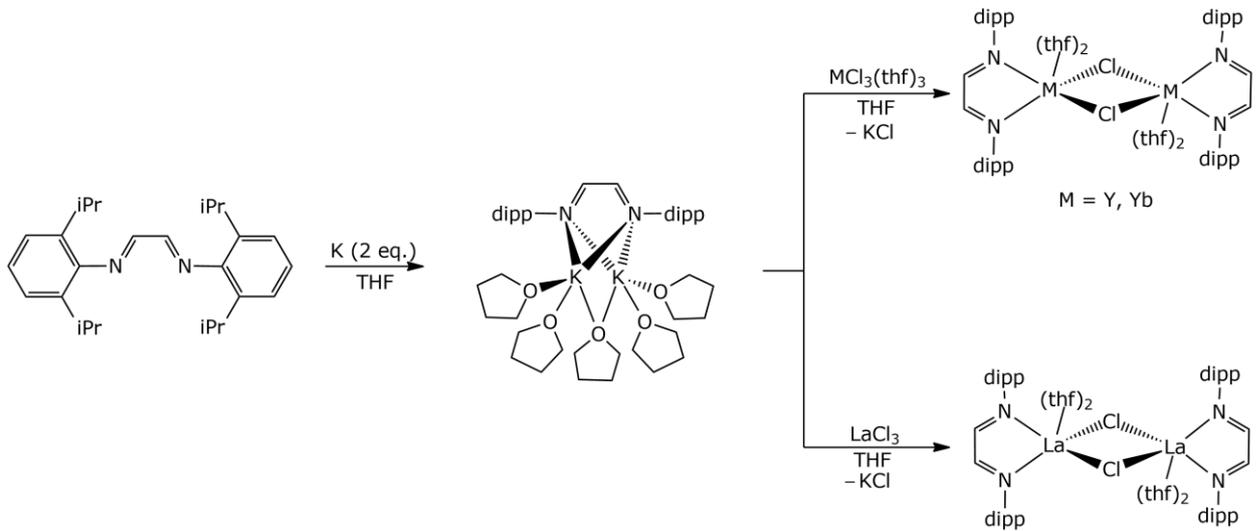


Схема 20. Ионообменные реакции между калиевой солью ^{dipp}DAD и галогенидами лантаноидов.

Примечательно, что образующиеся комплексы иттрия и иттербия имеют в своей структуре практически плоский металлоцикл LnNCCN, в то время как в случае лантана, вследствие его большего радиуса, угол между плоскостями N1–M–N2 и N1–C1–C2–N2 равен 130.1°, а расстояние между атомом лантана и фрагментом C1=C2 достаточно короткое (~2.7 Å) для образования контакта.

Интересное свойство диазобутадиенового лиганда было показано в 2011 году (Chen, Song) в работе [89], где изучались комплексы лантаноидов с бис-амидными лигандами на основе кремния [Ln(L^{Ph})₂{K(Et₂O)}₂] [Ln = Sm, Yb; L^{Ph} = Ph₂Si(N-2,6-ⁱPr₂C₆H₃)₂]. Данные комплексы вводились в окислительно-восстановительную реакцию с нейтральным ^{dipp}DAD (Схема 21), в результате чего были получены смешанолигандные комплексы [Ln(L^{Ph})(^{dipp}DAD)K]_n полимерного строения, которые упаковываются в 1D цепочку типа «зигзаг» посредством π-взаимодействий между хиноновыми циклами диизопропилфенильных заместителей и катиона калия (Рисунок 7).

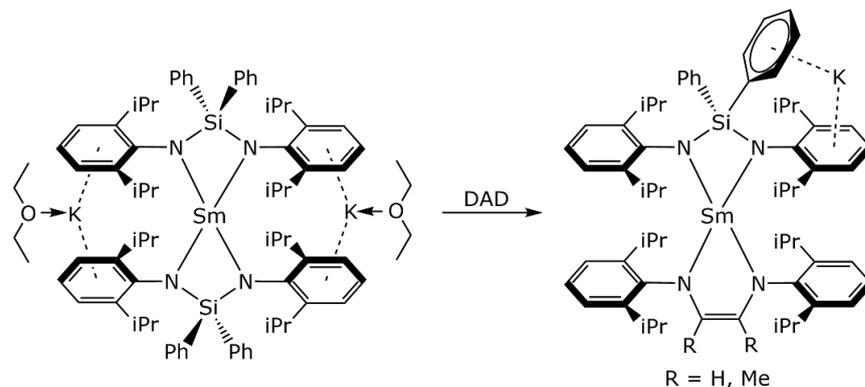


Схема 21. Синтез смешанолигандного комплекса [Ln(L^{Ph})(^{dipp}DAD)K]_n.

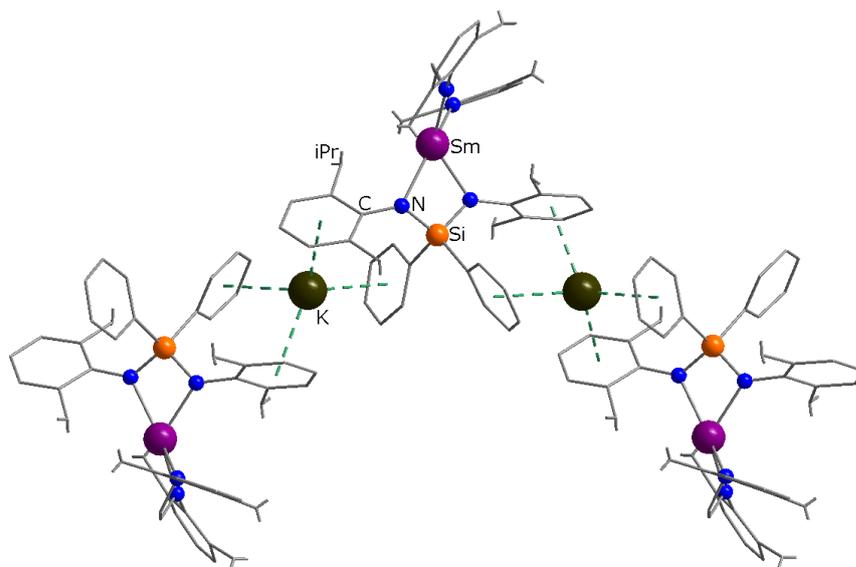


Рисунок 7. Строение комплекса $[\text{Sm}(\text{L}^{\text{Ph}})(\text{dippDAD})\text{K}]_n$. Атомы водорода не показаны, лиганды представлены в упрощенном виде, пунктирной линией показана π -координация.

В 2013 году (Любов, Махрова, Фукин, Черкасов, Трифонов, Сui) в работе [90] была показана интересная реакционная способность комплексов с диазобутадиеновым лигандом $[\text{LnCl}_2(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}; \text{Lu}$; $\text{dippDAD}^{\text{Me}} = 1,4\text{-бис}(2,6\text{-диизопрпилфенил})\text{-}2,3\text{-диметил-}1,4\text{-диаза-}1,3\text{-бутадиен}$), полученным по реакции литиевой соли анион-радикальной формы лиганда с хлоридом лантаноида. Данные комплексы могут легко вступать в реакции алкилирования с $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ с образованием бис-алкильных производных $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\text{thf})_2]$. Бис-алкильный комплекс иттрия продемонстрировал высокую реакционную способность по отношению к разрыву связей C–O в ДМЭ, что привело к образованию редкого алкокси-алкильного производного $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-OMe})(\text{dippDAD}^{\text{Me}})]_2$ (Схема 22). Кроме того, в этой работе бис-алкильные комплексы как иттрия, так и лютеция активированные $\text{Al}(\text{iBu})_3$ и боратом (борат = $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) показали высокую каталитическую активность по отношению к полимеризации изопрена, в результате чего образуются полиизопрены с преобладающей 3,4-селективностью (до 78%) и умеренной полидисперсностью.

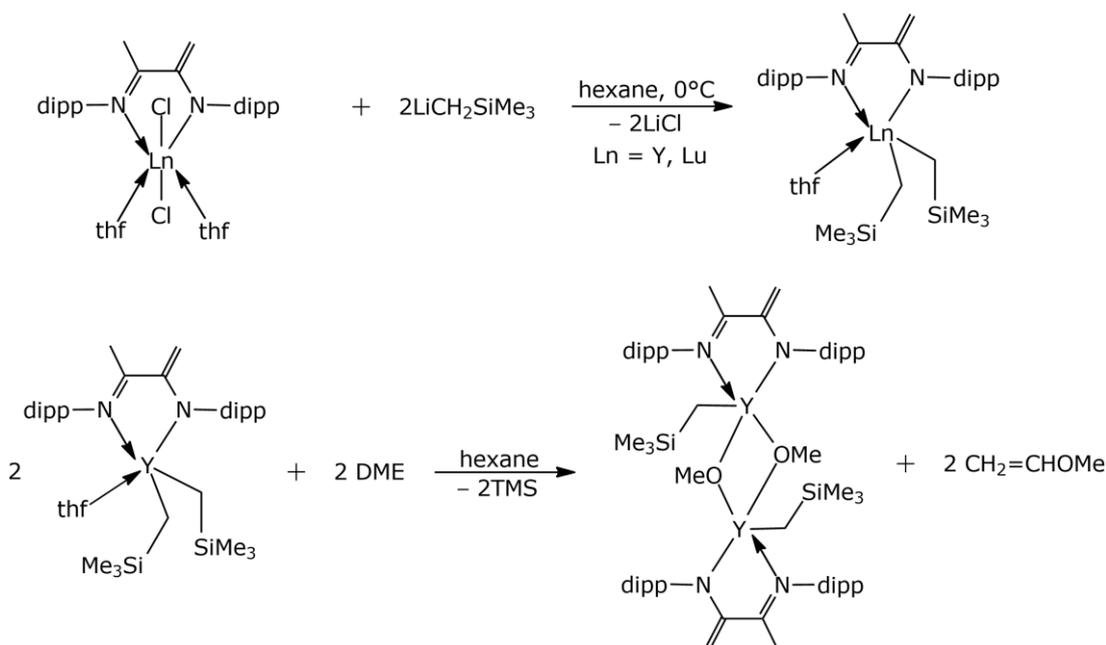


Схема 22. Синтез комплексов $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\text{thf})_2]$ и реакционная способность бис-алкильного комплекса иттрия

В этом же году (Lorenz, Edelmann) в работе [91] был получен достаточно интересный комплекс гольмия при участии производных щелочноземельных металлов $[\text{M}(\text{dippDAD})_2(\text{DME})]$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$), которые были синтезированы по реакции нейтрального диазобутадиена с металлом. В качестве прекурсора лантаноида был выбран гетеробиметилический дисилоксандиолатный комплекс гольмия $[\text{Ho}\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}\}_2\{\text{Li}(\text{thf})_2\}_2]\text{Cl}$, структура которого схожа с хорошо известными металлоценами типа $[\text{LnCp}^*\text{Cl}(\text{thf})]$, так как гольмий в виду его большого ионного радиуса выходит из плоскости 12-членного неорганического кольца $\text{Si}_4\text{O}_6\text{Li}_2$. В результате реакции образовался комплекс $[\text{Ho}(\text{dippDAD})\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}\}_2\{\text{Li}(\text{thf})_2\}_2]$ (Схема 23) и, таким образом, впервые был показан перенос анион-радикального dippDAD^- с щелочноземельного металла на редкоземельный. В дополнение к структурной характеристике, комплекс лантаноида был также охарактеризован с помощью ЭПР.

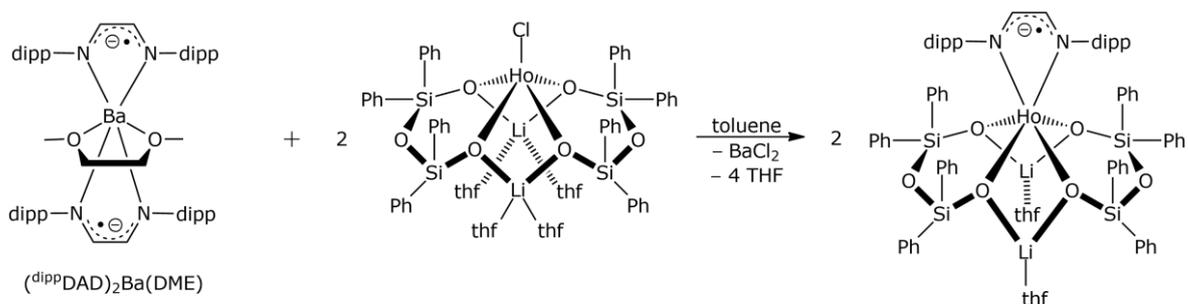


Схема 23. Синтез комплекса $[\text{Ho}(\text{dippDAD})\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}\}_2\{\text{Li}(\text{thf})_2\}_2]$.

Интересно, что при проведении подобной реакции, с использованием комплекса европия, получается совершенно другой результат [92]. Образуется необычный смешановалентный $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ дисилоксандиолатный кластер $[\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}\}_6\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Li}_4\text{O}_2\text{Cl}_2]$, где четыре атома европия находятся в степени окисления +2, а два – в степени окисления +3 (Схема 24). Точно объяснить его образование нельзя, однако было сделано предположение, что сильный восстановитель $(\text{dippDAD})_2\text{Ba}(\text{DME})$ восстанавливает часть трехвалентного европия до двухвалентного состояния. В соответствии с этим предположением в маточном растворе при концентрировании был найден нейтральный диазобутадиен.

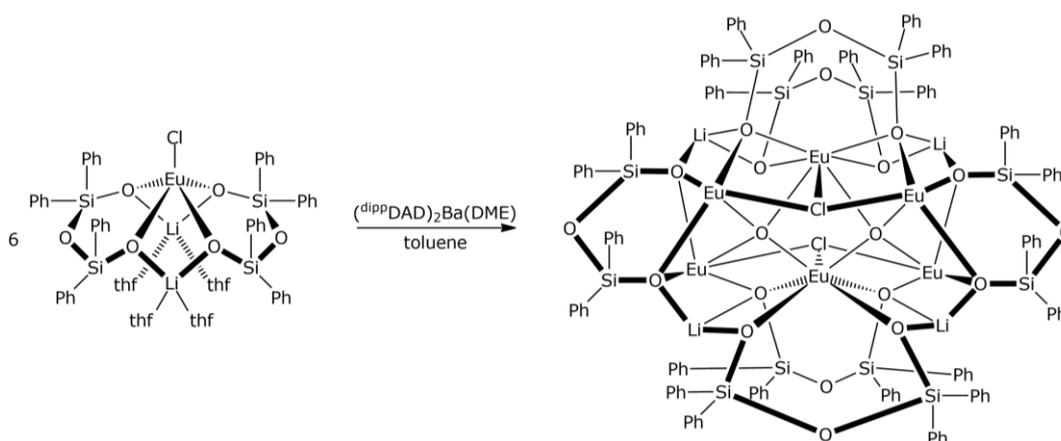


Схема 24. Реакция $[\text{M}(\text{dippDAD})_2(\text{DME})]$ с $[\text{Eu}\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}\}_2\{\text{Li}(\text{thf})_2\}_2]\text{Cl}$.

В 2016 году (Li, Song, Cui) в работе [93] было показано, что комплекс с двумя фрагментами самария с диазобутадиеновым лигандом в дианионном состоянии $[\text{Sm}(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\mu\text{-OMe})(\text{DME})]_2$, связанных двумя метоксидными группами, способен выступать в качестве катализатора для полимеризации стирола после активации фенилсиланом, а также для региоселективного гидросилилирования стирола и неактивированных терминальных алкенов (Схема 25). Ранее не наблюдавшаяся региоселективность (>99,0%) была достигнута для обоих типов алкенов, в результате чего образовывались продукты по правилу Марковникова и анти-Марковникова, соответственно, с высокими выходами. В то же время, полимеризация стирола приводила к образованию синдиотактических олигостиролов с концевыми силильными группами.

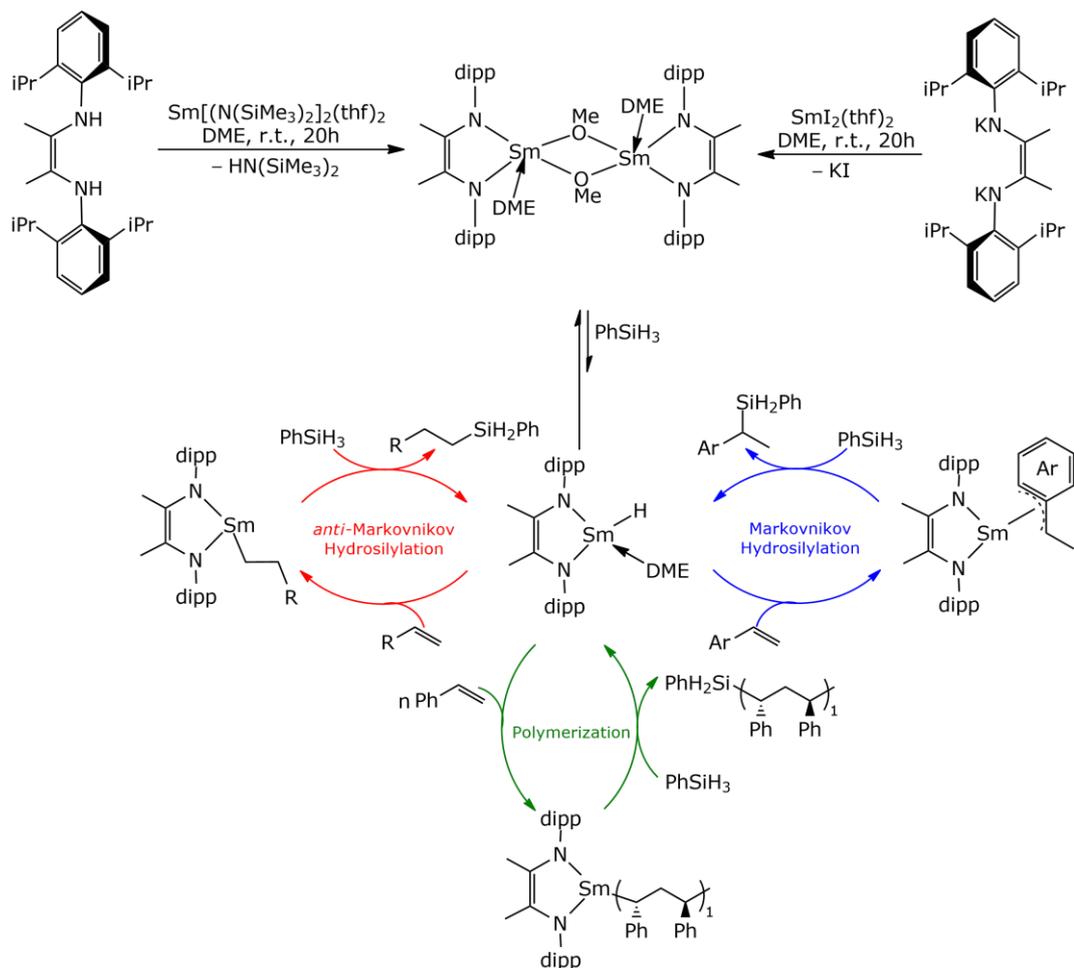


Схема 25. Синтез комплекса $[\text{Sm}(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\mu\text{-OMe})(\text{DME})_2]$ и его каталитические свойства.

Кинетические эксперименты и DFT расчеты показали, что в результате реакции с фенилсиланом образуется промежуточный продукт в виде гидридного комплекса самария, который затем и реагирует с субстратами. Кроме того, расчеты дают понять, что в превращениях как самарий, так и дианионный диазобутадиеновый лиганд играют очень важную роль, благодаря своим уникальным стерическим и электронным свойствам.

Эта же научная группа в 2017 году также исследовала гидрофосфинирование иминов [94] и обнаружила, что описанный ранее самариевый комплекс способен катализировать и эту реакцию (Схема 26). При этом, DFT расчёты показали, что в процессе реакции происходит ранее не описанная активация связи Sm–O фосфином и стабилизация промежуточных продуктов присоединения при координации к металлоцентру.

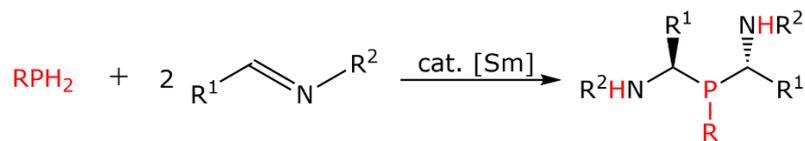


Схема 26. Гидрофосфинирование иминов с помощью $[\text{Sm}(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\mu\text{-OMe})(\text{DME})_2]$.

Интересная работа [95] была сделана в 2018 году (Li, Cui) с использованием алкильного комплекса самария $[\text{SmCH}_2\text{SiMe}_3(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\text{thf})_2]$, который был получен в две стадии (Схема 27). На первой стадии происходило восстановление нейтрального диазобутаденового лиганда металлическим самарием в присутствии половины эквивалента I_2 . На второй стадии реакцией метатезиса с $\text{KCH}_2\text{SiMe}_3$ был получен искомый комплекс, который затем показал высокую региоселективность в каталитических реакциях гидросилилирования арил-замещенных алкенов с основными силанами. В процессе данной реакции происходит образование продукта с мостиковыми гидрид-анионами $[(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\text{thf})\text{Sm}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-thf})\text{Sm}(\text{thf})(\text{dippDAD}^{\text{Me}})]$, который далее и участвует в каталитическом цикле (Схема 28). Подобная работа была проделана и с использованием лантана [96].

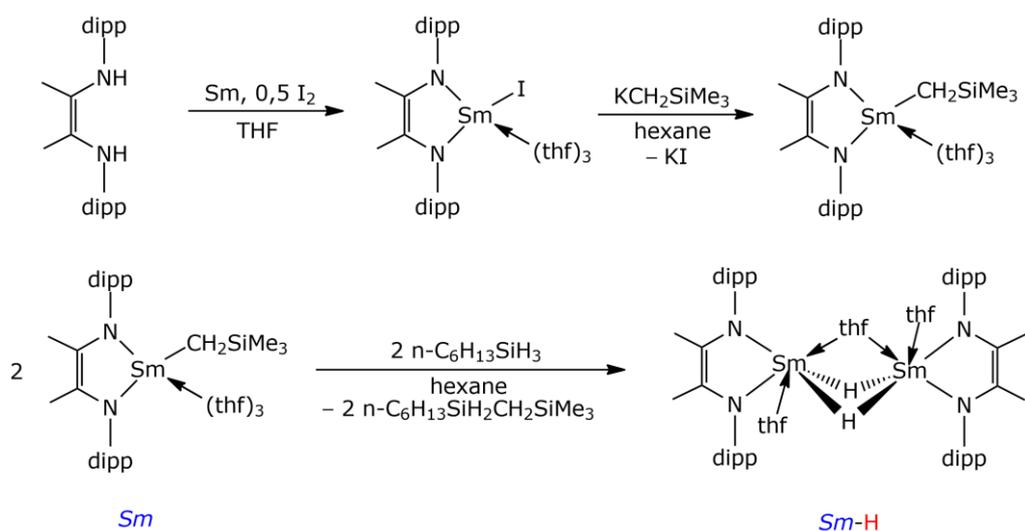


Схема 27. Синтез алкильного комплекса самария $[\text{SmCH}_2\text{SiMe}_3(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\text{thf})_2]$ и его производного с мостиковыми гидрид-анионами.

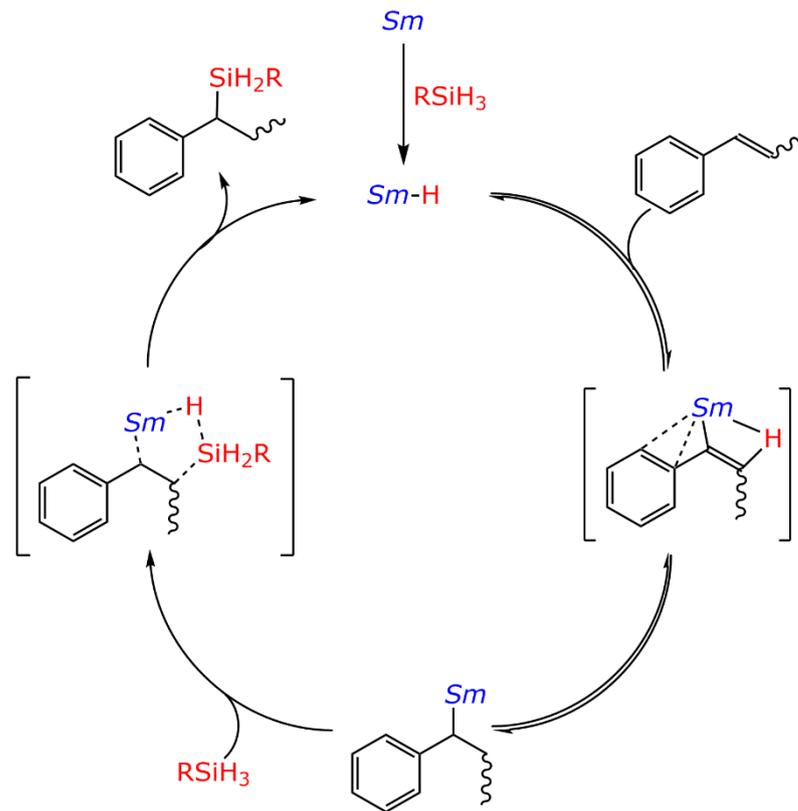


Схема 28. Каталитический цикл с участием $[\text{SmCH}_2\text{SiMe}_3(\text{dippDAD}^{\text{Me}})(\text{thf})_2]$.

Кроме применения в каталитических превращениях, соединения с DAD лигандом могут также использоваться в качестве мономолекулярных магнетиков (SMM). Так, в 2017 году (Long, Черкасов, Фукин, Трифонов, Ларионова) в работе [8] были синтезированы комплексы $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{dippDAD})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$, Tb и Er) в результате реакций метатезиса двух эквивалентов литиевой соли, полученной *in situ*, $[\text{Li}_2(\text{thf})_n(\text{dippDAD})]$, с LnCl_3 в ТГФ при комнатной температуре (Схема 29). Ионы Dy^{3+} и Tb^{3+} имеют «сжатую» электронную плотность и, при подходящем аксиальном расположении лигандов, которое стабилизирует данный тип электронного распределения, должны проявлять свойства SMM [9]. Кроме того, лиганды должны быть достаточно сильными, чтобы приводить к большому расщеплению термов в кристаллическом поле, с чем хорошо справляется DAD. Было обнаружено, что комплекс диспрозия проявляет свойства истинного мономолекулярного магнетика (Рисунок 8), в то время как тербиевый комплекс показывает индуцированную магнитным полем медленную релаксацию намагниченности. Комплекс эрбия не показывает никаких значительных результатов вследствие своей «вытянутой» электронной плотности.

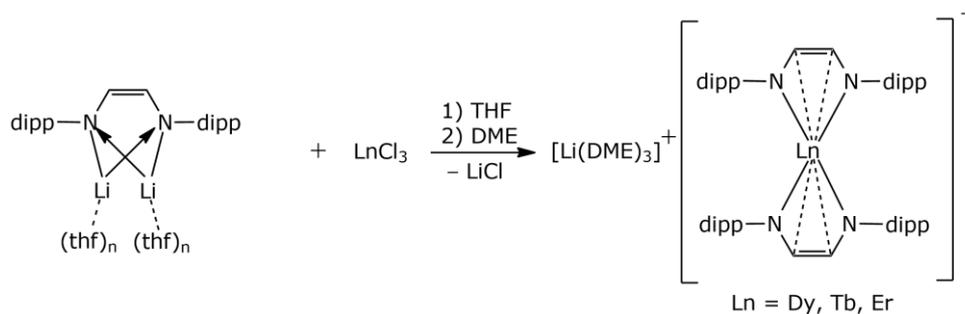


Схема 29. Использование реакций метатезиса для синтеза комплексов $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{dippDAD})_2]$.

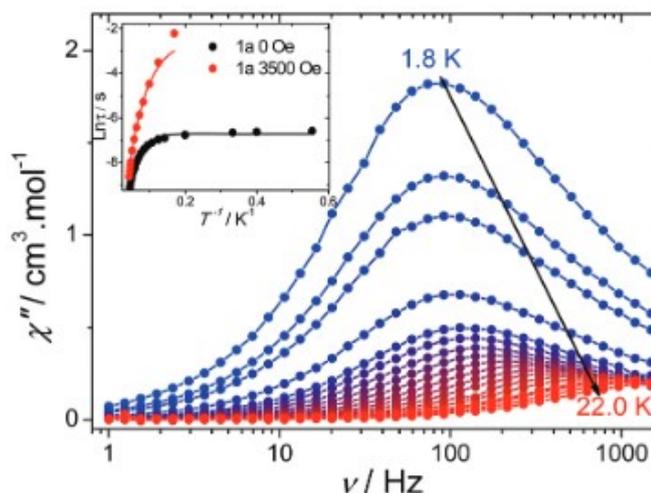


Рисунок 8. Частотная зависимость внефазной восприимчивости, χ'' , полученная в нулевом поле постоянного тока для $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Dy}(\text{dippDAD})_2]$. Вставка: температурная зависимость времени релаксации комплекса диспрозия с использованием данных по восприимчивости переменного тока при 0 Oe (1.8–22 K) и 3500 Oe (5.9–23 K) [8].

Однако, несмотря на выдающиеся результаты комплекса $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Dy}(\text{dippDAD})_2]$, показавшего свойства SMM из-за значительного расщепления уровней в кристаллическом поле диазобутадиеновых лигандов, было обнаружено, что рамановская релаксация доминирует в процессе релаксации. Для того, чтобы уменьшить спин-фононное взаимодействие и, одновременно, увеличить магнитную анизотропию, была поставлена задача создать гетеролептические полусэндвичевые комплексы диспрозия посредством совмещения объемных DAD лигандов, дающих короткие расстояния Dy–N, а также жестких циклопентадиеновых Cp^* лигандов. Для этого в 2019 году (Long, Черкасов, Трифионов, Ларионова) были синтезированы комплексы $[\text{Dy}(\text{dippDAD}^{\text{Me}})\text{Cp}^*(\text{thf})]$ и $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Dy}(\text{dippDAD}^{\text{Me}})\text{Cp}^*\text{Cl}]$ [97] в результате реакции калиевой соли диазобутадиена с хлоридом диспрозия и циклопентадиенидом калия или лития (Схема 30). Оба соединения демонстрируют SMM-поведение в нулевом поле, но различную динамику релаксации, возникающую из-за различий в расположении Cp^* и DAD лигандов.



Схема 30. Синтез комплекса $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Dy}(\text{dippDAD}^{\text{Me}})\text{Cp}^*\text{Cl}]$.

1.3.7.3. 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dipp-bian)

Первые две работы, где изучали комплексообразование ионов лантаноидов и бис(имино)аценафтовых лигандов были практически одновременно опубликованы в 2007 году. В одной из них (Schumann, Hummert, Лукоянов, Федюшкин) с помощью обменной реакции хлорида неодима и натриевой соли лиганда был получен комплекс $[\text{Nd}(\text{dipp-bian})\text{Cl}(\text{thf})_2]_2$ с мостиковыми атомами хлора [98]. Подобный комплекс, но с мостиковыми атомами иода и моноанионным лигандом $[\text{Ca}(\text{dipp-bian})(\mu\text{-I})(\text{thf})_2]_2$ был также получен и для кальция при окислении комплекса с дианионной формой лиганда $[\text{Ca}(\text{dipp-bian})(\text{thf})_4] 0.5$ эквивалентами I_2 в ТГФ (Схема 31).

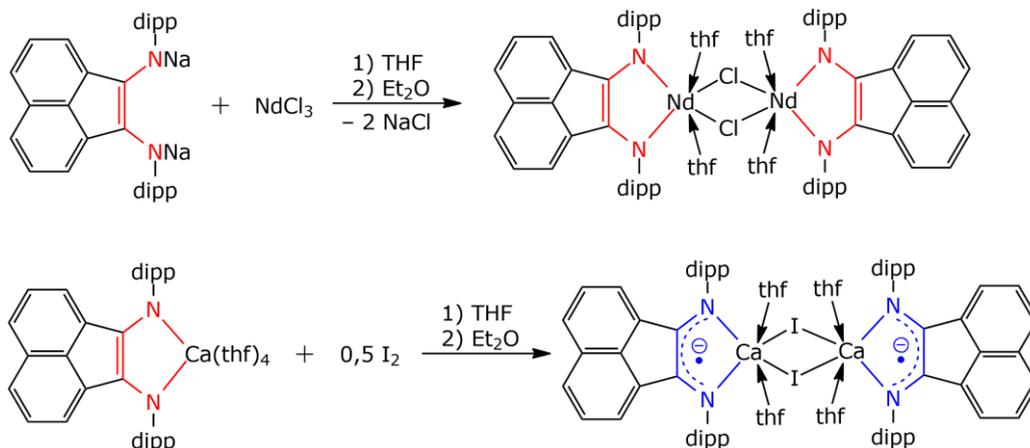


Схема 31. Получение комплекса $[\text{Nd}(\text{dipp-bian})\text{Cl}(\text{thf})_2]_2$ с дианионной формой dipp-bian и $[\text{Ca}(\text{dipp-bian})(\mu\text{-I})(\text{thf})_2]_2$ с моноанионной формой лиганда.

В другой работе (Vasudevan, Cowley) с помощью реакции лантаноидов $\text{LnCp}^*_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) и R-bian ($\text{R} = \text{Mes}, \text{t-Bu}, \text{p-MeO}, \text{dipp}$) были получены комплексы $[\text{SmCp}^*_2(\text{mes-bian})]$, $[\text{EuCp}^*_2(\text{t-Bu-bian})]$, $[\text{EuCp}^*_2(\text{p-MeO-bian})]$ и $[\text{SmCp}^*(\text{dipp-bian})(\text{thf})]$ (Рисунок 10) [99]. Интересно, что в случае трет-бутильных заместителей у атомов азота в лиганде не наблюдался редокс-процесс, приводящий к изменению степени окисления металла и переносу электрона с металла на лиганд. В случае мезитильных и пара-метоксифенильных заместителей происходит восстановление лиганда до анион-радикальной формы и только при использовании объемного bian с диизопропилфенильными заместителями удалось достичь восстановления лиганда на два

электрона. Таким образом было показано, что процесс переноса заряда можно контролировать, изменяя заместители в бис(имино)аценафтоновом лиганде.

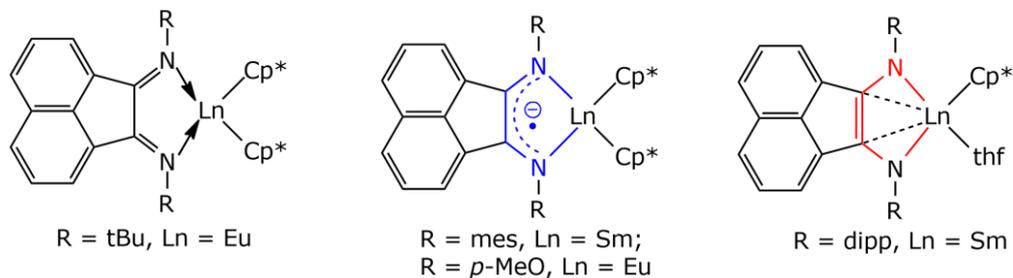


Рисунок 9. Структура комплексов $[SmCp^*_2(mes-bian)]$, $[EuCp^*_2(tBu-bian)]$, $[EuCp^*_2(p-MeO-bian)]$ и $[SmCp^*(dipp-bian)(thf)]$.

Уже в 2009 году (Федюшкин, Маслова, Шавырин) на примере комплекса $[Yb(dipp-bian)(DME)(\mu-Br)]_2$, с мостиковыми атомами брома, полученного при действии 0.5 эквивалента Br_2 на $[Yb(dipp-bian)(DME)_2]$, удалось обнаружить возможность редокс-изомерии в подобных комплексах [25]. С помощью спектроскопии электронного поглощения в растворе удалось зафиксировать ранее не наблюдавшийся в химии комплексов лантаноидов с редокс-активными лигандами переход электрона с лиганда на металл и обратно при варьировании температуры (Рисунок 10). При температуре $+5^\circ C$ в спектре наблюдался пик поглощения при 683 нм, что соответствует наличию дианиона $dipp-bian$ в растворе. При повышении температуры вплоть до $+95^\circ C$ наблюдалось уменьшение пика поглощения на длине волны 683 нм с одновременным увеличением поглощения на длине волны 510 нм, что соответствует анион-радикальному состоянию бис(имино)аценафтонового лиганда. Примечательно, в 2015 году (Федюшкин, Скатова, Ямбулатов, Черкасов) было показано, что подобные комплексы европия $[Eu(dipp-bian)(\mu-Cl)(dme)]_2$ и $[Eu(dipp-bian)(\mu-Br)(dme)]_2$ не проявляют эффекта редокс-изомерии, что, предположительно, связано с большой разницей потенциалов перехода пар Eu^{2+}/Eu^{3+} (-0.35 В) и $(dipp-bian)^{2-}/(dipp-bian)^{\cdot-}$ (-1.1 В) [100].

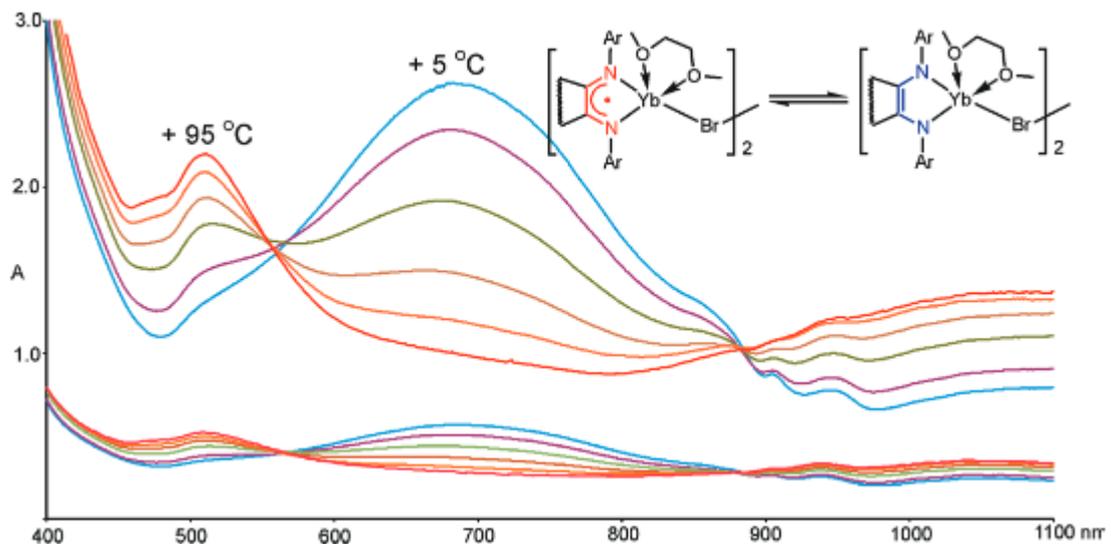


Рисунок 10. Температурная зависимость спектра поглощения $[\text{Yb}(\text{dipp-bian})(\text{DME})(\mu\text{-Br})_2]$ в ДМЭ. Для наглядности нафталиновая часть лиганда dipp-bian не показана [25].

В другой работе в (Федюшкин, Маслова, Schumann) была показана реакционная способность комплексов лантаноидов с bian лигандом на примере комплекса самария $[\text{Sm}(\text{dipp-bian})(\text{DME})_3]$ [101], полученного по реакции восстановления лиганда с помощью избытка металлического лантаноида. Реакция этого комплекса с 0.5 эквивалента 1,2-дибромостильбена приводит к образованию димерного комплекса Sm(III) $[\text{Sm}(\text{dipp-bian})\text{Br}(\text{DME})_2]$ с мостиковыми атомами брома. Реакция с эквимольными количествами стильбена или с I_2 приводит к окислению как металла, так и dipp-bian с образованием мономерных соединений Sm(III) $[\text{Sm}(\text{dipp-bian})\text{Br}_2(\text{DME})]$ и $[\text{Sm}(\text{dipp-bian})\text{I}_2(\text{thf})_2]$ соответственно. Последний далее может вступать в реакцию с tBuOK с образованием димерного комплекса $[\text{Sm}(\text{dipp-bian})\text{I}(\text{OtBu})(\text{thf})_2]$ с мостиковыми атомами иода (Схема 32).

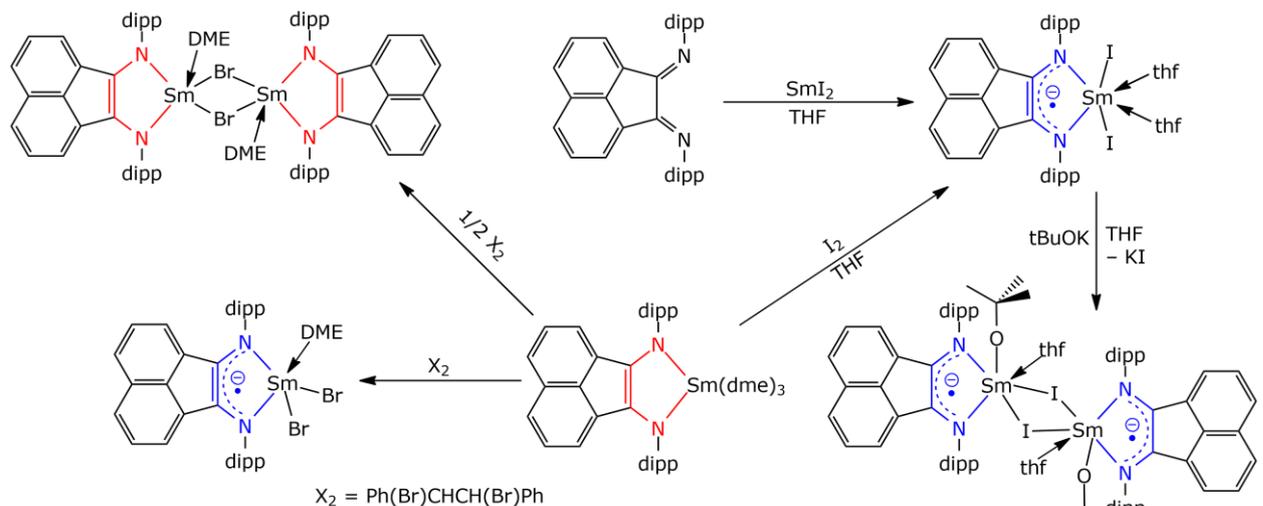


Схема 32. Реакционная способность $[\text{Sm}(\text{dipp-bian})(\text{DME})_3]$.

Также в 2010 году (Федюшкин, Маслова, Фукин, Лукоянов) в работе [102] было показано, что, несмотря на достаточный объем лиганда из-за диизопропилфенильных заместителей, возможно образование комплексов, содержащих не один, а два *dipp-bian* лиганда в координационной сфере. Такой комплекс был получен посредством реакции $[\text{Yb}(\text{dipp-bian})(\text{DME})_2]$ со свободным *dipp-bian* с образованием двойной комплексной соли $[\text{Yb}(\text{dipp-bian})(\text{DME})_2]^+[\text{Yb}(\text{dipp-bian})_2]^-$; в результате восстановления *dipp-bian* металлическими лантаноидами с образованием изоструктурного аналога $[\text{La}(\text{dipp-bian})(\text{DME})_2]^+[\text{La}(\text{dipp-bian})_2]^-$; и в реакциях элиминирования соли щелочного металла исходя из галогенидов лантаноидов с образованием $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4]^+[\text{La}(\text{dipp-bian})_2]^-$ (Схема 33).

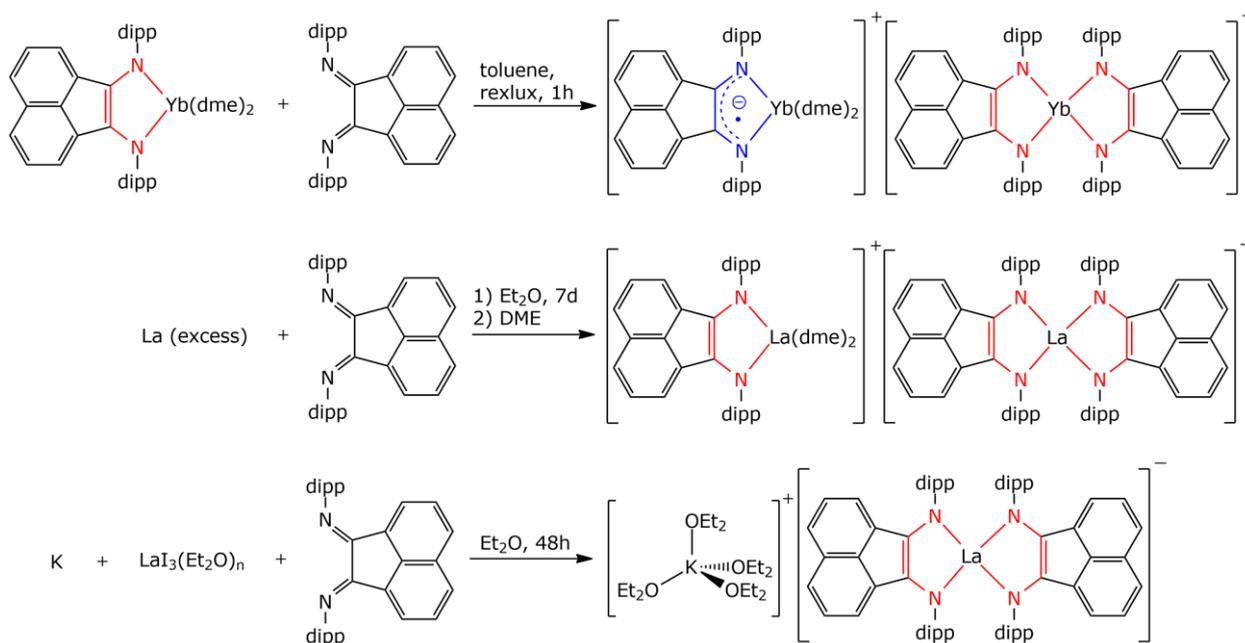


Схема 33. Пути получение комплексов с двумя *dipp-bian* лигандами.

Кроме того, было обнаружено, что, несмотря на небольшое координационное число ионов редкоземельных металлов, в комплексах $[\text{Ln}(\text{dipp-bian})_2]^-$ молекулы растворителя, а именно эфира, не координируются к металлу из-за его экранирования изопропильными группами в бис(имино)аценафтене. В дополнение, редокс-активность координированного *dipp-bian* была показана на примере окисления одного из дианионных лигандов в $[\text{Sm}(\text{dipp-bian})_2]^-$ до анион-радикального состояния с помощью половины эквивалента I_2 с образованием нейтрального смешаннолигандного комплекса $[\text{Sm}^{3+}(\text{dipp-bian})^{2-}(\text{dipp-bian})^-]$ (Схема 34).

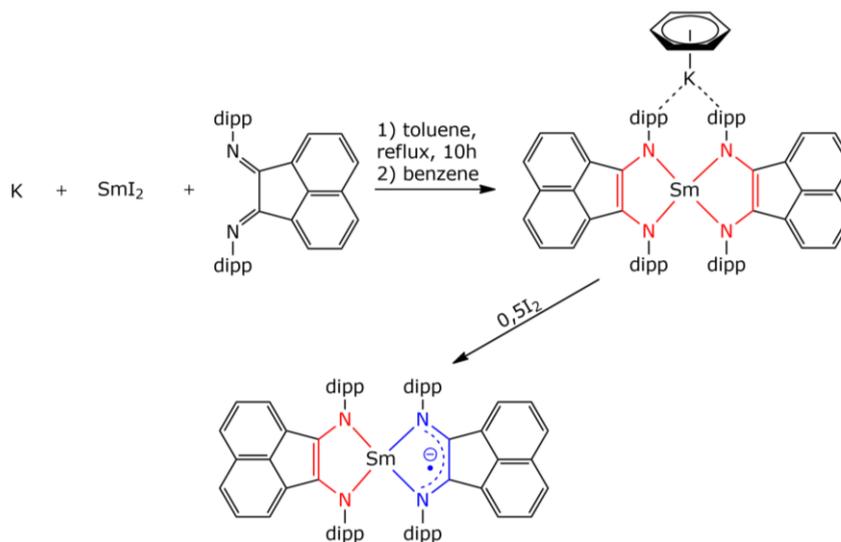


Схема 34. Получение и редокс-активность комплекса самария $[K(C_6H_6)]^+[Sm(dipp-bian)_2]^-$.

При дальнейшем изучении реакционной способности комплексов лантаноидов с бис(имино)аценафтовым лигандом, в 2017 году (Федюшкин, Ямбулатов, Скатова, Богомяков) было показано [103], что в зависимости от субстрата комплекс $[Eu^{II}(dipp-bian)(dme)_2]$ может быть вовлечен как в обычные обменные реакции, как, например, с бипиридином (bipy), с образованием комплекса $[Eu^{II}(dipp-bian)(bipy)_2]$, или выступать в роли восстановителя, используя для восстановления дианион dipp-bian, как в случае реакции с диазобутадиеном с мезитильными заместителями у атома азота (^{mes}DAD) с образованием комплекса $[Eu^{II}(dipp-bian)(^{mes}DAD)(dme)]$, содержащего два различных редокс-активных лиганда, оба из которых в их анион-радикальном состоянии или в случае реакции с еще одним эквивалентом dipp-bian с образованием комплекса $[Eu(dipp-bian)_2(dme)]$ с двумя моноанионными лигандами (Схема 35) [104].

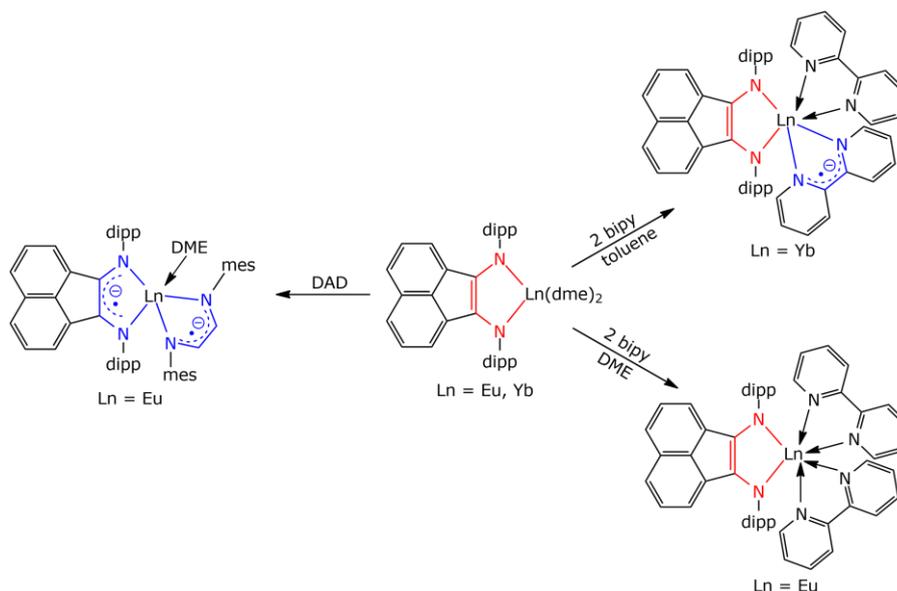


Схема 35. Реакционная способность комплексов $[Ln^{II}(dipp-bian)(dme)_2]$.

И хотя атом европия в степени окисления 2+ сам может быть окислен до трехвалентного состояния, в комплексе $[\text{Eu}^{2+}(\text{dipp-bian})^{2-}]$ окисление всегда начинается именно с лиганда. Эта ситуация кардинально отличается от наблюдаемой для комплексов типа $[\text{Sm}^{2+}(\text{dipp-bian})^{2-}]$, где электрон во время первой стадии окисления берется именно с металлоцентра. В случае же системы $[\text{Yb}^{2+}(\text{dipp-bian})^{2-}]$ наблюдается что-то среднее между двумя вышеописанными ситуациями: вследствие близости восстановительных потенциалов пар $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ и $(\text{dipp-bian})^-/(\text{dipp-bian})^{2-}$, данная система может быть окислена субстратом (X^0) до двух редокс-изомеров $[\text{Yb}^{2+}(\text{dipp-bian})^-\text{X}^-]$ или же $[\text{Yb}^{3+}(\text{dipp-bian})^{2-}\text{X}^-]$. В случае реакции с *bipy* окисление $[\text{Yb}^{\text{II}}(\text{dipp-bian})(\text{DME})_2]$ приводит к образованию соединения $[\text{Yb}^{\text{III}}(\text{dipp-bian})(\text{bipy})(\text{bipy}^+)]$, которое, однако, не имеет редокс-изомеров, так как не наблюдается внутримолекулярного переноса электрона с лиганда на металл.

Кроме вышеописанного, комплекс $[\text{Eu}^{\text{II}}(\text{dipp-bian})(\text{DME})_2]$ может вступать в реакции с фенилацетиленом и камфорой [105], в процессе которых происходит протонирование дииминового лиганда с формированием мономерных амидо-амино комплексов дивалентного европия $[\text{HEu}(\text{dipp-bian})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{DME})_2]$ и $[\text{HEu}(\text{dipp-bian})(\text{camphor})(\text{DME})_2]$, соответственно (Схема 36). По данным спектроскопии, терминальные лиганды в этих комплексах претерпевают обратимую таутомеризацию в координационной сфере европия, включающую обратный перенос протона с амидо-аминного лиганда на субстрат. Было предположено, что это может быть связано с большим объемом координационной сферы лантаноида из-за большего ионного радиуса, так как в случае похожих комплексов магния такого эффекта не наблюдалось [106].

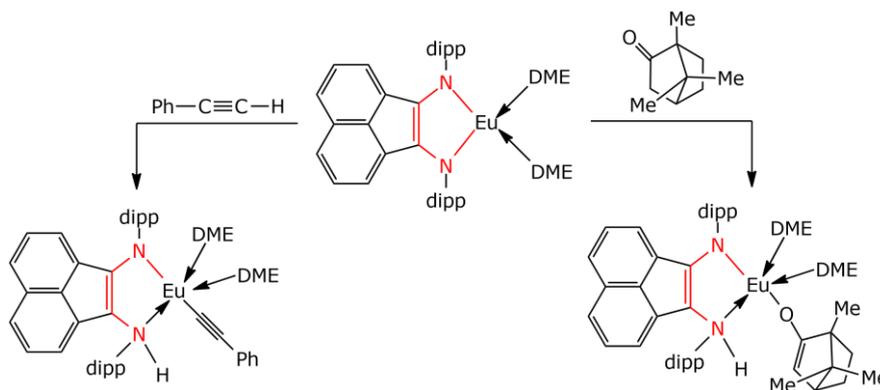


Схема 36. Протонирование dipp-bian при реакциях $[\text{Eu}^{\text{II}}(\text{dipp-bian})(\text{dme})_2]$ с фенилацетиленом и камфорой.

Хотя лантан(III) имеет самый большой ионный радиус среди всех катионов РЗЭ, объем dipp-bian с диизопропилфенильными заместителями у азота является достаточной для предотвращения формирования комплексов лантана с мостиковым органическим лигандом. Так, в 2018 году (Федюшкин, Лукоянов, Баранов) в работе [107] было показано, что восстановление 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена избытком

металлического лантана в присутствии 0,5 эквивалентов иода в ТГФ или диметоксиэтано приводит к образованию мономолекулярных комплексов с дианионной формой лиганда $[\text{La}(\text{dipp-bian})^{2-}\text{I}(\text{thf})_2]_2$ и $[\text{La}(\text{dipp-bian})\text{I}(\text{dme})_2]$, соответственно (Схема 37). Добавление еще половины эквивалента иода к первому комплексу приводит к окислению дианиона dipp-bian до анион-радикальной формы и образованию комплекса $[\text{La}(\text{dipp-bian})^{\cdot-}\text{I}_2(\text{thf})_3]$. Восстановление же комплекса $[\text{La}(\text{dipp-bian})^{2-}\text{I}(\text{thf})_2]_2$ посредством избытка металлического калия не приводит к стабилизации соединений с низковалентным лантаном или со связью металл–металл. Вместо этого восстановление протекает с участием только лиганда и приводит к образованию комплекса лантана с тетраанионом dipp-bian $\{[\text{K}(\text{thf})_3][\text{La}(\text{dipp-bian})(\text{thf})]\}_2$, который является первым примером комплекса лантаноида с органическим тетраанионом.

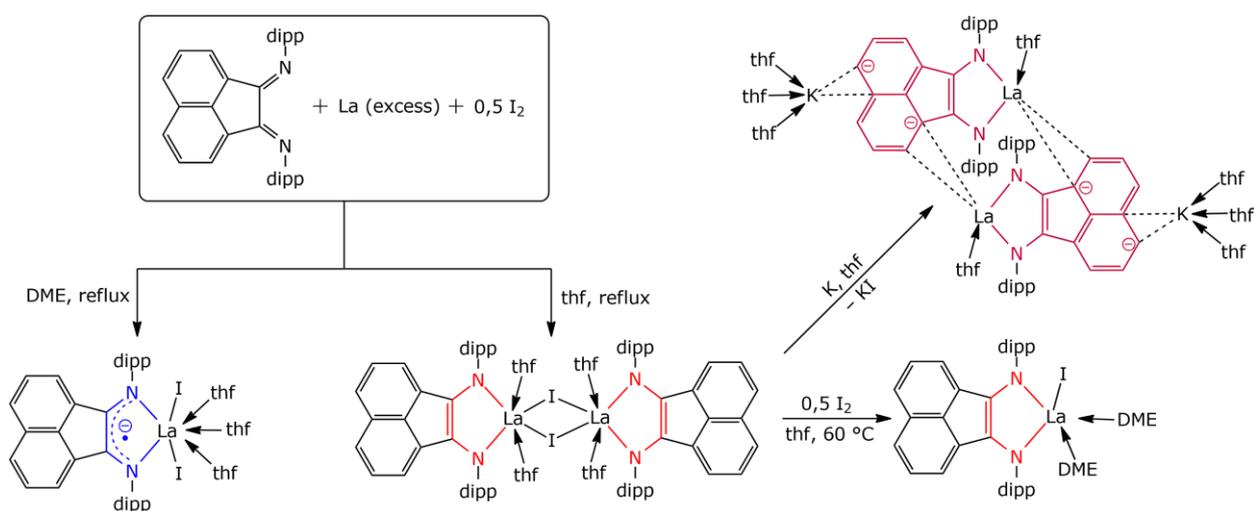


Схема 37. Реакция dipp-bian с избытком металлического лантана и 0.5 эквивалентами I_2 в ТГФ и ДМЭ. Реакционная способность комплекса $[\text{La}(\text{dipp-bian})^{2-}\text{I}(\text{thf})_2]_2$.

Похожая методика получения соединений с три- и тетраанионными формами лиганда была применена в 2018 году (Федюшкин, Лукина, Скатова, Лукоянов, Черкасов, Разуваев) также и для иттербия и тулия [108]. Варьируя соотношения реагентов удалось получить комплексы $[\text{Yb}^{2+}\text{K}^+(\text{dipp-bian})^{3-}(\text{thf})_2]_2$, $[\text{Yb}_3^{2+}(\text{dipp-bian})_2^{4-}\text{K}_2^+(\text{thf})_8]$ и $[\text{Tm}^{3+}\text{Na}^+(\text{dipp-bian})^{4-}(\text{thf})_2]$. Трианионная форма бис(имино)аценафтена была зафиксирована только с помощью ЭПР, где наблюдаемые константы сверхтонкого взаимодействия были схожи с таковыми для комплекса кальция с трианионным лигандом аналогичного строения. Кроме того, в этой работе, после получения уже нескольких примеров структур с тетраанионными формами лиганда был сделан вывод о том, что наличие трианионной формы в структуре задает ее сэндвичевый мотив из-за множества взаимодействий между лигандами, в том числе и π -стекинга. В данном случае сэндвич представлен плоскими фрагментами бис(имино)аценафтена между которыми посредством

π -взаимодействий размещены положительно заряженные ионы щелочных металлов и лантаноидов, дополнительно координированными к атомам азота лиганда. В зависимости от расстояния между плоскостями лигандов в комплексах, противоионы щелочных металлов либо встраиваются во внутреннее пространство сэндвича, либо окружают его.

Также в области химии лантаноидов с bian в 2020 году (Лукина, Скатова, Кетков, Федюшкин) были опробованы и другие заместители у атома азота, как например 2,6-добензгидрил-4-метилфенил (Ar^{BIG}) [109]. Восстановление Ar^{BIG} -bian избытком активированного самария в ТГФ и кристаллизация из смеси ТГФ/толуол приводит к образованию комплекса без координированных молекул растворителя $[\text{Sm}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, замена растворителя на 1,2-диметоксиэтан приводит лишь к замене растворителя в кристаллической ячейке (Схема 38).

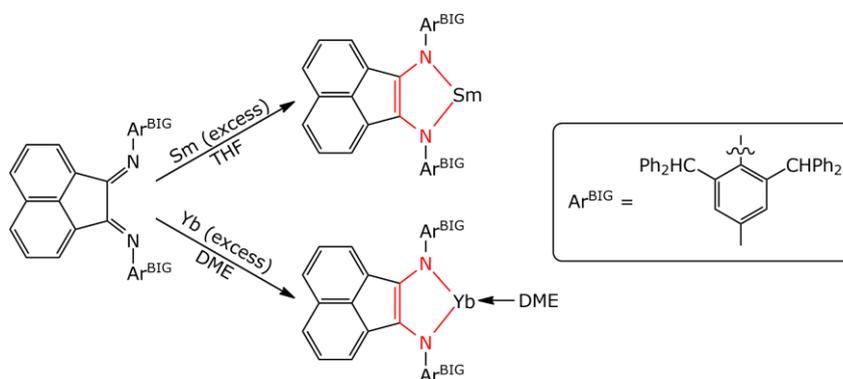


Схема 38. Взаимодействие Ar^{BIG} -bian с самарием и иттербием.

Напротив, в случае использования иттербия в качестве металла, образуется комплекс с координированной к атому лантаноида $[\text{Yb}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})(\text{DME})] \cdot 2.5\text{C}_7\text{H}_8$ молекулой DME, что несколько необычно, учитывая, что иттербий имеет заметно меньший ионный радиус. При детальном рассмотрении структуры было обнаружено, что в самариевых комплексах три фенильных кольца ориентированы своими плоскостями к атому самария, тем самым «закрывая» его. В комплексе иттербия такое положение занимает только одно Ph кольцо, что позволяет лигандам встраиваться в координационную сферу. Таким образом было сделано предположение, что расположение иона Sm^{2+} вдали от двух атомов N, вследствие его большего радиуса, приводит к его близости к кольцам Ph, ориентация которых весьма ограничена. Для обоснования этого были проведены DFT расчеты, согласно которым эта близость является результатом взаимодействия между катионами Sm и диполем π -системы.

Однако, несмотря на экранирование лантаноида в таких комплексах, они также способны вступать во взаимодействие с различными окислителями, как было показано в 2021 году (Лукина, Скатова, Федюшкин) в работе [110]. Так, например, реакция самариевого комплекса $[\text{Sm}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})]$ с половиной эквивалента I_2 или хлоридом

трифенилолова приводит к окислению металла с образованием соединений $[\text{Sm}^{3+}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^2\text{-I}(\text{DME})]$ и $[\text{Sm}^{3+}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^2\text{-Cl}(\text{DME})]$. В то время как реакция подобного комплекса иттербия $[\text{Yb}^{2+}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^2\text{-(DME)}]$ с таким же, как и ранее, количеством иода или эквивалентным количеством хлорида меди(I) приводит к окислению не металла, а лиганда и образованию $[\text{Yb}^{2+}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian)-I}(\text{DME})]$ и $[\text{Yb}^{2+}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian)-Cl}]_2$, соответственно (Схема 39).

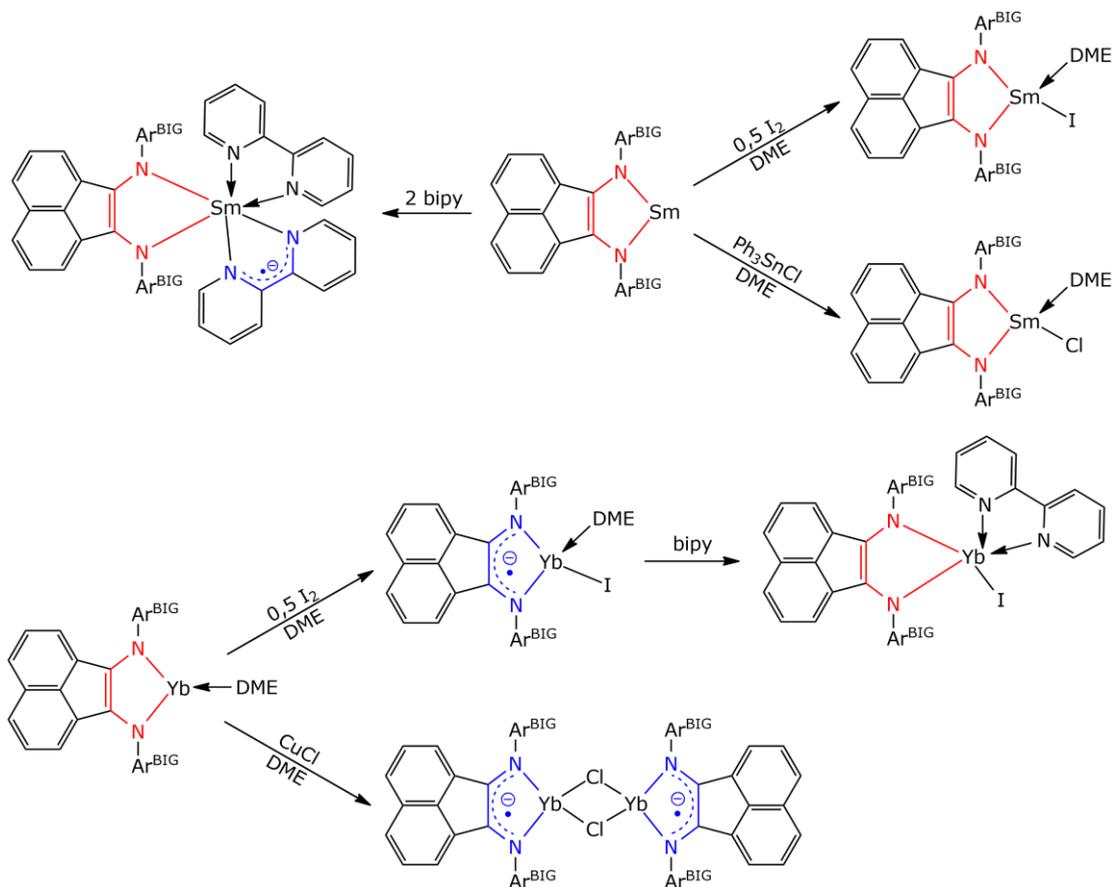


Схема 39. Различия в реакционной способности комплексов $[\text{Sm}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})]$ и $[\text{Yb}^{2+}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^2\text{-(DME)}]$.

В случае же, когда окислителем выступает 2,2'-бипиридин (bipy) и реакция с исходным комплексом самария проводится в соотношении 2:1, происходит окисление Sm(II) до Sm(III) и восстановление одного из bipy лигандов до анион-радикального состояния. В результате образуется комплекс $[\text{Sm}^{3+}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^2\text{-(bipy)}_2]$ с бис(имино)аценафтовым лигандом в дианионном состоянии, одним бипиридиновым лигандом в моноанионном состоянии, и одним – в нейтральном. При окислении иттербиевого комплекса $[\text{Yb}^{2+}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian)-I}(\text{dme})]$ с помощью бипиридина, происходит перенос заряда с металла на bian лиганд и образуется $[\text{Yb}^{3+}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^2\text{-I}(\text{bipy})]$.

Таким образом, подводя итог всех вышенаписанных литературных данных, можно сделать вывод, что химия лантаноидов с редокс-активными лигандами-аналогами *o*-хинона исследована очень неравномерно. С одной стороны, это хорошо исследованные 4,6-ди-

трет-бутил-*о*-бензохинон и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон, комплексы с которыми начали изучаться с конца прошлого века. С другой – 4,6-ди-*т*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинон (dippIQ) и N-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-9,10-иминофенантренхинон (phenIQ), количество работ с которыми не превосходит нескольких штук. Комплексообразование 1,2-фенилендиаминов с лантаноидами совершенно не изучено. А вот их ближайшие аналоги 1,4-диаза-1,3-бутадиен (DAD) и 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dipp-bian) наоборот, получили широкое распространение в качестве редокс-активных лигандов, координированных к лантаноидам. Различное внимание, уделенное разным лигандам можно объяснить как свойствами лиганда (устойчивость, строение, возможность быть в виде тетрааниона для бис(имино)аценафтена или легкость варьирования заместителей), так и устойчивостью самих комплексов лантаноидов с этими лигандами. Представляет интерес и редокс-активность как лигандов, так и образующихся комплексов с ними. Изучение данного аспекта широко проводилось для комплексов ПМ с аналогами *о*-бензохинона, однако в случае лантаноидов данных об этом слишком мало. В большинстве своем такие исследования проводились для α -дииминов, описанных ранее. Кроме того, исходя из литературных данных, исследования прикладных свойств соединений лантаноидов с редокс-активными лигандами, например, каталитической активности, проводилось только для диазобутадиена, хотя, исходя из структурных особенностей и редокс-активности, это можно распространить и на другие примеры.

2. Экспериментальная часть

Все работы с чувствительными к влаге и кислороду воздуха соединениями (все соединения лантаноидов и калиевые соли) проводились в вакууме или в атмосфере очищенного аргона с использованием сосудов Шленка и двухсекционных запаиваемых ампул. Образцы хранились и подготавливались для анализов физико-химическими методами в перчаточном боксе, заполненном аргоном, с содержанием кислорода не более 2 ppm. Исходные лантаноцены $[\text{LnCp}^*_2(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Yb}, \text{Eu}$) [111], dippIQ [112] и diprPPDI [113] были синтезированы по известным методикам. Иодиды лантаноидов $\text{HoI}_3(\text{thf})_{3,5}$, $\text{DyI}_3(\text{thf})_{3,5}$ были получены по усовершенствованной известной методике [114], содержание металла в них было определено методом комплексонометрического титрования ЭДТА в присутствии индикатора — ксиленола оранжевого [115]. Остальные реагенты были получены из коммерческих источников.

Растворители дегазировались и осушались перегонкой в атмосфере очищенного аргона с добавлением гидрида кальция (CH_2Cl_2) или калий-натриевого сплава (ТГФ, толуол, гексан, Et_2O) и бензофенона (ТГФ, Et_2O) и хранились над соответствующими осушителями до использования. Дейтерированные растворители (ТГФ- d_8 , бензол- d_6) перегонялись в инертной атмосфере над калий-натриевым сплавом. Остальные растворители квалификации ХЧ и выше использовались без дополнительной очистки.

Монокристаллы для РСА отбирались из массы вещества после очистки и кристаллизации продукта, а также выращивались в запаянных ампулах, содержащих целевое вещество и небольшое количество растворителя, выдерживаемых при циклически изменяющейся температуре (20–50 °С с интервалом в 2 ч).

Рентгеноструктурный анализ был проведен сотрудником лаборатории кристаллохимии ИХХ СО РАН к.х.н. Сухих Т. С. по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex DUO, оснащенный двухкоординатным CCD детектором с графитовым монохроматором, или на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{CuK}\alpha$ 3.0 (коллимирующие зеркала Монтеля). Все эксперименты проводились при 150 К с использованием излучения $\text{MoK}\alpha$ (для экспериментов с монокристаллами) или $\text{CuK}\alpha$ (для экспериментов с порошком). Монокристаллические структуры были решены с помощью SHELXT [116] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL [117] и Olex2 GUI [118]. Параметры атомных смещений для неводородных атомов были уточнены анизотропно, за исключением сольватных молекул и неупорядоченных атомов во второстепенных положениях. Атомы водорода во всех структурах локализованы геометрически и уточнены в приближении твердого тела.

Структуры новых соединений задепонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 2038943–2038951, 2260307–2260313, 1945718–1945723) и доступны по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

Элементный анализ на С, Н, N, S проводился в ЦКП ИНХ СО РАН к.х.н. Зубаревой А. П. и Комардиной Н. Н. на анализаторе Vario Micro Cube (Elementar) для запакованных в инертной атмосфере образцов.

ИК-спектры были сняты автором на спектрометре FT-801 (Simex) для соединений, запрессованных с KBr в виде таблеток, которые прессовались в перчаточном боксе и контактировали с воздухом непосредственно перед регистрацией спектра.

Спектры ЯМР были зарегистрированы сотрудниками ЦКП ИНХ СО РАН к.х.н. Ткачёвым С. В. и Компаньковым Н. Б. для ядер ^1H и ^{13}C на спектрометре Bruker Avance 500 на частоте 500 МГц и 125.7 МГц, соответственно. В качестве внутреннего стандарта использовались сигналы растворителя (7.16 м.д. для бензола- d_6 , 1.73 м.д. для ТГФ- d_8). Растворы готовились в инертной атмосфере и сохранялись до измерения в ампулах с кранами типа J. Young или закручивающимися крышками с тефлоновой прокладкой.

Электрохимические исследования в растворе проводились автором на электрохимическом анализаторе Elins P-20X с использованием трехэлектродной ячейки объемом 20 мл. В качестве вспомогательного электрода использовался стеклоуглеродный электрод, в качестве электрода сравнения – серебряный электрод, заполненный 0.1 М AgNO_3 в ацетонитриле. В качестве рабочего электрода использовали платиновый электрод. Электролитом служил 0.1 М раствор Bu_4NBF_4 в соответствующем растворителе. Скорость развертки – 200 мВ/с. Концентрация исследуемого комплекса находилась в миллимолярном диапазоне.

Синтез комплекса $[\text{Sm}_3\text{Cp}^*_3(\text{PhenCat})_3]$ (1)

К раствору $[\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2]$ (113 мг, 0.200 ммоль) в 10 мл толуола по каплям при перемешивании добавили раствор PhenQ (41.6 мг, 0.200 ммоль) в 20 мл толуола, полученную смесь перемешивали в течение 24 ч. Раствор упарили досуха в вакууме и продукт перенесли в ампулу с двумя отделениями. Продукт проэкстрагировали 10 мл толуола в вакуумированной ампуле. Кристаллы продукта отделили от желтой примеси промыванием небольшими объёмами растворителя и высушили в вакууме. Выход: 34 мг (30 %).

Комплекс **1**, $\text{C}_{72}\text{H}_{69}\text{O}_6\text{Sm}_3$. Анализ: теор. С 58.38, Н 4.69; практ. С 57.9, Н 4.6. ИК (ν , cm^{-1}): 3086 сл, 2955 с, 2902 ср, 2874 ср, 2856 сл, 1488 с, 1441 сл, 1390 с, 1375 с, 1356 сл, 1314 сл, 1280 с, 1229 с, 1201 ср, 1149 ср, 1030 ср, 966 с, 932 сл, 915 ср, 878 сл, 828 сл, 806 сл, 798 сл, 785 сл, 669 с, 654 ср.

Синтез комплекса $[\text{Sm}_2\text{Cp}^*_2(\text{PhenCat})_2(\text{thf})_3]$ (2)

В сосуд Шленка поместили $[\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2]$ (271 мг, 0.480 ммоль) и PhenQ (100 мг, 0.480 ммоль) и сконденсировали 10 мл ТГФ при охлаждении жидким азотом. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, при этом цвет раствора менялся на желто-оранжевый. Раствор медленно упарили досуха, продукт перекристаллизовали из 1 мл ТГФ в запаянной ампуле, при этом были получены оранжевые кристаллы. Выход: 481 мг (83 %).

Взаимодействие $[\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2]$ с PhenQ в гексане

В ампулу с двумя отделениями поместили $[\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2]$ (57 мг, 0.10 ммоль) и PhenQ (21 мг, 0.10 ммоль) и сконденсировали 15 мл гексана. Затем ампулу отпаяли и поставили перемешиваться. Спустя сутки реакционный раствор приобрел желто-коричневый цвет, а также выпал зеленый осадок. Раствор декантировали от осадка в другую часть ампулы, упарили до минимального объема и охладили до $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Спустя некоторое время в ампуле образовались красные кристаллы продукта **3**, но среди них так же были заметны желтые и зеленые кристаллы. Отделить основной продукт в чистом виде не удалось, но с помощью РСА мы смогли определить структуру комплекса **3**, а также структуру побочных продуктов: $[\text{Sm}_3\text{Cp}^*_4(\text{PhenCat})_2]$ **4** (зеленые кристаллы) и $[\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2][\text{Sm}_2\text{Cp}^*_3(\text{Phen-Cat})_2]$ **5** (желтые кристаллы).

Синтез комплекса $[\text{Sm}_2\text{Cp}^*_4(\text{PhenCat})]$ (3)

В сосуд Шленка поместили $[\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2]$ (108 мг, 0.190 ммоль) и PhenQ (20 мг, 0.096 ммоль) и сконденсировали 10 мл толуола при охлаждении жидким азотом. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, при этом цвет раствора менялся на красно-коричневый. Раствор упарили досуха, продукт перекристаллизовали из смеси 0.5 мл ТГФ и 5 мл гексана в запаянной ампуле, при этом были получены красные кристаллы. Выход: 69 мг (68 %).

Комплекс **3**, $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{Sm}_2$. Анализ: теор. С 61.78, Н 6.53; практ. С 61.3, Н 6.4. ИК (ν , cm^{-1}): 3086 ср, 2952 с, 2904 с, 2870 ср, 1540 ср, 1483 с, 1460 сл, 1442 сл, 1399 с, 1359 сл, 1313 сл, 1295 сл, 1281 ср, 1239 ср, 1225 с, 1177 сл, 1151 с, 1026 с, 976 с, 940 с, 878 ср, 812 ср, 789 ср, 684 с, 655 ср, 565 ср.

Синтез комплекса $[\text{Yb}_4\text{Cp}^*_4(\text{PhenCat})_4]$ (6)

В сосуд Шленка поместили $[\text{YbCp}^*_2(\text{thf})_2]$ (118 мг, 0.200 ммоль), PhenQ (41.6 мг, 0.200 ммоль) и 30 мл толуола. Полученную смесь перемешивали в течение 24 ч. Образовавшийся тёмно-зеленый раствор упарили досуха и продукт проэкстрагировали 10 мл толуола в вакуумированной ампуле (см. синтез комплекса 4). Тёмно-зелёные кристаллы продукта промыли небольшим количеством растворителя и высушили в вакууме. Выход 46 мг (45%).

Комплекс **6**, $C_{96}H_{92}O_8Yb_4$. Анализ: теор. С 55.81, Н 4.69; практ. С 55.7, Н 4.3. ИК (ν , cm^{-1}): 3088 сл, 2957 с, 2910 с, 2865 с, 1540 сл, 1499 сл, 1468 сл, 1442 с ушир, 1396 с, 1376 с, 1356 сл, 1316 сл, 1286 ср, 1267 ср, 1219 ср, 1196 ср, 1145 ср, 1023 ср, 966 с, 932 сл, 914 ср, 827 сл, 805 сл, 792 сл, 776 сл, 691 сл, 677 с, 649 ср.

Синтез комплекса $[Eu_4Cr^*4(PhenCat)_4]$ (**7**)

Синтез и выделение продукта были проведены аналогично предыдущему, исходные вещества $[EuCr^*2(thf)_2]$ (113 мг, 0.200 ммоль), PhenQ (41.6 мг, 0.200 ммоль). Тёмно-синие кристаллы. Выход 68 мг (69 %).

Комплекс **7**, сольват с толуолом, $C_{96}H_{92}Eu_4O_8 \cdot 3.67PhMe$. Анализ: теор. С 63.00, Н 5.27; практ. С 62.2, Н 5.2. ИК (ν , cm^{-1}): 3083 сл, 2959 с, 2912 с, 2861 с, 1535 сл, 1500 сл, 1466 сл, 1446 с ушир, 1396 с, 1379 с, 1356 сл, 1286 ср, 1259 ср ушир, 1222 ср, 1198 ср, 1145 ср, 1022 сл, 967 с, 933 сл, 917 сл, 804 сл, 792 сл, 779 сл, 677 с, 652 ср.

Синтез комплексов $[LnI_3(dipIQ)_2]$ (**8Ln**, Ln = Dy, Ho)

В ампулу с двумя отделениями поместили 0,5 ммоль $[LnI_3(thf)_{3,5}]$ (398 мг (Dy), 399 мг (Ho)), $dipIQ$ (379 мг, 1.00 ммоль), и 10 мл толуола, ампулу вакуумировали и отпаяли. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Тёмно-красный раствор декантировали во второе отделение ампулы. Для экстракции вещества из твёрдой фазы ампулу установили на нагреваемую до 60 °С подложку. Через сутки кристаллическая фаза проэкстрагировалась в нижнее отделение ампулы. Растворитель перепарили в другое отделение и кристаллический продукт высушили, охлаждая отделение с растворителем в ледяной воде. Отделение с тёмно-красными кристаллами отпаяли. Выход: 496 мг (72 %, для Ln = Dy), 396 мг (57 %, для Ln = Ho).

Комплекс **8Dy**, сольват с диэтиловым эфиром, $C_{52}H_{74}DyI_3N_2O_2 \cdot Et_2O$. Анализ: теор. С 47.95, Н 5.7, N 2.15; практ. С 47.45, Н 60.0 N 2.1. ИК (ν , cm^{-1}): 2963 с, 1609 ср, 1517 сл, 1464 ср, 1436 ср, 1383 ср, 1363 ср, 1308 сл, 1248 ср, 1193 сл, 1160 сл, 1099 сл, 1023 сл, 900 сл, 792 сл.

Комплекс **8Ho**, сольват с диэтиловым эфиром, $C_{52}H_{74}HoI_3N_2O_2 \cdot Et_2O$. Анализ: теор. С 47.87, Н 5.7, N 2.15; практ. С 47.4, Н 6.0, N 2.1. ИК (ν , cm^{-1}): 2962 с, 1609 с, 1517 сл, 1464 ср, 1436 ср, 1383 с, 1363 ср, 1308 сл, 1248 ср, 1193 сл, 1160 сл, 1099 сл, 1023 сл, 900 сл, 792 сл.

Синтез комплексов $[LnI(dipISQ)_2(thf)]$ (**9Ln**, Ln = Dy, Ho)

В сосуд Шленка поместили комплекс **8Dy** (112 мг, 0.100 ммоль) или **8Ho** (112 мг, 0.100 ммоль) и KC_8 (27 мг, 0.20 ммоль). При охлаждении переконденсировали к смеси 10 мл ТГФ, раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. При этом начальный тёмно-красный цвет спустя несколько минут менялся на травянисто-зеленый. Выделившийся графит и иодид калия отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме до объёма в 2 мл и добавили 5 мл пентана. При охлаждении образуются зелёные кристаллы продукта. Выход: 96 мг (81 %, для Ln = Dy), 82 мг (73 %, для Ln = Ho).

Комплекс **9Dy**, сольват с пентаном, $C_{56}H_{82}DyIN_2O_3 \cdot C_5H_{12}$. Анализ: теор. С 60.0, Н 7.4, N 2.5; практ. С 59.3, Н 7.3, N 2.4. ИК (ν , cm^{-1}): 2962 с, 1584 сл, 1464 с, 1420 с, 1387 ср, 1362 ср, 1321 ср, 1251 ср, 1197 ср, 1168 ср, 1114 сл, 1026 сл, 989 сл, 935 сл, 911 сл, 860 ср, 821 сл, 796 ср, 765 сл, 656 сл, 526 сл.

Комплекс **9Ho**, $C_{56}H_{82}HoIN_2O_3$. Анализ: теор. С 59.89, Н 7.36, N 2.49; практ. С 59.9, Н 7.2, N 2.32%. ИК (ν , cm^{-1}): 2962 с, 1584 сл, 1464 с, 1420 с, 1387 ср, 1362 сл, 1321 ср, 1251 ср, 1197 сл, 1168 сл, 1114 сл, 1026 сл, 1010 сл, 989 сл, 935 сл, 911 сл, 860 ср, 821 сл, 796 ср, 765 сл, 656 сл.

Синтез комплексов $[K(thf)_2]\{Ln(dippAP)_2(thf)_2\}$ (10Ln , Ln = Dy, Ho)

В сосуд Шленка поместили 0.500 ммоль $[LnI_3(thf)_{3,5}]$ (398 мг (Dy), 399 мг (Ho)) и $dippIQ$ (379 мг, 1.00 ммоль), затем сконденсировали 10 мл ТГФ при охлаждении жидким азотом. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток, затем в сосуд при перемешивании добавили KC_8 (135 мг, 1.00 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре ещё 2 ч. Травянисто-зелёный раствор отфильтровали от графита и иодида калия. Далее повторили процедуру и добавили еще 1 ммоль KC_8 , при этом цвет раствора практически мгновенно изменялся на светло-зеленый. Тот же результат получается и при одномоментном добавлении 2 ммоль (4 экв) KC_8 , без выделения раствора семихинонового комплекса. Раствор перемешивали 2 часа, затем профильтровали и упарили досуха в вакууме. Образующееся масло растворили в 15 мл пентана и медленно упарили раствор досуха, при этом образуется целевой продукт в виде бежевого порошка. Выход составил 336 мг (54 %, Ln = Dy), 378 мг (60 %, Ln = Ho).

Комплекс **10Dy**, $C_{68}H_{106}DyKN_2O_6$. Анализ: теор. С 65.4, Н 8.55, N 2.2; практ. С 64.8, Н 8.2, N 2.3. ИК (ν , cm^{-1}): 2955 с, 1562 ср, 1480 ср, 1465 с, 1421 с, 1382 с, 1360 ср, 1320 ср, 1255 с, 1200 ср, 1166 сл, 1127 ср, 1054 с, 977 сл, 935 сл, 860 ср, 835 ср, 797 ср, 762 сл, 652 сл, 529 ср.

Комплекс **10Ho**, сольват с пентаном, $C_{68}H_{106}HoKN_2O_6 \cdot 0,3C_5H_{12}$. Анализ: теор. С 65.2 Н 8.5, N 2.2; практ. С 65.5, Н 8.6, N 2.2. ИК (ν , cm^{-1}): 2955 с, 1560 ср, 1481 с, 1465 с, 1421 с, 1382 с, 1360 ср, 1320 с, 1255 с, 1200 ср, 1166 сл, 1127 ср, 1054 ср, 976 сл, 940 сл, 860 ср, 840 ср, 797 ср, 762 сл, 652 сл, 529 ср.

Синтез комплексов $[Ln(dippAP)(dippISQ)(thf)_2]$ (11Ln , Ln = Dy, Ho)

Вариант 1. В сосуд Шленка поместили 0.500 ммоль $[LnI_3(thf)_{3,5}]$ (398 мг (Dy); 399 мг (Ho)) и $dippIQ$ (379 мг, 1.00 ммоль), затем сконденсировали 10 мл ТГФ при охлаждении жидким азотом, и перемешивали раствор 24 ч. При перемешивании к раствору добавили KC_8 (203 мг, 1.50 ммоль) и перемешивали смесь ещё 2 часа при комнатной температуре. Травянисто-зелёный раствор отфильтровали от графита и иодида калия и упарили в вакууме. К маслянистому остатку добавили 10 мл пентана. Раствор отделили от небольшого количества белого осадка центрифугированием. Целевые продукты кристаллизуются при

упаривании раствора в виде зелёных кристаллов. Выход 319 мг (60 % для Ln = Dy), 160 мг (30 % для Ln = Ho). Отцентрифугированные белые осадки перекристаллизовали из ТГФ, при этом были получены небольшие количества кристаллов комплексов $[\text{Dy}(\text{dippAP})\text{I}(\text{thf})_3]$ (**12Dy**) и $[\text{Ho}(\text{dippAP})\text{I}(\text{thf})_3]$ (**12Ho**).

Комплекс **11Dy**, $\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{DyN}_2\text{O}_4$. Анализ: теор. С 67.61, Н 8.51, N 2.63; практ. С 67.3, Н 8.3, N 2.7. ИК (ν , cm^{-1}): 2964 ср, 1560 ср, 1482 с, 1464 с, 1420 с, 1384 с, 1359 с, 1321 с, 1251 ср, 1200 ср, 1168 ср, 1120 с, 1050 ср, 1026 сл, 988 сл, 935 сл, 860 ср, 821 сл, 797 ср, 765 сл, 656 сл, 526 сл.

Комплекс **11Ho**, $\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{HoN}_2\text{O}_4$. Анализ: теор. С 67.45, Н 8.5, N 2.6; практ. С 67.8, Н 8.2, N 2.7. ИК (ν , cm^{-1}): 2964 с, 1584 сл, 1559 ср, 1482 с, 1464 с, 1420 с, 1384 с, 1362 ср, 1321 с, 1251 ср, 1197 ср, 1168 ср, 1120 ср, 1050 ср, 1026 сл, 988 сл, 935 сл, 860 ср, 821 ср, 797 ср, 765 сл, 656 сл, 526 сл.

Вариант 2. К смеси твердых реагентов $[\text{LnI}_3(\text{thf})_{3,5}]$ (210 мг, 0.264 ммоль), dippIQ (202 мг, 0.532 ммоль) и избытка калия (20 мг, 5.1 ммоль) добавили 5 мл ТГФ и оставили смесь перемешиваться на магнитной мешалке. Первоначальная темно-коричневая окраска быстро сменилась на темно-зеленую, а затем постепенно на светло-коричневую (видна после осаждения KI) в течение следующих 5 ч, что соответствует полному протеканию реакции с образованием dippAP^{2-} . Непрореагировавший калий удалили при помощи фильтрования. К полученной смеси через трубочку медленно добавляли 5 мл раствора I_2 (33 мг, 0.13 ммоль) в ТГФ при постоянном перемешивании в течение 15 мин, при этом окраска менялась на зеленовато-голубую. Смесь центрифугировали для удаления KI, раствор дополнительно фильтровали через стеклянный пористый фильтр. Выпаривание и сушка в вакууме привели к темному маслянистому продукту, который закристаллизовался после добавления 2 мл пентана. После выдерживания при -20°C в течение 6 ч раствор отделили и кристаллический продукт высушили в вакууме. Выход: **11Dy** 130 мг (46%), **11Ho** 160 мг (30%).

Реакция **9Dy** с **10Dy**.

К смеси **9Dy** (29 мг, 0.026 ммоль) и **10Dy** (32 мг, 0.026 ммоль) сконденсировали 5 мл ТГФ. Цвет раствора быстро изменился с темно-зеленого на зелено-синий при перемешивании при комнатной температуре и образовался осадок KI. Через 1 ч реакционную смесь отцентрифугировали, раствор профильтровали, прозрачный фильтрат упарили досуха. Полученный маслянистый продукт перекристаллизовали из пентана. После высушивания получили 21 мг (76%) **11Dy**.

Реакция $[\{\text{K}(\text{thf})_2\}\{\text{Ln}(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2\}]$ (**10Dy**, **10Ho**) с S_8

К смеси твердых реагентов $[\{\text{K}(\text{thf})_2\}\{\text{Ln}(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2\}]$ (100 мг, 0.0800 ммоль), 18-краун-6 (21 мг, 0.079 ммоль) и S_8 (13 мг, 0.051 ммоль) сконденсировали 10 мл толуола при

охлаждении реакционной сосуда жидким N₂. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре, при этом цвет раствора сменился с бесцветного на темно-зеленый. Раствор профильтровали и упарили в вакууме. Твердый продукт растворили в смеси 1 мл ТГФ и 4 мл пентана, раствор выдержали при –30 °С в течение 2 суток, при этом образовались темные кристаллы, пригодные для РСА. Кристаллы отделили декантацией и тщательно высушили в вакууме. Выход: **13Dy** 83 мг (68%), **13Ho** 54 мг (44%).

Комплекс **13Dy** (C₇₂H₁₁₄DyKN₂O₁₀S₅). Анализ, теор. С 56.54, Н 7.51, N 1.83, S 10.48%; практ. С 56.0, Н 7.5, N 1.8, S 9.8%. ИК (ν, см⁻¹): 2957 с, 1583 сл, 1465 с, 1435 с, 1380 ср, 1351 с, 1328 ср, 1251 с, 1197 ср, 1168 ср, 1111 с, 988 сл, 963 ср, 909 сл, 862 ср, 837 ср, 794 ср, 764 сл, 657 сл, 534 сл.

Комплекс **13Ho** (C₇₂H₁₁₄HoKN₂O₁₀S₅). Анализ, теор. С 56.45, Н 7.50, N 1.83, S 10.47%; практ. С 55.8, Н 7.7, N 2.1, S 10.4%. ИК (ν, см⁻¹): 2957 с, 1583 сл, 1465 с, 1435 с, 1380 ср, 1351 с, 1328 ср, 1251 с, 1197 ср, 1168 ср, 1111 с, 988 сл, 963 ср, 909 сл, 862 ср, 837 ср, 794 ср, 764 сл, 657 сл, 534 сл.

Реакция [Ln(^{dipp}AP)(^{dipp}ISQ)(thf)₂] (10Dy, 10Ho) с S₈

К твердым реагентам [Ln(^{dipp}AP)(^{dipp}ISQ)(thf)₂] (54 мг, 0.051 ммоль) и S₈ (3.2 мг, 0.012 ммоль) сконденсировали 10 мл толуола при охлаждении в жидком азоте. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Наблюдали постепенное изменение цвета от голубого до зеленого. Растворитель медленно выпаривали в вакууме, при этом образовался маслянистый остаток с небольшим количеством зелено-голубых кристаллов. Для получения кристаллов, пригодных для РСА, продукт растворили в смеси 1 мл ТГФ и 4 мл пентана и выдержали при –30 °С в течение 2 суток. Выпавшие кристаллы перед характеристикой высушили в вакууме. Выход: **14Dy** 43 мг (75%), **14Ho** 49 мг (85%).

Комплекс **14Dy** (C₆₀H₉₀DyN₂O₄S₂). Анализ, теор. С 63.77, Н 8.03, N 2.48, S 5.67%; практ. С 63.2, Н 7.7, N 2.1, S 5.5%. ИК (ν, см⁻¹): 2958 с, 2865 ср, 1584 сл, 1554 сл, 1462 с, 1428 с, 1384 ср ушир., 1360 сл плеч., 1347 ср, 1326 сл, 1305 с, 1281 сл, 1251 с, 1234 сл плеч., 1199 ср, 1167 ср, 1102 ср, 1056 сл, 1027 с, 990 ср, 910 ср, 886 сл, 863 ср, 844 ср, 801 сл, 792 сл, 763 ср, 658 сл, 643 сл.

Комплекс **14Ho** (C₆₀H₉₀DyN₂O₄S₂). Анализ, теор. С 63.64, Н 8.01, N 2.47, S 5.66%; практ. С 63.7, Н 8.1, N 2.4, S 5.6%. ИК (ν, см⁻¹): 2958 с, 2865 ср, 1584 сл, 1554 сл, 1462 с, 1428 с, 1384 ср ушир., 1360 сл плеч., 1347 ср, 1326 сл, 1305 с, 1281 сл, 1251 с, 1234 сл плеч., 1199 ср, 1167 ср, 1102 ср, 1056 сл, 1027 с, 990 ср, 910 ср, 886 сл, 863 ср, 844 ср, 801 сл, 792 сл, 763 ср, 658 сл, 643 сл.

Синтез комплекса [Dy(^{dipp}ISQ)₃] (15)

В сосуд Шленка поместили [Dy(^{dipp}ISQ)(^{dipp}AP)(thf)] (150 мг, 0.140 ммоль) и ^{dipp}IQ (53 мг, 0.14 ммоль), сконденсировали 10 мл толуола при охлаждении жидким азотом, и перемешивали раствор 24 ч. Темный сине-зеленый раствор упарили в вакууме. К маслянистому остатку добавили 2 мл пентана. Полученный раствор перенесли в двухсекционную ампулу и запаяли. Ампулу поместили в морозильную камеру (–30 °С) на несколько суток. Раствор осторожно декантировали с образовавшихся кристаллов. Продукт высушили. Выход: 144 мг (78 %).

Комплекс **15**, C₇₈H₁₁₁DyN₃O₃. Анализ: теор. С 72.0, Н 8.6, N 3.2; практ. С 71.9, Н 8.7, N 3.2. ИК (ν, см⁻¹): 3059 сл, 2962 с, 2868 с, 1584 сл, 1434 с, 1385 ср, 1353 ср, 1317 ср, 1251 с, 1197 сл, 1167 сл, 1101 сл, 1054 сл, 988 сл, 934 сл, 909 сл, 860 ср, 796 ср, 765 сл, 657 сл.

Кристаллизация комплекса [Dy(^{dipp}ISQ)₂(phenSQ)] (16)

В сосуд Шленка поместили [Dy(^{dipp}ISQ)(^{dipp}AP)(thf)] (150 мг, 0.140 ммоль) и phenQ (29 мг, 0.14 ммоль), затем сконденсировали 10 мл толуола при охлаждении жидким азотом, и перемешивали раствор 24 ч. В течение этого времени темный сине-зеленый раствор поменял цвет на темно-зеленый. Этот раствор упарили в вакууме. К маслянистому остатку добавили 5 мл пентана и кристаллизовали при циклически изменяющейся температуре (20–45 °С с интервалом в 2 ч). Спустя 3 дня в растворе выросли коричневатые кристаллы целевого продукта, а также образовался тёмно-синий мелкокристаллический осадок. Отделить кристаллы комплекса **16** удалось только механически.

Взаимодействие ^{dipp}PDI с металлическим калием, кристаллизация [K₂(^{dipp}PDA)(thf)₃]

В сосуд Шленка поместили ^{dipp}PDI (200 мг, 0.380 ммоль) и избыток металлического калия (200 мг, 5.13 ммоль). При охлаждении сконденсировали 10 мл ТГФ и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Спустя 30 мин после начала перемешивания раствор изменил цвет с красного на темно-синий. Дальнейшее перемешивание привело к изменению цвета на темно-красный. Полученный раствор был отделен от непрореагировавшего калия с помощью фильтрования и упарен досуха. В реакционный сосуд сконденсировали 5 мл гексана. Выдерживание при комнатной температуре в течение 3 дней привело к образованию красных кристаллов продукта, совместно со второй фазой, представляющей желтое мелкокристаллическое вещество. Разделить эти две фазы можно только механически.

Синтез [K₂(^{dipp}PDA)(thf)₃] при взаимодействии ^{dipp}PDI с KС₈

В сосуд Шленка поместили ^{dipp}PDI (100 мг, 0.190 ммоль) и KС₈ (51 мг, 0.38 ммоль). К полученной смеси сконденсировали при охлаждении 10 мл ТГФ и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Спустя 30 минут после начала перемешивания

раствор над осадком поменял цвет с красного на темно-синий, с дальнейшим постепенным изменением на темно-красный. Раствор был отделен от осадка углерода с помощью фильтрования и сконцентрирован до 2 мл. Поверх раствора в вакууме сконденсировали 5 мл гексана. Выдерживание при комнатной температуре привело к образованию красно-коричневого мелкокристаллического продукта. Раствор декантировали, продукт высушили в вакууме. Выход: 95 мг (61 %).

$C_{50}H_{66}KN_2O_3$. Анализ: теор. С 73.1, Н 8.1, N 3.4; практ. С 66.7, Н 7.2, N 3.8. ИК (ν , cm^{-1}): 3503 ср, 3393 ср, 2962 с, 2867 ср, 1590 ср, 1466 с, 1411 ср, 1375 ср, 1341 ср, 1267 сл, 1057 сл, 884 сл, 790 сл, 752 ср, 723 ср. ЯМР 1H (ТГФ- d_8 , δ , м. д.): 0.73 д, 0.84 д, 0.97 д, 1.04 д (все 6H, $CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.8$ Гц), 1.77 м (CH_2 , ТГФ), 3.32 септ, 3.45 септ (все 2H, $CH(CH_3)_2$, $^3J = 6.8$ Гц), 3.62 м (CH_2 , ТГФ), 6.18 т (1H, C(2)-H или C(3)-H фенантрена, $J = 7.3$ Гц), 6.53 т (1H, C(3)-H или C(2)-H фенантрена, $J = 7.5$ Гц), 6.73–6.83 (8H, *m*- и *n*-Dipp, C(5)-H и C(8)-H фенантрена), 7.60 м (2H, C(6)-H и C(7)-H фенантрена), 8.28 д (1H, C(1)-H или C(4)-H фенантрена, $J = 7.8$ Гц), 8.36 д (1H, C(4)-H или C(1)-H фенантрена, $J = 7.8$ Гц).

Синтез [Li (^{dipp}PSI)(thf) $_2$]

В сосуд Шленка поместили ^{dipp}PDI (100 мг, 0.190 ммоль) и избыток металлического лития (10 мг, 1.43 ммоль). При охлаждении сконденсировали 10 мл ТГФ и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Спустя 30 мин после начала перемешивания раствор изменил цвет с красного на темно-синий. Дальнейшее перемешивание привело к изменению цвета на темно-красный. Раствор был отделен от непрореагировавшего лития с помощью фильтрования. К полученной дилитиевой соли при перемешивании добавили ^{dipp}PDI (100 мг, 0.190 ммоль). Цвет раствора спустя 1 ч изменился на темно-синий. Растворитель полностью удалили в вакууме без нагревания; к маслянистому остатку добавили 3 мл гексана. Образовавшийся осадок продукта отфильтровали и высушили. Выход: 109 мг (85 %). Кристаллы пригодные для РСА были выращены из смеси растворителей ТГФ:гексан 1:3.

$C_{46}H_{58}LiN_2O_2$. Анализ теор. С 81.5, Н 8.6, N 4.1; практ. С 81.7, Н 8.9, N 4.1. ИК (ν , cm^{-1}): 3393 ср, 3058 ср, 2960 с, 2867 с, 1590 ср, 1455 с, 1425 с, 1381 ср, 1361 ср, 1338 ср, 1262 ср, 1108 сл, 1045 ср, 933 сл, 753 с, 721 ср, 591 сл.

Синтез [SmCp*(^{dipp}PDA)(thf)] (17)

В сосуд Шленка поместили [SmCp* $_2$ (thf) $_2$] (200 мг, 0.350 ммоль) и ^{dipp}PDI (186 мг, 0.350 ммоль). К полученной смеси при охлаждении сконденсировали 10 мл ТГФ, раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Спустя сутки исходный растворитель полностью удалили в вакууме без нагревания; к твердому остатку добавили гексан. Образовавшийся осадок продукта отфильтровали и промыли гексаном (3×5 мл).

Выход 254 мг (82 %). Кристаллы пригодные для РСА были выращены из смеси растворителей ТГФ:гексан 1:3.

Комплекс **17**, $C_{52}H_{65}N_2OSm$. Анализ: теор. С 70.6, Н 7.4, N 3.2; практ. С 71.0, Н 8.0, N 2.8. ИК (ν , cm^{-1}): 3676 сл, 3393 ср, 2961 с, 2924 с, 2866 с, 1589 ср, 1465 с, 1377 ср, 1340 ср, 1253 сл, 1117 сл, 1043 сл, 865 сл, 790 сл, 753 ср, 723 ср, 572 ср.

Синтез $[DyI(dippPDA)(thf)(solv)]$ ($solv = thf, 18^{thf}$; $solv = Et_2O, 18^{Et_2O}$)

В сосуд Шленка поместили избыток металлического калия (33 мг, 0.84 ммоль) и $dippPDI$ (200 мг, 0.380 ммоль), и сконденсировали 10 мл ТГФ при охлаждении жидким азотом. Через 12 ч перемешивания при комнатной температуре темно-красный раствор соли отделили от непрореагировавшего калия и к этому раствору при перемешивании добавили $[DyI_3(thf)_{3,5}]$ (302 мг, 0.380 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч. Затем образовавшийся осадок KI отделили с помощью центрифугирования; раствор упарили досуха. В реакционный сосуд сконденсировали 5 мл гексана, образовавшийся осадок 18^{thf} отфильтровали и высушили. Выход: 273 мг (75 %). Желтые кристаллы комплексов 18^{thf} и 18^{Et_2O} , пригодные для РСА, были получены при перекристаллизации из смеси ТГФ:гексан (1:3) или эфир:гексан (1:3), соответственно.

Комплекс 18^{thf} , $C_{46}H_{58}DyIN_2O_2$. Анализ: теор. С 57.5, Н 6.1, N 2.9; практ. С 57.7, Н 6.2, N 3.3. ИК (ν , cm^{-1}): 3392 ср, 3060 сл, 2962 с, 2866 с, 1589 ср, 1464 с, 1424 с, 1371 с, 1340 с, 1254 с, 1115 сл, 1018 ср, 926 сл, 863 ср, 786 ср, 753 с, 723 ср, 655 сл.

Синтез $[Li(thf)_3(Et_2O)][DyI_2(dippPDA)(thf)]$ (**19**)

В сосуд Шленка поместили избыток металлического лития (10 мг, 1.4 ммоль) и $dippPDI$ (200 мг, 0.380 ммоль), и сконденсировали 10 мл ТГФ при охлаждении жидким азотом. Через 12 ч перемешивания при комнатной температуре темно-красный раствор соли отделили от непрореагировавшего лития и к нему при перемешивании добавили $[DyI_3(thf)_{3,5}]$ (302 мг, 0.380 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч при температуре 70 °С. Полученный желто-оранжевый раствор сконцентрировали в вакууме до 1 мл и отделили осадок LiI центрифугированием. На раствор в ТГФ наслоили 3 мл эфира. В результате диффузии образовались оранжево-красные кристаллы. Маточный раствор декантировали, продукт высушили в вакууме. Выход: 299 мг (60 %).

Комплекс **19**, $C_{58}H_{84}DyI_2LiN_2O_5$. Анализ: теор. С 53.2, Н 6.3, N 2.1; практ. С 53.0, Н 6.2, N 2.0. ИК (ν , cm^{-1}): 3392 ср, 3060 сл, 2961 с, 2867 с, 1590 ср, 1463 с, 1427 с, 1371 с, 1329 с, 1240 ср, 1207 ср, 1108 сл, 1049 с, 887 ср, 859 ср, 791 ср, 751 с, 722 ср, 675 сл.

Синтез комплекса $[\text{Yb}(\text{dippPDA})(\text{thf})_3]$ (**20**)

В сосуд Шленка поместили избыток металлического калия (33 мг, 0.84 ммоль) и dippPDI (200 мг, 0.380 ммоль) и сконденсировали 10 мл ТГФ при охлаждении жидким азотом. Через 12 ч перемешивания при комнатной температуре темно-красный раствор соли отделили от непрореагировавшего калия и к этому раствору при перемешивании добавили $[\text{YbI}_2(\text{thf})_2]$ (216 мг, 0.380 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч. Образовавшийся осадок KI был отделен с помощью центрифугирования; раствор был медленно упарен досуха, в результате чего образовались черно-красные кристаллы продукта. Выход 268 мг (77 %).

Комплекс **20**, $\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_3\text{Yb}$. Анализ: теор. С 65.5, Н 7.3, N 3.0; практ. С 65.7, Н 7.5, N 3.0. ИК (ν , cm^{-1}): 3393 ср, 3057 сл, 2960 с, 2866 с, 1587 ср, 1465 с, 1417 с, 1357 с, 1330 с, 1250 с, 1105 сл, 1024 ср, 926 сл, 879 сл, 750 ср, 723 ср.

Синтез комплексов $[\text{M}(\text{3,6-dbCat})(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Ca}$ (**22**), Sr (**23**), Ba (**24**)).

Для синтеза данных комплексов были использованы две методики: 1 методика (использовалась для $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) – взаимодействие хинона с металлоценовыми комплексами $[\text{MCp}^*_2(\text{thf})_2]$ (схема 6, способ 3); 2 методика (использовалась для всех трёх металлов) – прямое взаимодействие хинона с металлом (схема 6, способ 1).

(1 методика) К смеси эквимольных количеств 3,6-dbQ и $[\text{CaCp}^*_2(\text{thf})_2]$ или $[\text{SrCp}^*_2(\text{thf})_2]$ (по 0.5 ммоль) было добавлено 10 мл ТГФ, полученный раствор перемешивали при комнатной температуре 2 часа до исчезновения возникшего вначале синего цвета. Растворитель удалили в вакууме, к остатку добавили 5 мл гексана и отфильтровали мелкокристаллический осадок продукта. Для очистки его растворили в смеси 5 мл ТГФ и 5 мл гексана и кристаллизовали при охлаждении. Выходы: 64 мг (27% для $\text{M} = \text{Ca}$), 12 мг (4 % для $\text{M} = \text{Sr}$).

(2 методика) Реакции проводились в ампуле с двумя отделениями, согнутой под прямым углом. В ампулу был помещён 1 ммоль 3,6-dbQ (0.220 г), двукратный молярный избыток металла и 10 мл ТГФ, после этого она была вакуумирована и отпаяна. Смесь перемешивалась при температуре 50 °С до исчезновения синей окраски раствора (до 2 недель). После завершения реакции дали осадку отстояться и раствор декантировали в другую часть ампулы. Большую часть растворителя перепарили из одного отсека в другой до практически полной кристаллизации комплекса. Кристаллы продукта отделили от окрашенной примеси многократным промыванием небольшими объёмами растворителя, чистый продукт высушили путём охлаждения другой части ампулы, и ампулу отпаяли. Выходы: 345 мг (72 % для $\text{M} = \text{Ca}$), 397 мг (66 % для $\text{M} = \text{Sr}$), 271 мг (58 % для $\text{M} = \text{Ba}$).

Комплекс **22**, $C_{66}H_{108}Ca_3O_{12} \cdot THF$. Анализ теор. С 65.31, Н 8.97 %; практ. С 61.35, Н 8.55 %. ИК (ν , cm^{-1}): 2953 сл, 1541 с, 1506 с, 1481 сл, 1393 сл, 1314 с, 1281 сл, 1224 сл, 1146 сл, 1034 сл, 968 сл, 916 сл, 827 с, 806 с, 790 ср, 664 сл cm^{-1} . ЯМР 1H (C_6D_6): 6.77 (с, 2H, CH), 3.50 (с, 8H, ТГФ), 1.51 (с, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.36 (с, 8H, ТГФ). ЯМР 1H (ТГФ- d_8): 6.24 (с, 2H, CH), 3.61 (м, 8H, ТГФ), 1.77 (м, 8H, ТГФ), 1.41 (с, 18H, $C(CH_3)_3$). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6): 155.0 (с, C(1) и C(2) хинонового цикла), 132.8 (с, C(3) и C(6) хинонового цикла), 112.9 (с, C(4) и C(5) хинонового цикла), 68.2 (с, O-CH₂ в ТГФ), 34.2 (с, C-CH₃), 30.8 (м, CH₃), 25.7 (с, CH₂ в ТГФ).

Комплекс **23**, $C_{66}H_{108}O_{12}Sr_3 \cdot 2THF$. Анализ теор. С 58.4, Н 8.0 %; практ. С 54.5, Н 7.7 %. ИК (ν , cm^{-1}): 2953 сл, 1541 с, 1483 с, 1465 сл, 1394 сл, 1280 сл, 1222 сл, 1147 ср, 1037 ср, 967 сл, 916 сл, 829 с, 805 с, 789 ср, 665 сл cm^{-1} . ЯМР 1H (C_6D_6): 6.75 (ушир. с, 2H, CH), 3.28 (с, 8H, ТГФ), 1.59 (ушир. с, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.30 (с, 8H, ТГФ). ЯМР 1H (ТГФ- d_8): 6.29 (с, 2H, CH), 3.61 (м, 8H, ТГФ), 1.77 (м, 8H, ТГФ), 1.37 (с, 18H, $C(CH_3)_3$). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6): 155.0 (ушир. с, C(1) и C(2) хинонового цикла), 135.0 (ушир. с, C(3) и C(6) хинонового цикла), 115.0 (ушир. с., C(4) и C(5) хинонового цикла), 68.0 (с, O-CH₂ в ТГФ), 34.9 (с, C-CH₃), 31.9 (с, CH₃), 31.0 (с, CH₂ в ТГФ).

Комплекс **24**, $C_{80}H_{128}Ba_4O_{14}$. Анализ теор. С 51.6, Н 6.92; практ. С 51.7, Н 6.95. ИК (ν , cm^{-1}): 2953 сл, 1503 сл, 1435 сл, 1391 сл, 1373 с, 1279 сл, 1244 ср, 1221 ср, 1150 с, 1043 ср, 965 ср, 943 с, 916 ср, 825 с, 804 с, 791 с, 663 ср cm^{-1} . ЯМР 1H (ТГФ- d_8): 6.27 (с, 2H, CH), 3.61 (т, 8H, ТГФ), 1.77 (м, 8H, ТГФ), 1.35 (с, 18H, $C(CH_3)_3$). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (ТГФ- d_8): 155.3 (с, C(1) и C(2) хинонового цикла), 136.5 (с, C(3) и C(6) хинонового цикла), 112.5 (д, C(4) и C(5) хинонового цикла), 68.2 (с, O-CH₂ в ТГФ), 34.7 (с, C-CH₃), 31.0 (с, CH₃), 26.4 (с, CH₂ в ТГФ).

Синтез комплекса $[Ca_4(3,6-dbCat)_4(thf)_4]$ (25)

В ампулу с двумя отделениями, согнутую под прямым углом, было помещено 100 мг (0.24 ммоль) комплекса **22** и 5 мл гексана, ампулу вакуумировали и отпаяли. При добавлении гексана комплекс растворился и практически сразу же выпал белый мелкокристаллический осадок. Растворитель перепарили в другую часть ампулы и установили ампулу на подогреваемой до 40 °С подложке таким образом, чтобы испаряющийся в нижней части растворитель конденсировался в верхней части с твёрдым веществом, растворял его и переносил вниз. После того, как всё вещество проэкстрагировалось, раствор в нижней части был упарен до четверти от первоначального объема, и ампулу оставили при -20°C. Выпавшие в растворе кристаллы отделили декантацией и высушили путём перепаривания растворителя в другую часть ампулы. Выход: 56 мг (68 %).

Комплекс **25**, $C_{72}H_{112}Ca_4O_{12}$. Анализ: теор. С 65.0, Н 8.5; практ. С 65.0, Н 8.3. ИК-спектр совпадает со спектром комплекса **22**. ЯМР 1H (C_6D_6): 6.76 (с, 2H, CH), 3.47 (с, 8H, ТГФ), 1.51 (с, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.36 (с, 8H, ТГФ). ЯМР ^{13}C (C_6D_6): 155.0 (с, C(1) и C(2) хинонового цикла), 132.8 (с, C(3) и C(6) хинонового цикла), 112.9 (д, C(4) и C(5) хинонового цикла), 69.1 (т, O-CH₂ в ТГФ), 34.2 (с, C-CH₃), 30.7 (квартет, CH₃), 25.5 (т, CH₂ в ТГФ).

Синтез комплекса $[Ca_3(3,6-dbCat)_2(dbSQ)_2(thf)_4]$ (26**)**

К смеси комплекса **22** (109 мг, 0.27 ммоль) и 3,6-dbQ (20 мг, 0.090 ммоль) добавили путём вакуумного перепаривания 5 мл ТГФ, и перемешивали при комнатной температуре 2 ч. Раствор практически сразу же приобрел синюю окраску. Смесь упарили до объёма примерно 0.5 мл, при этом из раствора выпадали тёмно-синие кристаллы продукта. Их отделили декантацией и высушили в вакууме. Выход: 95 мг (82 %).

Комплекс **26**, $C_{72}H_{112}Ca_3O_{12}$. Анализ: теор. С 67.0, Н 8.75; практ. С 62.9, Н 8.9. ИК (ν , cm^{-1}): 2958 с, 1500 с, 1446 с, 1390 с, 1282 с, 1224 с, 1199 с, 1175 с_p, 1149 с_p, 1036 с, 967 с, 947 с, 916 с, 887 с_p, 821 с_p, 806 с_л, 790 с_л, 669 с, 521 с_л cm^{-1} .

Синтез комплекса $[Ca(3,6-dbSQ)_2(thf)_3]$ (27**)**

В сосуд Шленка поместили комплекс **22** (100 мг, 0.25 ммоль), 3,6-dbQ (165 мг, 0.75 ммоль) и 10 мл ТГФ. После начала перемешивания раствор почти мгновенно становится сине-зеленым. Через 2 ч реакционный раствор упарили в вакууме до объёма в 1 мл и охладили до 2 °С. В течение нескольких дней образовались синие кристаллы продукта, которые промыли 3 порциями по 2 мл гексана и высушили в вакууме. Выход: 19 мг (11 %).

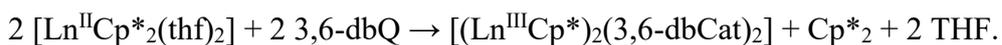
Комплекс **27**, $C_{40}H_{64}CaO_7$. Анализ: теор. С 68.9, Н 9.25; практ. С 69.3, Н 9.35. ИК (ν , cm^{-1}): 2951 с, 1500 с, 1479 с, 1445 с, 1386 с_p, 1343 с_p, 1276 с_л, 1200 с_л, 1176 с_л, 1044 с_p, 949 с, 889 с_л, 822 с_p, 653 с_p cm^{-1} .

3. Результаты и обсуждения

3.1. Комплексы лантаноидов (Sm, Eu, Yb) с фенантренхиноновым лигандом.

3.1.1. Синтез основных продуктов.

Как было показано в обзоре литературы, для получения комплексов лантаноидов, потенциально, можно использовать подходы, разработанные для соединений ЩЗМ [119]. В отличие от последних, катионы Ln способны координировать большее число анионных лигандов, таких как семихинолят, в связи с большей степенью окисления (+3), типичной для лантаноидов. Вследствие этого для комплексов лантаноидов следует ожидать других типов молекулярных структур по сравнению с катионами ЩЗМ. Однако, если катион лантаноида будет закрыт с одной стороны моноанионным дополнительным лигандом, то фрагмент $\{LnL\}^{2+}$ оказывается двухзаряженным и может образовывать комплексы, структурно подобные комплексам ЩЗМ. В нашей работе мы использовали в качестве дополнительного лиганда объёмный пентаметилциклопентаденильный лиганд (Cp^{*-}), который формально занимает 3 координационных места. До начала данной работы в нашей лаборатории уже было продемонстрировано схожее строение комплексов лантаноидов (Sm, Yb) и магния, на примере соединений $[(LnCp^*)_2(3,6-dbCat)_2]$ и $[(Mg(thf)_2)_2(3,6-dbCat)_2]$ [2]. Для получения этих комплексов использовался способ 3 (Схема 6), в котором в качестве восстановителей выступал как окисляющийся лиганд Cp^{*-} , так и ион лантаноида (2+) в лантаноценах:



Такой же подход был использован в нашей работе для синтеза комплексов с 9,10-фенантренхиноном (phenQ). Реакция $[Sm^{II}Cp^*_2(thf)_2]$ с phenQ (мольное соотношение 1:1) в толуоле протекает медленно при низких температурах сразу после плавления растворителя (около -50°C), но после достижения комнатной температуры реакционная смесь имеет темно-зеленый цвет. Данный цвет характерен для семихиноновой формы в растворе. Образование данной формы должно быть связано с окислением самариевого центра, как наиболее сильного восстановителя в системе. Предположительно, образуется комплекс $[Sm^{III}Cp^*_2(phenSQ)]$, в котором phenSQ формально замещает два лиганда ТГФ (схема 40A). Данный комплекс неустойчив в растворе, что выражается в постепенном обесцвечивании последнего. За несколько дней при комнатной температуре и нескольких часах при 60°C образуется желто-коричневый раствор (схема 40B). Из этого раствора при концентрировании в вакууме с хорошим выходом кристаллизуются оранжево-коричневые кристаллы $[\{SmCp^*\}_3(phenCat)_3]$ (**1**) в виде сольвата с 1.5 молекулами толуола. Образование

последнего комплекса связано с окислением одного лиганда Cr^{*-} на атоме самария до Cr^{*2} . Этот процесс переноса электрона значительно медленнее, чем аналогичный процесс в реакции самароцена с 3,6-dbQ [2], для которого процесс полного восстановления хинона до катехолата завершается в течение несколько часов при КТ. Такое поведение не соответствует небольшим различиям в окислительных потенциалах обоих хинонов (катодные потенциалы 3,6-dbQ в CH_3CN $E_c(\text{Q}/\text{SQ}^-) = -1.0$ В, $E_c(\text{SQ}^-/\text{Cat}^{2-}) = -1.8$ В по отношению к Fc^+/Fc [4], по сравнению с -1.1 и -1.7 В для phenQ, соответственно [5]). Мы предполагаем, что вероятной причиной может являться стерика: объемный 3,6-dbQ при реакции с самароценом после первого восстановления приводит к образованию комплекса $[\text{SmCr}^{*2}(\text{3,6-SQ})]$ с более загруженной координационной сферой по сравнению с $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cr}^{*2}(\text{phenSQ})]$. Дальнейший процесс восстановления за счёт Cr^{*-} лигандов, протекающий быстрее для 3,6-dbQ, можно отнести к явлению стерически индуцированного восстановления [120]. Предположительно, в результате окисления Cr^{*-} , в фенантренхиноновом комплексе образуется переходное соединение $\{\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cr}^*(\text{phenCat})\}$ (Схема 40C), которое затем тримеризуется в комплекс **1**.

В случае, когда растворителем выступает ТГФ, реакция завершается примерно за такое же время, и также приводит к быстрому формированию семихинонового комплекса на первой стадии с последующим медленным окислением и удалением одного лиганда Cr^{*-} на один атом Sm (Схема 40D). Единственным Sm-содержащим продуктом является комплекс $[\text{Sm}_2\text{Cr}^{*2}(\text{phenCat})_2(\text{thf})_3]$ (**2**), который кристаллизуется при концентрировании реакционной смеси в присутствии гексана в виде сольвата с молекулами ТГФ и гексана $2 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_{14} \cdot \text{thf}$ в виде желтых игольчатых кристаллов. Этот комплекс содержит то же соотношение $\text{Sm}:\text{Cr}^*:\text{phenCat} = 1:1:1$, что и **1**, но является биядерным вследствие координации ТГФ. Примечательно, что моноядерные комплексы $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cr}^*(\text{phenCat})(\text{thf})_n]$, не кристаллизуются из растворов, богатых ТГФ; по-видимому, сольватации ТГФ недостаточно для мономеризации **2**.

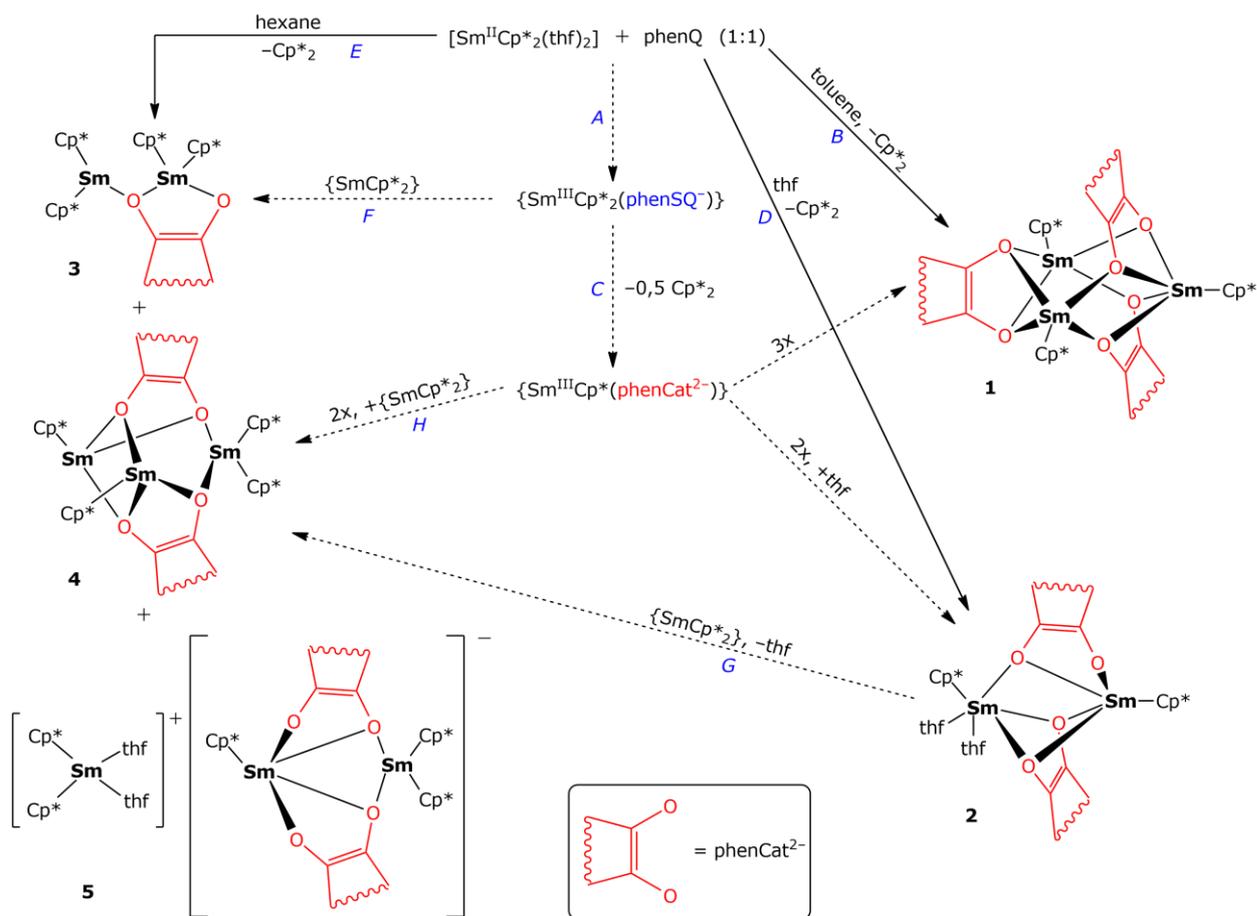


Схема 40. Продукты реакции при взаимодействии самароцена с phenQ в мольном соотношении 1:1. Различные стадии, упомянутые в тексте, отмечены заглавными буквами. Предположительные стадии показаны пунктирными стрелками.

Неожиданные результаты были получены при использовании гексана в качестве реакционной среды во время проведения экспериментов по оптимизации выхода. PhenQ обладает низкой растворимостью в гексана, и в ходе реакции в растворе более растворимый самароцен находится в локальном избытке, даже в случае, когда исходные реагенты были взяты в мольном соотношении 1:1. Как следствие, после перекристаллизации полученной смеси соединений были получены три различных продукта с более высоким содержанием самароценовых звеньев (Схема 40E): биядерный комплекс $[\{\text{SmCp}^*_2\}_2(\text{phenCat})]$ (3), трехядерный комплекс $[(\text{SmCp}^*_2)\{\text{SmCp}^*\}_2(\text{phenCat})_2]$ (4), и двойная комплексная соль $[\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2]^+[(\text{SmCp}^*)(\text{SmCp}^*_2)(\mu\text{-phenCat})_2]^-$ (5). Комплекс 3 образует рубиново-красные кристаллы и является основным продуктом данной реакции. Продукты 4 и 5 являются побочными продуктами и образуются в незначительных количествах. Строение 3 подразумевает, что после образования промежуточного семихинолята $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2(\text{phenSQ})]$, он далее реагирует со вторым эквивалентом самароцена, и phenSQ^- восстанавливается до лиганда phenCat^{2-} с помощью Sm^{2+} , а не Cp^* (Схема 40F). В соответствии с этим предположением, должно быть возможным получение чистого 3 по реакции phenQ с двумя

эквивалентами самароцена, то есть самароцен будет находиться в локальном избытке в ходе реакции. Эти условия могут быть легко достигнуты путем замораживания растворителя (ТГФ или толуола) в смеси с твердыми исходными компонентами и медленного нагрева при перемешивании. Благодаря более высокой растворимости самароцен растворяется быстрее и как следствие находится в растворе в избытке даже при низких температурах. Довольно неожиданно все наши попытки синтезировать **3** по данному подходу, с двумя эквивалентами самароцена $[\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2]$, всегда приводили к образованию сравнимых количеств **1** или **2** (в зависимости от выбранного растворителя, толуол или ТГФ соответственно). Можно сделать заключение, что медленное внутримолекулярное восстановление Cp^{*-} (Схема 40С) конкурирует с восстановлением вторым эквивалентом самароцена (Схема 40F). Было обнаружено, что нагрев (60 °С) или продолжительное охлаждение реакционной смеси также не приводит к значительным изменениям в соотношении продуктов. Само соединение **3** достаточно стабильно. Его кристаллы выдерживали в растворе гексана или ТГФ в запаянных ампулах в течение нескольких месяцев при 60 °С без видимых изменений. Отсюда можно предположить, что **3** неспособен к дальнейшим превращениям в ходе восстановительного процесса, например, возможность частичной диссоциации до SmCp^*_2 и $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2(\text{phenSQ})]$ с дальнейшим окислительно-восстановительным превращением последнего может быть исключена. Это значит, что медленное образование **3** обусловлено не обратимостью процесса, а другими факторами, из которых наиболее очевидным является уход координированных молекул ТГФ из координационной сферы самароцена перед его присоединением к $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2(\text{phenSQ})]$. Известно, что в некоторых случаях эфирные лиганды в комплексах самароцена, как в $[\text{SmCp}^*_2(\text{Et}_2\text{O})]$ [2], могут полностью блокировать координационную сферу самария и препятствовать его окислению субстратом.

Взаимодействие с десольватированным самароценом, $[\text{SmCp}^*_2]$, должно быть менее затруднено и должно позволить получать катехолат **3** с высоким выходом и чистотой. Действительно, реакция этого комплекса с phenQ в мольном соотношении 2:1 в толуоле практически завершается при нагревании смеси до комнатной температуры, о чем свидетельствует исчезновение зеленого цвета, характерного для исходного самароцена или переходных семихинолятных форм. Полученный темно-коричневый раствор после кристаллизации приводит к образованию существенно большего количества **3**, кристаллизующихся при концентрировании в виде больших блоков, которые могут быть легко отделены путём промывания гексаном. Интересно, что образуется еще несколько побочных продуктов. Основной из них – комплекс **4**, который образуется в визуально бóльших количествах по сравнению с реакцией в гексане и кристаллизуется в виде мелких

темно-зеленых, почти черных кристаллов. Его образование можно объяснить присоединением одного эквивалента $[\text{SmCp}^*_2]$, который присутствует в локальном избытке в реакционном растворе, к комплексу $[(\text{SmCp}^*)_2(\text{phenQ})_2]$ эквивалентному **2** без лигандов ТГФ, или к двум эквивалентам промежуточного катехолатного комплекса $\{\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{phenCat})\}$. Это объясняет тот факт, что **4** образуется только в малых количествах, когда ТГФ-содержащий самароцен используется в качестве исходного соединения, так как для данной стадии необходимо отщепление ТГФ из комплекса (Схема 40G). Для того, чтобы подтвердить эти предположения и направленно синтезировать комплекс **4** была проведена реакция **2** с десольватированным самароценом (в соотношении 1:1) в гексане в запаянной ампуле. После кристаллизации из реакционной смеси были получены два типа кристаллов: комплекс **4** в виде больших блоков и изомерный ему комплекс с лигандами, расположенными в одной плоскости, в виде зеленых пластинок.

Можно предположить и другой маршрут образования **4**, при взаимодействии **3** и $\{\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{phenCat})\}$ с высвобождением одного Cp^* и восстановлением phenSQ^- до phenCat^{2-} , но в этом случае Cp^* должен уходить от одного из металлоцентров Sm в **3**, а phenSQ^- у другого атома Sm восстанавливается.

Реакции иттербоцена и европоцена с PhenQ проводили в толуоле, чтобы избежать образования большого количества побочных продуктов реакций. Цвет реакционных растворов заканчивает изменяться через сутки, и визуально приводит к разным результатам. Изначально красный раствор (цвет определяется исходными металлоценами) становится зелёно-коричневым в случае иттербия и насыщенно-синим в случае европия. После упаривания растворов и кристаллизации были получены комплексы:



Отдельного комментария заслуживает цвет кристаллов получившихся комплексов. Кристаллы комплекса европия **7** тёмно-синего цвета, что обычно характерно для семихинолятного состояния лигандов. Исходя только из состава комплекса, можно было бы допустить, что в реакции не происходит окисления катионов европия, который из трёх металлов (Sm, Eu, Yb) обладает самым низким восстановительным потенциалом $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$. В таком случае формулу можно было бы записать как $[(\text{Eu}^{\text{II}}\text{Cp}^*)_4(\text{phenSQ})_4]$. Однако структурные данные хорошего качества не позволяют выбрать эту формулу, поскольку длины связей C–C и C–O, в среднем, не отличаются от характерных для других катехолатных комплексов лантаноидов. Возможно, в данном случае на цвет соединения влияют другие факторы, например, частичный перенос электрона с катехолатного лиганда на атом европия.

3.1.2. Кристаллическая структура основных продуктов.

Строение всех исследованных комплексов установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Комплекс $[\{\text{SmCr}^*\}_3(\text{phenCat})_3]$ (**1**) кристаллизуется в виде сольвата $1 \cdot 1.5\text{PhMe}$ из реакционного раствора в толуоле. Атомы самария образуют равнобедренный треугольник (Рисунок 11). Каждый из трех лигандов phenCat^{2-} связывает два металлоцентра самария каждым из своих атомов кислорода, таким образом окружение каждого атома самария квадратно пирамидальное, в предположении, что атомы О образуют основание, а лиганд Cr^* расположен в вершине. Таким образом, структуру ядра комплекса можно представить в виде тригональной призмы O_6 , каждая тетрагональная грань которой закрыта фрагментом SmCr^* . Такая геометрия достаточно типична для трехъядерных катехолатных комплексов элементов главной группы [121], а также лантаноидов [2]. Один из лигандов phenCat^{2-} расположен перпендикулярно плоскости треугольника Sm_3 и симметрично связан с двумя атомами Sm (Sm_2 and Sm_3). Два других лиганда phenQ связывают все три металлических центра. Они расположены по обе стороны от плоскости Sm_3 , а их плоскости хиноновых циклов (главные плоскости) значительно наклонены в сторону атома Sm_1 (под углами 81° и 65° с плоскостью Sm_3). Под плоскостями хиноновых циклов мы понимаем среднеквадратичные плоскости, которые основаны на C_{14}O_2 атомах. В трех других известных комплексах той же геометрии с 3,6-dbQ, эти боковые лиганды либо перпендикулярны этой плоскости (в $[\text{Sn}_3(3,6\text{-Cat})_3]$ [121]), либо даже наклонены в противоположном направлении (в $[(\text{InMe})_3(3,6\text{-Cat})_3]$ [122], в $[\text{EuCr}^*\{\text{Eu}(\text{thf})\}_2(3,6\text{-Cat})_3]$ [2]). Это связано с наличием объемных лигандов Cr^* у атомов Sm_2 и Sm_3 , тогда как в аналогичных позициях в вышеназванных комплексах находятся либо неподеленные пары (для Sn), либо менее объемные метильные лиганды или ТГФ (для комплексов с In и Eu, соответственно). Очевидно, что с диоксоленовыми лигандами, значительно большими, чем phenQ , такими как 3,6-dbQ, комплексы $[(\text{MCr}^*)_3(\text{Cat})_3]$ с той же координацией атомов, что и у **1**, будут нестабильны из-за стерического отталкивания между лигандами Cr^* и Cat. Ранее это наблюдалось для комплексов Sm^{III} и Yb^{III} , склонных образовывать биядерные ассоциаты $[(\text{LnCr}^*)_2(\mu\text{-}3,6\text{-Cat})_2]$ [2]. Связи C–C и C–O в хелатных циклах имеют очень близкие длины для всех трех диоксоленовых лигандов ($d_{\text{C-C}} = 1.38\text{--}1.39 \text{ \AA}$; $d_{\text{C-O}} = 1.34\text{--}1.37 \text{ \AA}$), что соответствует катехолатному состоянию этого лиганда [12].

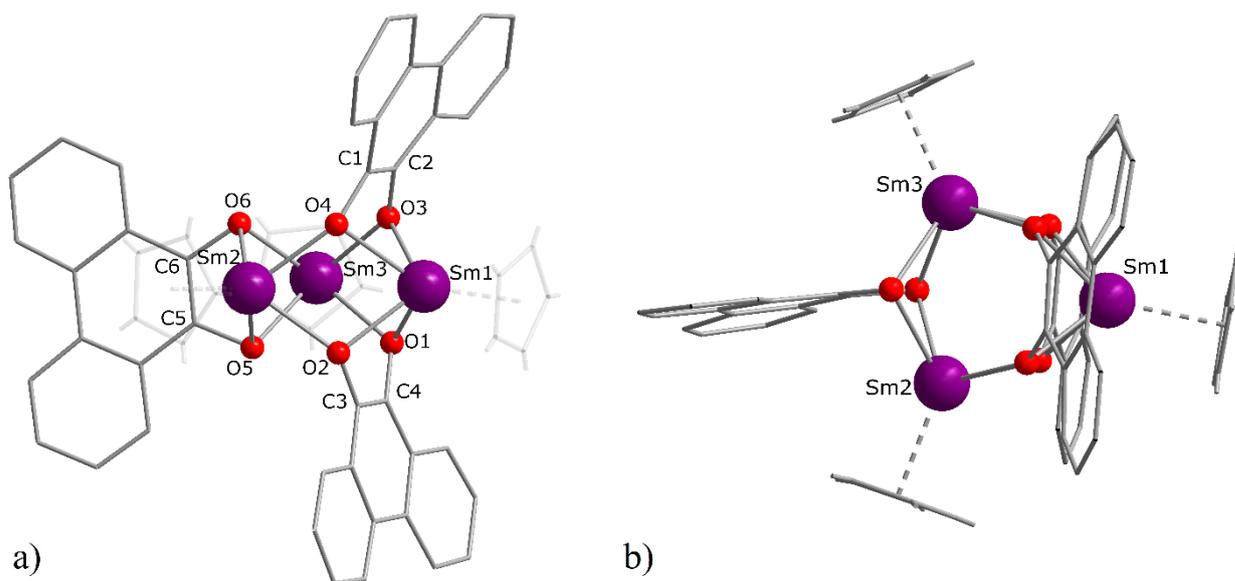


Рисунок 11. Молекулярная структура **1** в кристалле $1 \cdot 1.5\text{PhMe}$ по данным РСА. Атомы H не приведены, лиганды phenQ и Cr^* упрощены. а) Вид перпендикулярно плоскости Sm_3 ; б) вид сбоку с удаленными лигандами Cr^* . Длины связей (Å): $\text{Sm}-\text{O}$ 2.31–2.44; Sm_1-Cr 2.40; Sm_2-Cr 2.41; Sm_3-Cr 2.45; хелатная $\text{C}-\text{O}$ 1.35–1.37; хелатная $\text{C}-\text{C}$ 1.38.

Комплекс $[\text{Sm}_2\text{Cr}^*_2(\text{phenCat})_2(\text{thf})_3]$ (**2**) был закристаллизован в виде сольвата с одной молекулой ТГФ и 1.5 молекулами гексана на молекулу комплекса. Добавление гексана было необходимо для кристаллизации, поскольку это соединение имеет тенденцию образовывать вязкие масла при кристаллизации напрямую путем концентрирования растворов в ТГФ. Молекула содержит два мостиковых лиганда phenCat^{2-} (Рисунок 12). Один из катехолатов симметрично соединяет оба атома Sm каждым из своих атомов кислорода, а его главная плоскость почти перпендикулярна вектору Sm-Sm (они образуют угол 81°). Другой катехолат обладает ассиметричной хелатно-мостиковой координацией, при этом только один из атомов O связывает два катиона Sm. Данная координация последнего катехолата определяется лигандами Cr^{*-} у обоих атомов Sm, которые лежат почти параллельно и близко к циклу phenQ (с расстоянием до их плоскостей приблизительно 3 Å). Такое расположение ограничивает возможную ориентацию этих циклов в комплексе. Координационные сферы атомов Sm1 и Sm2 дополнены двумя и одним лигандом ТГФ, соответственно; таким образом, их координационные числа (КЧ) равны 8. Координационные полиэдры могут быть описаны как ассиметричные тетрагональные бипирамиды, в одной из вершин которых находится центроид лиганда Cr^{*-} . Стоит отметить, что похожие биядерные комплексы с тем же соотношением Ln: Cr^* :катехолат 1:1:1 возможны для более объемного лиганда 3,6-Cat, как и в упомянутом выше $[\text{LnCr}^*(3,6\text{-Cat})]_2$ (Ln = Sm, Yb) [2]. Тем не менее, эти комплексы не содержат координированного ТГФ, и оба катехолата являются хелатно-мостиковыми, что

определяется стерическим отталкиванием от плоских циклов Cp^* . Это иллюстрирует возможное влияние стерического объема катехолата на геометрию комплекса.

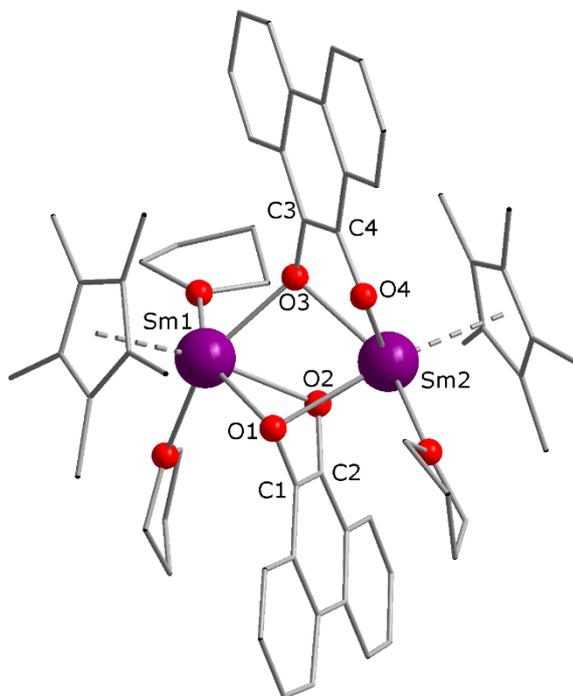


Рисунок 12. Молекулярная структура комплекса **2** в соответствии с РСА. Длины связей (Å): Sm–O 2.26 (Sm2O4)–2.54 (Sm2O1); Sm1–Cp 2.47; Sm2–Cp 2.47; хелатная C–O 1.34–1.38; хелатная C–C 1.37, 1.38.

Для комплекса $[\{\text{SmCp}^*_2\}_2(\text{phenCat})]$ (**3**) были обнаружены две различные структуры в зависимости от растворителя, в котором проводили кристаллизацию. Из гексана комплекс кристаллизуется в виде $3 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (Рисунок 13), а из толуола в виде $3 \cdot \text{PhMe}$. Обе кристаллические структуры имеют одну независимую молекулу в элементарной ячейке, с очень небольшими различиями в молекулярной геометрии между двумя сольватами (менее 0.01 \AA в длине связи Sm–O и менее 0.03 \AA в длине связи C–O/C–C). Катехолат в этом комплексе является хелатно-мостиковым, а два фрагмента самароцена располагаются по обе стороны от его плоскости. Этот комплекс не содержит координированного ТГФ, даже если он присутствует в смеси растворителей при кристаллизации. Очевидно, что в координационной сфере вокруг металлоцентров Sm не осталось больше места, и КЧ равны 8 и 7 для Sm1 и Sm2, соответственно. Примечательно, что в реакции 3,6-dbQ с $\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2$ в гексана не наблюдались комплексы с лигандом 3,6-Cat²⁻, хелатно связывающим два самароценовых фрагмента [2]; вероятной причиной является более объемный лиганд 3,6-Cat²⁻, который не может разместиться в довольно узкое пространство между лигандами Cp^* соседних фрагментов $\{\text{SmCp}^*_2\}$.

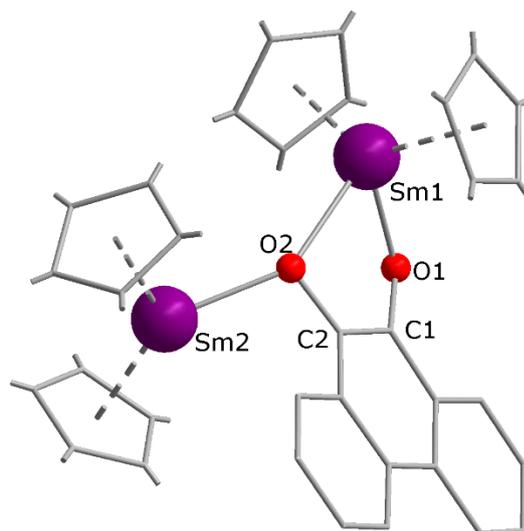


Рисунок 13. Молекулярная структура **3** в кристалле $3 \cdot 0.5C_6H_{14}$ в соответствии с PCA. Стиль изображения такой же, как на Рисунке 12. Длины связей (Å): Sm1–O1 2.23, Sm1–O2 2.51, Sm2–O2 2.37; Sm1–Cp 2.46, 2.48; Sm2–Cp 2.46, 2.47; C1–O1 1.31; C2–O2 1.39; C1–C2 1.40.

Комплекс $[(SmCp^*_2)\{SmCp^*\}_2(phenCat)_2]$ (**4**) был закристаллизован в виде сольвата с одной молекулой ТГФ и половиной молекулы гексана $4 \cdot thf \cdot 0.5C_6H_{14}$. При получении соединения из десольватированного самароцена и кристаллизации из гексана, была получена бессольватная структура того же комплекса. Молекула содержит три атома Sm, два из которых координационно эквивалентны и связаны с одним лигандом Cp^* каждый, а третий атом Sm связан с двумя Cp^* (Рисунок 14). В структуре $4 \cdot thf \cdot 0.5C_6H_{14}$ молекула комплекса более симметрична и обладает *квази- C_2* симметрией с осью, проходящей через атом Sm3, хотя расстояния Sm–Sm все же заметно различаются. Учитывая, что оба диоксоленовых лиганда находятся в катехолатном состоянии, атомы Sm должны иметь разный заряд, два Sm^{3+} и один Sm^{2+} , что подтверждается характерной для последнего иона темно-зеленого цвета этого соединения. Расстояния металл-лиганд потенциально могут указывать на степень окисления металлоцентра. Тем не менее, все длины связей Sm–O лежат в интервале 2.27–2.53 Å без существенного удлинения для определенного атома Sm. То же самое справедливо и для расстояний Sm– Cp^* _(центроид) (их диапазон 2.42–2.54 Å, см. валентные расстояния в подписи к Рисунку 14). Эти интервалы для связей Sm–O и Sm– Cp^* _(центроид) находятся в том же диапазоне с соответствующими длинами связей в комплексах **1**, **2** и **3**. Каждый лиганд $phenCat^{2-}$ образует хелатные связи со всеми тремя атомами Sm подобно двум неплоским диоксоленам в **1**, но в отличие от последних, эти лиганды образуют хелатные циклы с разными атомами Sm. Лиганды достаточно наклонены к металлоцентру Sm, что позволяет предполагать дополнительную координацию π -системой катехолатного кольца (расстояния от Sm до атомов C в металлоциклах C_2O_2Sm лежат в диапазоне 2.75–2.83 Å, а главные плоскости диоксоленовых лигандов образуют с

плоскостью Sm3 углы 72 и 76°). Аналогично случаю **1**, этот наклон может быть вызван необходимостью для лигандов phenCat²⁻ разместиться в щели между двумя плоскими группами Cr*: одна образована Cr1 и Cr4, другая — Cr2 и Cr3. Можно заметить, что между этими парами лигандов Cr* имеется довольно узкое пространство с расстоянием около 3.5 Å между их Ван-дер-Ваальсовыми (ВдВ) поверхностями и достаточно объемный диоксоленовый лиганд, такой как 3,6-dbCat, не входит в комплекс этой геометрии.

Геометрия молекулы в бессольватной фазе **4** заметно отличается, хотя комплекс координационно подобен таковому в сольватной фазе. Один из лигандов phenCat значительно больше наклонен к плоскости треугольника Sm₃ (под углом 67° к главной плоскости лиганда), а другой почти перпендикулярен к ней (88° к плоскости Sm₃). Более наклоненный лиганд смещен к одному из ребер треугольника, так что один из его атомов O координирует все три центра Sm с одной более короткой (2.33 Å) и двумя более длинными связями Sm–O (2.70, 2.78 Å). Остальные расстояния Sm–O лежат примерно в том же интервале, что и для сольватной фазы (2.27–2.61 Å), то же можно сказать и о расстояниях Sm–Cr*_(центроид) (2.42–2.48 Å). Характерные связи C–C/C–O в хелатных циклах имеют примерно одинаковую длину в двух фазах (1.34–1.39 Å для C–O, 1.37–1.38 Å для C–C). Следовательно, различить центры Sm²⁺ и Sm³⁺ на основании структурных данных невозможно, и, вероятно, длины координационных связей в этих комплексах определяются скорее стерическими взаимодействиями между лигандами, чем ионными радиусами катионов. Различия геометрии **4** в двух кристаллических фазах могут быть вызваны взаимодействием между молекулами комплекса (эффект упаковки) за счет Ван-дер-Ваальсовых сил в зависимости от наличия или отсутствия сольватных молекул.

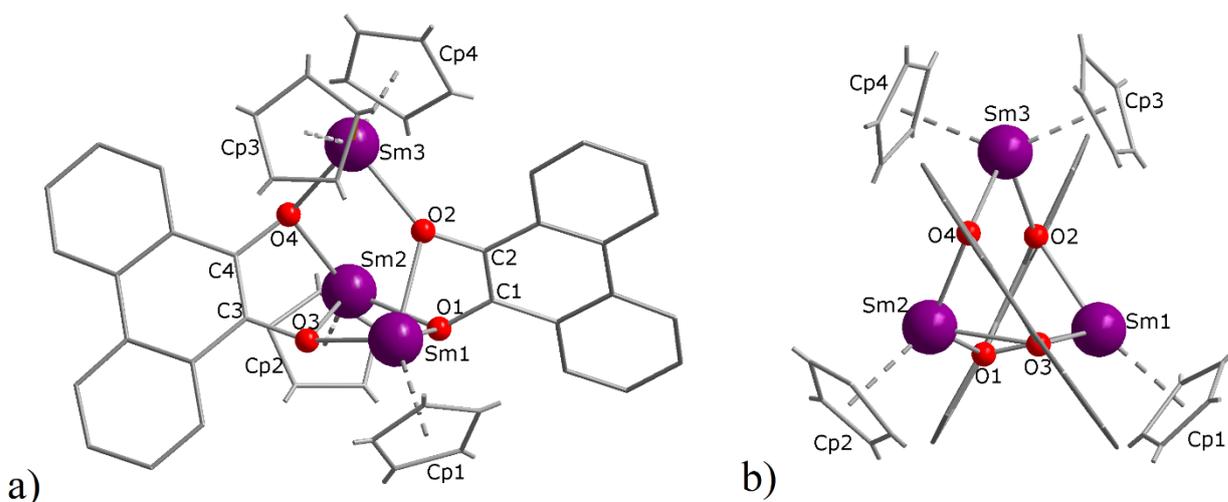


Рисунок 14. Молекулярная структура **4** в кристалле **4**·thf·C₆H₁₄ в соответствии с PCA с разных точек зрения. Длины связей (Å): Sm3–O 2.32, 2.35; Sm2–O4 и Sm1–O2 2.35, 2.39; Sm–O3/O1 2.27–2.53; Sm1–Cr 2.42; Sm2–Cr 2.43; Sm3–Cr 2.46, 2.54; Sm – середина C–C связи 2.70, 2.73; хелатная C–O 1.34–1.39; хелатная C–C 1.37, 1.38.

При оптимизации выходов и методов синтеза основных продуктов реакции **1-4**, была также закристаллизована двойная комплексная соль $[\text{SmCr}^*_2(\text{thf})_2][(\text{SmCr}^*_2)(\text{SmCr}^*)(\text{phenCat})_2]$ (**5**, Рисунок 15), которая образуется в виде желтых монокристаллов при экстракции реакционной смеси гексаном. Она кристаллизуется с одной молекулой ТГФ и одной молекулой гексана. Катион самароцена хорошо известен, и степень окисления его центрального атома +3 можно определить по довольно коротким расстояниям $\text{Sm}-\text{Cr}^*_{(\text{центроид})}$ (2.44 Å) по сравнению с более длинными для нейтрального $[\text{Sm}^{\text{II}}\text{Cr}^*_2(\text{thf})_2]$ (2.60 Å). Анион в **5** содержит фрагмент $\{\text{SmCr}^*\}$, координированный двумя хелатными хиноновыми лигандами так, что окружение атома Sm1 может быть представлено в виде искаженной квадратной пирамиды с центроидом кольца Cr^* в вершине, смещенным в сторону атомов O1 и O4 лигандов (нумерация как на Рис. 16). Другие два атома хиноновых лигандов, O2 и O3, координируют второй атом самария во фрагменте $\{\text{SmCr}^*_2\}$. Состав аниона предполагает наличие двух катионов Sm^{3+} , трех анионов Cr^{*-} и двух анионов phenCat^{2-} . Длины связей C–C и C–O в хелатных циклах обоих хиноновых лигандов соответствуют катехолатному состоянию, а желтый цвет кристаллов подтверждает присутствие только трехвалентного самария. Расстояния $\text{Sm}-\text{Cr}^*_{(\text{центроид})}$ (2.44–2.53 Å) немного больше, чем в катионе, что можно объяснить отталкиванием объемных лигандов. Действительно, оба лиганда phenCat^{2-} частично внедрены между двумя циклами Cr^* фрагмента $\{\text{SmCr}^*_2\}$, а цикл Cr^*_3 расположен довольно близко к Cr^*_2 и Cr^*_1 . Это также, по-видимому, является причиной значительного смещения центроида Cr^*_1 от Sm2 в сторону атомов O1 и O4. Можно предположить, что при удалении двух лигандов ТГФ от катиона самароцена появляется возможность координации атома Sm3 к атомам O1 и O4, симметрично фрагменту $\{\text{Sm}_2\text{Cr}^*_2\}$, с образованием нейтрального комплекса того же состава, что и исследуемая двойная комплексная соль ($[\text{Sm}_3\text{Cr}^*_5(\text{phenCat})_2]$, без учета лигандов ТГФ). Однако, учитывая смещение атома Sm1 и кольца Cr^*_1 в сторону O1 и O4, координация этими атомами ещё одного самароценового фрагмента становится невозможной по стерическим причинам.

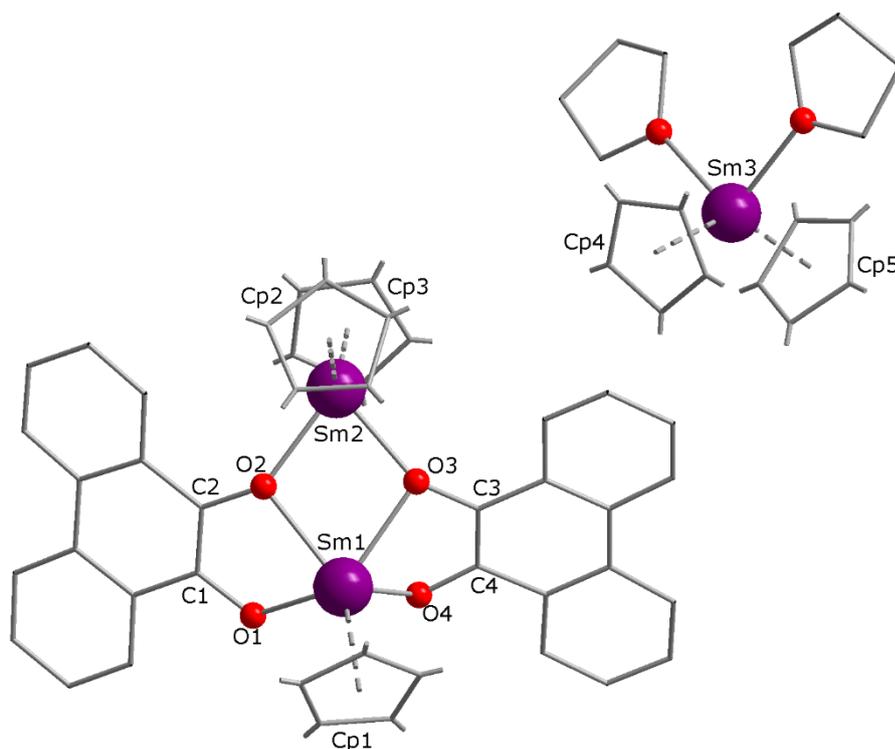


Рисунок 15. Ближайшие соседние противоионы $[\text{SmCp}^*_2(\text{thf})_2]^+$ и $[(\text{SmCp}^*_2)(\text{SmCp}^*)(\text{phenCat})_2]^-$ в структуре $\mathbf{5} \cdot \text{thf} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$, в соответствии с PCA. Длины связей (Å): Sm1–O1/O3 2.21, 2.23; Sm1–O2/O4 2.45, 2.44; Sm2–O2/O4 2.33, 2.34; Sm1–Cp 2.48; Sm2–Cp2 2.45; Sm2–Cp3 2.54; Sm3–Cp 2.43, 2.44; хелатная C–O 1.32–1.38; хелатная C–C 1.37, 1.38.

Тогда как однозначное определение степени окисления катионов Sm невозможно только на основании длин координационных связей, все же возможно однозначно определить степень окисления диоксоленовых лигандов, поскольку длины связей C–O и C–C в хелатных циклах диоксоленовых лигандов зависят от их зарядового состояния [12, 14]. Среди всех диоксоленовых лигандов в исследуемых комплексах почти все длины связей C–O в фрагментах OCCO лежат в интервале 1.31–1.38 Å, а все соответствующие C–C связи в диапазоне 1.34–1.40 Å, что попадает в типичные интервалы для лигандов в катехолатном состоянии. Исключительно длинные связи C–O (пять связей длиной 1.39 и одна – 1.43 Å) образованы атомами O, которые служат мостиком между фрагментом $\{\text{SmCp}^*_2\}$ и другим атомом Sm в молекуле. Это удлинение наиболее заметно для молекулы **3** в ее сольвате с гексаном. Длины связи C–O составляют 1.39 Å у мостикового атома кислорода и всего 1.31 Å у второго, немостикового атома O, причем последнее значение является наименьшим среди всех значений длин связи. Похожее, однако несколько меньшее расхождение в длинах связей C–O наблюдается в других комплексах, содержащих $\{\text{SmCp}^*_2\}$ фрагмент (**4**, **5**), в то время как в комплексах без таких фрагментов (**1**, **2**) эти длины не показывают такой заметной разницы и обычно очень близки в конкретном диоксоленовом лиганде. Основной причиной наблюдаемого удлинения может быть стерическое влияние двух лигандов Cp^* во фрагменте $\{\text{SmCp}^*_2\}$, которые не позволяют

жесткому фенантреновому остову подходить слишком быстро к металлоцентру Sm, в то время как атомы O притягиваются к нему.

Несмотря на одинаковый состав, комплексы **6** и **7** имеют существенно разное строение, которое было определено при помощи РСА. Во всех случаях длины связей C–C (1.37–1.40 Å) и C–O (1.35–1.40 Å) позволяют однозначно определить, что все лиганды являются катехолатными. Комплекс **6** (Рисунок 16) является 4-ядерным, однако атомы иттербия в нём не эквивалентны. Комплекс содержит 2 фрагмента YbCr*, которые связаны с третьим атомом металла двумя хелатно-мостиковыми катехолатными лигандами, при этом три атома металла образуют практически равносторонний треугольник. Плоскости лигандов перпендикулярны плоскости Yb₃, но катехолатные лиганды, в отличие от двух ранее обсуждавшихся структур 3-ядерных комплексов самария **1** и **4**, расположены относительно него несимметрично: каждый ближе к какому-то одному атому металла. Третий атом иттербия не координирован лигандом Cr*. Оставшиеся два катехолатных лиганда связывают его с ещё одним атомом иттербия, также расположенным в плоскости Yb₃. Эти же лиганды координированы каждый к одному из двух оставшихся атомов треугольника Yb₃. Терминальный атом иттербия, лежащий вне этого треугольника, дополнительно связан с двумя Cr*. Центральный же атом металла не координирован лигандами Cr*. Таким образом, молекула комплекса обладает симметрией *квази-C₂*, с осью, проходящей через эти два атома металла (Yb1 и Yb2 на рисунке 17). Интересно, что плоскости катехолатных лигандов практически параллельны и расстояние между ними равно ~3.80 Å, что указывает на дополнительное π–π стэкинговое взаимодействие. Такое взаимное расположение катионов металла и лигандов является уникальным для катехолатных комплексов; вероятно, именно стэкинговые взаимодействия лигандов делают возможность стабилизации этого типа структуры.

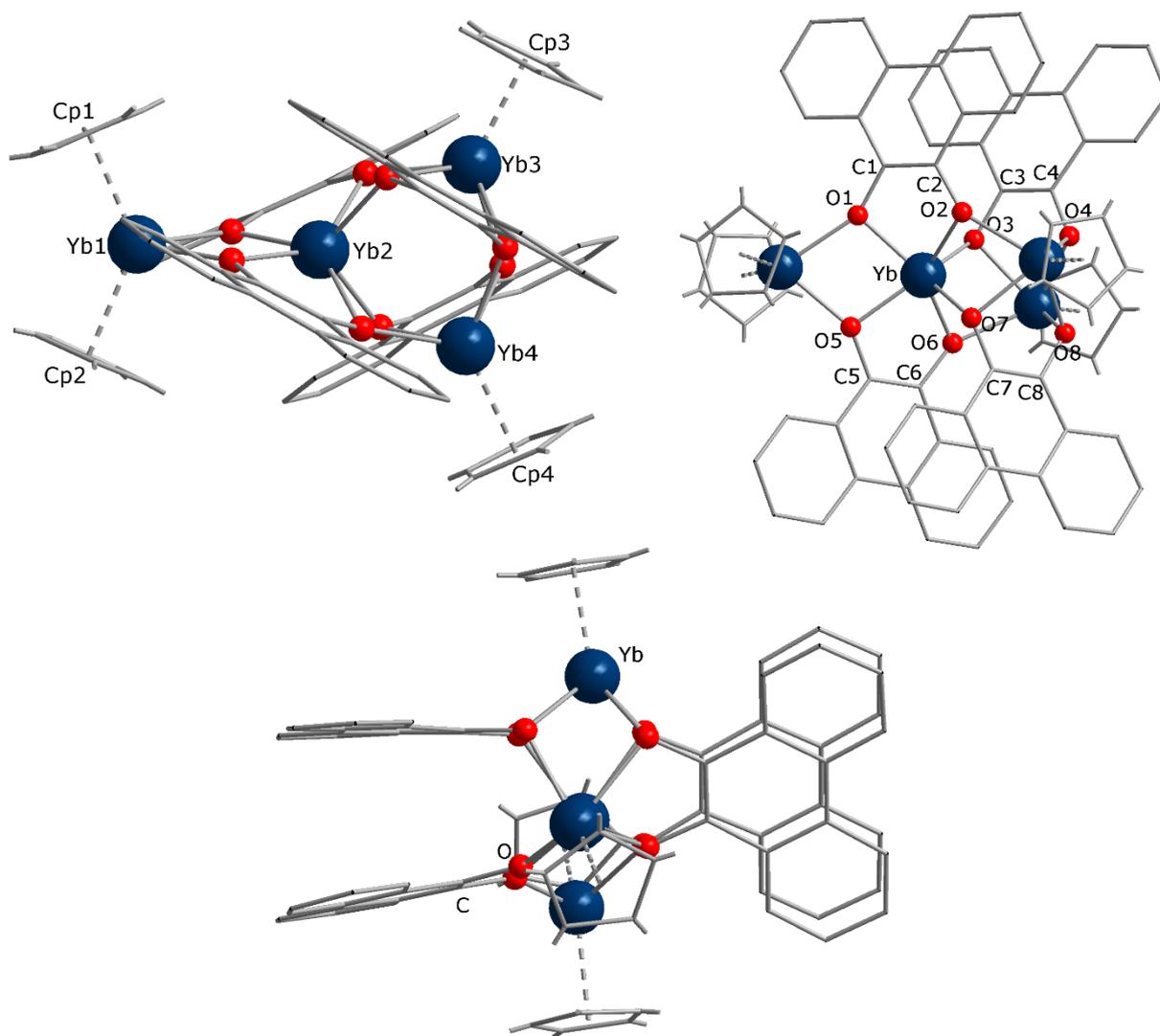


Рисунок 16. Молекулярная структура **6** в соответствии с PCA с разных точек зрения.

Молекулярная структура комплекса $[\text{Eu}_4\text{Cr}^*_4(\text{phenCat})_4]$ (**7**) более симметрична, чем у **6**, и состоит из четырёх координационно эквивалентных фрагментов $\{\text{EuCr}^*\}$, расположенных по углам искажённого квадрата (Рисунок 17). Каждый катехолатный лиганд является мостиковым и соединяет по 3 атома европия. Все лиганды в металлоцикле комплекса находятся в катехолатном состоянии, что однозначно следует из длин связей: $d(\text{C}-\text{C}) = 1.34\text{--}1.36 \text{ \AA}$, $d(\text{C}-\text{O}) = 1.35\text{--}1.40 \text{ \AA}$, а атомы европия – в степени окисления +3.

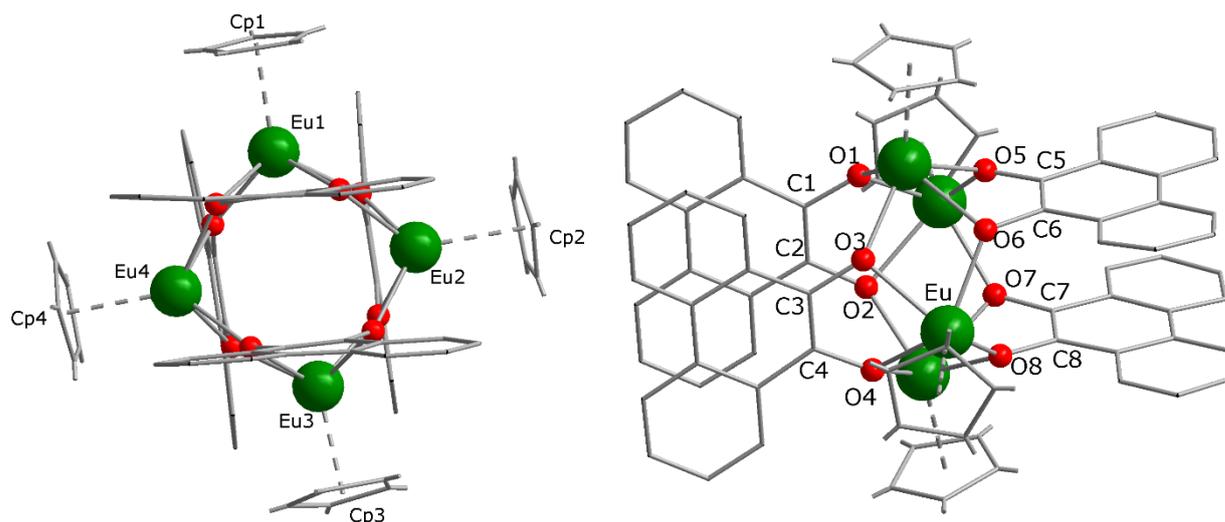


Рисунок 17. Молекулярная структура **7** в соответствии с рентгеновской дифракцией с разных точек зрения.

Молекула комплекса обладает *квази- D_{2d}* симметрией, ось симметрии проходит через центр искажённого квадрата перпендикулярно его средней плоскости. Интересно, что в данном комплексе, как и в комплексе иттербия (**6**) расстояние между плоскостями лигандов phenCat равно 3.60 Å, что указывает на наличие π - π стэкинга. По способу координации катехолатных лигандов и расположению атомов металла эта структура напоминает катехолат бария [Ba(3,6-Cat)₄(thf)₆] [119], однако в последнем комплексе плоскости циклов лигандов расположены гораздо дальше друг от друга, поскольку для 3,6-dbCat невозможно стэкинговое взаимодействие из-за большого объёма *m*-бутильных групп.

Диоксоленовые лиганды с разным зарядом можно различить на основе характеристичных, обычно сильных, полос поглощения в ИК спектре, которые находятся в области 1700–700 см⁻¹. Положение данных полос зависит от заряда, делокализованного на фрагменте OCCO [12]. В комплексе **3**, несомненно содержащем лиганд phenCat²⁻, основные полосы заметно смещены в сторону более низких энергий (1569 см⁻¹) по сравнению с полосами нейтрального phenQ (две более интенсивные полосы на 1765 и 1592 см⁻¹). Этот сдвиг соответствует более низкому порядку связи C–O в phenCat. Спектры **1**, **2**, и **4** очень похожи на спектры **3**, только с небольшими вариациями в положении пиков (в пределах 5–10 см⁻¹). Наблюдения подтверждают катехолатное состояние всех хиноновых лигандов в соединениях **1–4**. Таким образом, совокупность структурных и спектральных данных подтверждает, что в комплексах **1–3** все атомы Sm находятся в степени окисления 3+, как считалось ранее, а один из атомов Sm в **4** является Sm²⁺, и его можно отнести к фрагменту {SmCp*₂} из соображений симметрии.

Материалы раздела 3.1 опубликованы в работе [123]

3.2. Комплексы лантаноидов (Dy, Ho), с 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохиноном.

3.2.1. Синтез гомолигандных комплексов, содержащих иминохиноновый лиганд.

Для получения комплексов лантаноидов путём восстановления фенантренина были использованы исходные комплексы Sm, Eu, Yb в низкой степени окисления (2+). Этот подход практически не применим для остальных лантаноидов поскольку их ионы Ln^{2+} обладают чрезвычайно высокими восстановительными потенциалами (для переходов $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$), и их получение и использование сопряжены с большими трудностями. В таком случае возможен альтернативный подход, заключающийся в действии стороннего восстановителя на нейтральный редокс-активный лиганд, уже находящийся в координационной сфере галогенидного комплекса. Данный способ был использован в работе [27], в которой исследовались иминохиноновые комплексы неодима. В нашей работе была изучена возможность получения комплексов диспрозия и гольмия, которые могут быть интересны в плане магнитных свойств. В качестве исходных галогенидов были выбраны иодиды $\text{LnI}_3 \cdot 3,5\text{thf}$, чтобы при последующем восстановлении с помощью калий-графита (KC_8) уходящий иодид анион не оставался в координационной сфере комплекса. Образование соединений, содержащих мостиковый галогенид-анион, связывающий катионы лантаноида и щелочного металла («атных» комплексов), характерно для хлорид-ионов, но практически не наблюдается для иодид-ионов.

Комплексы Dy и Ho с двумя нейтральными $\text{dip}^{\text{pp}}\text{IQ}$ лигандами $[\text{Ln}(\text{dip}^{\text{pp}}\text{IQ})_2\text{I}_3]$ были получены по реакции трииодидов лантаноидов с иминохиноном в толуоле (Схема 41а), аналогично Nd комплексам, полученным Сюзанной Барт [27]. Эти комплексы очень хорошо растворимы даже в пентане, и концентрирование смеси не приводит к образованию кристаллов хорошего качества; вместо этого образуется кристаллический порошок, состав которого соответствует получаемому комплексу без сольватных молекул (согласно элементному анализу). Кристаллы лучшего качества, подходящие для рентгеноструктурного анализа (РСА), были получены из смеси эфир-пентан. Однако у такой смеси есть и недостатки: в структуру входят сольватные молекулы Et_2O , которые легко теряются при хранении, что сопровождается растрескиванием кристаллов и непостоянством состава.

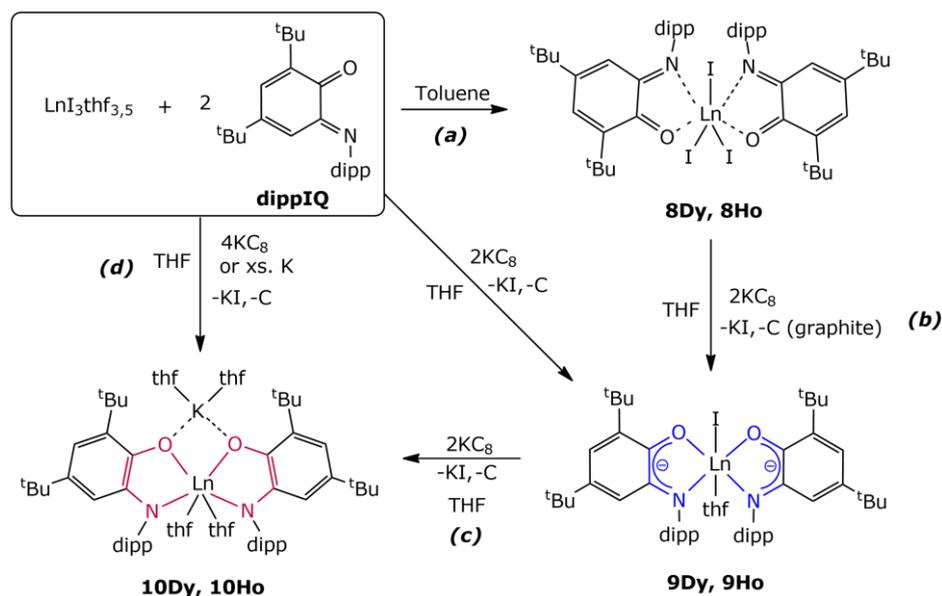


Схема 41. Методики синтеза гомолигандных комплексов лантаноидов с иминоквиноновым лигандом.

Помимо этого, необходимо избегать более долгих времен реакции и кристаллизации, поскольку свободный иминоквинон проявляет склонность к внутримолекулярной циклизации и последующей циклодимеризации по реакции Дильса-Альдера в растворе (Схема 42). Этот процесс замечен даже при комнатной температуре и протекает быстрее при нагревании [124]. При выращивании кристаллов **8Ln** из толуола при варьировании температуры (25–50 °С) в течение нескольких дней мы наблюдали появление нерастворимых слабоокрашенных образований, покрывающих кристаллы комплекса. Учитывая, что комплексы с нейтральным dippIQ легко диссоциируют, возможно образование свободного иминоквинона и затем димера или же продуктов его координации к LnI_3 , нерастворимым в толуоле. Этим можно объяснить малые выходы в синтезе **8Ln**. Поэтому методики синтеза были оптимизированы с использованием запаянных ампул, чтобы избежать нагревания до высоких температур во время кристаллизации.

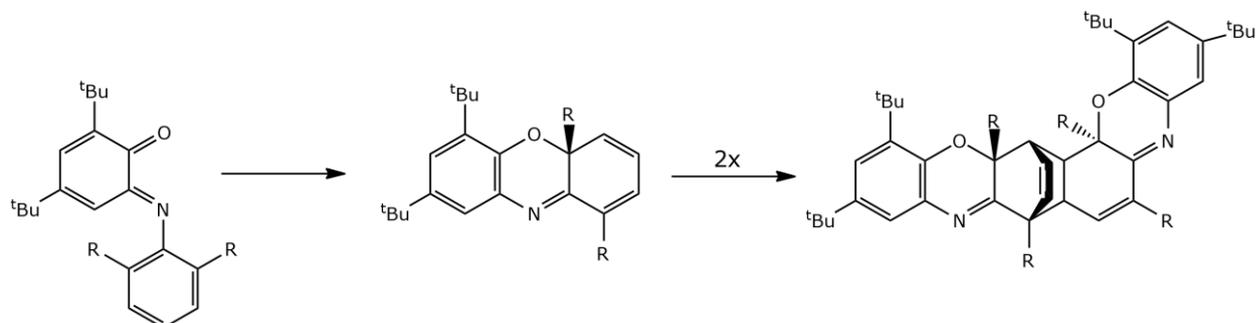


Схема 42. Циклизация и димеризация *o*-иминоквинонов в растворе.

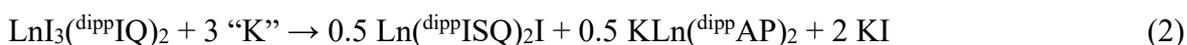
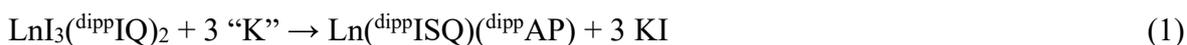
Пошаговое восстановление **8Ln** с помощью KC_8 привело к образованию комплексов с иминоквиноновым лигандом в заряженном состоянии, $[\text{Ln}(\text{dippISQ})_2\text{I}(\text{thf})]$ (**9Ln**) и

$[\{K(thf)_2\}Ln(dippAP)_2(thf)_2]$ (**10Ln**) (Схема 41b, c), как было показано для Nd аналогов [27]. Помня о ранее упомянутой нежелательной деградации комплексов с нейтральным $dippIQ$ лигандом, мы проверили возможность получения комплексов с $dippISQ^-$ и $dippAP^{2-}$ лигандами без предварительного выделения комплекса **8Ln**, поскольку анионные формы лиганда не склонны к циклизации или димеризации. Действительно, после смешения трииодида лантаноида и иминоквинона в ТГФ, добавление 2 или 4 эквивалентов KC_8 приводит к образованию желаемого продукта в растворе. При использовании стехиометрических количеств KC_8 для полного протекания реакции необходимо несколько часов. Из-за высокой растворимости продукты **9Ln** и **10Ln** кристаллизовались из таких неполярных растворителей как пентан или гексан. Однако даже в этих растворителях растворимость была достаточно большой, что приводило к выходам не более 50–70 %, несмотря на то, что никаких побочных продуктов не было замечено.

Другой, более надежный способ синтеза был разработан для получения комплекса с полностью восстановленными $dippAP^{2-}$ лигандами. Для этого избыток металлического калия добавлялся к смеси LnI_3 и 2 эквивалентов $dippIQ$ в ТГФ (Схема 41d); продолжительное перемешивание приводило к постепенному изменению цвета с красного на зеленый и затем на светло-коричневый, что соответствует образованию **10Ln**. Оставшийся непрореагировавший калий может быть легко извлечен из раствора. Этот метод не требует отделения от нерастворимого углеродного порошка после реакции, а также подразумевает использование более доступного металлического калия вместо KC_8 .

3.2.2. Синтез гетеролигандных комплексов, содержащих иминоквиноновый лиганд.

Восстановление комплексов с двумя нейтральными $dippIQ$ лигандами на четное количество электронов (2 или 4) приводит к тому, что оба лиганда находятся в одинаковом зарядовом состоянии. Восстановление же на 3 электрона может приводить либо к комплексу с двумя лигандами в различных зарядовых состояниях (уравнение 1, “К” обозначает один эквивалент восстановителя, K или KC_8), либо к смеси гомолигандных комплексов (уравнение 2).



Второй вариант будет означать, что образование KI является менее предпочтительным, чем связывание K^+ и I^- в разных координационных сферах. Наши эксперименты показали, что в реакции восстановления на 3 электрона основной продукт – это смешанолигандный комплекс $[Ln(dippISQ)(dippAP)(thf)_2]$ (**11Dy**, **11Ho**) (Схема 43a). Более того, при взаимодействии эквимольных количеств бис-ISQ и бис-AP комплексов диспрозия,

наблюдалось быстрое сопропорционирование и образовывался смешанолигандный комплекс (**11Dy**), как единственный кристаллический продукт реакции с хорошим выходом (Схема 43b). Предположительно, эта реакция протекает вследствие межмолекулярного переноса электрона, а не перераспределения лигандов.

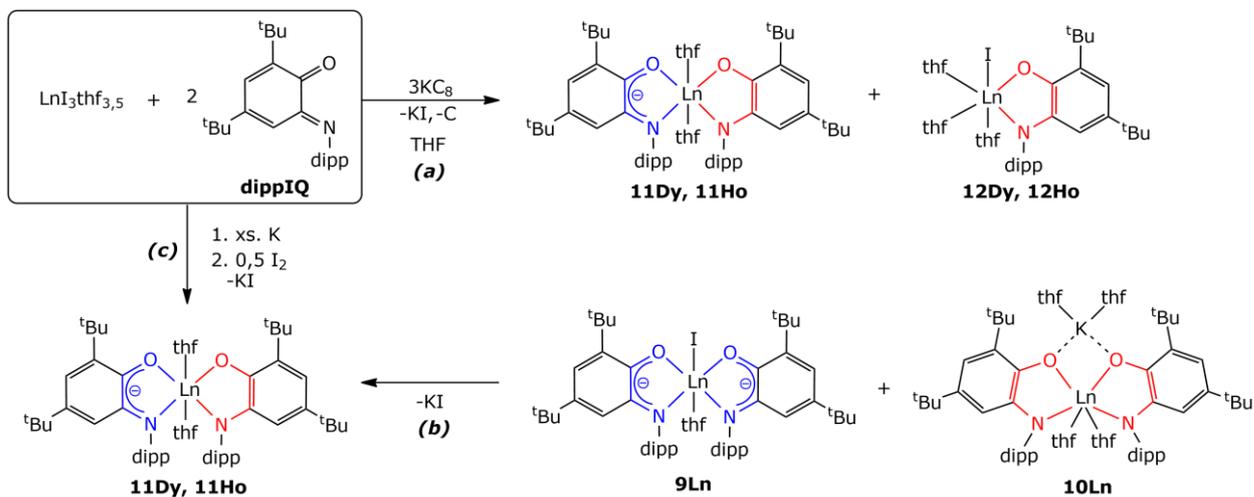
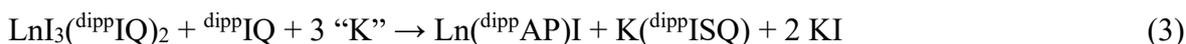


Схема 43. Синтез смешанолигандных комплексов различными подходами.

В отличие от синтеза комплексов **9Ln** и **10Ln**, в реакции восстановления 3 эквивалентами KC_8 мы каждый раз наблюдали образование небольших количеств белого кристаллического осадка, который отделялся при экстракции основного продукта пентаном. При получении комплекса гольмия этот осадок закристаллизовался в виде достаточно крупных кристаллов. По данным РСА, этот продукт представляет собой комплекс $[\text{HoI}(\text{dip}^{\text{AP}})(\text{thf})_3]$ (**12Ho**), содержащий всего один иминохиноновый лиганд. По-видимому, такой же комплекс образуется и в случае диспрозия, но его структура не была определена. Возможности направленного синтеза этих комплексов не исследовались, и из-за небольших количеств дальнейшая их характеристика не проводилась. Их образование можно теоретически объяснить тем, что начальный комплекс **8Ln** частично диссоциирует в растворе ТГФ на $[\text{LnI}_3(\text{dip}^{\text{AP}}\text{IQ})(\text{thf})_n]$ и свободный $\text{dip}^{\text{AP}}\text{IQ}$. Эти два компонента затем восстанавливаются отдельно и образуют **12Ln** и $\text{K}(\text{dip}^{\text{AP}}\text{ISQ})$ (уравнение 3). Выделение кристаллов **12Ln** говорит о том, что данный комплекс далее не взаимодействует с $\text{K}(\text{dip}^{\text{AP}}\text{ISQ})$ с образованием **11Ln** и KI в условиях эксперимента.



Для того, чтобы количественно получить комплексы **11Ln** из $\text{dip}^{\text{AP}}\text{IQ}$, мы также разработали более простой и надежный метод. После восстановления двух иминохиноновых лигандов с помощью избытка калия, получающийся в растворе комплекс **10Ln** окисляется медленным добавлением половины эквивалента I_2 (Схема 43c). Весь осажденный KI затем удаляется из реакционной смеси с помощью фильтрования и

получающийся фильтрат содержит только **11Ln**, который затем кристаллизуется из пентана. Аналогичный подход был применен для синтеза смешанолигандных (^{dipp}AP-^{dipp}ISQ) комплексов олова (IV) [125]. Таким образом, оба типа комплексов, **10Ln** и **11Ln**, могут быть достаточно просто синтезированы в больших количествах. Учитывая наличие дианионных лигандов, они могут выступать в качестве восстановителей, что также было изучено в данной работе.

3.2.3. Структуры комплексов с иминоквиноновыми лигандами

Структуры комплексов **8Dy**, **8Ho**, **9Dy**, **9Ho**, **10Ho**, **11Ho**, **12Ho** были определены с помощью монокристаллической дифрактометрии. Длины связей C–N, C–O и C–C в металлоциклах комплексов даны в таблице 1. Комплексы **8Ln** кристаллизуются с половиной молекулы Et₂O на формульную единицу комплекса. Помимо этого, они изоструктурны как между собой, так и с известным комплексом неодима [27].

Координационное число (КЧ) центрального атома равно 7, а сама молекула имеет квази-C_{2v} симметрию (Рисунок 18). Координационный полиэдр можно описать как пентагональную бипирамиду, где два атома иода занимают апикальные позиции. Оба нейтральных ^{dipp}IQ лиганда практически копланарны – углы между их главными плоскостями (среднеквадратичными для атомов кольца C6 и N,O) приблизительно равны 170°. Из-за наличия трех больших анионов иода, иминоквиноновые лиганды вынуждены занимать транс-положение так, что две диизопропилфенильные группы окружают центральный атом.

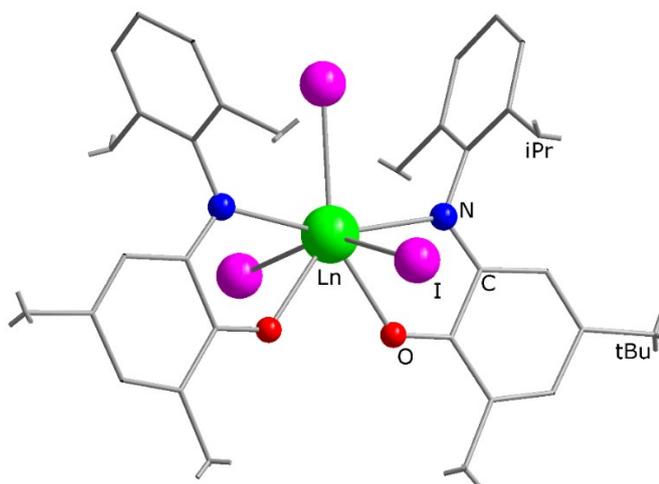


Рисунок 18. Структура комплексов [LnI₃(^{dipp}IQ)₂] (**8Ln**)

Таблица 1. Длины связей (Å) в комплексах лантаноидов с иминоквиноновым лигандом

Комплекс	d(C–N)	d(C–O)	d(C–C)
8Dy	1.282-1.299	1.238-1.239	1.517-1.528
8Ho	1.288-1.299	1.234-1.240	1.511-1.522
9Dy	1.344-1.349	1.295-1.308	1.444-1.452
9Ho	1.338	1.285-1.286	1.445-1.454
10Ho	1.395-1.401	1.357-1.362	1.422-1.431
11Ho	1.340 (ISQ) 1.410 (AP)	1.299 (ISQ) 1.353 (AP)	1.452 (ISQ) 1.414 (AP)
12Ho	1.401	1.371	1.412

Комплексы **9Ln** (Рисунок 19а) содержат только один анион иода и КЧ комплекса равно 6 (искаженный октаэдр). Это приводит к более близкому расположению иминоквиноновых лигандов, в сравнении с **8Ln**. Таким образом, соседние dippISQ^- лиганды находятся в цис-положении друг к другу, и углы между их главными плоскостями лежат в интервале 71.9–72.6°.

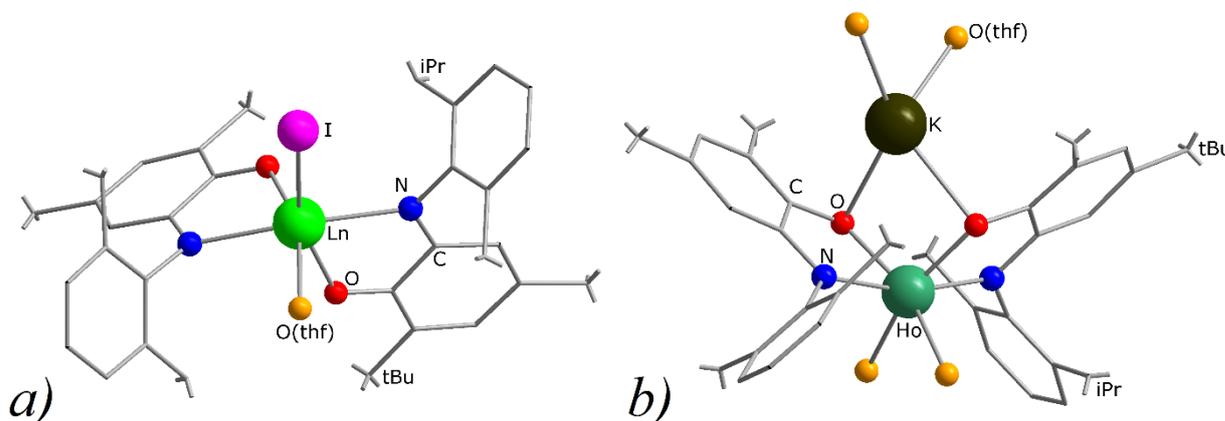


Рисунок 19. Структура комплексов а) $[\text{LnI}(\text{dippISQ})_2(\text{thf})]$ (**9Ln**),
 б) $[\{\text{K}(\text{thf})_2\}\{\text{Ho}(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2\}]$ (**10Ho**).

Оба комплекса имеют схожую геометрию, но разную кристаллическую упаковку, так как кристаллизуются с различным числом сольватных молекул: **9Dy**·0.5C₅H₁₂ и **9Ho**·C₅H₁₂. Второе соединение изоструктурно неодимовому аналогу. В обеих структурах молекулы упакованы попарно, в каждой паре векторы связей Ln–I расположены антипараллельно, что можно объяснить взаимодействием дипольных моментов этих связей. В этих парах также наблюдается кратчайшее расстояние Ln···Ln (~9.0 Å), в то время как расстояние до других соседних атомов Ln варьируется в пределах 10.5–16.5 Å. Так как молекулы упакованы по-разному из-за наличия различного количества молекул

растворителя, мы обнаружили интересную особенность: в $9\text{Dy}\cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_{12}$ две парных молекулы являются кристаллографически инверсионными эквивалентами, а в $9\text{Ho}\cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$, несмотря на то, что молекулы также энантиомерны по отношению друг к другу, они являются кристаллографически независимыми.

Структура комплекса 10Dy не была определена с помощью РСА, но мы предполагаем, что она похожа на 10Ho (Рисунок 19b), потому что реакции получения этих двух комплексов протекают идентично, как и их кристаллизация. Помимо этого, идентичны и их ИК-спектры, и элементный анализ. Расположение лигандов в молекулярной структуре 10Ho почти такое же, как и в случае 9Ln . Оба амидофенолятных лиганда находятся в цис-положении относительно друг друга, и угол между их главными плоскостями равен 93° . Большой угол является следствием того, что оба атома кислорода этих лигандов дополнительно координируют катион K^+ . Помимо координации двумя мостиковыми атомами кислорода dippAP^{2-} лигандов, между калием и π -системой иминоквиноновых циклов присутствуют короткие контакты (расстояния $\text{K}\cdots\text{C}_{\text{цикл}}\sim 2.9\text{--}3.4 \text{ \AA}$). Помимо этого, как калий, так и гольмий связаны с двумя молекулами ТГФ. Комплекс кристаллизуется в виде смешанного сольвата пентан-ТГФ: $10\text{Ho}\cdot 0.68\text{C}_5\text{H}_{12}\cdot 0.15\text{ТГФ}$. В его элементарной ячейке содержатся три молекулы с близкой молекулярной геометрией. Полученное соединение изоструктурно неодимовому аналогу [27].

Молекулярная структура гетеролигандного комплекса 11Ho (Рисунок 20a) схожа с таковой для 9Ln и 10Ln с точки зрения окружения атома лантаноида. Элементарная ячейка содержит две независимые молекулы с близкой геометрией. Молекула квази- C_2 симметрична вследствие присутствия двух лигандов ТГФ. Иминоквиноновые лиганды находятся в цис-положении друг к другу, а угол между их главными плоскостями равен 73° .

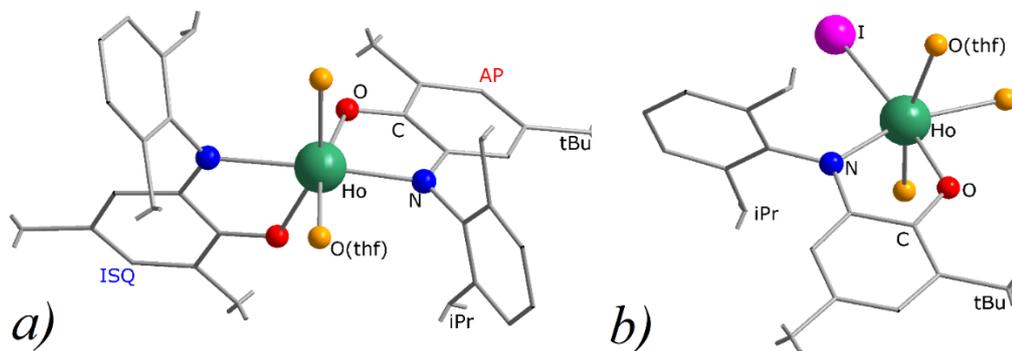


Рисунок 20. Структура комплексов а) $[\text{Ho}(\text{dippISQ})(\text{dippAP})(\text{thf})_2]$ (11Ho), б) $[\text{HoI}(\text{dippAP})(\text{thf})_3]$ (12Ho)

Примечательно, что в структурно эквивалентном комплексе $[\text{Nd}(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2]^-$ [27] этот угол гораздо больше и равняется 105.4° , что можно объяснить большим отталкиванием двух дианионных лигандов. Комплекс 11Ho кристаллизуется как сольват $11\text{Ho}\cdot 1.35\text{C}_5\text{H}_{12}$. Молекулярная структура 11Dy не была определена с помощью РСА, но мы предполагаем,

что она идентична комплексу **11Ho**, благодаря схожему реакционному поведению, форме получающихся кристаллов, а также элементному анализу и ИК-спектру.

Амидофенолятные (dippAP^{2-}) и иминосемихинолятные (dippISQ^-) лиганды могут быть явно определены по их геометрии, так как длины связи в (имино)хиноновых лигандах однозначно соотносятся с их зарядовым состоянием [18, 23, 126–129]. Сравнение длин связей в металлоцикле C_2NOLn показывает, что связи C–N и C–O удлиняются, в то время как связь C–C укорачивается при переходе от нейтрального состояния (dippIQ) в дианионное. Длины связей различных лигандов в одинаковом зарядовом состоянии близки друг к другу даже в комплексах с различными катионами лантаноидов.

Длины связей Ln–N и Ln–O могут зависеть от нескольких факторов. Мы наблюдали лантаноидное сжатие при переходе от неодима к гольмию в одних и тех же структурах. Эти связи также значительно укорочены в комплексе **9Ln** (оба лиганда 1–), по сравнению с **8Ln** (оба лиганда формально нейтральные). При этом, сравнивая между собой комплексы **10Ln** и **9Ln** (оба лиганда 2–), укорочение этих связей не сильно заметно. Длины связей в **11Ho** четко расходятся в два разных набора, каждый соответствует определенному зарядовому состоянию лиганда. Похожая ситуация наблюдалась для двухядерного комплекса $[\text{Yb}(\text{dippAP})(\text{dippISQ})]_2$ [6], где атомы иттербия связаны двумя хелатно-мостиковыми лигандами dippAP^{2-} , а лиганды dippISQ^- – терминальные. Связи Yb–N и Yb–O в этом случае также зависят от зарядового состояния лиганда, исключая удлиненные связи Ln–O(мостиковый). Сравнивая одни и те же лиганды этого комплекса и **11Ho**, также заметно некоторое укорочение связей Ln–O и Ln–N, как следствие лантаноидного сжатия.

Кристаллическая структура соединения **12Ho**·3ТГФ (Рисунок 20b) состоит из квазисимметричных, относительно главной плоскости лиганда dippAP^{2-} , моноядерных комплексов. Атомы гольмия и иода отклоняются от этой плоскости на 0.18 и 0.69 Å, соответственно. Несмотря на избыток ТГФ и присутствие всего лишь одного объемного лиганда в координационной сфере, координационное число этого комплекса равно 6 «искаженный октаэдр». Характеристичные длины связей в металлоцикле комплекса (C_2NOLn) ожидаемо соответствуют дианионному состоянию лиганда. Примечательно, что связи Ln–N и Ln–O в комплексе **12Ho** примерно на 0.1 Å короче, чем таковые в **10Ho**, что можно объяснить менее загруженной координационной сферой. Этот комплекс можно сравнить с ТГФ-дефицитными четырехядерными центросимметричными комплексами $[\text{Ln}_2(\text{dippAP})_2(\text{thf})]_2$ (Ln = Eu, Yb) [6], упомянутыми ранее, которые тоже содержат один амидофенолятный лиганд на атом лантаноида. Катионы лантаноидов в последних комплексах имеют заряд 2+, и их координационная сфера насыщена хелатно-мостиковыми лигандами (μ -N, μ -O координация), а также дополнительной координацией хинонового

цикла C_6 терминального лиганда, принадлежащего второй половине молекулы. Длины связей C–C, C–N и C–O в металлоцикле комплексов по большей части соответствуют лигандам $dippAP^{2-}$, однако у терминальных лигандов они больше похожи на связи в анион-радикальной форме лиганда. Это можно объяснить искажением геометрии, вследствие C_6 координации этих лигандов.

3.2.4. Реакции восстановления за счет комплексов с $dippAP^{2-}$ лигандами.

Комплексы с дианионными лигандами $dippAP^{2-}$ могут проявлять сильные восстановительные свойства. Наибольший интерес вызывает сравнение редокс-поведения смешаннолигандных комплексов **11Ln** с бис-амидофенолятными комплексами **10Ln**. По аналогии с реакциями известного комплекса неодима была изучена восстановительная способность комплексов с лигандами $dippAP^{2-}$ по отношению к элементарной сере. Было известно, что реакция **3Nd** с серой или селеном в присутствии 18-краун-6 приводит к образованию комплексов $[Nd(dippISQ)_2(Q_5)]^-$ ($Q = S, Se$), где пентахалькогенидный анион координирован обоими терминальными атомами. Реакция **10Ln** с S_8 приводит к такому же результату. Были получены с количественными выходами двойные комплексные соли типа $[K(18-Crown-6)(thf)_2][Ln(dippISQ)_2(S_5)]$ (**13Ln**, Ln = Dy, Ho) (Схема 44).

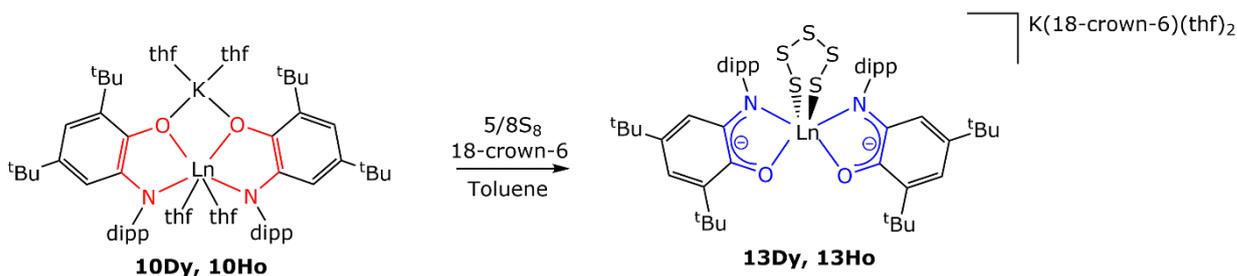


Схема 44. Синтез комплексов **13Ln**.

Для восстановления с помощью **11Ln** мы руководствовались соотношением 0.5 молекулы S_8 на 1 молекулу комплекса, ожидая, что вместо одной молекулы **10Ln**, восстанавливающей на 2 электрона, две молекулы **11Ln** приведут к похожему результату. При этом, полученный дианион S_n^{2-} сможет связать два иона лантаноида. Неожиданно был получен совершенно другой результат: основным продуктом реакции был нейтральный $[Ln(dippISQ)(dippAPS_2)(thf)_2]$ (**14Ln**, Ln = Dy, Ho) (Схема 45). Помимо одного иминосемихинолятного лиганда, этот комплекс содержит один формально амидофенолятный лиганд с атомом азота, связанным с цепочкой из двух атомов серы, координированных к катиону лантаноида. Таким образом, только два атома серы на один комплекс участвуют в реакции. Кроме того, было обнаружено, что избыточная сера остается в растворе и кристаллизуется при его концентрировании, поэтому увеличение

количества S₈ не приводит к образованию более длинных цепочек серы в образующихся комплексах.

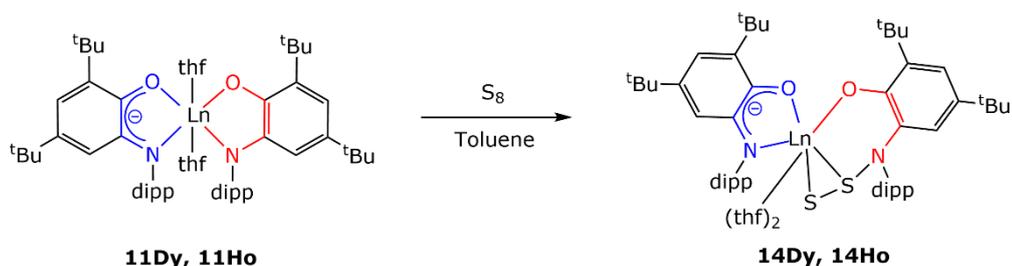


Схема 45. Синтез комплексов **14Ln**.

Комплексы **13Ln** были закристаллизованы в виде сине-зеленых блоков из смеси ТГФ-пентан, и структура **13Ho**·2.5ТГФ была определена методом РСА (Рисунок 21). Анион в комплексе является квази-С₂ симметричным, где ось проходит через вектор Ho–S3 (нумерация атомов согласно рисунку). Координационная сфера представляет собой искаженный октаэдр с КЧ = 6.

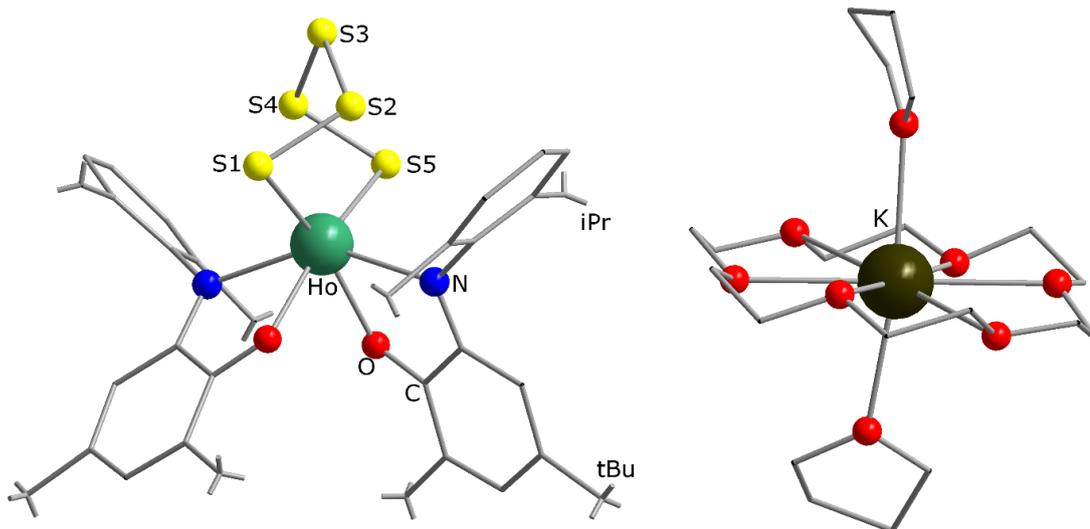


Рисунок 21. Строение комплексной соли [K(18-Crown-6)(thf)₂][Ho(dippISQ)₂(S₅)] (**13Ho**).

Цепочка S₅ координирована терминальными атомами S1 и S5 с расстояниями Ho–S равными 2.71 и 2.73 Å, соответственно. Следующие два атома, S2 и S4, отдалены примерно на 0.30 Å дальше от центрального атома, все еще допуская связывание с ним. Расстояние Ho–S3 равно 3.83 Å. Соответственно, лиганд S₅²⁻ зажат между двух диизопропилфенильных фрагментов и обернут вокруг катиона гольмия. Он занимает все свободное место вокруг катиона, поэтому в структуре нет ни одного координированного лиганда ТГФ. Оба dippISQ⁻ лиганда обладают типичными длинами связи в металлоцикле. Относительно остальных бис-иминосемихиноновых комплексов, угол между главными плоскостями лигандов достаточно мал (55.0°), что говорит о большом стерическом влиянии

пентасульфидного лиганда. Также было замечено, что присутствие небольшого количества ТГФ необходимо для того, чтобы получить хорошие кристаллы комплекса, в то время как при кристаллизации из пентана, можно получить только аморфный порошок. Образование кристаллической упаковки из достаточно жёстких катионов и анионов приводит к большому количеству пустот, заполненных сольватными молекулами ТГФ. Однако, необходимо не допускать избытка ТГФ из-за высокой растворимости комплекса в этом растворителе. Структура аналогичного комплекса **13Dy** не была определена методом РСА, однако мы полагаем, что она такая же, как и у комплекса **13Ho**, на основе одинакового реакционного поведения, морфологии кристаллов, параметров элементарной ячейки, а также элементного анализа и ИК-спектра.

Оба комплекса **14Ln** кристаллизуются в форме сине-зеленых пластинок из смеси ТГФ-пентан. Структура **14Dy**·C₅H₁₂ была определена методом РСА (Рисунок 22). Молекула содержит один ^{dipp}ISQ⁻ лиганд с типичными длинами связи в металлоцикле. Цепочка из двух атомов серы соединена с атомом азота, не координированным к лантаноидному металлу (расстояние Ln···N равно 3.73 Å).

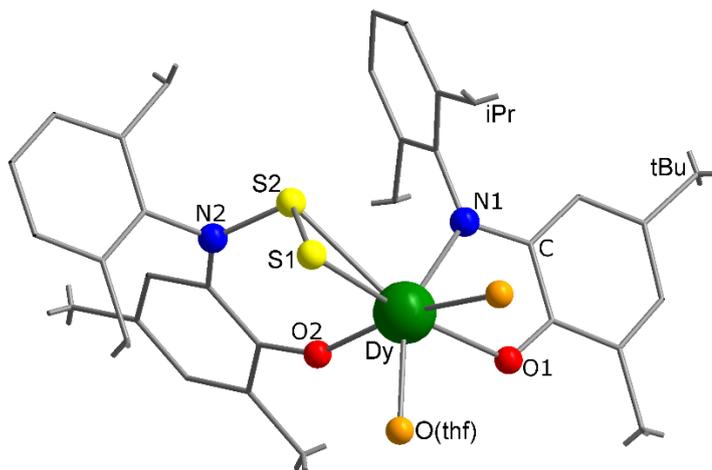


Рисунок 22. Строение комплекса [Dy(^{dipp}ISQ)(^{dipp}APS₂)(thf)₂] (**14Dy**).

Донорными атомами в этом лиганде являются атом кислорода и два атома серы, оба координированные к лантаноиду (расстояние Dy–S равно 2.70 и 2.83 Å). Связи Dy–O, так же как и связи C–C, C–N и C–O в хелатном цикле этого лиганда, типичны для дианионного состояния иминоксина, а также схожи с таковыми для ^{dipp}AP²⁻ лиганда в **11Ho**. Таким образом, этот новый лиганд можно рассматривать, как производное дианиона амидофенолята (^{dipp}AP)S₂²⁻. Согласно Кембриджской структурной базе, подобные лиганды до сих пор не были описаны ранее [43]. Координационная сфера диспрозия в этом комплексе дополнена двумя лигандами ТГФ и координационный полиэдр можно описать как искаженную одношапочную тригональную призму с квази-C_{2v} симметрией с КЧ = 7. Два набора атомов S1–O(ТГФ)–O(ТГФ) и S2–N1–O2 составляют треугольные грани

призмы, в то время как атом O1 находится в вершине «шапки». Комплекс **14Ho** как по виду, так и по методу его получения похож на описанный диспрозиевый аналог, а его аналитические и спектральные данные говорят о схожей структуре.

Значительное различие в продуктах восстановления **13Ln** и **14Ln** заключается во внедрении в образующийся комплекс цепочек серы разной длины. Мы предположили несколько возможных маршрутов реакции для объяснения этих отличий. В реакции комплекса **10Ln** с серой S₈ можно ожидать две отдельные стадии переноса электрона (single electron transfer, SET) на серную цепочку от двух разных амидофенолятных лигандов. В результате первого переноса рвется связь S–S с образованием анион-радикальной цепи S₈^{•-}, координированной своим анионным концом к атому лантаноида (Схема 46).

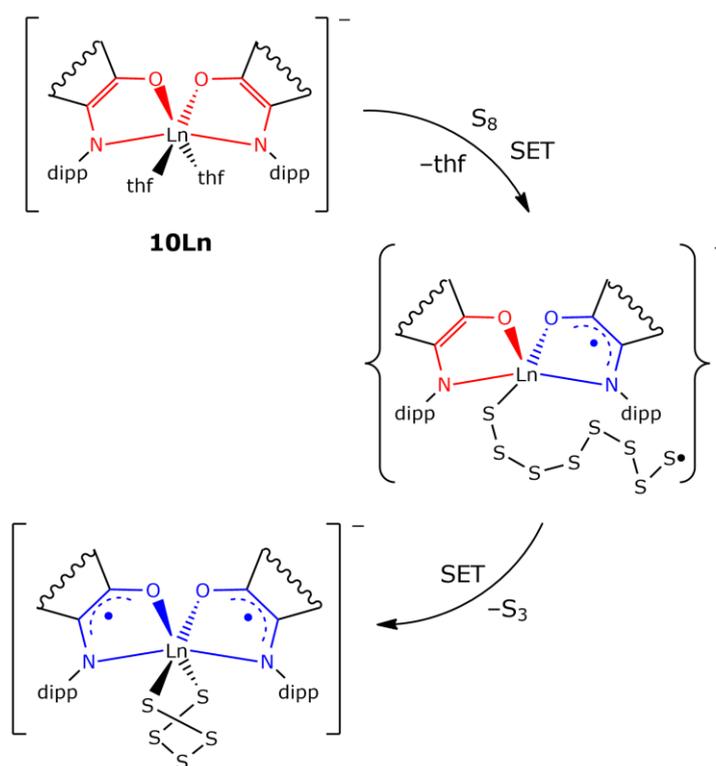


Схема 46. Предположительный механизм реакции серы с **10Ln**.

Второй перенос приводит к разрушению еще одной связи S–S, при котором образуется более короткий дианионный фрагмент S₅²⁻, также координированный к лантаноидному центру. В результате этого переноса должны образовываться нейтральные S₃ фрагменты, которые могут связываться с образованием больших цепочек или циклов. Образование исключительно пентасульфидных лигандов в этой реакции можно объяснить подходящим размером цепей S₅ для размещения в координационной сфере лантаноида. В качестве подтверждения этого можно привести несколько примеров других комплексов, которые также содержат в своем составе циклический фрагмент {MS₅}

(M – редкоземельный металл) с похожей твист-геометрией цикла, где M = Y [130], Ce [131], Nd [27], Sm [132], Dy [133]. Для сравнения, существует лишь одна структура, в которой есть тетрасульфидный цикл $\{LnS_4\}$ (Ln = Sm, Yb), стабилизированный в виде трехядерного формамидинатного комплекса [134], а циклические фрагменты типа $\{MS_n\}$, где $n = 3$ или $n > 5$, неизвестны совсем. Предположительно, оборачиваясь вокруг катиона лантаноида, первые пять атомов серы в координированной полисульфидной цепочке образуют наиболее устойчивую конформацию, а связь с шестым атомом серы рвется в результате переноса электрона.

В реакции комплекса **11Ln** с S_8 можно ожидать всего лишь одну стадию переноса электрона, и она должна приводить к аналогичному продукту раскрытия цикла S_8 . Полученная цепочка не может быть далее разорвана вторым восстановлением, поскольку нет второго амидофенолятного лиганда. Она может быть укорочена атакой радикального центра, локализованного на ее конце, на другой атом серы с высвобождением стабильной молекулы S_6 . Оставшийся радикальный фрагмент S_2 может далее рекомбинировать с иминосемихинолятным лигандом, у которого спиновая плотность частично локализована на атоме азота, с образованием связи S–N (Схема 47а).

Декоординация атома азота от лантаноидного центра происходит, скорее всего, по стерическим причинам, для образования наиболее стабильной конформации хелатного цикла. Возможен также и альтернативный путь, в котором стадии рекомбинации и элиминирования молекулы S_6 протекают в другом порядке. В таком случае, начальная рекомбинация радикалов терминального атома серы цепочки S_8 и атома азота $^{dipp}ISQ^-$ лиганда приводит к образованию десятичленного хелатного цикла $LnNS_8$, который затем может далее переходить в более стабильный конечный продукт с высвобождением стабильной молекулы S_6 (Схема 47b). В любом случае, маловероятно, что образование связи S–N происходит в результате прямой атаки радикала иминосемихинолятного лиганда по атому серы в середине полисульфидной цепи, поскольку тогда можно было бы ожидать аналогичного процесса в координационной сфере комплекса **13Ln** или же в результате взаимодействия **14Ln** с избытком серы, что мы не наблюдали. Процесс, приводящий к образованию аниона $(^{dipp}AP)S_2^{2-}$, нельзя исключать в реакции комплекса **10Ln** с серой после первой стадии переноса электрона. Мы предполагаем, что соответствующие продукты не образуются, так как второй перенос электрона происходит гораздо быстрее, чем процесс, приводящий к образованию фрагмента S_2 в результате радикальных реакций.

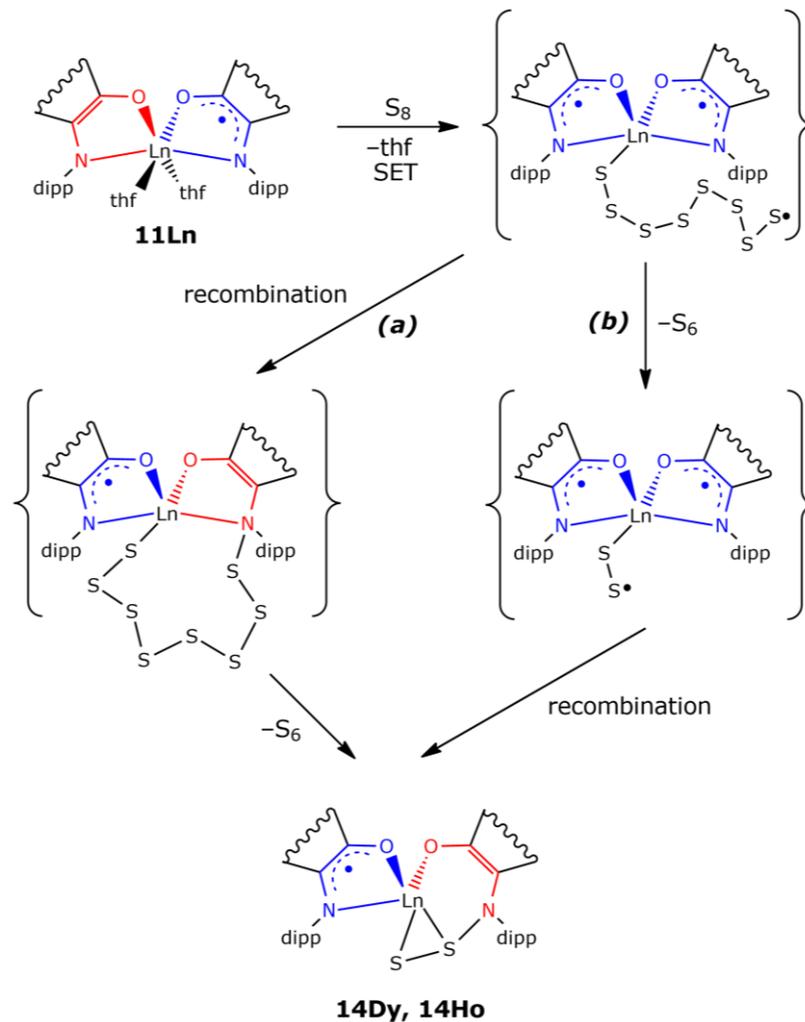


Схема 47. Предположительный механизм восстановления серы с помощью смешаннолигандного комплекса **11Ln**.

Необходимо также заметить, что схожий процесс внедрения фрагмента O_2 , наблюдался в реакциях комплексов сурьмы(V) $[Sb^{(dipp)AP}Ph_3]$ с молекулярным кислородом [18, 23]. Предположенный авторами механизм реакции также включает образование радикального фрагмента O_2^{\cdot} , координированного к центральному атому в переходном иминосемихинолятном комплексе. Однако, на второй стадии атом кислорода образует связь не с атомом азота лиганда, а с углеродом ($C(O)$) сопряженной системы $NCCO$. Мы предполагаем, что причина разного протекания реакции заключается в том, что образование связи $N-O$ в случае комплексов сурьмы гораздо менее предпочтительно, нежели наблюдаемой связи $C-O$. Разница в энергии связи между $N-S$ и $C-S$ не должна быть большой, а стерические факторы могут быть определяющими, в частности, в случае образования более объемных хелатных циклов в координационной сфере больших катионов лантаноидов. Таким образом, реакции комплекса сурьмы с серой S_8 и комплексов лантаноидов с кислородом будут отличным дополнением для этих работ и их можно рассматривать для дальнейшего исследования.

3.2.5. ИК–спектроскопия

ИК–спектроскопия является удобным инструментом изучения того, в какой форме находится иминоксидиновый лиганд, поскольку при изменении зарядового состояния меняется длина и энергия связей в сопряжённой системе фенантренинового цикла, и особенно связей в донорном фрагменте ОССО, что отражается на положении полос. Как правило, при переходе от нейтральной к дианионной форме происходит смещение полос в более коротковолновую область. Характеристичные сигналы для каждой из форм были полностью описаны ранее [18, 23, 126–129]. В спектре **8Ln** наблюдаются как сильные полосы на 1610, 1466, 1384 см^{-1} , так и средней силы на 1519 см^{-1} , которые свидетельствуют о наличии нейтральной формы лиганда (Рисунок 23). В спектрах **9Ln** и **10Ln** характеристичные интенсивные полосы поглощения появляются в области 1423 и 1255 см^{-1} , иминоксидиновой и амидофенольной формы соответственно. В спектрах комплексов **11Ln** наблюдаются обе этих полосы, в соответствии с наличием обоих типов лигандов в координационной сфере. Их спектр идентичен спектрам, полученным ранее для аналогичных комплексов Eu и Yb [6], которые не были структурно охарактеризованы. Следует, однако, отметить, что некоторые характеристичные полосы могут быть скрыты, если в соединении присутствуют другие хорошо поглощающие частицы, поэтому наиболее точным способом является сравнение спектров подобных соединений с лигандами в разных степенях окисления. Это отчетливо заметно на примере спектров **13Ln**, где наиболее интенсивные полосы поглощения исходят от краун-эфир в катионной части, а одна из них перекрывается с полосой средней интенсивности лиганда $\text{dip}^{\text{pp}}\text{ISQ}^-$ при 1251 см^{-1} . Следовательно, некоторые более слабые полосы также могут быть полезны для выяснения степеней окисления лигандов, например, в наиболее коротковолновой области при 1650–1550 см^{-1} . В спектрах **8Ln** появляется одна довольно сильная полоса при 1610 см^{-1} . В спектрах **9Ln** имеется единственная более слабая полоса при 1584 см^{-1} . Спектры **10Ln** содержат более интенсивную полосу при 1560 см^{-1} , сопровождаемую более слабой и широкой полосой при 1590 см^{-1} . Последние полосы появляются и в спектрах комплексов $[\text{Ln}_2(\text{dip}^{\text{pp}}\text{AP})_2(\text{thf})_2]$ (Ln = Eu, Yb), о которых сообщалось ранее [6]. Вполне ожидаемо, что в спектрах **11Ln** имеются две почти равные полосы при 1584 и 1564 см^{-1} , как наложение спектров **9Ln** и **10Ln**. **13Ln** содержат только полосу 1584 см^{-1} , характерную для $\text{dip}^{\text{pp}}\text{ISQ}^-$. Спектры **14Ln** почти идентичны спектрам **11Ln**, что подтверждает, что $(\text{dip}^{\text{pp}}\text{AP})\text{S}_2^{2-}$ лиганд действительно очень похож на $\text{dip}^{\text{pp}}\text{AP}^{2-}$, в то время как колебания, связанные с частицей S_2 , должны появляться только при более низких волновых числах. Координированный ТГФ приводит к появлению полосы средней интенсивности при 862 см^{-1} , которая присутствует в спектрах всех комплексов, кроме **8Ln**.

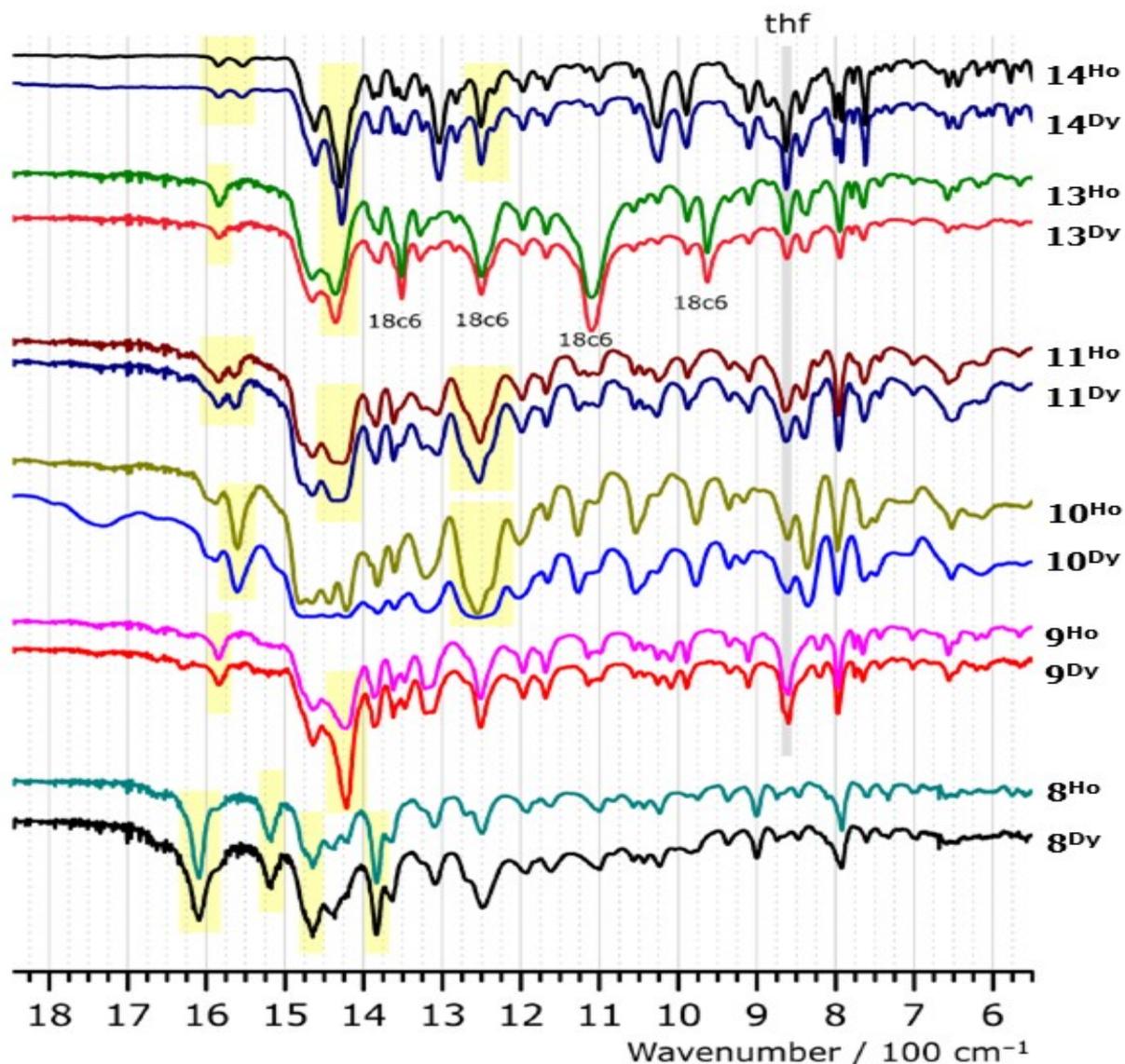


Рисунок 23. ИК-спектры всех комплексов с иминоквиноновым лигандом. Показана только область отпечатков пальцев ($1800\text{--}550\text{ см}^{-1}$). Характеристические пики отмечены желтой линией для каждого комплекса. Пики, появляющиеся в области, типичной для координированного 18-краун-6 в спектрах 6Ln , обозначены «18c6». Пики координированных молекул thf появляются при 860 см^{-1} во всех комплексах, кроме 1Ln , и отмечены серой линией [135].

3.2.6. Восстановительная способность комплексов с diprAP^{2-} лигандами по отношению к редокс-активным органическим акцепторам

В качестве продолжения изучения восстановительной способности у иминоквиноновых комплексов, мы заинтересовались реакциями с редокс-активными органическими акцепторами. В частности, нами были выбраны такой же иминоквинон и 9,10-фенантренхинон (Схема 48а).

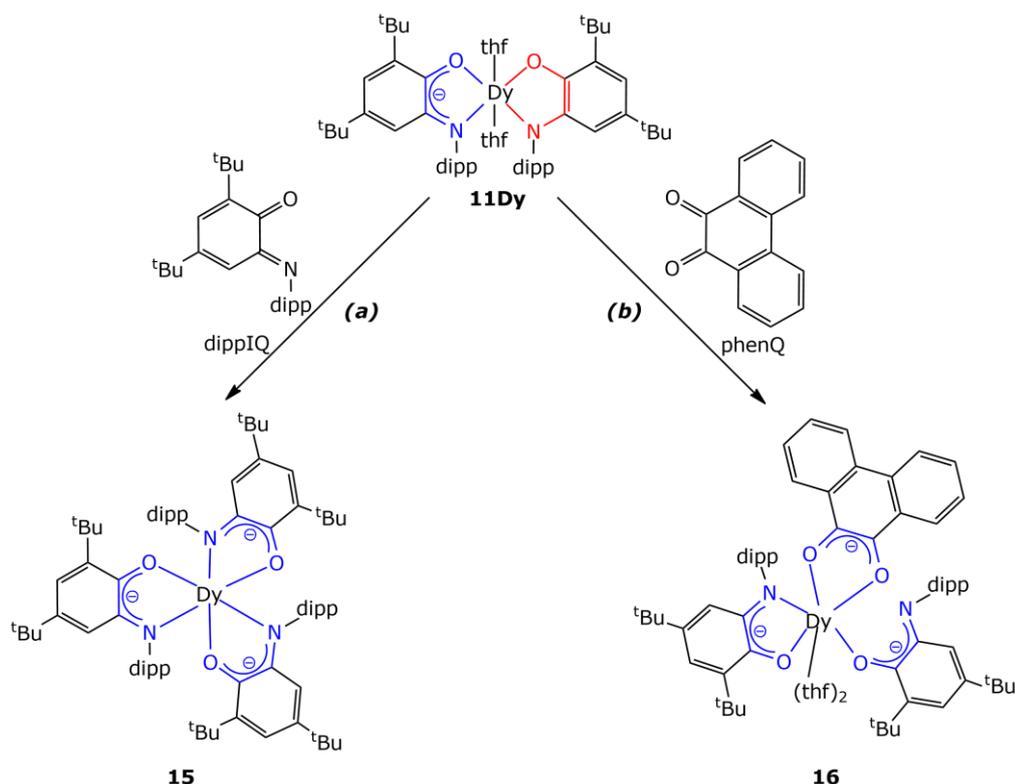


Схема 48. Способы получения трис-лигандных комплексов лантаноидов с редокс-активными лигандами.

Реакция **11Dy** с одним эквивалентом иминохинона приводит к окислению амидофенолятного лиганда и восстановлению нейтрального иминохинона до анион-радикальной формы. В результате образуется комплекс $[\text{Dy}(\text{dippISQ})_3]$ (**15**).

Кристаллы данного комплекса представляют собой сине-зеленые иглы и были получены из смеси ТГФ-пентан 1:5 при выдерживании в морозильной камере при -30°C . Из-за обилия трет-бутильных групп, этот комплекс хорошо растворим даже в пентане, что приводит к потерям при его кристаллизации. Координационная сфера представляет собой искаженный октаэдр с КЧ = 6 (Рисунок 24). Комплекс имеет в своем составе три иминосемихинолятных фрагмента, что подтверждается по длинам связи в металлоцикле ($d(\text{C}-\text{N}) = 1.34\text{-}1.35 \text{ \AA}$, $d(\text{C}-\text{O}) = 1.29\text{-}1.30 \text{ \AA}$, $d(\text{C}-\text{C}) = 1.45\text{-}1.46 \text{ \AA}$). Все три лиганда dippISQ^- располагаются друг за другом, так, что молекула обладает квази- C_3 симметрией с осью третьего порядка, проходящей через атом диспрозия. Ориентацию всех трёх фрагментов dipp по одну сторону можно объяснить удачной их упаковкой в КС, так что крупные $i\text{Pr}$ фрагменты попадают в выемку, образованную двумя группами $i\text{Pr}$ и кольцом соседнего фрагмента dipp . Угол между главными плоскостями трех лигандов равен, в среднем, 82.6° . В координационной сфере лантаноида не остается места для координации молекул ТГФ.

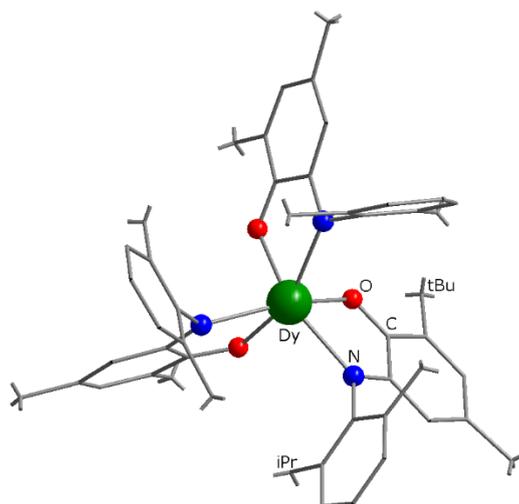


Рисунок 24. Структура комплекса $[\text{Dy}(\text{dippISQ})_3]$ (**15**).

Реакция смешанолигандного комплекса **11Dy** с одним эквивалентом 9,10-фенантрениноном приводит к гетеролигандному комплексу **16**, в котором присутствуют два иминохинолятных и один фенантрениноновый лиганды, все в анион-радикальном состоянии. Реакция проводилась в ТГФ, а затем продукт кристаллизовался так же, как и предыдущий комплекс, из смеси ТГФ-пентан 1:5. Однако, при получении кристаллов достаточного качества для рентгеноструктурного анализа мы столкнулись с некоторыми трудностями. При концентрировании продукта всегда образовывалась мелкокристаллическая сине-зеленая фаза, среди которой были также коричневые пластинки искомого гетеролигандного продукта. В отличие от структуры трис-гомолигандного комплекса **15**, в координационной сфере этого комплекса присутствуют две молекулы ТГФ (КЧ = 7, рисунок 25). Из-за этого один иминохиноновый лиганд связан с металлом только атомом кислорода. При этом оба dippISQ^- лежат в одной плоскости, перпендикулярной плоскости фенантренинонового лиганда, находящегося также в анион-радикальном состоянии ($d(\text{C}-\text{O}) = 1.28 \text{ \AA}$, $d(\text{C}-\text{C}) = 1.44 \text{ \AA}$). Попытки удалить две молекулы ТГФ, что потенциально бы привело к комплексу аналогичному **15**, не удалось.

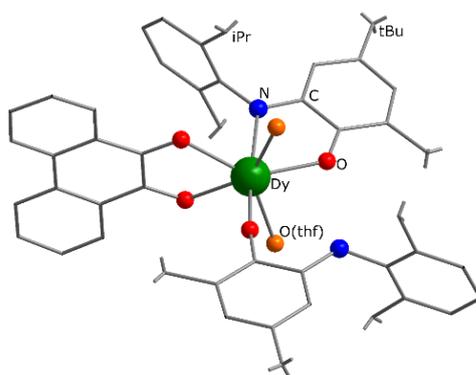


Рисунок 25. Структура комплекса $[\text{Dy}(\text{dippISQ})_2(\text{phenSQ})(\text{thf})_2]$ (**16**)

3.2.7. Магнитные свойства

Для комплексов с анион-радикальными лигандами, $[\text{Ln}(\text{dippISQ})_2\text{I}(\text{thf})]$ (**9Ln**) и $[\text{Ln}(\text{dippAP})(\text{dippISQ})(\text{thf})_2]$ (**11Ln**) были определены температурные зависимости магнитного момента в постоянном магнитном поле 10^3 и 10^4 Э (Рисунок 26).

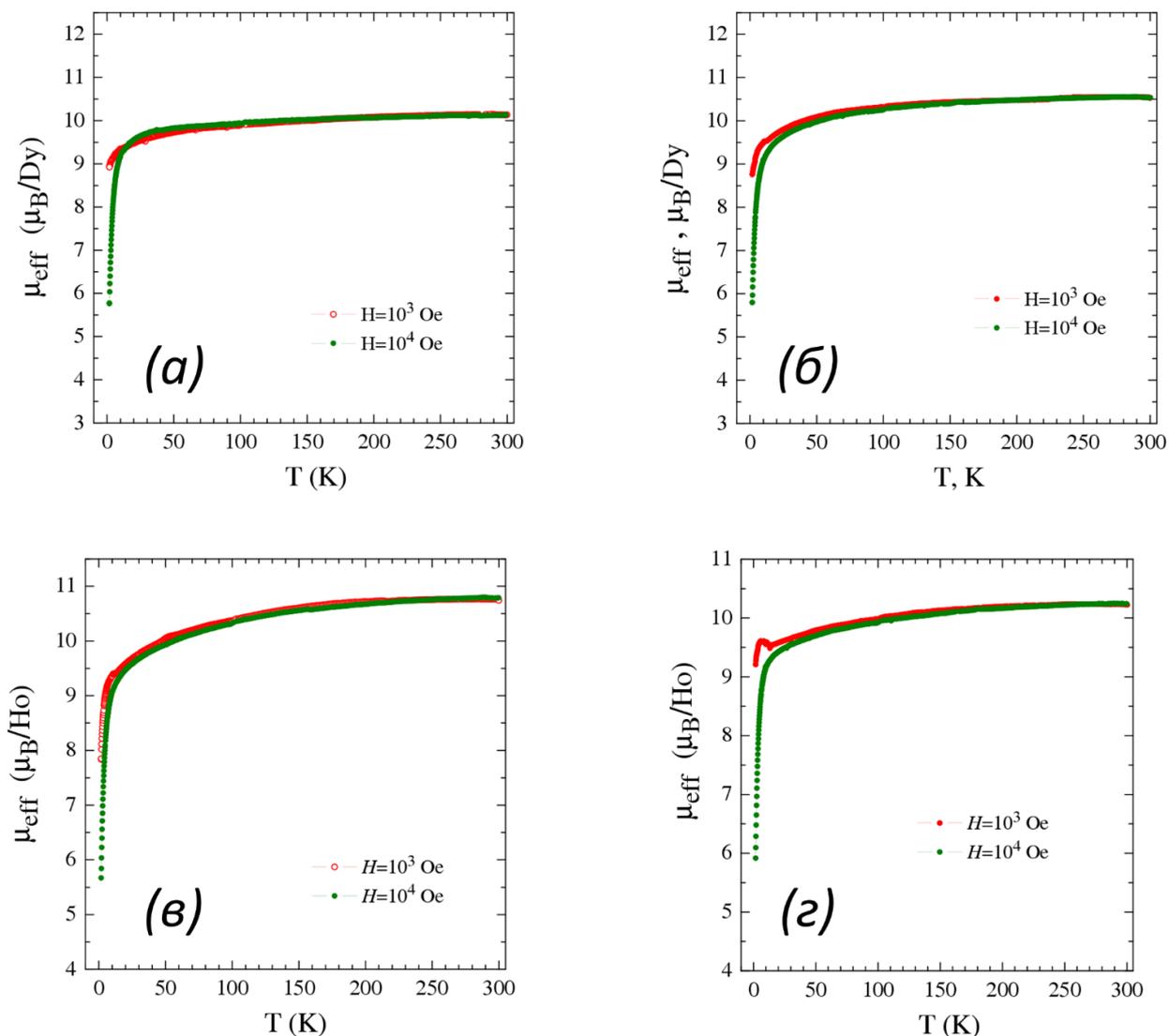


Рисунок 26. Зависимости эффективного магнитного момента от температуры в интервале 2–300 К для комплексов (а) $[\text{Dy}(\text{dippISQ})_2\text{I}(\text{thf})]$ **9Dy**; (б) $[\text{Dy}(\text{dippAP})(\text{dippISQ})(\text{thf})_2]$ **11Dy**; (в) $[\text{Ho}(\text{dippISQ})_2\text{I}(\text{thf})]$ **9Ho**; (г) $[\text{Ho}(\text{dippAP})(\text{dippISQ})(\text{thf})_2]$ **11Ho**

Согласно этим данным, все комплексы ведут себя как парамагнетики с величиной эффективного момента при комнатной температуре, близкой к теоретической, соответствующей наличию иона Ln^{3+} и одного или двух (в зависимости от комплекса) радикальных лиганда ($S = 1/2$). Для комплексов диспрозия значения совпадают с теоретическими очень близко; по мере уменьшения температуры наблюдается некоторое уменьшение магнитного момента, что может быть объяснено влиянием изменяющегося кристаллического поля (т. е. некоторым изменением координационного окружения Dy^{3+} при понижении температуры). Взаимодействия между магнитными моментами

металлоцентра и лигандов не обнаружено. Для комплексов гольмия значения эффективных магнитных моментов несколько отклоняются от закона Кюри-Вейсса: зависимость $1/\chi T$ имеет небольшую кривизну во всем интервале температур, что не соответствует поведению фиксированных по величине магнитных моментов. Рассчитанный эффективный магнитный момент гольмия изменяется от $\sim 10.25 \mu_B$ при комнатной температуре (что соответствует типичным для иона Ho^{3+} значениям порядка $10.5 \mu_B$) до $\sim 9.5 \mu_B$ при низких температурах. Плавное уменьшение момента с понижением температуры в комплексе **11Ho** не характерно для эффектов обменного межйонного взаимодействия, но типично для результата воздействия кристаллического поля на ионы РЗЭ. Полевая зависимость указывает на пониженное значение полного момента иона Ho^{3+} при $T = 1.77 \text{ K}$, что также указывает на эффекты кристаллического поля. В комплексе **9Ho** проявляется более быстрое уменьшение магнитного момента с уменьшением температуры по сравнению со смешаннолигандным комплексом (Рисунок 28в, г). Это тоже можно объяснить эффектами кристаллического поля, но возможно предположить и антиферромагнитное взаимодействие ионов Ho^{3+} или парамагнитных лигандов, поскольку включение обменной константы $\theta = -1 \text{ K}$ позволяет хорошо описать разницу зависимостей μ_{eff} и $M(H)$ между двумя изученными комплексами гольмия. Таким образом, несмотря на практически идентичные структурные параметры, комплексы диспрозия и гольмия проявляют себя различными в магнитном отношении.

Материалы раздела 3.2 опубликованы в работе [135]

3.3. Комплексы лантаноидов (**Sm**, **Dy**) с (N,N'-(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином.

3.3.1. Синтез комплексов лантаноидов (**Sm**, **Dy**) с ^{dipp}PDI

Для получения комплексов лантаноидов с 9,10-N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI) были использованы две разные методики. В первой были использованы окислительно-восстановительные реакции между нейтральным диимином и лантаноценами $[\text{LnCr}^*_2(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$), а во второй — обменные реакции между трийодидом диспрозия $\text{DyI}_3(\text{thf})_{3.5}$ и солью лиганда с щелочным металлом. В первой методике эксплуатируется хорошая восстановительная способность двухвалентных лантаноценов (как за счет окисления лантаноида, так и лиганда Cr^*), однако эти исходные комплексы доступны только для нескольких лантаноидов; вторая методика не накладывает таких ограничений. В реакции $[\text{SmCr}^*_2(\text{thf})_2]$ и ^{dipp}PDI (Схема 49) в ТГФ отчетливо наблюдаются два этапа: сначала, в течение часа, происходит восстановление лиганда до анион-радикальной формы, раствор при этом становится фиолетового цвета. Затем он в течение нескольких часов принимает темно-красную окраску, что говорит о появлении

дианионной формы. Темно-красные кристаллы комплекса $[\text{SmCp}^*(\text{dippPDA})(\text{thf})]$ (**17**) были выделены из смеси ТГФ: гексан 1:3.

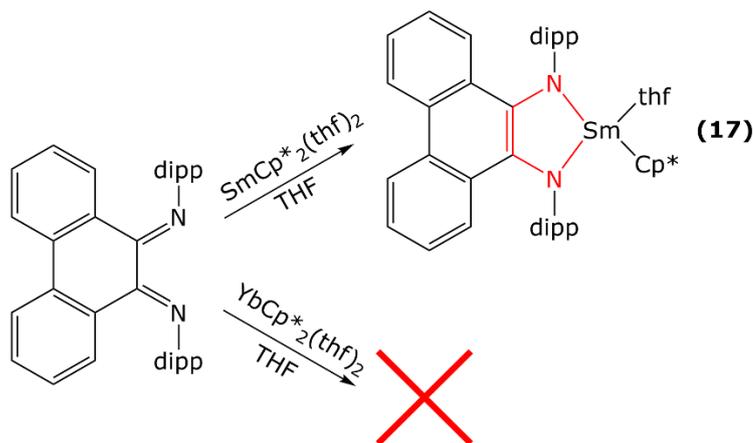


Схема 49. Получение комплексов с лигандом dippPDA^{2-} по редокс-реакциям.

В аналогичной реакции $[\text{YbCp}^*_2(\text{thf})_2]$ с dippPDI в ТГФ не наблюдается визуальных изменений. Если реакция протекает медленно из-за блокировки координационной сферы донорным растворителем, то использование неполярной среды могло бы способствовать ее ускорению. Однако, взаимодействие не протекает даже при длительном нагревании реагентов в толуоле, и при кристаллизации из раствора были получены только кристаллы реагентов, определяемые визуально и по сопоставлению параметров элементарной ячейки (РСА). Мы предполагаем две причины такого поведения. Во-первых, dippPDI является достаточно объемным, поэтому при уменьшении радиуса катиона ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$) и в присутствии других объемных лигандов (Cp^*) взаимодействие этого редокс-активного лиганда с металлоцентром может быть затруднено. Во-вторых, восстановительного потенциала пары $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ может быть недостаточно, чтобы восстановить лиганд до анион-радикального или дианионного состояния.

Для того, чтобы проверить последнее предположение, мы изучили электрохимические свойства лиганда dippPDI методом циклической вольтамперометрии (Рисунок 27), которая показала наличие квазиобратимого одноэлектронного процесса восстановления при $E_{1/2} = -1.85$ В (относительно Ag^+/Ag) с последующим необратимым восстановлением при -2.5 В. На анодной ветке обнаружен пик ре-окисления при -1.30 В. Предположительно, первая волна восстановления соответствует переходу $\text{dippPDI} \rightarrow \text{dippPSI}^-$. Принимая во внимание редокс-потенциалы, известные для двухвалентных лантаноидов ($E_{1/2}(\text{LnCp}^*_2(\text{thf})_2^{+/0}) = -2.12$ и -1.48 В относительно Ag^+/Ag для Sm и Yb, соответственно [136]), можно сделать вывод, что в случае самария процесс одноэлектронного восстановления за счёт катиона лантаноида возможен, а в случае иттербия этот процесс

термодинамически невыгоден. Комплекс с продуктом одноэлектронного восстановления, анион-радикальной формой лиганда $^{\text{dipp}}\text{PSI}^-$, выделить не удалось. Это может быть связано с тем, что анион-радикальная форма неустойчива в растворе [137] и даже при ее координации к лантаноиду не происходит ее стабилизации. Интересно, что в реакции с самароцем второй этап восстановления ($^{\text{dipp}}\text{PSI}^- \rightarrow ^{\text{dipp}}\text{PDA}^{2-}$) проходит за счёт лиганда Cr^{*+} , который окисляется и димеризуется с образованием Cr^{*2} , а в реакции с иттербием подобного восстановления за счёт лиганда не происходит. По-видимому, при отсутствии стадии восстановления за счёт лантаноида не происходит образования достаточно прочного комплекса с нейтральной формой лиганда ($^{\text{dipp}}\text{PDI}$), и последняя не может войти в достаточно близкий контакт с лигандом Cr^{*+} для переноса электрона.

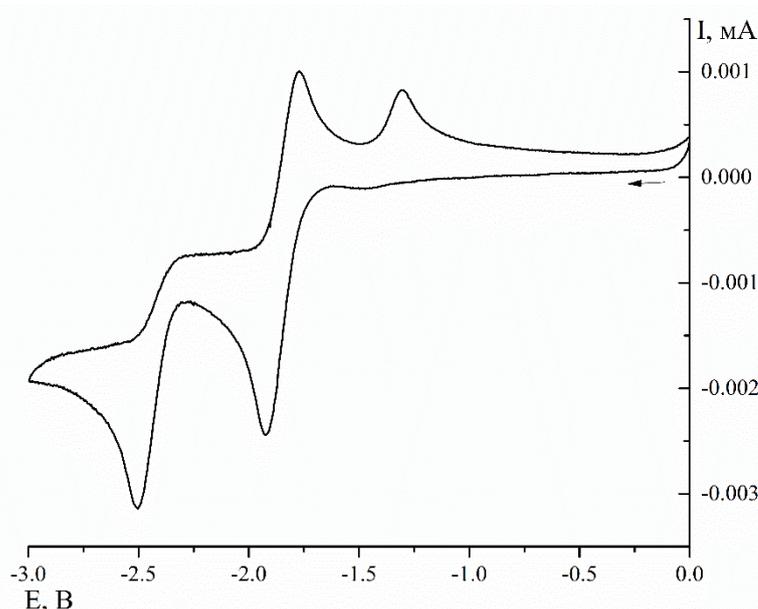


Рисунок 27. Циклическая вольтамперограмма лиганда $^{\text{dipp}}\text{PDI}$ (ТГФ, скорость развертки 0.2 В/с, относительно Ag^+/Ag , $C = 2 \cdot 10^{-3}$ М, Pt электрод, Ar, 0.1 М Bu_4NBF_4).

Для развития химии подобных комплексов с другими Ln, проявляющими менее доступную для редокс-процессов степень окисления $2+$, необходимы альтернативные методы их синтеза, например, по реакциям ионного обмена с галогенидами лантаноидов. Поэтому сначала было необходимо получить анионные формы лиганда, например, в виде солей с катионами щелочных металлов. В качестве катиона мы выбрали калий из-за его меньшей склонности к образованию «атных» комплексов в реакциях с галогенидами лантаноидов. Было опробовано три метода синтеза (в качестве растворителя использовался ТГФ): реакция диимина $^{\text{dipp}}\text{PDI}$ с избытком металлического калия или стехиометрическим количеством калий-интеркалированного графита KC_8 (2 эквивалента), а также реакция протонированной формы диимина $\text{H}_2(^{\text{dipp}}\text{PDA})$ с гидридом калия (2 эквивалента). Во всех случаях в течение 3 часов наблюдалось изменение окраски раствора с красного на синий и,

в итоге, на темно-красный. Нам удалось получить отдельные кристаллы комплекса с дианионной формой лиганда $[\text{K}_2(\text{dipPPDA})(\text{thf})_3]$ при кристаллизации из смеси ТГФ-гексан, однако получить аналитически чистую фазу не удалось. При концентрировании раствора в ТГФ этот комплекс не кристаллизуется, а образует маслообразный продукт; при высаживании гексаном образуется осадок, по данным анализа не соответствующий структуре $[\text{K}_2(\text{dipPPDA})(\text{thf})_3]$. Это можно объяснить легкостью ухода донорных молекул ТГФ и непостоянством сольватного состава образующегося комплекса. Поэтому для последующих синтезов калиевая соль получалась *in situ* и использовалась без выделения. При попытке получить анион-радикальную форму $\text{K}(\text{dipPPSI})$ действием еще одного эквивалента диимина dipPPDI на полученную *in situ* дианионную соль, образующийся вначале темно-синий раствор (цвет соответствует анион-радикалу) быстро терял свою окраску, становясь темно-коричневым. Как было отмечено в работе [137], моноанионные формы дииминов, в том числе dipPSI^- , неустойчивы, но могут быть стабилизированы за счет координации. Использование катиона лития позволило авторам получить устойчивые в растворе анион-радикалы, охарактеризованные ЭПР. По-видимому, координация к катиону калия недостаточна для стабилизации из-за образования сольватно-разделенных ионов. Мы провели подобную реакцию избытка металлического лития с dipPPDI , и затем к полученной в растворе дилитиевой соли добавили ещё один эквивалент диимина. Из полученного тёмно-синего раствора нам удалось закристаллизовать и выделить в чистом виде комплекс с моноанионной формой лиганда, $[\text{Li}(\text{dipPSI})(\text{thf})_2]$.

Полученные соли с катионами щелочных металлов были использованы для получения комплексов диспрозия. В результате реакции калиевой соли $[\text{K}_2(\text{dipPPDA})(\text{thf})_3]$, полученной *in situ* в ТГФ, с эквимольным количеством $\text{DyI}_3(\text{thf})_{3.5}$ (Схема 50), выпадал осадок иодида калия. Кристаллизация продукта после отделения от осадка была затруднена: ни при медленном упаривании ТГФ, ни при замене растворителя на толуол кристаллы не образовывались; при этом в гексане полученное соединение не растворялось. Необходимые условия были достигнуты при кристаллизации из смеси растворителей ТГФ:гексан (1:3 по объему) или эфир:гексан (1:3 по объему), в этих условиях были получены молекулярные комплексы $[\text{DyI}(\text{dipPPDA})(\text{thf})_2]$ (**18^{thf}**) и $[\text{DyI}(\text{dipPPDA})(\text{thf})(\text{Et}_2\text{O})]$ (**18^{Et2O}**), соответственно.

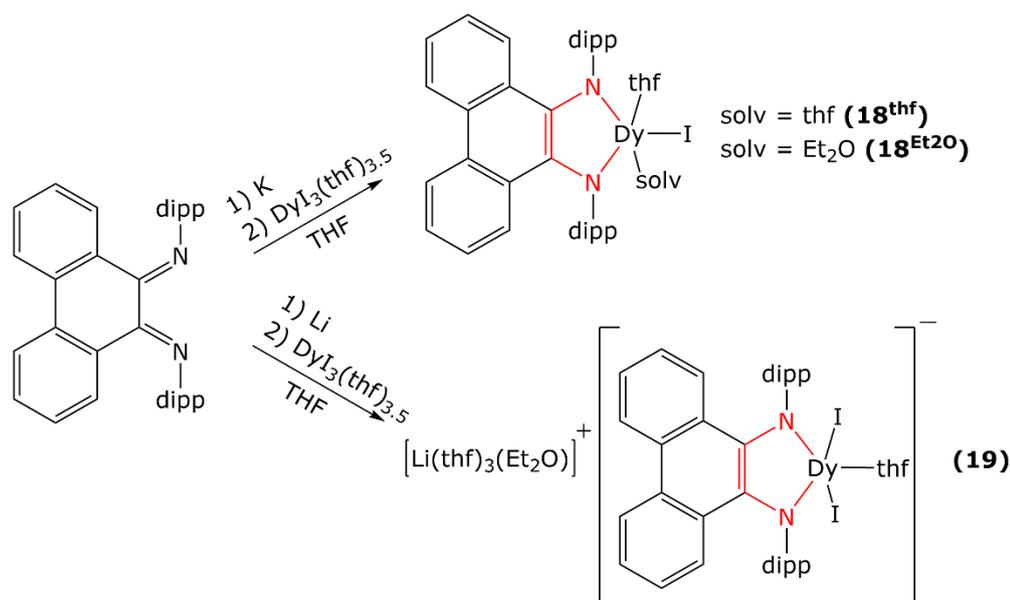


Схема 50. Синтез комплексов с помощью реакций ионного обмена.

Интересно, что при использовании в обменной реакции литиевой соли, полученной *in situ* при восстановлении нейтрального диимина ^{dipp}PPDI избытком металлического лития, образующийся комплекс несколько отличается от предыдущего. При кристаллизации из смеси растворителей ТГФ:эфир (1:3 по объему) была получена двойная комплексная соль состава [Li(thf)₃(Et₂O)][DyI₂(^{dipp}PDA)(thf)] (**19**). Причиной такого реакционного поведения является достаточно высокая растворимость иодида лития в ТГФ. Вследствие этого, в растворе образуется достаточно большая концентрация иодид-ионов, которые входят в состав комплекса в качестве дополнительных анионных лигандов. При кристаллизации из ТГФ были получены кристаллы близкой по составу соли [Li(thf)₄][DyI₂(^{dipp}PDA)(thf)] (**19'**), содержащей тот же анион, что и **19**.

В ИК-спектрах полученных соединений можно выделить полосы в средней области (1700–1500 см⁻¹), соответствующие колебаниям сопряжённой системы NCCN, наиболее сильно зависящие от степени окисления лиганда (Рисунок 28). Восстановление ^{dipp}PPDI в ^{dipp}PSI²⁻ приводит к последовательному уменьшению интенсивности и исчезновению коротковолновых полос на 1620–1650 см⁻¹, длинноволновая полоса при 1595 см⁻¹ остается практически без изменений.

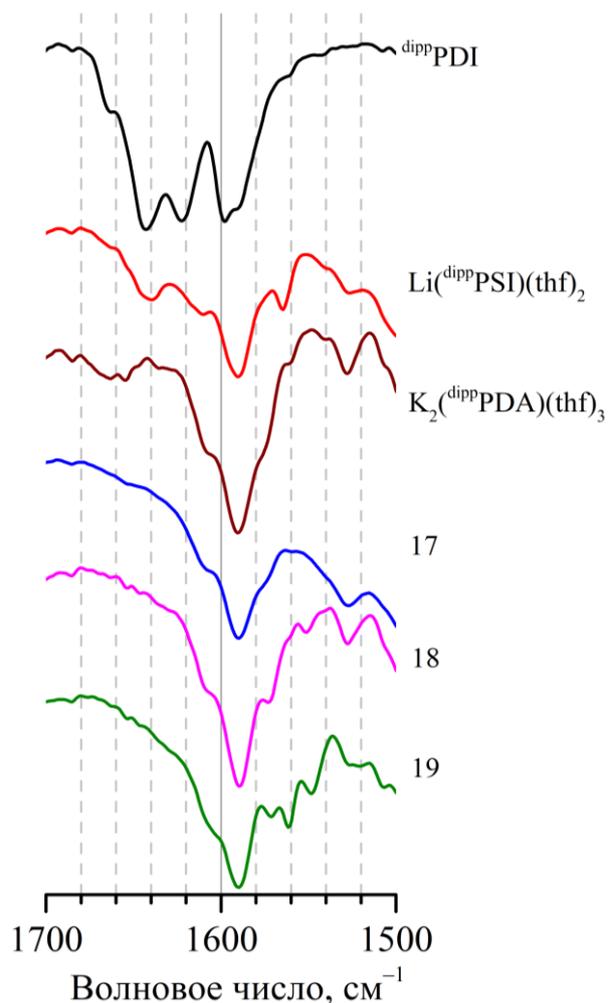


Рисунок 28. Характеристичные колебания в ИК-спектрах полученных соединений.

3.3.2. Структуры комплексов с фенантрендииминным лигандом

Строение всех полученных комплексов было установлено с помощью РСА. В структуре калиевой соли $[\text{K}_2(\text{dipppPDA})(\text{thf})_3]$ все три молекулы ТГФ координированы к одному из атомов калия (Рисунок 29а). Второй же атом калия координирован π -системой диизопропилфенильного кольца другой молекулы комплекса, тем самым образуя 1D-полимерную цепочку (Рисунок 29b). Подобный способ координации был также обнаружен в структурах солей щелочных металлов с диазабутадиеновым (DAD) лигандом, и приводил к тетраядерным комплексам [138].

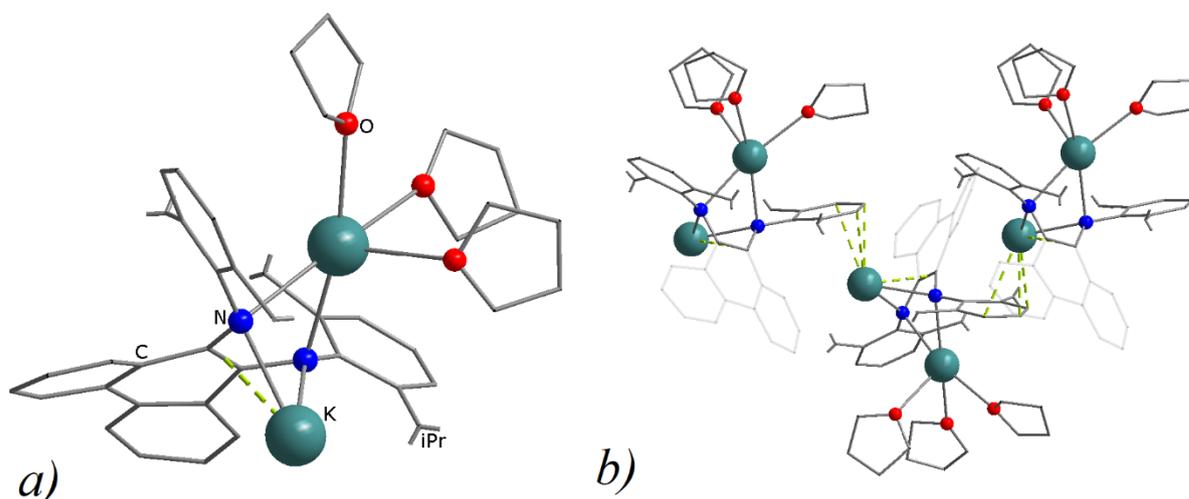


Рисунок 29. а) Строение независимой части в структуре калиевой соли $[K_2(\text{dippPDA})(\text{thf})_3]$ по данным РСА, б) взаимное расположение трех молекул комплекса в кристаллической упаковке. Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде; π -координация показана пунктирными линиями.

По сравнению с калиевой, литиевая соль с анион-радикальной формой лиганда $[\text{Li}(\text{dippPSI})(\text{thf})_2]$ представляет собой мооядерный комплекс (Рисунок 30). Координационный полиэдр соединения можно описать, как искаженный тетраэдр. Длины связей C–N и C–C в металлоцикле принимают промежуточные значения между длинами, характерными для нейтральной и дианионной форм (Таблица 2), что подтверждает моноанионную форму лиганда.

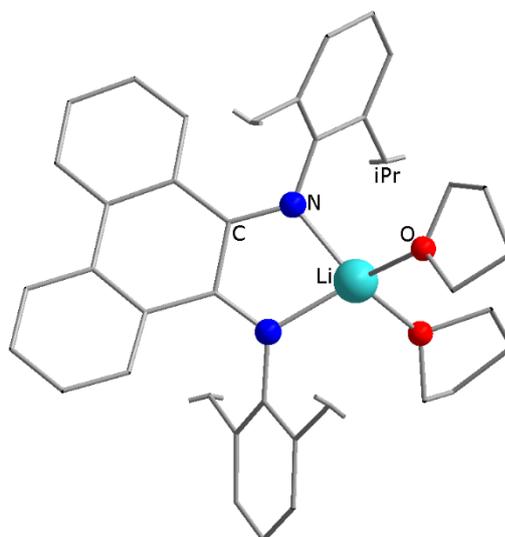


Рисунок 30. Строение литиевой соли $[\text{Li}(\text{dippPSI})(\text{thf})_2]$ по данным РСА. Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде.

В комплексе **17** в координационную сферу самария входит один циклопентадиенильный и один фенантредииминный лиганд (Рисунок 31),

координационная сфера дополняется молекулой ТГФ до КЧ = 6. Длины связей фрагмента NCCN металлоцикла близки к таковым в структуре калиевой соли $[\text{K}(\text{dippPDA})(\text{thf})_3]$ и соответствуют дианионной форме лиганда, dippPDA^{2-} (Таблица 2). Учитывая, что лиганд Cr^{*-} несёт заряд $1-$, атом самария находится в степени окисления $+3$. Объёмный лиганд Cr^{*-} находится в позиции противоположной связям $\text{Sm}-\text{N}$; таким образом, вектор $\text{Sm}-\text{Cr}^*$ (центроид) незначительно отклоняется от плоскости SmN_2 (на 34°). Такое расположение определяется взаимодействием с объёмными заместителями dippPDA^{2-} : метильные группы Cr^* расположены практически вплотную к ароматическим циклам обеих групп dipp , и более близкое расположение Cr^* невозможно по стерическим причинам. Как следствие, менее объёмный лиганд ТГФ занимает оставшееся место в координационной сфере и связь $\text{Sm}-\text{O}$ направлена в сторону от металлоцикла (угол с плоскостью SmN_2 составляет 78°).

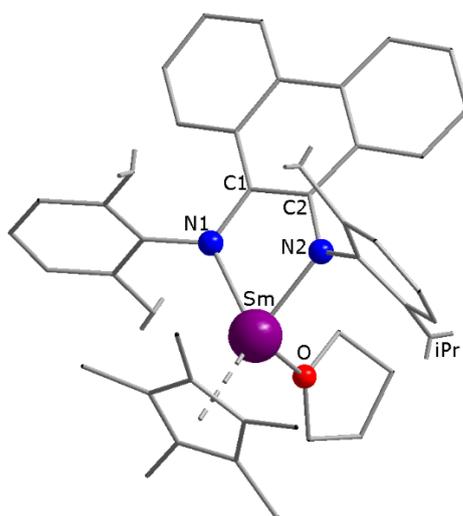


Рисунок 31. Строение комплекса $[\text{SmCr}^*(\text{dippPDA})(\text{thf})]$ (**17**). Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде.

В структурах **18^{thf}** и **18^{Et2O}** координационные полиэдры практически одинаковы и представляют собой искажённую тригональную бипирамиду с атомами азота и иода в экваториальных положениях, и двумя атомами кислорода в аксиальных (DyIO_2N_2 , КЧ = 5; Рисунок 32). Дииминовый лиганд находится в дианионной форме, что следует из состава комплекса и подтверждается характеристичными значениями длин связей $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{C}$ в металлоцикле (Таблица 2). Структура комплекса **18^{thf}** содержит две независимые молекулы. Длины подобных связей в координационном узле практически не отличаются для этих двух молекул, а также между комплексами **18^{thf}** и **18^{Et2O}**. Аналогично комплексу **1**, объёмный иодид-анион расположен напротив донорных атомов азота в позиции, максимально удаленной от объёмных заместителей dipp дииминового лиганда. Угол связи $\text{Dy}-\text{I}$ с плоскостью DyN_2 составляет 12 и 13° для **18^{thf}** и 0° для **18^{Et2O}**. Оставшиеся два

доступных координационных места заняты нейтральными донорными молекулами ТГФ или Et₂O; связи Dy–O практически перпендикулярны плоскости DyN₂ (углы с этой плоскостью для всех таких связей лежат в интервале 73–86°).

Таблица 2. Характеристичные длины связей (Å) и углы (°) в изучаемых комплексах.

Связь или угол	dippPDI ^(a)	[Li(dippPSI ⁻)(thf) ₂]	[K(dippPDA ²⁻)(thf) ₃]	17	18^{Et2O}	18^{thf}	19^(b)
C–N ^(c)	1.27	1.33	1.39, 1.40	1.40, 1.41	1.40, 1.42	1.41	1.42, 1.41/ 1.40, 1.42
C–C ^(c)	1.50	1.46	1.42	1.39	1.40	1.41	1.40/ 1.39
M–N	—	2.04, 2.01	2.78, 2.86 (K(thf) ₃); 2.71, 2.86 (K(dipp))	2.28, 2.32	2.20, 2.19	2.18, 2.19	2.22, 2.24/ 2.22, 2.24
Ln–I	—	—	—	—	3.05	3.03	3.01, 2.99/ 3.03, 3.01
M–O ^(d)	—	2.02, 2.09	2.75, 2.76	2.43	2.38(thf) 2.40(Et ₂ O)	2.37, 2.39	2.42/ 2.42
N–M–N	—	81.0	59.0 (K(thf) ₃) 59.9 (K(dipp))	69.7	76.0	78.0	72.4/ 71.6

(a) Данные из [139]; (b) приведены данные для комплексов с катионами [Li(thf)₃(Et₂O)]⁺ / [Li(thf)₄]⁺; (c) связи во фрагменте NCCN; (d) атом кислорода координированного ТГФ или эфира.

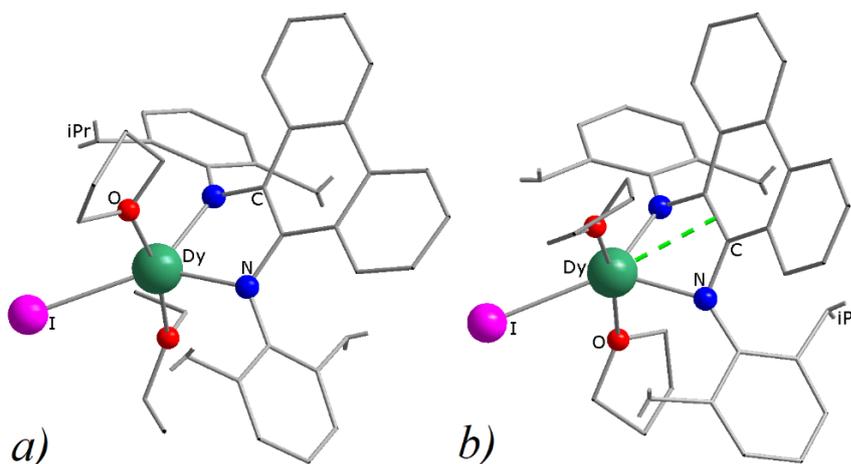


Рисунок 32. Строение комплексов а) [DyI(dippPDA)(thf)(Et₂O)] (**18^{Et2O}**) и б) [DyI(dippPDA)(thf)₂] (**18^{thf}**). Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде; π-координация показана пунктирными линиями.

Для анионного комплекса [Dy(dippPDA)I₂(thf)]⁻ были получены две кристаллические фазы: с катионами [Li(thf)₄]⁺ и [Li(thf)₃(Et₂O)]⁺ (Рисунок 33). Структура с первым катионом

включает две кристаллографически независимых пары катион-анион. Геометрия анионных комплексов в обеих структурах одинакова, окружение центрального атома DyI_2ON_2 (КЧ = 5). По сравнению с комплексом **18**, включение в координационную сферу еще одного большого иодид-аниона приводит к существенным изменениям в относительном расположении лигандов. Два иодид-аниона не могут находиться так же близко к дииминовому лиганду, как эфирные лиганды, из-за взаимодействия с объёмными заместителями *dipp*. Поэтому связи $\text{Dy}-\text{I}$ заметно отклонены от перпендикуляра к плоскости DyN_2 (на 62 и 68°). Оба атома иода расположены практически вплотную к одному из двух заместителей *dipp*; оставшееся место вблизи второго заместителя занимает одна молекула ТГФ. Поскольку положения по сторонам от плоскости DyN_2 заняты атомами иода, связь $\text{Dy}-\text{O}$ находится близко к этой плоскости, образуя с ней угол в 10° .

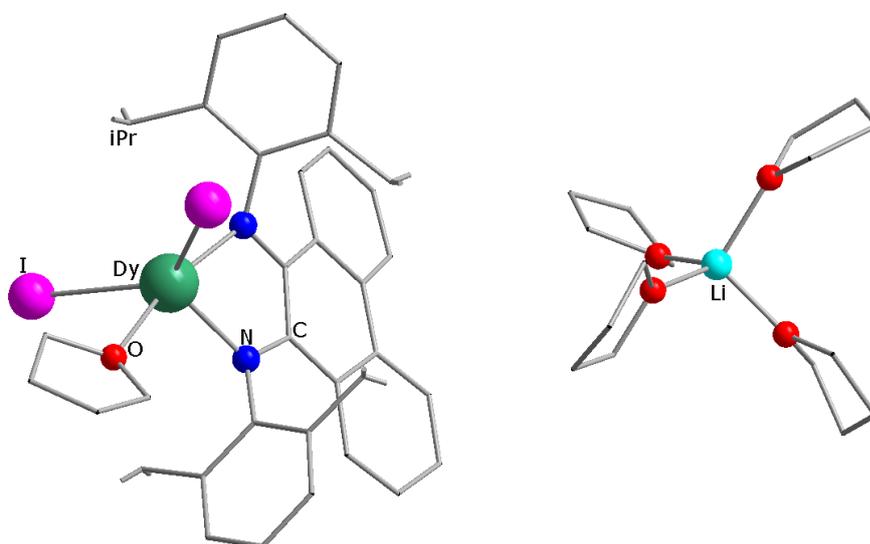


Рисунок 33. Строение двойной комплексной соли $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{DyI}_2(\text{dippPDA})(\text{thf})]$ (**19'**). Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде.

Интересно проследить различия в положении атома металла относительно хелатного металлоцикла в серии полученных комплексов. Во всех структурах фрагмент NCCN практически плоский вследствие сопряжения. Отклонение этих атомов от их среднеквадратичной плоскости не превышает 0.03 \AA для комплексов K и Ln , и максимально в комплексе $[\text{Li}(\text{dippPSI})(\text{thf})_2]$ (0.05 \AA). Небольшой катион лития расположен в плоскости хелатного цикла (с расстоянием от нее 0.05 \AA). В комплексе калия, вследствие мостикового положения дииминового лиганда, оба катиона отстоят от плоскости на значительное расстояние, 1.65 и 2.39 \AA . В комплексах лантаноидов длина связи металл-азот примерно на 0.2 \AA больше, чем в комплексе лития (Таблица 2); вследствие этого, металлоцикл LnNCCN изогнут по линии, проходящей через атомы азота. Атом самария в **17** и атомы диспрозия в

19 и **19'** отклоняются от плоскости NCCN на 0.40–0.47 Å. Атомы диспрозия в **18^{Et2O}** отклоняются на чуть большую величину, 0.74 Å. Это можно объяснить, по-видимому, необходимостью расположения более объёмного эфирного лиганда (Et₂O) в промежутке между объёмными изопропильными группами, для минимизации взаимного отталкивания от них. В структуре **18^{thf}** наблюдается наибольшее отклонение катиона лантаноида от плоскости NCCN, 1.28 и 1.35 Å для двух независимых молекул. Столь существенное отклонение приводит к тому, что катион Dy³⁺ оказывается вблизи двойной связи C=C металлоцикла (расстояние до центра связи 2.66 и 2.64 Å соответственно), что допускает возможность прямой координации катиона π-системой сопряжённого фрагмента. Можно предположить, что возможность π-координации появляется в этом комплексе из-за доступности места в координационной сфере, поскольку молекула ТГФ занимает меньше места, чем Et₂O (в сравнении с **18^{Et2O}**); однако нельзя исключать, что причиной являются эффекты упаковки соседних молекул в кристалле. В любом случае, наблюдаемая деформация координационного цикла демонстрирует значительную его гибкость и возможность подстройки его геометрии под различное сочетание лигандов. Похожая структурная гибкость была отмечена ранее для комплексов самария(II) с N,N-донорными β-дикетиминатными лигандами [140].

3.3.3. Получение комплекса иттербия с фенантрендииминным лигандом и его восстановительная способность

Несмотря на то, что комплекс иттербия невозможно получить с помощью восстановительного подхода, используя обменную реакцию между иодидом иттербия(II) и калиевой солью лиганда, нам удалось синтезировать комплекс [Yb(^{dipp}PDA)(thf)₃] (**20**). Реакция протекает достаточно быстро (в течение 24 ч) и выпадает осадок KI. При медленном упаривании раствора в ТГФ были получены черно-красные кристаллы комплекса. Его координационная сфера координационно ненасыщена и дополняется до КЧ = 5 тремя молекулами ТГФ (Рисунок 34). Одна из них лежит при этом практически в плоскости YbN₂, образуя прямой угол по связям O–Yb–O с двумя остальными. Однако эти две другие молекулы не перпендикулярны плоскости YbN₂, они размещаются между объёмными метильными группами диизопропилфенильных колец. Длины связей фрагмента NCCN металлоцикла (d(C–N) = 1.37, 1.40 Å, d(C–C) = 1.41 Å) близки к таковым в структуре калиевой соли [K(^{dipp}PDA)(thf)₃] и соответствуют дианионной форме лиганда ^{dipp}PDA²⁻.

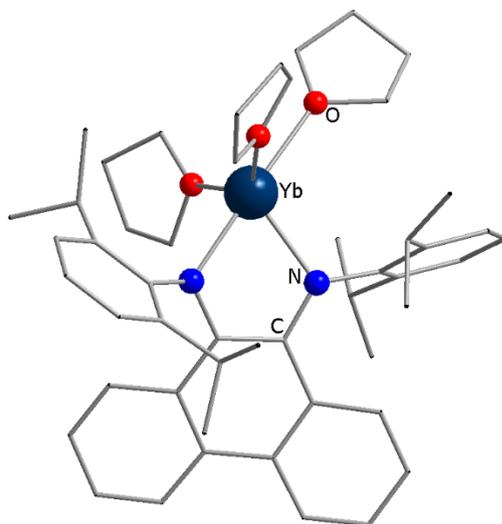


Рисунок 34. Строение комплекса $[\text{Yb}^{\text{dippPDA}}(\text{thf})_3]$ (**20**). Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде.

Полученный комплекс **20** кроме открытой координационной сферы имеет в своем составе и атом иттербия(II), и лиганд в дианионном состоянии; как следствие, он должен проявлять хорошие восстановительные свойства. И действительно, в результате реакции с белым фосфором был выделен достаточно примечательный комплекс $[\text{Yb}_3^{\text{dippPDA}}(\text{thf})_3\text{P}_7]$ (**21**) с анионом Цинтля P_7^{3-} , к которому координированы 3 фрагмента $\{\text{Yb}^{\text{III}}(\text{dippPDA})(\text{thf})\}$ (Рисунок 35). Пригодные для РСА кристаллы комплекса были выделены при кристаллизации из гексана, однако чистый продукт пока выделить не удалось.

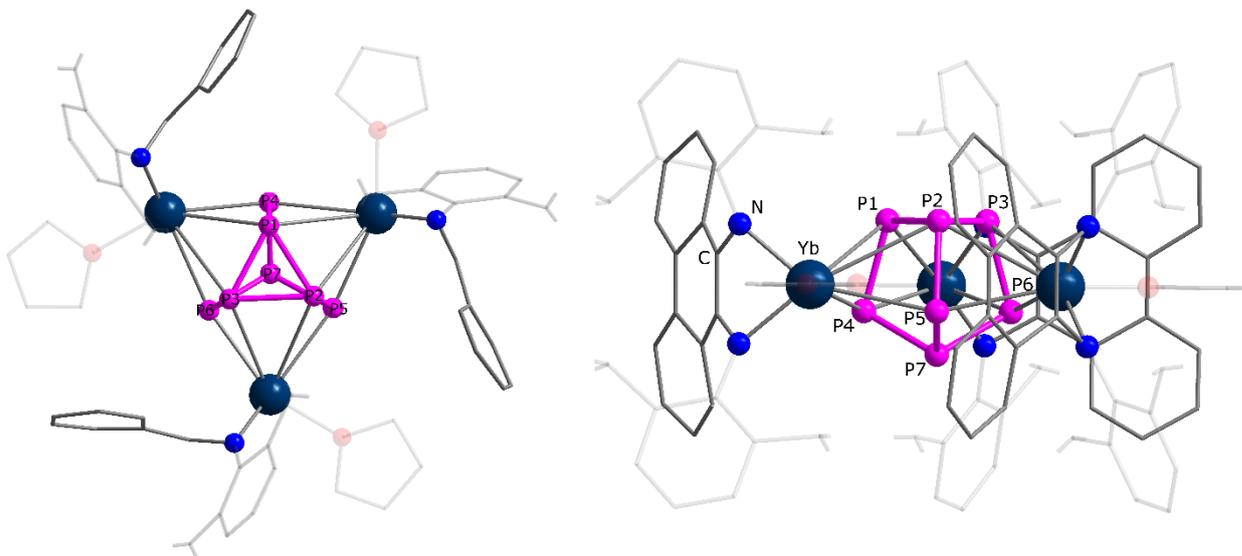


Рисунок 35. Строение комплекса $[\text{Yb}_3^{\text{dippPDA}}(\text{thf})_3\text{P}_7]$ (**21**). Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде.

Интересно, что по длинам связи NCCN все дииминовые лиганды находятся в дианионной форме ($d(\text{C}-\text{N}) = 1.39 \text{ \AA}$, $d(\text{C}-\text{C}) = 1.40 \text{ \AA}$), т.е. восстановителем в данном случае выступил только атом иттербия, окислившийся до трехвалентного состояния. Молекула

комплекса является высокосимметричной (симметрия *квази-C₃*) с осью, проходящей через нижний атом фосфора P7 и центр тяжести плоскости атомов P1–P2–P3. Все атомы иттербия лежат в одной плоскости, а все три плоскости хиноновых циклов изогнуты одинаково. Каждый из атомов иттербия координирован четырьмя из пяти атомов фосфора каждого 5-членного цикла ($KЧ = 7$). Данный тип координации аниона Цинтля P_7^{3-} уникален и существует всего несколько примеров подобных комплексов: $[\{(DAD^{Me})Y(HMPA)\}_3P_7]$ [141] (HMPA = гексаметилфосфорамид), $[\{U(Ts^{Tol})_3P_7]$ [142] ($Ts^{Tol} = HC(SiMe_2NAr)_3$; Ar = 4-MeC₆H₄) и $[(NN^{fc})La(thf)][(NN^{fc})La(OEt_2)]_2P_7$ [143] ($NN^{fc} = fc(NSi(tBu)Me_2)_2$, fc = 1,1'- ферроцендиол). Кроме того, фрагмент P_7^{3-} известен для органических производных R_3P_7 [144], а также описаны и другие комплексы с ним, но, в основном, для переходных металлов [145, 146] или ЩЗМ [147, 148] и с другим типом координации (как правило, металл координирован двумя из пяти фосфоров каждого 5-членного цикла).

В дополнение, нами были проведены электрохимические исследования комплексов самария **17** и иттербия **20** с фенантренидиамином с помощью метода циклической вольтамперометрии. В циклической вольтамперограмме самариевого комплекса наблюдается серия анодных пиков в области от -1.8 до -0.7 В (относительно Ag^+/Ag), соответствующая окислению комплекса, а также катодные пики при -0.99 , -1.87 и -2.52 В ре-восстановления (Рисунок 36, таблица 3). Можно отметить сходство вольтамперограммы с таковой для свободного фенантренидиимина (Рисунок 27), в частности, по наличию пика при -2.5 В, относящегося к редокс-паре $dippPSI^{\cdot-}/dippPDA^{2-}$. Похожая картина наблюдается и для комплекса иттербия.

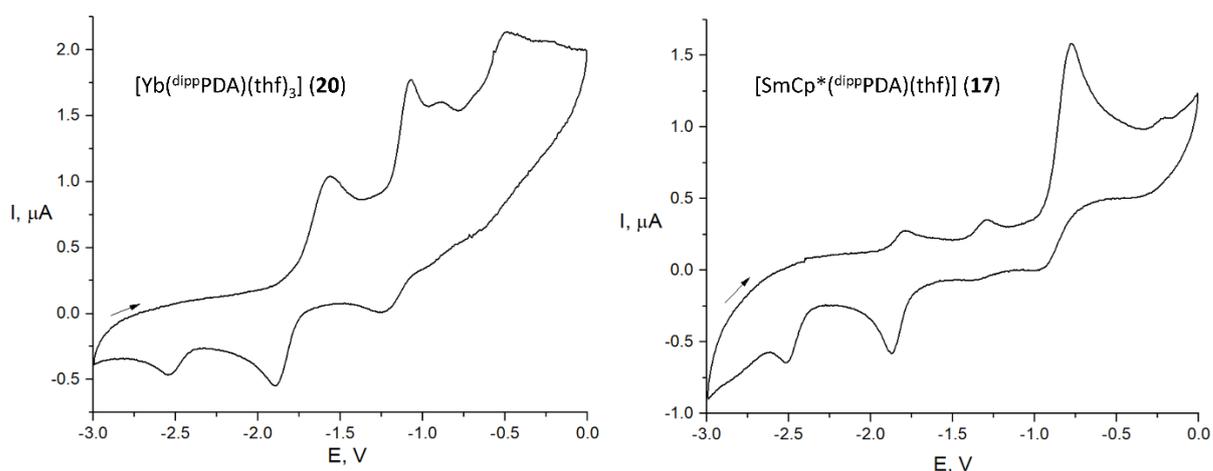


Рисунок 36. Циклические вольтамперограммы комплексов $[Yb(dippPDA)(thf)_3]$ (**20**, слева) и $[SmCp^*(dippPDA)(thf)]$ (**17**, справа) (ТГФ, скорость развертки 0.2 В/с, относительно Ag^+/Ag , $C = 2 \cdot 10^{-3}$ М, Pt электрод, Ar, 0.1 М Bu_4NBF_4)

Таблица 3. Редокс-потенциалы (В) для соединений **17**, **20**, относительно электрода сравнения Ag⁺/Ag

Комплекс	Окисление, E _а	Ре-восстановление, E _к
17	-1.79, -1.29, -0.77	-0.99, -1.87, -2.52
20	-1.56, -1.07, -0.49	-1.25, -1.89, -2.55

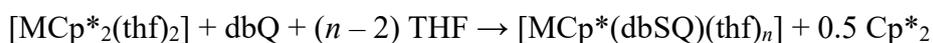
Таким образом можно сделать вывод, что комплексы **17** и **20** обладают повышенной восстановительной способностью, в первую очередь, за счет наличия восстановленного лиганда ^{dipp}PDA²⁻. Однако окисление комплексов является необратимым, что свидетельствует о неустойчивости образующихся форм с лигандом ^{dipp}PSI⁻. Поэтому необходимо дальнейшее исследование комплексов лантаноидов с фенантрендииминным лигандом в различных зарядовых состояниях с целью стабилизации комплексов с анион-радикальной формой лиганда и изучение их реакционной способности и окислительно-восстановительных свойств.

3.4. Катехолатные комплексы Ca, Sr, Ba на основе 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона

3.4.1. Синтез катехолатных комплексов Ca, Sr, Ba на основе 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона

До данной работы были описаны синтезы катехолатов магния с использованием двух вышеупомянутых подходов, связанных с окислительно-восстановительными превращениями (Схема 6). В группе проф. А.В. Пискунова были исследованы реакции магния со свободным хиноном [149]. В нашей лаборатории был опробован вариант, в котором в качестве восстановителя выступает декаметилмагнезоцен [MgCp*₂] [2]. В данной реакции циклопентаденидный лиганд окисляется хиноном, уходя в виде димера Cp*₂.

Для того чтобы проверить возможность применения этих подходов для остальных щелочноземельных металлов, были проведены аналогичные эксперименты. При взаимодействии металлоценов [MCp*₂(thf)₂] (M = Ca, Sr, Ba) с эквимолярным количеством свободного хинона во всех случаях происходит образование катехолатных комплексов. Реакция протекает визуально в две стадии: сначала наблюдается практически мгновенный процесс, приводящий к образованию ярко-синего раствора, что свидетельствует об образовании семихинолятных комплексов, предположительно, согласно уравнению:



Впоследствии, синий раствор медленно теряет окраску при комнатной температуре и за несколько часов становится практически бесцветным, что соответствует образованию катехолатных комплексов:



Заметно меньшая скорость второй стадии может быть обусловлена тем, что этот внутримолекулярный процесс восстановления семихиноновой формы лиганда характеризуется значительно большей энергией активации, из-за меньшего окислительного потенциала семихинолят-аниона по сравнению со свободным хиноном [2].

В результате реакции металлоценовых комплексов с хиноном мы смогли получить катехолатные комплексы кальция, стронция и бария. Однако, в данном подходе есть очевидное неудобство: образование второго продукта, димера Cp^*_2 . Оба продукта хорошо растворимы в ТГФ, поэтому для отделения Cp^*_2 необходимо заменить растворитель на менее полярный, например, гексан. При этом происходят потери основного вещества, поскольку комплексы кальция и стронция также обладают заметной растворимостью в гексане. Выходы катехолатов этих металлов по этой методике очень малы (около 20%).

Прямое взаимодействие хинона с избытком металла (Схема 51) привело к более хорошим выходам продуктов. Для этого кусочки щелочноземельного металла, взятого с избытком, перемешивались с раствором хинона в ТГФ в запаянной ампуле. Образование катехолатных комплексов завершается за несколько суток, однако растворы содержат окрашенные примеси, не исчезающие при дальнейшем перемешивании. Для очистки от них кристаллы продукта, полученные перепариванием ТГФ в другое отделение ампулы, многократно промывались небольшими объёмами растворителя. Для уменьшения потерь за счёт растворения комплексов, мы использовали смесь гексан-ТГФ. Наличие небольшого количества ТГФ необходимо, чтобы избежать его возможного ухода из координационной сферы. Выходы с использованием данной методики по данной методике составили 40–80%.

По обеим методикам для случая кальция получается один и тот же трехядерный комплекс $[\text{Ca}(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_2]_3$ (**22**) (Схема 51), кристаллизующийся в виде сольвата с одной молекулой ТГФ. Структура была установлена методом РСА.

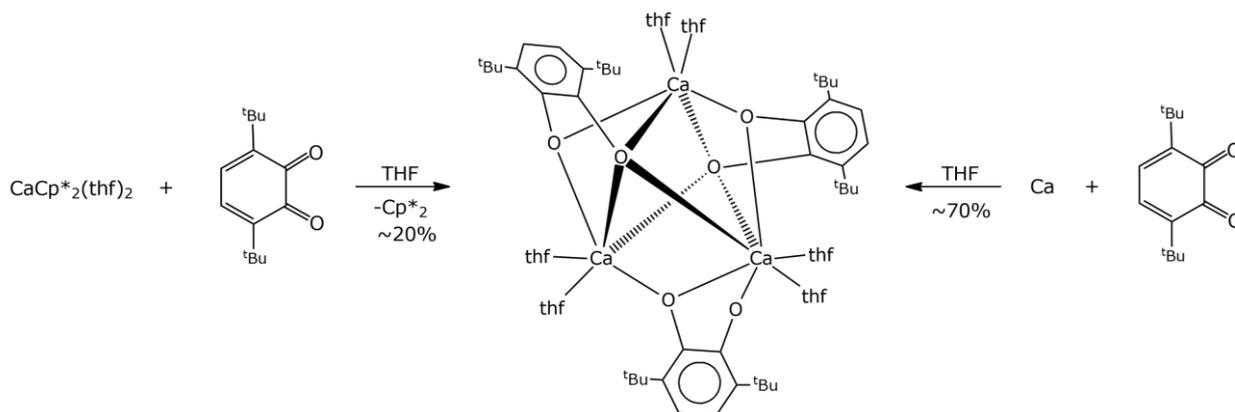


Схема 51. Получение $[\text{Ca}(\text{dbCat})(\text{thf})_2]_3$

Молекула этого комплекса в кристаллической упаковке содержит два разных типа катехолатных лигандов. Два из трёх лигандов расположены перпендикулярно плоскости комплекса и связывают все три атома металла. Третий лиганд расположен близко к плоскости атомов металла и связывает два атома кальция. Каждый атом металла координирует дополнительно 2 молекулы ТГФ и координационное число атомов кальция различное: 6 и 7. Длины связей в металлоциклах комплекса являются характеристичными для катехолатной формы данного типа лигандов ($d(\text{C}-\text{O}) = 1.35\text{--}1.37 \text{ \AA}$, $d(\text{C}-\text{C}) = 1.41\text{--}1.44 \text{ \AA}$) (Рисунок 37).

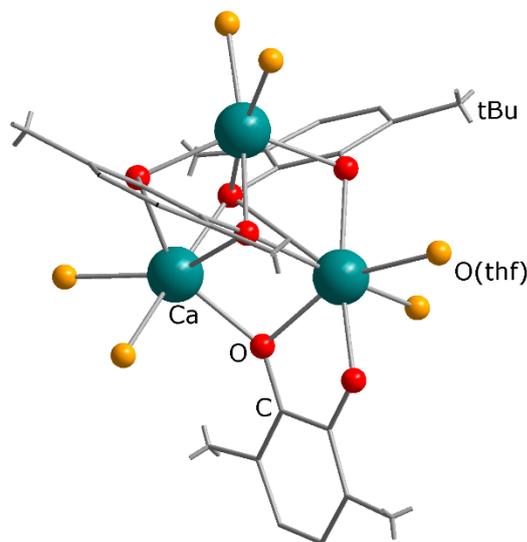


Рисунок 37. Строение комплекса $[\text{Ca}(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_2]_3$ (**22**). Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде.

Интересно, что координированные молекулы ТГФ являются достаточно лабильными: при перекристаллизации полученного 3-ядерного комплекса из гексана часть ТГФ уходит и образуется 4-ядерный катехолатный комплекс $[\text{Ca}(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_4]$ (**25**), содержащий не 2, а 1 молекулу ТГФ на атом кальция. (Схема 52)

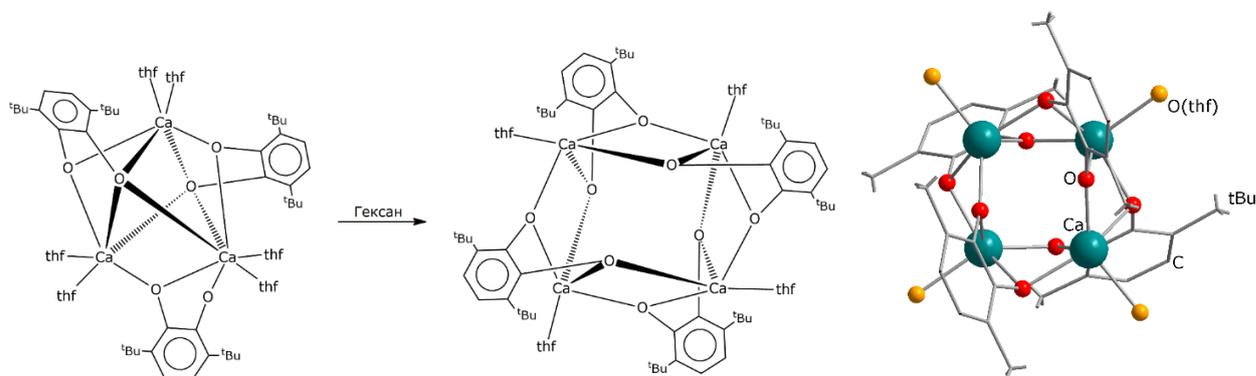


Схема 52. Получение $[\text{Ca}(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_4]$

Строение этого комплекса в кристалле было установлено методом РСА. Четыре атома металла образуют искаженный тетраэдр. Катехолатные лиганды в нём

координационно одинаковые, каждый из них связывает три атома кальция, при этом каждый атом кислорода связывает два атома металла. КЧ атомов кальция равно 5.

Реакция с металлическим стронцием протекает совершенно аналогично реакции с кальцием. Образующийся бесцветный катехолат стронция обладает лучшей, по сравнению с соединением кальция, растворимостью в ТГФ, что представляет определённую проблему при его отделении от примесей и кристаллизации. Строение комплекса $[\text{Sr}(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_2]_3 \cdot 2\text{THF}$ (**23**) в кристаллической фазе было определено методом РСА (Рисунок 38).

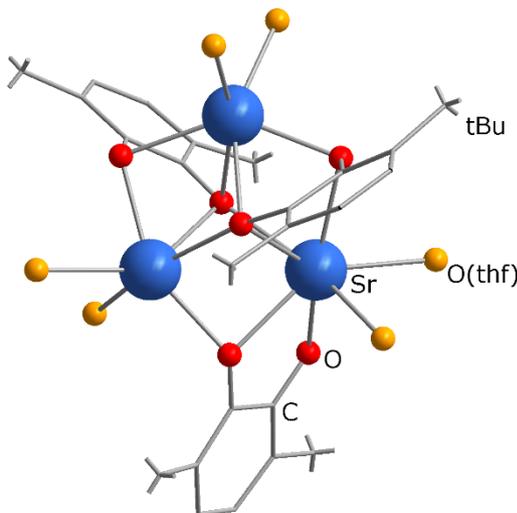


Рисунок 38. Строение комплекса $[\text{Sr}(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_2]_3 \cdot 2\text{THF}$ (**23**). Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде.

Несмотря на заметно больший ионный радиус Sr^{2+} по сравнению с Ca^{2+} (1.00 и 1.18 Å для КЧ 6, соответственно [11]), строение комплексов **23** и **22** идентично. Однако, катехолат стронция кристаллизуется с двумя молекулами ТГФ, поэтому соответствующие соединения не являются изоструктурными. При перекристаллизации комплекса **23** из гексана, аналогично комплексу **22**, наблюдается образование менее растворимой фазы катехолата стронция. Получить достаточно большие кристаллы этого продукта для исследования методом РСА не удалось. Данные спектроскопии ЯМР ^1H (см. ниже) говорят о том, что эта фаза содержит меньшее количество ТГФ по сравнению с исходным комплексом **23**, что также подтверждает лабильность координированного ТГФ в катехолатных комплексах ЩЗМ.

Высокая лабильность координированного ТГФ приводит к тому, что получить комплексы катехолата кальция или стронция с определённым составом довольно сложно. После выделения из растворов с избытком ТГФ соединения **22**·ТГФ и **23**·2ТГФ при попытке высушивания легко теряют как сольватные молекулы растворителя, так и часть молекул ТГФ, координированных к атомам металла (по данным ^1H ЯМР спектроскопии, см. ниже).

Это необходимо учитывать при интерпретации данных элементного анализа, результаты которого практически всегда соответствовали формуле с недостатком ТГФ, или с нецелочисленным количеством его молекул на формульную единицу. По сравнению с комплексами **22** и **23**, более устойчивым к потере ТГФ является 4-ядерный комплекс кальция **25**, имеющий наименьшее количество молекул ТГФ на атом металла и не содержащий сольватного растворителя в кристаллической фазе. Помимо частичной потери ТГФ, элементный анализ сопряжён с ещё одной проблемой, а именно с образованием карбонатов щелочноземельных металлов MCO_3 , обладающих значительной устойчивостью при температуре сжигания образца (около 1 000 °С). При этом наблюдается занижение содержания углерода в формуле на количество атомов, равное числу атомов металла на формульную единицу. В нашем случае этот эффект проявлялся для всех комплексов кальция и стронция.

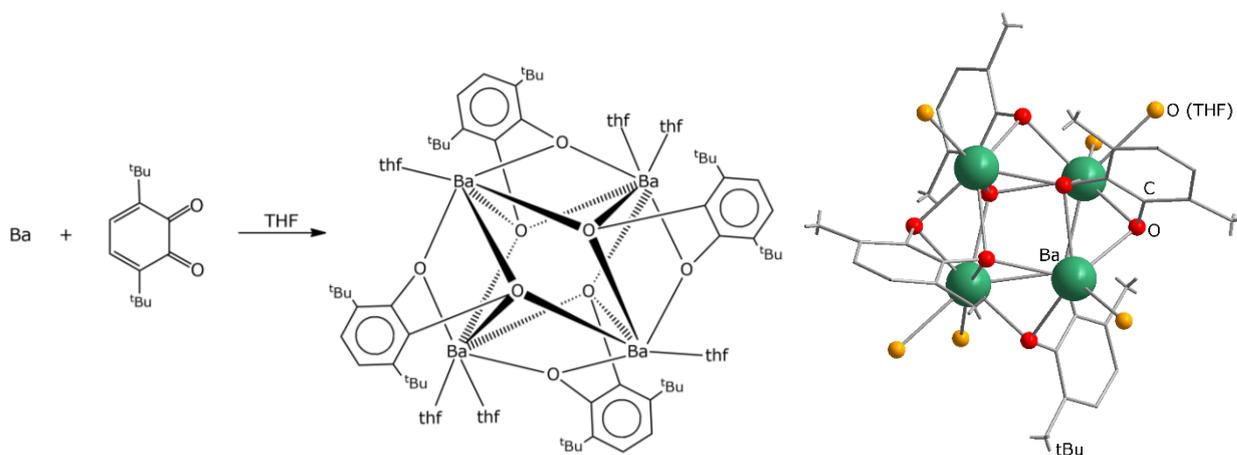


Схема 53. Получение $[\text{Ba}_4(3,6\text{-dbCat})_4(\text{thf})_6]$

Неожиданный результат был получен в реакции хинона с барием. Образующийся катехолатный комплекс $[\text{Ba}_4(3,6\text{-dbCat})_4(\text{thf})_6]$ (**24**) (Схема 53) гораздо хуже растворим в ТГФ и выпадает при концентрировании раствора в виде тонких иголок, в массе напоминающих войлок, которые невозможно было охарактеризовать методом РСА. Для получения достаточно больших кристаллов часть вещества поместили с небольшим количеством ТГФ в запаянную откачанную ампулу и выдерживали в условиях переменной температуры (нагрев до 45 °С и постепенное охлаждение до комнатной температуры с промежутками в 2 часа). При этом происходила постепенная перекристаллизация и увеличение кристаллов. Приблизительно через 6 месяцев выдерживания в таких условиях в ампуле образовались достаточно крупные кристаллы в виде бесцветных иголок, для которых удалось определить структуру (Рисунок 42).

Интересно, что этот 4-ядерный комплекс **24** структурно подобен комплексу кальция **25**: атомы металла также образуют сжатый тетраэдр. Отличие этих структур в том, что два

атома бария координируют две молекулы ТГФ, а ещё два — по одной. Таким образом, КЧ атомов металла равно 7 и 6, соответственно; увеличение количества координированных молекул ТГФ в комплексе бария, объясняется существенно большим ионным радиусом бария по сравнению с таковым для кальция (1.35 и 1.00 Å для КЧ 6, соответственно [11]). Интересно, что способ координации атомов кислорода катехолатных лигандов также отличается для этих двух комплексов. В комплексе **25** каждый атом кислорода координируется к двум атомам кальция, а в комплексе **24**, несмотря на больший ионный радиус бария, один из двух атомов кислорода катехолата связывает три, а другой два атома металла. Комплекс **24** практически нерастворим в гексане и, судя по результатам элементного анализа и данным ^1H ЯМР (см. ниже), не теряет координированный ТГФ.

Сравнение между собой всех трёх катехолатов Ca, Sr, Ba, кристаллизующихся в присутствии избытка ТГФ (**22–24**), а также ранее известного комплекса магния $[\text{Mg}_2(3,6\text{-dbCat})_2(\text{thf})_4]$, представляющего собой centrosymmetric димер [2], показывает, что с ростом ионного радиуса увеличивается степень нуклеации комплекса. Это можно объяснить наличием сильно полярной связи между катионом ЩЗМ и катехолат-анионом. Образующиеся в растворе нейтральные формы $[\text{M}(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_n]$, предположительно, обладают дипольным моментом тем большим, чем больше ионный радиус металла. А дипольные частицы должны проявлять склонность к объединению. В случае магния образуется centrosymmetric комплекс с нулевым суммарным дипольным моментом. Для кальция и стронция, по всей видимости, образования димера недостаточно для полного закрытия координационной сферы. Поэтому происходит присоединение ещё одного металл-катехолатного фрагмента с образованием трёхъядерного комплекса. Для бария ещё больший размер координационной сферы позволяет объединиться четырьмя металл-катехолатными фрагментами. Таким образом, на геометрию образующегося комплекса влияет необходимость размещения объёмных катехолатных лигандов в координационной сфере и стремление обеспечить наибольшую энергию взаимодействия зарядов (дипольных моментов отдельных металл-катехолатных фрагментов). Это значительно отличает комплексы ЩЗМ от комплексов переходных металлов и элементов главных групп, для которых геометрия комплекса во многом определяется взаимодействием с орбиталями соответствующего центрального атома. Это особенно заметно для катехолатов переходных металлов 1-го ряда, содержащих дополнительно только нейтральные лиганды. Так, 3- и 4-ядерные комплексы $[\text{Mn}_4(3,6\text{-dbCat})_8]$ [150], $[\text{Mn}_3(3,6\text{-dbCat})_4(\text{Py})_4]$ и $[\text{M}_4(3,6\text{-dbCat})_4(\text{Py})_6]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ [151]), $[\text{Co}_4(3,6\text{-dbCat})_4(\text{thf})_6]$ [152] содержат металлоцентры с искажённым октаэдрическим, тригонально-бипирамидальным или тетрагонально-пирамидальным окружением, характерным для катионов этих металлов. При этом центральная группировка

атомов комплекса может быть представлена как кубановый M_4O_4 или незавершённый кубановый M_3O_4 фрагмент с катехолат-анионами, координированными по его рёбрам. В 4-ядерных комплексах меди $[Cu_4(3,6\text{-dbCat})_4(Py)_4]$ [153, 154] атомы металла находятся в плоскоквадратном окружении, поэтому катехолатные циклы также лежат в этих плоскостях и являются попарно параллельными. В структурах комплексов оксофильных металлов, элементов 13 и 14-й групп и лантаноидов, прослеживается большее структурное подобие изучаемым катехолатам ЩЗМ. Так, комплексы $[Ln_2(3,6\text{-dbCat})_2Cr^*_2]$ ($Ln = Sm, Yb$) [2] содержат хелатно-мостиковые катехолатные лиганды и подобны вышеописанному $[Mg_2(3,6\text{-dbCat})_2(thf)_4]$. Трёхъядерные комплексы европия $[Eu_3(3,6\text{-dbCat})_3Cr^*(THF)_2]$ [2], индия $[(InEt)_3(3,6\text{-dbCat})_3]$ [155] и олова $[Sn_3(3,6\text{-dbCat})_3]$ [21] по расположению катехолатных лигандов напоминают строение комплексов **22** и **23**: два катехолатных лиганда находятся над и под плоскостью треугольника из атомов металла и связывают эти три атома. Третий лиганд связывает два атома металла, но, в отличие от **22** и **23**, он расположен перпендикулярно плоскости M_3 , а каждый атом кислорода всех катехолатных лигандов связан с двумя атомами металла. Таким образом, по настоящее время не известно ни одного комплекса переходного или непереходного металла, по способу координации диоксоленовых лигандов и их расположению подобного комплексам **22–25**.

3.4.2. Ступенчатое окисление катехолатных комплексов

Связь катехолатных лигандов с ЩЗМ в значительной степени ионная. Катехолат-анион является довольно сильным восстановителем и легко окисляется до семихинолята при действии весьма слабых окислителей, таких как I_2 . При случайном попадании воздуха в растворы катехолатов ЩЗМ они сразу же приобретают ярко-синюю окраску. В одном из экспериментов по синтезу катехолата кальция мы отделили случайно получившийся синий раствор и при его упаривании получили синие кристаллы, для которых удалось установить структуру $[Ca_3(3,6\text{-dbCat})_2(3,6\text{-dbSQ})_2(thf)_4] \cdot 2C_6H_{14}$ (**26**). Интересно, что молекулярная структура этого комплекса, по данным РСА, очень похожа на исходный 3-ядерный комплекс кальция **22** (Рисунок 43). Она также включает три атома металла и два катехолатных лиганда, связывающих по три атома кальция каждый. Всего молекула комплекса содержит не три, а четыре диоксоленовых лиганда. Оставшиеся два лиганда находятся в семихинолятном состоянии, причём один из них расположен в той же позиции, что и μ -катехолатный лиганд в комплексе **22**, а второй, формально, замещает две молекулы ТГФ у одного из атомов кальция, образуя ещё один хелатный цикл (Рисунок 39а). Степень окисления лигандов можно однозначно определить из структурных данных, по хорошо различающимся длинам связей C–C и C–O в металлоциклах (Таблица 4). Наблюдаемое распределение лигандов можно объяснить тем, что лиганды с наибольшим отрицательным

зарядом (катехолаты) связывают как можно больше положительно заряженных катионов кальция, а лиганды с меньшим отрицательным зарядом (семихиноляты) занимают оставшиеся доступные координационные места на периферии комплекса.

Таблица 4. Длины связей (Å) в комплексах ЦЗМ с 3,6-dbQ

Комплекс	d(C–C)	d(C–O)
22	1.438-1.441	1.339-1.375
23	1.449-1.455	1.328-1.370
24	1.438-1.445	1.343-1.362
25	1.414-1.426	1.362-1.370
26	1.414-1.421 (Cat) 1.481-1.485 (SQ)	1.343-1.390 (Cat) 1.272-1.291 (SQ)
27	1.477-1.480	1.276-1.280

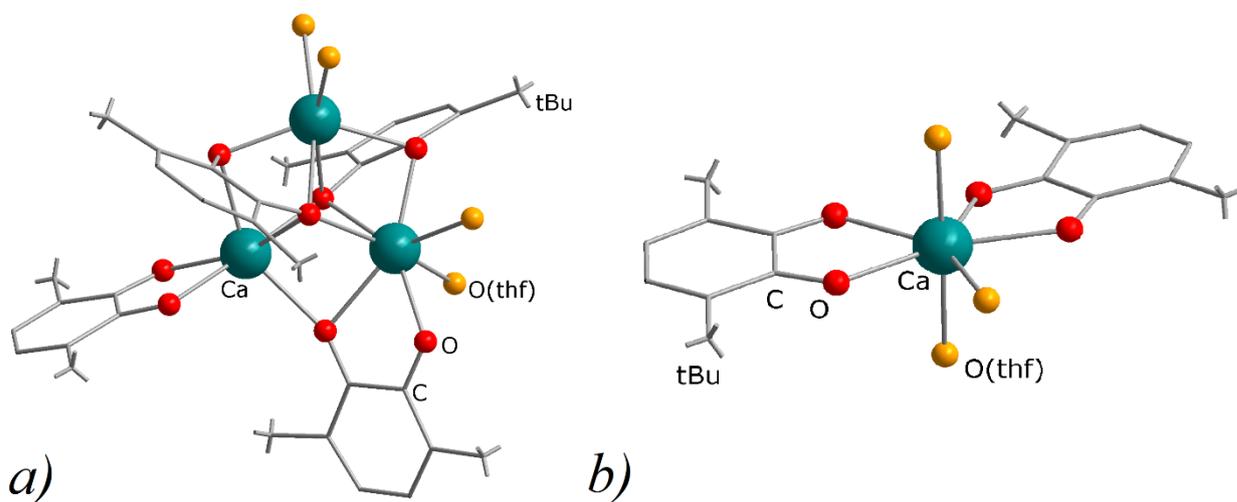


Рисунок 39. Структура комплексов а) $[Ca_3(3,6\text{-dbCat})_2(3,6\text{-dbSQ})_2(\text{thf})_4] \cdot 2C_6H_{14}$ (**26**) и б) $[Ca(3,6\text{-dbSQ})_2(\text{thf})_3]$ (**27**). Атомы водорода не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощённом виде.

Нам удалось направленно получить этот комплекс при взаимодействии комплекса (**22**) с эквимолярным количеством хинона (Схема 54а). Поскольку структура данного смешанолигандного комплекса отличается от исходного 3-ядерного только двумя лигандами ТГФ, замененными на диоксоленовый лиганд, можно предположить, что дальнейшее замещение позволит последовательно получить 3-ядерный комплекс похожей геометрии, но содержащий шесть семихинолятных лигандов. (Схема 54с) Однако, было обнаружено, что 3-ядерный комплекс, содержащий лиганды только в семихинолятной форме, нестабилен в тетрагидрофуране. При попытке его получения образуется моноядерный комплекс $[Ca(\text{dbSQ})_2(\text{thf})_3]$ (**27**, рисунок 39б), в котором КЧ кальция

дополняется до семи молекулами ТГФ, а два семихинолятных лиганда лежат практически в одной плоскости (Схема 54b).

Нестабильность гипотетического 3-ядерного семихинолятного комплекса можно объяснить уменьшением заряда на μ_3 -мостиковых лигандах с -2 до -1 и увеличением отрицательного заряда на периферии комплекса (замена 6 лигандов ТГФ на 3 dbSQ⁻), что приводит к диссоциации комплекса в полярном растворителе. Потенциально, полиядерные семихинолятные комплексы могут быть более стабильны в неполярных растворителях, например, в алканах или толуоле.

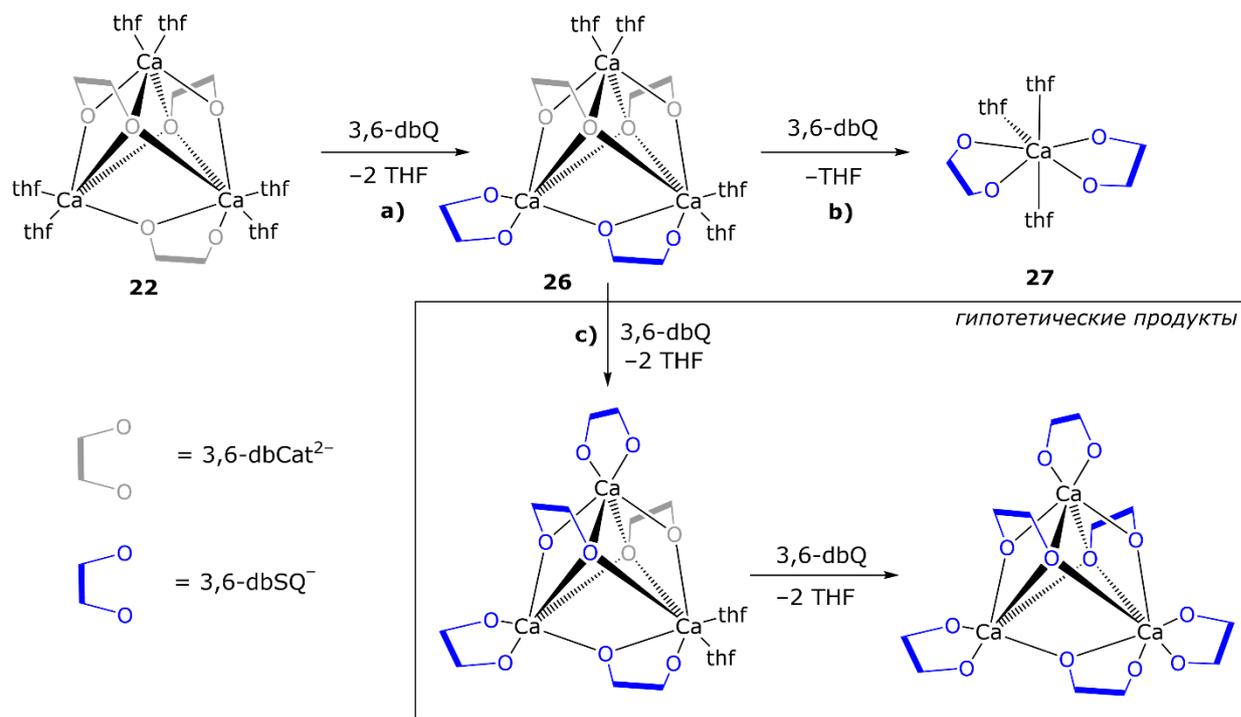


Схема 54. Ступенчатое окисление катехолатных комплексов

3.4.3. Изучение диоксоленовых комплексов ЦЗМ при помощи спектроскопических методов

Как было указано ранее, за счёт изменения порядка связи в металлоцикле диоксоленового комплекса (связи C–C и C–O) проявляются разные характеристичные полосы колебаний в ИК спектрах, наиболее интенсивные в интервалах 1200–1275 cm^{-1} и 1400–1450 (катехолат), 1450–1550 cm^{-1} (семихинолят), 1630–1640 cm^{-1} (хинон) [21]. Все полученные комплексы Ca, Sr и Ba были охарактеризованы при помощи ИК-спектроскопии, данные приведены в экспериментальной части. ИК-спектры для комплексов **22–24** практически идентичны. Все три содержат пики, соответствующие катехолатным лигандам (1405 cm^{-1} и 1236 cm^{-1}). Также присутствует широкая полоса на 916 cm^{-1} , характерная для координированных молекул ТГФ. Семихинолятному состоянию лиганда соответствует полоса в области 1500 cm^{-1} , которая появляется в спектре комплекса **26**. ИК-спектры комплекса **25** содержат полосы, характерные как для катехолатного, так и

для семихинолятного состояния лиганда (1235 и 1500 см^{-1} , соответственно). Полоса в области 1405 см^{-1} также присутствует, но пик в этой области достаточно широкий и сливается с остальными.

Для установления строения катехолатных комплексов в растворах можно использовать метод спектроскопии ЯМР. Для растворов комплексов **22–25** были проанализированы спектры ^1H и ^{13}C ЯМР в координирующем растворителе — ТГФ- d_8 и в некоординирующем растворителе — C_6D_6 .

Комплексы **22** и **23** показывают схожее поведение. В спектрах ^1H ЯМР их бензольных растворов сигналы протонов ТГФ не уширены и заметно сдвинуты в область более сильного поля (3.51 и 1.36 м. д. для **22**, 3.27 и 1.30 м. д. для **23**) по сравнению с сигналами, ожидаемыми для некоординированного ТГФ (3.57 и 1.40 м. д.), в то время как сигналы свободного ТГФ отсутствуют (см. Приложение 1). В противоположность этому, спектры с растворов в ТГФ- d_8 содержат два типа сигналов: от свободного ТГФ и от остаточных протонов растворителя, при этом сдвиги пиков в область сильного поля не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что лиганды ТГФ не диссоциируют в C_6D_6 , а в ТГФ- d_8 происходит их быстрый обмен с молекулами растворителя. Катехолатные лиганды дают два типа синглетных пиков: от протонов трет-бутильных групп (1.41 и 1.36 м. д. для комплексов **22** и **23** соответственно) и от С-Н протонов цикла (6.24 и 6.29 м. д. для комплексов **22** и **23** соответственно) с соотношением интенсивностей $9:1$, отвечающим количеству протонов. Интересно, что для растворов в ТГФ- d_8 спектры содержат, помимо основных сигналов, ещё по одному синглету меньшей интенсивности (около 25%) для каждого типа протонов (1.38 и 6.13 м. д.; 1.24 и 6.14 м. д. для комплексов **22** и **23** соответственно). Интегральные интенсивности этих сигналов также относятся как $9:1$. Наличие таких сигналов говорит о возможности существования нескольких разных форм комплексов в растворах в ТГФ. Для проверки возможности перехода этих форм друг в друга были записаны спектры ЯМР при повышенной температуре для комплекса **22**. Исследование показало, что по мере нагревания раствора происходит последовательный рост интенсивностей второстепенных сигналов. Отношение интенсивностей основного и второстепенного сигналов для наиболее интенсивных пиков (соответствующих трет-бутильным протонам) равно 3.7 , 3.5 , 3.0 и 1.7 для температур 25 , 30 , 40 и $50\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Мы предполагаем, что причиной этого является увеличение при нагревании концентрации комплексов меньшей нуклеарности, например, моно- или биядерных $[\text{M}(\text{dbCat})(\text{thf})_n]_x$ ($x = 1, 2$). Спектры растворов в C_6D_6 также содержат дополнительные пики низкой интенсивности, соответствующие катехолатам, для комплекса **22**. В случае комплекса **23** сигналы этих протонов уширены и сливаются в один

общий сигнал в интервале от 1.90 до 1.40 м. д. Кроме того, вид второстепенных пиков в области катехолатных протонов сильно зависит от содержания ТГФ (как координированного, так и сольватного растворителя в структуре), который попадает в раствор в C_6D_6 . По всей видимости, избыток ТГФ может приводить к образованию более насыщенных этим лигандом форм, устойчивых в неполярном растворителе. И напротив, удаление ТГФ, то есть, переход от комплекса **22** (2 молекулы ТГФ на атом кальция) к **25** (1 молекула ТГФ на атом кальция) приводит к стабилизации одной формы, что отражается в появлении единственного узкого пика для каждого типа протонов в спектре последнего комплекса. (см. Приложение 2)

Комплекс бария **24** в ТГФ- d_8 ведёт себя подобно комплексам **22** и **23**, то есть, быстро обменивает координированные молекулы ТГФ с растворителем. Необычный эффект наблюдается при попытке растворения комплекса **24** в ареновых растворителях, бензоле- d_6 или толуоле- d_8 : образуются вязкие желеобразные смеси, из которых не выпадает осадок при стоянии. Центрифугирование позволяет отделить раствор, в котором обнаруживаются только сигналы ТГФ. Можно предполагать, что в ареновых растворителях происходит специфическая сольватация больших катионов бария, приводящая к конденсации комплекса и уходу ТГФ из координационной сферы.

Спектры ЯМР ^{13}C находятся в точном соответствии со спектрами 1H ; количество, положение и расщепление сигналов соответствуют структуре катехолатных лигандов. Уширенным сигналам в протонных спектрах соответствуют уширенные сигналы в спектрах ^{13}C . Отнесение сигналов для различных атомов углерода катехолатных лигандов было сделано на основании расщепления $^{13}C-^1H$.

Таким образом, методы ЯМР- и ИК-спектроскопии подтверждают состав полученных комплексов и наличие определённых типов диоксоленовых лигандов в них. Кроме того, спектры ЯМР доказывают относительную лабильность лигандов ТГФ и возможность обратимой диссоциации комплексов в полярных растворителях.

Материалы раздела 3.4 опубликованы в работе [119]

Заключение

В данной работе нам удалось значительно расширить область знания о химии комплексов ЦЗМ и лантаноидов с редокс-активными лигандами за счет не только разработки методов синтеза этих соединений, но и изучения их восстановительной способности на примере реакций с S_8 , P_4 и такими же редокс-активными органическими акцепторами. Все полученные комплексы были исследованы методами РСА, элементного анализа и ИК-спектроскопии, для некоторых из них были изучены магнитные, а также окислительно-восстановительные свойства с помощью ЦВА.

Было продемонстрировано, что катехолаты ЦЗМ склонны к образованию полиядерных соединений, при этом катехолатные лиганды становятся мостиковыми и соединяют до трех атомов металла. Нуклеарность может зависеть от наличия координирующего растворителя и ионного радиуса металла. Было показано, что окисление катехолатов ЦЗМ может приводить к образованию комплексов с различным соотношением катехолатных и семихинолятных лигандов. Эти комплексы также могут быть полиядерными, но замена катехолата на семихинолят приводит к уменьшению стабильности полиядерных комплексов.

Было показано многообразие структур комплексов самария, европия и иттербия с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), примеры которых показывают, что строение координационного узла и геометрия комплекса зависят от пространственного строения хинонового лиганда. Плоский фенантренхинон дает возможность образования π - π стэкинга в комплексах, а также получения комплексов большей нуклеарности, в сравнении с объемным бензохиноном. В случае самария было установлено, что изменение соотношения реагентов и природы растворителя влияет на преимущественное образование определённого продукта, что определяется концентрациями реагирующих веществ.

Была продемонстрирована возможность последовательного восстановления комплексов Dy, Ho, содержащих нейтральный иминохиноновый лиганд, на 2, 3, 4 электрона с сохранением этих лигандов в координационной сфере. Был найден метод синтеза, путем окисления амидофенолятного комплекса, при котором происходит количественное образование смешанолигандного комплекса. Кроме того, было показано, что комплексы амидофенолятов могут быть восстановителями по отношению к элементарным халькогенам, при этом восстановление серы с помощью смешанолигандного комплекса идет по разным маршрутам в зависимости от зарядового состояния лигандов в исходном комплексе.

Были впервые определены структуры комплексов щелочных металлов с 9,10-фенантредииминовым лигандом в анион-радикальном и дианионном состояниях. Было продемонстрировано, что комплексы лантаноидов с этим лигандом могут быть получены двумя путями: через редокс-процессы с участием нейтральной формы лиганда и через обменные реакции с дианионной формой лиганда. По первому пути был успешно получен комплекс самария(III), но было показано, что восстановительного потенциала Yb^{2+} для этого подхода уже недостаточно. По второму пути были получены комплексы диспрозия, и этот способ, потенциально, может быть распространен на все ионы лантаноидов(III). Установлено, что данные комплексы неустойчивы к окислению, что было связано с нестабильностью анион-радикальной формы $^{\text{diPP}}\text{PDI}$ в растворе.

Результаты и выводы

1. Реакции 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона как с избытком щелочноземельного металла (ЩЗМ), так и с металлоценовыми комплексами ЩЗМ приводят к образованию катехолатных производных. Увеличение ионного радиуса металла, а также декоординация донорного лиганда ТГФ в неполярной среде приводят к увеличению нуклеарности комплексов.
2. Частичное окисление трехъядерного катехолата кальция нейтральным хиноном приводит к смешаннолигандному комплексу, содержащему катехолатные и семихинолятные лиганды. Полное окисление всех катехолатных лигандов способствует образованию моноядерного семихинолятного комплекса.
3. Восстановление 9,10-фенантренхинона лантаноценонами (Sm, Eu, Yb) приводит к образованию двух-, трех- и четырехъядерных катехолатных комплексов, содержащих также лиганды Cp*. Для самария, изменение соотношения реагентов и природы растворителя влияет на преимущественное образование определённого продукта. Строение комплексов лантаноидов отличается от строения комплексов ЩЗМ и известных комплексов переходных и *d*-металлов. На расположение и способ координации лигандов влияют стерические факторы и специфические взаимодействия (такие как π -стекинг).
4. Восстановление комплексов Dy и Ho с иминоквиноновыми лигандами на два и четыре электрона позволяет получать бис-иминосемихинолятные и бис-амидофенолятные комплексы с одинаковыми лигандами $[\text{LnI}(\text{dippISQ})_2(\text{thf})]$ и $[\{\text{K}(\text{thf})_2\}\{\text{Ln}(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2\}]$, соответственно. Восстановление на три электрона приводит к смешанно-лигандным комплексам $[\text{Ln}(\text{dippISQ})(\text{dippAP})(\text{thf})_2]$.
5. Комплексы с амидофенолятным лигандом выступают восстановителями по отношению к элементарной сере, но восстановление протекает по разным маршрутам в зависимости от количества этих лигандов. Восстановление бис-амидофенолятными комплексами приводит к продуктам включения пентасульфидного аниона в координационную сферу, $[\text{Ln}(\text{S}_5)(\text{dippISQ})_2]^-$. Восстановление смешаннолигандным комплексом селективно приводит к продукту встраивания фрагмента S–S по связи N–Ln, $[\text{Ln}(\text{dippISQ})(\text{dippAP-S}_2)(\text{thf})_2]$. Одноэлектронное восстановление смешаннолигандным комплексом фенантренхинона и иминоквинона приводит к образованию комплексов с тремя анион-радикальными лигандами $[\text{Dy}(\text{dippISQ})_2(\text{phenSQ})(\text{thf})_2]$ и $[\text{Dy}(\text{dippISQ})_3]$, соответственно.
6. Комплексы лантаноидов с дианионным 9,10-фенантредиаимидным лигандом могут быть получены при восстановлении фенантредиаимина щелочным металлом, с последующей реакцией с LnI_3 (на примере диспрозия), а также при восстановлении нейтрального диаимина

самароценом. Использование калия или лития приводит к нейтральному или к анионному комплексу с дополнительным иодид-анионом, соответственно, что определяется растворимостью иодидов щелочных металлов. Иттербоцен не вступает в реакцию с диимином; для получения комплекса иттербия(II) необходимо использовать реакции ионного обмена. Комплекс $[\text{Yb}(\text{dippPDA})(\text{thf})_3]$ выступает в роли восстановителя по отношению к белому фосфору, при этом дииминовый лиганд не проявляет восстановительных свойств, а восстановление протекает только за счёт иона лантаноида.

Список литературы

1. Пискунов, А. В. Комплексы непереходных металлов с редокс-активными Дисс. д. хим. наук: 02.00.08 / А.В. Пискунов, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Ниж. Новгород, 2011 – 353 с.
2. Pushkarevsky, N. A., Ogienko, M. A., Smolentsev, A. I., Novozhilov, I. N., Witt, A., Khusniyarov, M. M., Cherkasov, V. K., Konchenko, S. N. Cooperative reduction by Ln²⁺ and Cp*⁻ ions: Synthesis and properties of Sm, Eu, and Yb complexes with 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 3. – P. 1269–1278.
3. Brown, S. N. Metrical Oxidation States of 2-Amidophenoxide and Catecholate Ligands: Structural Signatures of Metal–Ligand π Bonding in Potentially Noninnocent Ligands // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 3. – P. 1251–1260.
4. René, A., Evans, D. H. Electrochemical reduction of some o-quinone anion radicals: Why is the current intensity so small? // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – N. 27. – P. 14454–14460.
5. Lehmann, M. W., Evans, D. H. Anomalous behavior in the two-step reduction of quinones in acetonitrile // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 500. – N. 1–2. – P. 12–20.
6. Klementyeva, S. V., Lukoyanov, A. N., Afonin, M. Y., Mörtel, M., Smolentsev, A. I., Abramov, P. A., Starikova, A. A., Khusniyarov, M. M., Konchenko, S. N. Europium and ytterbium complexes with *o*-iminoquinonato ligands: synthesis, structure, and magnetic behavior // *Dalt. Trans.* – 2019. – V. 48. – N. 10. – P. 3338–3348.
7. Hay, M. A., Boskovic, C. Lanthanoid Complexes as Molecular Materials: The Redox Approach // *Chem. – A Eur. J.* – 2021. – V. 27. – N. 11. – P. 3608–3637.
8. Long, J., Shestakov, B. G., Liu, D., Chibotaru, L. F., Guari, Y., Cherkasov, A. V., Fukin, G. K., Trifonov, A. A., Larionova, J. An organolanthanide(III) single-molecule magnet with an axial crystal-field: influence of the Raman process over the slow relaxation // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – N. 34. – P. 4706–4709.
9. Rinehart, J. D., Long, J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets // *Chem. Sci.* – 2011. – V. 2. – N. 11. – P. 2078–2085.
10. Fedushkin, I. L., Maslova, O. V., Morozov, A. G., Dechert, S., Demeshko, S., Meyer, F. Genuine redox isomerism in a rare-earth-metal complex // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – N. 42. – P. 10584–10587.

11. Турова, Н. Я. Неорганическая химия в таблицах / Турова, Н. Я. – 2002.
12. Vlček, A. Metal and Ligand Oxidation States in Dioxolene Complexes: Meaning, Assignment and Control // *Comments Inorg. Chem.* – 1994. – V. 16. – N. 4. – P. 207–228.
13. Pierpont, C. G. Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ3 series // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 219–221. – P. 415–433.
14. Pierpont, C. G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 216–217. – P. 99–125.
15. Wada, T., Tanaka, K., Muckerman, J. T., Fujita, E. Water Oxidation by Ruthenium Catalysts with Non-Innocent Ligands // *Mol. Water Oxid. Catal.* – 2014. – P. 77–111.
16. Katsuaki Kobayashi, Hideki Ohtsu, Tohru Wada, Tatsuhisa Kato, and, Tanaka*, K. Characterization of a Stable Ruthenium Complex with an Oxyl Radical // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125 – № 22 – P. 6729–6739..
17. Lippert, C. A., Arnstein, S. A., Sherrill, C. D., Soper, J. D. Redox-Active Ligands Facilitate Bimetallic O₂ Homolysis at Five-Coordinate Oxorhenium(V) Centers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 11. – P. 3879–3892.
18. Abakumov, G. A., Poddel'sky, A. I., Grunova, E. V., Cherkasov, V. K., Fukin, G. K., Kurskii, Y. A., Abakumova, L. G. Reversible Binding of Dioxygen by a Non-Transition-Metal Complex // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – N. 18. – P. 2767–2771.
19. Bruni, S., Caneschi, A., Cariati, F., Delfs, C., Dei, A., Gatteschi, D. Ferromagnetic Coupling between Semiquinone Type Tridentate Radical Ligands Mediated by Metal Ions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – N. 4. – P. 1388–1394.
20. Bubnov, M. P., Kozhanov, K. A., Skorodumova, N. A., Teplova, I. A., Cherkasov, V. K., Piskunov, A. V., Baranov, E. V., Fukin, G. K., Bogomyakov, A. S. Ate-complexes of tris-dioxolene tin anion with nickel (or cobalt) bis-(2,2'-dipyridine)-dioxolene cation. EPR study of spin migration dynamics. Solvent and counterion effects // *J. Mol. Struct.* – 2019. – V. 1180. – P. 878–887.
21. Piskunov, A. V., Lado, A. V., Fukin, G. K., Baranov, E. V., Abakumova, L. G., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A. The Reaction of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone with tin amalgam: Synthesis and structure of tin catecholato complexes // *Heteroat. Chem.* – 2006. – V. 17. – N. 6. – P. 481–490.

22. Kabachnik, M. I., Bubnov, N. N., Solodovnikov, S. P., Prokof'ev, A. I. The Structure and Stereochemistry of Paramagnetic Metal Complexes of *o*-Quinones // *Russ. Chem. Rev.* – 1984. – V. 53. – N. 3. – P. 288–306.
23. Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A., Grunova, E. V., Poddel'sky, A. I., Fukin, G. K., Baranov, E. V., Kurskii, Y. V., Abakumova, L. G. Triphenylantimony(v) catecholates and *o*-amidophenolates: Reversible binding of molecular oxygen // *Chem. - A Eur. J.* – 2006. – V. 12. – N. 14. – P. 3916–3927.
24. Trifonov, A. A., Shestakov, B. G., Lyssenko, K. A., Larionova, J., Fukin, G. K., Cherkasov, A. V. Sterically governed redox reactions. One-electron oxidation of ytterbocenes by diazabutadienes: Formation of radical-anionic diazabutadiene vs covalently bonded imino-amido ligand // *Organometallics.* – 2011. – V. 30. – N. 18. – P. 4882–4889.
25. Fedushkin, I. L., Maslova, O. V., Baranov, E. V., Shavyrin, A. S. Redox isomerism in the lanthanide complex $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{DME})(\mu\text{-Br})_2(\text{dpp-bian})\text{1,2-Bis}[(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imino}]\text{acenaphthene})^\dagger$ // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 6. – P. 2355–2357.
26. Piskunov, A. V., Lado, A. V., Abakumov, G. A., Cherkasov, V. K., Kuznetsova, O. V., Fukin, G. K., Baranov, E. V. Synthesis of magnesium catecholate and *o*-semiquinone complexes by oxidation of the metal with 3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone // *Russ. Chem. Bull.* – 2007. – V. 56. – N. 1. – P. 97–103.
27. Coughlin, E. J., Zeller, M., Bart, S. C. Neodymium(III) Complexes Capable of Multi-Electron Redox Chemistry // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – N. 40. – P. 12142–12145.
28. Maleev, A. A., Trofimova, O. Y., Pushkarev, A. P., Somov, N. V., Travkin, V. V., Pakhomov, G. L., Piskunov, A. V., Bochkarev, M. N. Photovoltaic properties of Zn, Al, La, Sm, and Yb complexes with *o*-iminobenzoquinone ligands // *Nanotechnologies Russ.* – 2015. – V. 10. – N. 7–8. – P. 613–620.
29. Ramachandra, V., Patil, B. Preparation and characterization of *o*-phenylenediamine complexes of lanthanides // *Curr. Sci.* – 1976. – V. 45. – N. 19. – P. 686–688.
30. Subhedar, Y., Ramachandra, V. Synthesis and spectral studies on lanthanide mixed complexes // *Asian J. Chem.* – 1994. – V. 6. – N. 2. – P. 277–290.
31. Su, J., He, F., Qi, X., Wang, J. Synthesis, characterization and properties of a novel neodymium(III) complex based on *o*-phenylenediamine ligand // *Huaxue Yu Shengwu Gongcheng.* – 2011. – V. 28. – N. 4. – P. 36–38.

32. Meyer, K. H. Über die Halochromie der Chinone // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* – 1908. – V. 41. – N. 2. – P. 2568–2576.
33. Knox, J., Innes, H. R. CXXXVII.—Compounds of phenanthraquinone with metallic salts // *J. Chem. Soc., Trans.* – 1914. – V. 105. – N. 0. – P. 1451–1456.
34. Weinland, R., Babel, A., Gross, K., Mai, H. Über Verbindungen der Molybdänsäure und der Wolframsäure, sowie des fünfwertigen Molybdäns mit Polyphenolen und Phenolsäuren // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1926. – V. 150. – N. 1. – P. 177–209.
35. Weinland, R., Walter, E. Über Verbindungen des dreiwertigen Chroms und des Zweiwertigen Kupfers mit Brenzcatechin // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1923. – V. 126. – N. 1. – P. 141–166.
36. Crowley, P. J., Haendler, H. M. Metal Halide Complexes of o-Quinones. I. Preparation and Preliminary Characterization // *Inorg. Chem.* – 1962. – V. 1. – N. 4. – P. 904–909.
37. Eaton, D. R. Complexing of Metal Ions with Semiquinones. An Electron Spin Resonance Study // *Inorg. Chem.* – 1964. – V. 3. – N. 9. – P. 1268–1271.
38. Sohn, Y. S., Balch, A. L. Oxidative addition of o-quinones to complexes of rhodium(I) and iridium(I) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – V. 94. – N. 4. – P. 1144–1148.
39. Balch, A. L. Oxidation of O-Quinone Adducts of Transition Metal Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – V. 95. – N. 8. – P. 2723–2724.
40. Атовмян, Л. О., Ткачев, В. В., Шишова, Т. Г. Кристаллическая структура биядерного диоксо соединения Мо(VI) // *Доклады Академии наук СССР.* – 1972. – V. 205. – N. 3. – P. 609–910.
41. Pierpont, C. G., Buchanan, R. M. Radical-anion coordination of 9,10-phenanthrenequinone in (pentaохо)bis(9,10-phenanthrenequinone)dimolybdenum // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – N. 22. – P. 6450–6455.
42. Ткачев, В. В., Атовмян, Л. О. Кристаллическая и молекулярная структура дигидрата диоксодипирокатехинато молибдоната калия // *Координационная химия.* – 1975. – V. 1. – N. 6. – P. 845–848.
43. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., Ward, S. C., IUCr. The Cambridge Structural Database // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2016. – V. 72. – N. 2. – P. 171–179.

44. Wilshire, J. P., Sawyer, D. T. Reversible binding of dioxygen, nitric oxide, and carbon monoxide by bis(3,5-di-tert-butylcatecholato)vanadium(IV) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – N. 12. – P. 3972–3973.
45. Rogic, M. M., Demmin, T. R. Cleavage of carbon-carbon bonds. Copper(II)-induced oxygenolysis of o-benzoquinones, catechols, and phenols. On the question of nonenzymic oxidation of aromatics and activation of molecular oxygen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – N. 17. – P. 5472–5487.
46. Shilov, A. E. Fixation of Nitrogen in Solution in the Presence of Transition Metal Complexes // *Russ. Chem. Rev.* – 1974. – V. 43. – N. 5. – P. 378–398.
47. Razuvaev, G. A., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A. ESR investigation of copper(I) complexes with o-semiquinolone ligands // *J. Organomet. Chem.* – 1978. – V. 160. – N. 1. – P. 361–371.
48. Brown, D. G., Reinprecht, J. T., Vogel, G. C. Synthesis and characterization of copper(II) catecholato complexes // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1976. – V. 12. – N. 5. – P. 399–404.
49. Прокофьев, А. И., Прокофьева, Т. И., Бубнов, Н. Н., Солодовников, С. П., Белостотская, И. С., Ершов, В. В., Кабачник, М. И. // *Доклады Академии наук СССР.* – 1977. – V. 234. – P. 603.
50. Кукес, С. Г., Прокофьев, А. И., Масалимов, А. С., Бубнов, Н. Н., Солодовников, С. П., Кабачник, М. И. Свободные радикалы при взаимодействии ортохинонов с ацетилацетонатами некоторых переходных металлов // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая.* – 1978. – P. 1519–1526.
51. Пискунов, А. ., Черкасов, В. К., Дружков, Н. О., Абакумов, Г. А., Икорский, В. Н. Исследование о-семихиноновых комплексов — производных пространственно-затрудненного ди-о-хинона // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2005. – N. 7. – P. 1580.
52. Poddel'sky, A. I., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A. Transition metal complexes with bulky 4,6-di-tert-butyl-N-aryl(alkyl)-o-iminobenzoquinonato ligands: Structure, EPR and magnetism // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – N. 3–4. – P. 291–324.
53. Poddel'sky, A. I., Druzhkov, N. O., Fukin, G. K., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A. Bifunctional iminopyridino-catechol and its o-quinone: Synthesis and investigation of coordination abilities // *Polyhedron.* – 2017. – V. 124. – P. 41–50.

54. Martyanov, K. A., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A., Samsonov, M. A., Khrizanforova, V. V., Budnikova, Y. H., Kuropatov, V. A. New sterically-hindered o-quinones annelated with metal-dithiolates: regiospecificity in oxidative addition reactions of a bifacial ligand to the Pd and Pt complexes // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 17. – P. 7400–7405.
55. Kuropatov, V., Klementieva, S., Fukin, G., Mitin, A., Ketkov, S., Budnikova, Y., Cherkasov, V., Abakumov, G. Novel method for the synthesis of functionalized tetrathiafulvalenes, an acceptor–donor–acceptor molecule comprising of two o-quinone moieties linked by a TTF bridge // *Tetrahedron.* – 2010. – V. 66. – N. 38. – P. 7605–7611.
56. Poneti, G., Mannini, M., Cortigiani, B., Poggini, L., Sorace, L., Otero, E., Saintavit, P., Sessoli, R., Dei, A. Magnetic and Spectroscopic Investigation of Thermally and Optically Driven Valence Tautomerism in Thioether-Bridged Dinuclear Cobalt–Dioxolene Complexes // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 20. – P. 11798–11805.
57. Alley, K. G., Poneti, G., Robinson, P. S. D., Nafady, A., Moubaraki, B., Aitken, J. B., Drew, S. C., Ritchie, C., Abrahams, B. F., Hocking, R. K., Murray, K. S., Bond, A. M., Harris, H. H., Sorace, L., Boskovic, C. Redox Activity and Two-Step Valence Tautomerism in a Family of Dinuclear Cobalt Complexes with a Spiroconjugated Bis(dioxolene) Ligand // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – N. 22. – P. 8304–8323.
58. Abramov, P. A., Gritsan, N. P., Suturina, E. A., Bogomyakov, A. S., Sokolov, M. N. Rhenium Complex with Noninnocent Dioxolene Ligand: Combined Experimental and ab Initio Study of [(3,5-di-*tert*-Bu₂C₆H₂O₂)ReCl₃(OPPh₃)] // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N. 14. – P. 6727–6735.
59. Ozarowski, A., McGarvey, B. R., Peppe, C., Tuck, D. G. Metal(II) derivatives of 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-ortho-benzoquinone. EPR study of conformation in biradicals // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – N. 9. – P. 3288–3293.
60. Пискунов, А. В., Масленников, С. В., Черкасов, В. К., Спирина, И. В., Масленников, В. П. Окисление металлов II группы 3,5-ди-*tert*-бутил-1,2-бензохиноном // *Журнал общей химии.* – 2002. – V. 72. – N. 6. – P. 997–1003.
61. Пискунов, А. В., Масленников, С. В., Спирина, И. В., Масленников, В. П. Синтез полиядерных металлоорганических и о-хиноновых соединений прямым окислением металлов в неводных средах // *Координационная химия.* – 2002. – V. 28. – N. 11. – P. 861–868.
62. Полуэктов, Н. С., Церкаевич, К. В. Соединения редкоземельных элементов с пирокатехином и пирогаллолом в слабощелочной среде // *Журнал неорганической химии.*

– 1967. – V. 112. – N. 7. – P. 1862–1866.

63. Sofen, S. R., Cooper, S. R., Raymond, K. N. Crystal and molecular structures of tetrakis(catecholato)hafnate(IV) and -cerate(IV). Further evidence for a ligand field effect in the structure of tetrakis(catecholato)uranate(IV) // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18. – N. 6. – P. 1611–1616.

64. Freeman, G. E., Raymond, K. N. Specific sequestering agents for the actinides. 12. Synthetic and structural chemistry of gadolinium and holmium catecholates // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24. – N. 9. – P. 1410–1417.

65. Разуваев, Г. А., Абакумов, Г. А., Климов, Е. С. Комплексы о-семихинонов с хлоридами металлов III группы // *Доклады Академии наук СССР.* – 1971. – V. 201. – N. 3. – P. 624–627.

66. Лобанов, А. В., Абакумов, Г. А., Разуваев, Г. А. Комплексы переходных металлов с о-семихиноновым лигандом // *Доклады Академии наук СССР.* – 1977. – V. 235. – N. 4. – P. 824–827.

67. Разуваев, Г. А., Шальнова, К. Г., Абакумова, Л. Г., Абакумов, Г. А. Пирокатехинолятные и семихинолятные комплексы переходных металлов // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая.* – 1977. – V. 7. – P. 1642–1645.

68. Dei, A., Gatteschi, D., Pécaut, J., Poussereau, S., Sorace, L., Vostrikova, K. Crystal field and exchange effects in rare earth semiquinone complexes // *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. II C - Chem.* – 2001. – V. 4. – N. 2. – P. 135–141.

69. Caneschi, A., Dei, A., Gatteschi, D., Sorace, L., Vostrikova, K. Antiferromagnetic Coupling in a Gadolinium(III) Semiquinonato Complex // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – N. 1. – P. 246–248.

70. Dei, A., Gatteschi, D., Massa, C. A., Pardi, L. A., Poussereau, S., Sorace, L. Spontaneous Symmetry Breaking in the Formation of a Dinuclear Gadolinium Semiquinonato Complex: Synthesis, High-Field EPR Studies, and Magnetic Properties // *Chem. - A Eur. J.* – 2000. – V. 6. – N. 24. – P. 4580–4586.

71. Kuzyaev, D. M., Vorozhtsov, D. L., Druzhkov, N. O., Lopatin, M. A., Baranov, E. V., Cherkasov, A. V., Fukin, G. K., Abakumov, G. A., Bochkarev, M. N. 3,5-Di-tert-butyl-o-benzoquinone complexes of lanthanides // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 698. – P. 35–41.

72. Абакумов, Г. А., Климов, Е. С., Ершов, В. В., Белостотская, И. С. Спектры ЭПР хелатных комплексов 3,6-ди-трет-бутилбензохинона-1,2 с галогенидами элементов III группы //

Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1975. – N. 4. – P. 927–930.

73. Федюшкин, И. Л., Неводчиков, В. И., Бочкарев, М. Н. Комплексы лантана с анион-радикалами 2,2'-бипиридила и 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1995. – N. 11. – P. 2278–2280.

74. Бочкарев, М. Н., Фагин, А. А., Федюшкин, И. Л., Петровская, Т. В., Эванс, В. Д., Грици, М. А., Зиллер, Д. В. Алкил(арил)оксипроизводные тулия(III) // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1999. – N. 9. – P. 1804–1807.

75. Климов, Е. С., Лобанов, А. В., Абакумов, Г. А. Спектры ЭПР хелатных комплексов 1,2-нафтохинона и 9,10-фенантренхинона с галогенидами элементов III группы // Известия Академии наук СССР. Серия химическая.1. – 1981. – N. 9. – P. 2028–2032.

76. Lopes, I., Dias, R., Domingos, Â., Marques, N. Organo-f-element chemistry with multidentate nitrogen ligands // J. Alloys Compd. – 2002. – V. 344. – N. 1–2. – P. 60–64.

77. Mallakpour, S., Behnamfar, M. T., Dinari, M., Hadadzadeh, H. Preparation of new fluorophore lanthanide complexes-Cloisite nanohybrids using the tricationic Pr(III), Gd(III) and Dy(III) complexes with 9,10-phenanthrenequinone // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2015. – V. 137. – P. 1206–1212.

78. Werner, D., Zhao, X., Best, S. P., Maron, L., Junk, P. C., Deacon, G. B. Bulky Ytterbium Formamidinates Stabilise Complexes with Radical Ligands, and Related Samarium “Tetracyclone” Chemistry // Chem. – A Eur. J. – 2017. – V. 23. – N. 9. – P. 2084–2102.

79. Klementyeva, S. V., Lukoyanov, A. N., Afonin, M. Y., Mörtel, M., Smolentsev, A. I., Abramov, P. A., Starikova, A. A., Khusniyarov, M. M., Konchenko, S. N. Europium and ytterbium complexes with: O -iminoquinonato ligands: Synthesis, structure, and magnetic behavior // Dalt. Trans. – 2019. – V. 48. – N. 10. – P. 3338–3348.

80. Bochkaev, M. N., Fagin, A. A., Druzhkov, N. O., Cherkasov, V. K., Katkova, M. A., Fukin, G. K., Kurskii, Y. A. Synthesis and characterization of phenanthren-o-iminoquinone complexes of rare earth metals // J. Organomet. Chem. – 2010. – V. 695. – N. 25–26. – P. 2774–2780.

81. Cloke, F. G. N., De Lemos, H. C., Sameh, A. A. Homoleptic diazadiene complexes of titanium, yttrium, and some lanthanoid elements // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1986. – V. 7. – N. 17. – P. 1344–1345.

82. Трифонов, А. А., Протченко, А. В., Черкасов, В. К., Бочкарев, М. Н. Синтез и свойства диазациенового комплекса иттербия (N, N'-трет-Bu-dab)₂Yb // Металлорганическая химия.

– 1989. – V. 2. – N. 2. – P. 471.

83. Bochkarev, M. N., Trifonov, A. A., N. Cloke, F. G., Dalby, C. I., Matsunaga, P. T., Andersen, R. A., Schumann, H., Loebel, J., Hemling, H. Synthesis, magnetic susceptibility and X-ray crystal structure of $(t\text{BuNCHCHN}t\text{Bu})_3\text{Yb}$ // *J. Organomet. Chem.* – 1995. – V. 486. – N. 1–2. – P. 177–182.

84. Trifonov, A. A., Kurskii, Y. A., Bochkarev, M. N., Muehle, S., Dechert, S., Schumann, H. Diazabutadiene derivatives of ytterbocenes. Syntheses, properties, and crystal structures of the $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{ButNCHCHNBut})$ and $[\text{CpYb}(\mu_2\text{-OC}_{13}\text{H}_8\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{O})(\text{THF})]_2$ complexes // *Russ. Chem. Bull.* – 2003. – V. 52. – N. 3. – P. 601–606.

85. Trifonov, A. A., Fedorova, E. A., Fukin, G. K., Druzhkov, N. O., Bochkarev, M. N. C–C Coupling and C–H Bond Activation—Unexpected Pathways in the Reactions of $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2(\text{thf})_2]$ with Diazadienes // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – N. 38. – P. 5045–5048.

86. Jones, C., Stasch, A., Woodul, W. D. Gallyl lanthanide complexes containing unsupported Ln–Ga (Ln = Sm, Eu, Yb or Tm) bonds // *Chem. Commun.* – 2008. – N. 1. – P. 113–115.

87. Mahrova, T. V., Fukin, G. K., Cherkasov, A. V., Trifonov, A. A., Ajellal, N., Carpentier, J. F. Yttrium complexes supported by linked bis(amide) ligand: Synthesis, structure, and catalytic activity in the ring-opening polymerization of cyclic esters // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 9. – P. 4258–4266.

88. Panda, T. K., Kaneko, H., Pal, K., Tsurugi, H., Mashima, K. Salt metathesis and direct reduction reactions leading to group 3 metal complexes with a N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene ligand and their solid-state structures // *Organometallics.* – 2010. – V. 29. – N. 11. – P. 2610–2615.

89. Pan, C.-L., Chen, W., Song, J. Lanthanide(II)–Alkali Sandwich Complexes with Cation–Arene π Interactions: Synthesis, Structure, and Solvent-Mediated Redox Transformations // *Organometallics.* – 2011. – V. 30. – N. 8. – P. 2252–2260.

90. Kissel, A. A., Lyubov, D. M., Mahrova, T. V., Fukin, G. K., Cherkasov, A. V., Glukhova, T. A., Cui, D., Trifonov, A. A. Rare-earth dichloro and bis(alkyl) complexes supported by bulky amido–imino ligand. Synthesis, structure, reactivity and catalytic activity in isoprene polymerization // *Dalt. Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 25. – P. 9211–9225.

91. Lorenz, V., Hrib, C. G., Grote, D., Hilfert, L., Krasnopolski, M., Edelmann, F. T. Diazadiene complexes of the heavy alkaline-earth metals strontium and barium: Structures and reactivity //

Organometallics. – 2013. – V. 32. – N. 16. – P. 4636–4642.

92. Rausch, J., Lorenz, V., Hrib, C. G., Frettlöh, V., Adlung, M., Wickleder, C., Hilfert, L., Jones, P. G., Edelmann, F. T. Heterometallic europium disiloxanediolates: Synthesis, structural diversity, and photoluminescence properties // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – N. 21. – P. 11662–11674.

93. Li, J., Zhao, C., Liu, J., Huang, H., Wang, F., Xu, X., Cui, C. Activation of Ene-Diamido Samarium Methoxide with Hydrosilane for Selectively Catalytic Hydrosilylation of Alkenes and Polymerization of Styrene: An Experimental and Theoretical Mechanistic Study // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 17. – P. 9105–9111.

94. Li, J., Lamsfus, C., Song, C., Liu, J., Fan, G., Maron, L., Ui, C., Li, J., Song, C., Liu, J., Fan, G., Cui, C., Lamsfus, C. A., Aron, L. M. Samarium-Catalyzed Diastereoselective Double Addition of Phenylphosphine to Imines and Mechanistic Studies by DFT Calculations // *ChemCatChem.* – 2017. – V. 9. – N. 8. – P. 1368–1372.

95. Liu, J., Chen, W., Li, J., Cui, C. Rare-Earth-Catalyzed Regioselective Hydrosilylation of Aryl-Substituted Internal Alkenes // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – N. 3. – P. 2230–2235.

96. Chen, W., Song, H., Li, J., Cui, C. Catalytic Selective Dihydrosilylation of Internal Alkynes Enabled by Rare-Earth Ate Complex // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2020. – V. 59. – N. 6. – P. 2365–2369.

97. Long, J., Tolpygin, A. O., Cherkasov, A. V., Lyssenko, K. A., Guari, Y., Larionova, J., Trifonov, A. A. Single-Molecule Magnet Behavior in Dy^{3+} Half-Sandwich Complexes Based on Ene-Diamido and Cp^* Ligands // *Organometallics.* – 2019. – V. 38. – N. 4. – P. 748–752.

98. Schumann, H., Hummert, M., Lukoyanov, A. N., Chudakova, V. A., Fedushkin, I. L. Organometallic compounds of the lanthanides. Calcium and neodymium complexes containing the dpp-BIAN ligand system: Synthesis and molecular structure of $[(dpp-BIAN)Ca(THF)_2]_2$ and $[(dpp-BIAN)NdCl(THF)_2]_2$ // *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* – 2007. – V. 62. – N. 9. – P. 1107–1111.

99. Vasudevan, K., Cowley, A. H. Synthesis and structures of 1,2-bis(imino)acenaphthene (BIAN) lanthanide complexes that involve the transfer of zero, one, or two electrons // *Chem. Commun.* – 2007. – N. 33. – P. 3464–3466.

100. Fedushkin, I. L., Skatova, A. A., Yambulatov, D. S., Cherkasov, A. V., Demeshko, S. V. Europium complexes with 1,2-bis(arylimino)acenaphthenes: A search for redox isomers // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64. – N. 1. – P. 38–43.

101. Fedushkin, I. L., Maslova, O. V., Hummert, M., Schumann, H. One- and two-electron-transfer reactions of (dpp-Bian)Sm(dme)₃ // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 6. – P. 2901–2910.
102. Fedushkin, I. L., Maslova, O. V., Lukoyanov, A. N., Fukin, G. K. Anionic and neutral bis(diimine)lanthanide complexes // *Comptes Rendus Chim.* – 2010. – V. 13. – N. 6–7. – P. 584–592.
103. Fedushkin, I. L., Yambulatoev, D. S., Skatova, A. A., Baranov, E. V., Demeshko, S., Bogomyakov, A. S., Ovcharenko, V. I., Zueva, E. M. Ytterbium and Europium Complexes of Redox-Active Ligands: Searching for Redox Isomerism // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 16. – P. 9825–9833.
104. Klementyeva, S. V., Starikova, A. A., Abramov, P. A. Reactions of [(dpp-Bian)Ln(dme)₂] (Ln = Eu, Yb) with some oxidants // *Inorg. Chem. Commun.* – 2018. – V. 92. – P. 40–45.
105. Yambulatoev, D. S., Skatova, A. A., Cherkasov, A. V., Fedushkin, I. L. Addition of phenylacetylene and camphor to the complex [(dpp-bian)Eu(dme)₂] (dpp-bian is the 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene dianion) // *Russ. Chem. Bull.* – 2017. – V. 66. – N. 7. – P. 1187–1195.
106. Fedushkin, I. L., Skatova, A. A., Fukin, G. K., Hummert, M., Schumann, H. Addition of Enolisable Ketones to (dpp-bian)Mg(THF)₃ [dpp-bian = 1,2-Bis{(2,6-diisopropylphenyl)imino}acenaphthene] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005. – N. 12. – P. 2332–2338.
107. Fedushkin, I. L., Lukoyanov, A. N., Baranov, E. V. Lanthanum Complexes with a Diimine Ligand in Three Different Redox States // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – N. 8. – P. 4301–4309.
108. Fedushkin, I. L., Lukina, D. A., Skatova, A. A., Lukoyanov, A. N., Cherkasov, A. V., Razuvaev, G. A., Li, R., *Chemcomm*, /, Communication, C. Ca(II), Yb(II) and Tm(III) complexes with tri- and tetra-anions of 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – N. 92. – P. 12950–12953.
109. Lukina, D. A., Skatova, A. A., Sokolov, V. G., Baranov, E. V., Demeshko, S., Ketkov, S. Y., Fedushkin, I. L. Low-coordinate Sm(II) and Yb(II) complexes derived from sterically-hindered 1,2-bis(imino)acenaphthene (Ar^{BIG}-bian) // *Dalt. Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 41. – P. 14445–14451.
110. Sokolov, V. G., Lukina, D. A., Skatova, A. A., Moskalev, M. V., Baranov, E. V., Fedushkin, I. L. Samarium and ytterbium complexes based on sterically hindered 1,2-bis(imino)acenaphthene* // *Russ. Chem. Bull.* – 2021. – V. 70. – N. 11. – P. 2119–2129.

111. Evans, W. J., Grate, J. W., Choi, H. W., Bloom, I., Hunter, W. E., Atwood, J. L. Solution Synthesis and Crystallographic Characterization of the Divalent Organosamarium Complexes (CSMeS)₂Sm(THF)* // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107. – N. 18. – P. 941–946.
112. Абакумов, Г. Н., Дружков, Н. О., Курский, Ю. А., Шавырин, А. С. Исследование продуктов термического превращения замещенных N-арил-о-хинониминов методом ЯМР // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2003. – N. 3. – P. 682.
113. Cherkasov, V. K., Druzhkov, N. O., Kocherova, T. N., Shavyrin, A. S., Fukin, G. K. N,N'-Disubstituted phenanthrene-9,10-diimines: Synthesis and NMR spectroscopic study // Tetrahedron. – 2012. – V. 68. – N. 5. – P. 1422–1426.
114. Mironova, O. A., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Synthesis, structural and IR spectral studies of lanthanide (Nd, Sm) phenyl- and 2-pyridylthiolates supported by bulky 2, 6-diisopropylphenyl substituted b-diketiminato ligand // Polyhedron. – 2019. – V. 159. – P. 337–344.
115. Lyle, S. J., Rahman, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—I: A comparison of direct methods // Talanta. – 1963. – V. 10. – N. 11. – P. 1177–1182.
116. Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr. Sect. A. – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.
117. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. Sect. C. – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.
118. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Crystallogr. – 2009. – V. 42. – N. 2. – P. 339–341.
119. Sinitsa, D. K., Sukhikh, T. S., Petrov, P. A., Nadolinny, V. A., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Structural Diversity of Calcium, Strontium, and Barium Complexes with Reduced Forms of the 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone Ligand // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – N. 39–40. – P. 4373–4383.
120. Evans, W. J. The expansion of divalent organolanthanide reduction chemistry via new molecular divalent complexes and sterically induced reduction reactivity of trivalent complexes // J. Organometallic Chem. – 2002. – V. 647. – N. 1–2. – P. 2–11.
121. Piskunov, A. V., Lado, A. V., Fukin, G. K., Baranov, E. V., Abakumova, L. G., Cherkasov,

- V. K., Abakumov, G. A. The Reaction of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone with tin amalgam: Synthesis and structure of tin catecholato complexes // *Heteroat. Chem.* – 2006. – V. 17. – N. 6. – P. 481–490.
122. Piskunov, A. V., Maleeva, A. V., Meshcheryakova, I. N., Fukin, G. K. Redox reactions involving the indium(III) catecholate complexes // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* – 2013. – V. 39. – N. 3. – P. 245–256.
123. Sinitza, D. K., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Structural Variety, Isomerism, and Interconversions of Polynuclear Samarium Complexes with Reduced 9,10-Phenanthrenequinone Ligand // *Organometallics.* – 2024. – V 43 –N. 2 – P. 94–107
124. Abakumov, G. A., Druzhkov, N. O., Kurskii, Y. A., Shavyrin, A. S. NMR study of products of thermal transformation of substituted N-aryl-o-quinoneimines // *Russ. Chem. Bull.* – 2003. – V. 52. – N. 3. – P. 712–717.
125. Ilyakina, E. V., Poddel'sky, A. I., Piskunov, A. V., Fukin, G. K., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A. The Features of Interaction of Bis(4, 6-di-tert-butyl-N-(2, 6-diisopropylphenyl)-o-amidophenolato)tin(IV) with Bromine and Iodine // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2012. – V. 638. – N. 9. – P. 1323–1327.
126. Bochkarev, M. N., Fagin, A. A., Druzhkov, N. O., Cherkasov, V. K., Katkova, M. A., Fukin, G. K., Kurskii, Y. A. Synthesis and characterization of phenanthren-o-iminoquinone complexes of rare earth metals // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695. – N. 25–26. – P. 2774–2780.
127. Lado, A. V., Poddel'sky, A. I., Piskunov, A. V., Fukin, G. K., Baranov, E. V., Ikorskii, V. N., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A. Oxidative addition of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone and 4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-di-iso-propylphenyl)-o-iminobenzoquinone to SnCl₂ // *Inorganica Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – N. 15. – P. 4443–4450.
128. Poddel'sky, A. I., Smolyaninov, I. V., Skatova, A. A., Lukoyanov, A. N., Fukin, G. K., Berberova, N. T., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A. Diradical Bis-o-iminosemiquinonato Zinc Complex: Spectroscopy, Magneto- and Electrochemistry // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2008. – V. 634. – N. 6–7. – P. 1154–1160.
129. Abakumov, G. A., Poddel'sky, A. I., Bubnov, M. P., Fukin, G. K., Abakumova, L. G., Ikorskii, V. N., Cherkasov, V. K. Manganese(III) and rhenium(II) complexes with bulky 4,6-di-tert-butyl-N-(2, 6-di-iso-propylphenyl)-o-iminobenzoquinonato ligands via carbonyls of corresponding metals // *Inorganica Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – N. 13. – P. 3829–3840.
130. Zhang, F., Zhang, J., Zhou, X. Facile Construction of Yttrium Pentasulfides from Yttrium

Alkyl Precursors: Synthesis, Mechanism, and Reactivity // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 4. – P. 2070–2077.

131. Kühling, M., Liebing, P., Takats, J., Engelhardt, F., Hilfert, L., Busse, S., Edelmann, F. T. Deliberate synthesis and structural characterization of a scorpionate-supported cerium(III)pentasulfide complex // *Inorg. Chem. Commun.* – 2019. – V. 106. – P. 34–37.

132. Kühling, M., McDonald, R., Liebing, P., Hilfert, L., Ferguson, M. J., Takats, J., Edelmann, F. T. Stabilization of molecular lanthanide polysulfides by bulky scorpionate ligands // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 25. – P. 10118–10121.

133. Fagin, A. A., Kuznetsova, O. V., Balashova, T. V., Cherkasov, A. V., Fukin, G. K., Bochkarev, M. N. Iodide-sulfides of dysprosium: Elucidation of the pathway to lanthanide iodide-sulfide-nitride clusters // *Inorganica Chim. Acta.* – 2018. – V. 469. – P. 227–230.

134. Ma, Y.-Z., Bestgen, S., Gamer, M. T., Konchenko, S. N., Roesky, P. W. Polysulfide Coordination Clusters of the Lanthanides // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – N. 43. – P. 13249–13252.

135. Sinitsa, D. K., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Synthesis, structures, and one- or two-electron reduction reactivity of mononuclear lanthanide (Ho, Dy) complexes with sterically hindered o-iminobenzoquinone ligands // *Polyhedron.* – 2021. – V. 195. – P. 114967.

136. Veauthier, J. M., Schelter, E. J., Carlson, C. N., Scott, B. L., Da Re, R. E., Thompson, J. D., Kiplinger, J. L., Morris, D. E., John, K. D. Direct comparison of the magnetic and electronic properties of samarocene and ytterbocene terpyridine complexes // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – N. 13. – P. 5841–5849.

137. Abakumov, G. A., Druzhkov, N. O., Kocherova, T. N., Kozhanov, K. A., Murugova, A. V., Egorova, E. N. Coordination ability of N,N'-disubstituted 9,10-phenanthrenediimines // *Dokl. Chem.* – 2016. – V. 467. – N. 2. – P. 109–112.

138. Duraisamy, R., Liebing, P., Harmgarth, N., Lorenz, V., Hilfert, L., Busse, S., Engelhardt, F., Edelmann, F. T. The Manifold Structural Chemistry of Alkali Metal Enediamide Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019. – N. 28. – P. 3343–3351.

139. Gao, B., Luo, X., Gao, W., Huang, L., Gao, S. M., Liu, X., Wu, Q., Mu, Y. Chromium complexes supported by phenanthrene-imine derivative ligands: synthesis, characterization and catalysis on isoprenecis-1,4 polymerization // *Dalt. Trans.* – 2012. – V. 41. – N. 9. – P. 2755–2763.

140. Mironova, O. A., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Structural Diversity

and Multielectron Reduction Reactivity of Samarium(II) Iodido- β -diketiminato Complexes Dependent on Tetrahydrofuran Content // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – N. 39. – P. 15484–15498.

141. Zhang, F., Zhang, J., Chen, Z., Weng, L., Zhou, X. An Yttrium Organic cyclo-P₄ Complex and Its Selective Conversions // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N. 13. – P. 8451–8459.

142. Patel, D., Tuna, F., McInnes, E. J. L., Lewis, W., Blake, A. J., Liddle, S. T., Patel, [D, Lewis, W., Blake, A. J., Liddle, S. T., Tuna, F., McInnes, E. J. L. An Actinide Zintl Cluster: A Tris(triamidouranium) μ_3 - η^2 : η^2 : η^2 -Heptaphosphanortricyclane and Its Diverse Synthetic Utility // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – N. 50. – P. 13334–13337.

143. Huang, W., Diaconescu, P. L. P₄ Activation by Lanthanum and Lutetium Naphthalene Complexes Supported by a Ferrocene Diamide Ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 2013. – N. 22–23. – P. 4090–4096.

144. Hönle, W., Schnering, H. G. V. Die Strukturen der Heptahetero-Nortricyclene P₇(Sime₃)₃ und P₄(Sime₂)₃ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1978. – V. 440. – N. 1. – P. 171–182.

145. Ahlrichs, R., Fenske, D., Fromm, K., Krautscheid, H., Krautscheid, U., Treutler, O. Zintl Anions as Starting Compounds for the Synthesis of Polynuclear Transition Metal Complexes // *Chem. – A Eur. J.* – 1996. – V. 2. – N. 2. – P. 238–244.

146. Huang, W., Diaconescu, P. L. P₄activation by group 3 metal arene complexes // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – N. 16. – P. 2216–2218.

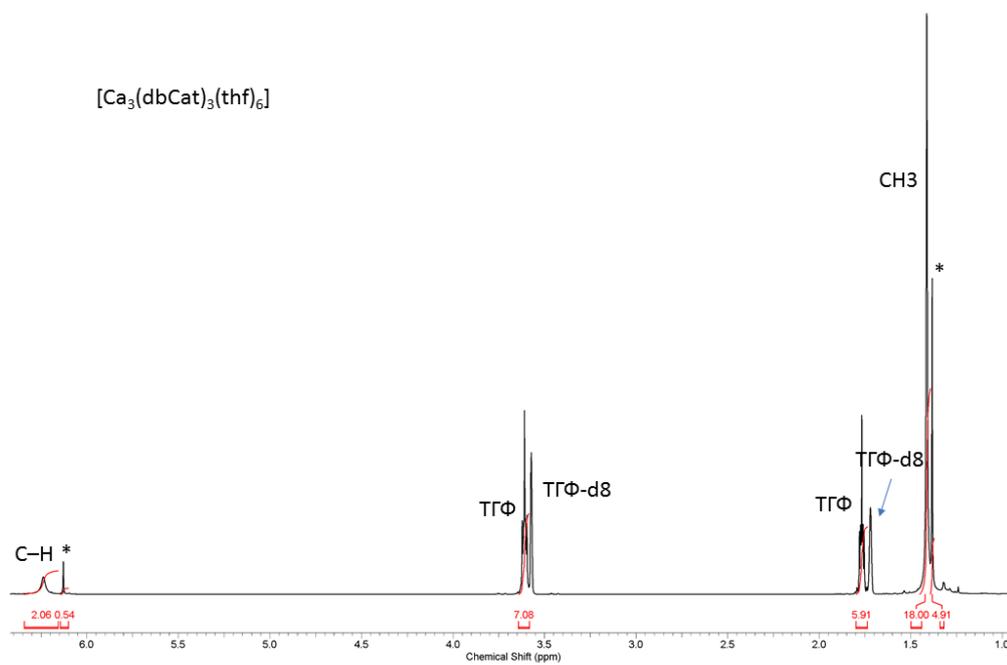
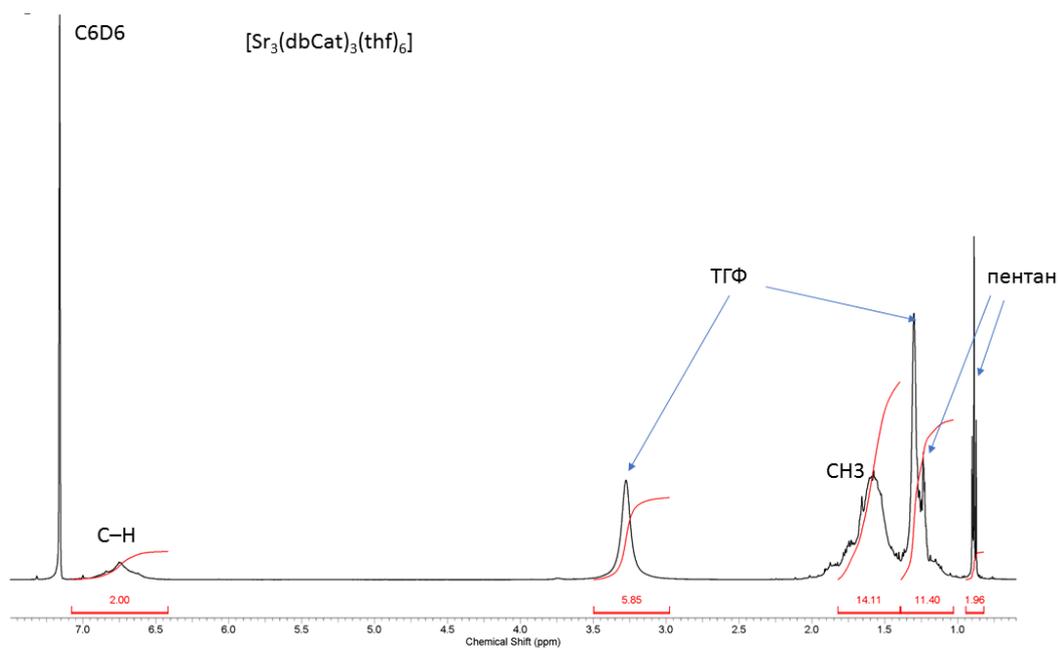
147. Arrowsmith, M., Hill, M. S., Johnson, A. L., Kociok-Köhn, G., Mahon, M. F. Attenuated Organomagnesium Activation of White Phosphorus // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – N. 27. – P. 7882–7885.

148. Yadav, R., Weber, M., Singh, A. K., Münzfeld, L., Gramüller, J., Gschwind, R. M., Scheer, M., Roesky, P. W. A Structural Diversity of Molecular Alkaline-Earth-Metal Polyphosphides: From Supramolecular Wheel to Zintl Ion // *Chem. – A Eur. J.* – 2021. – V. 27. – N. 56. – P. 14128–14137.

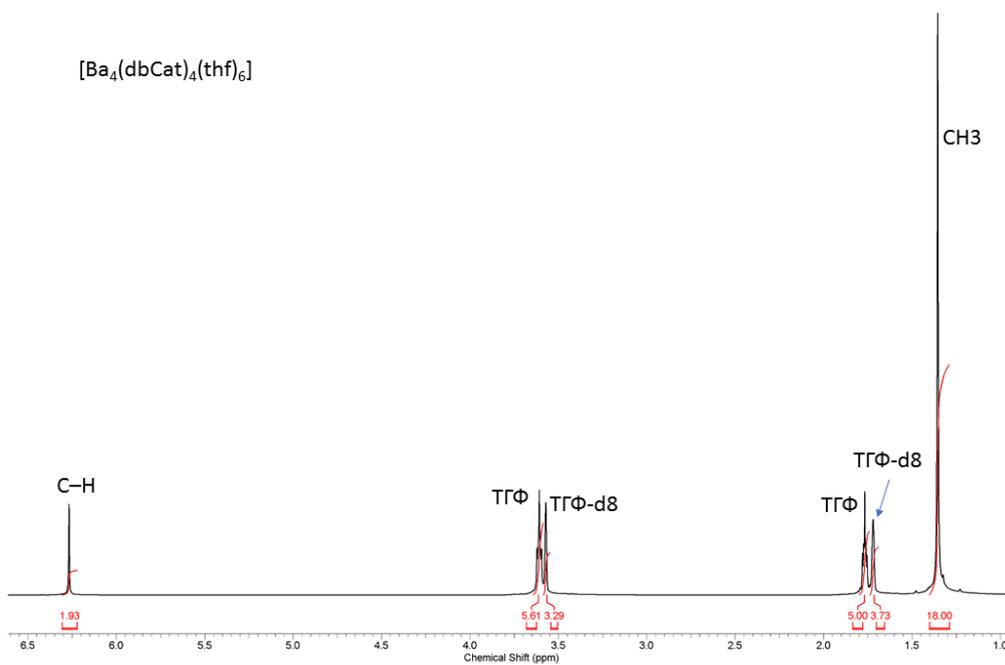
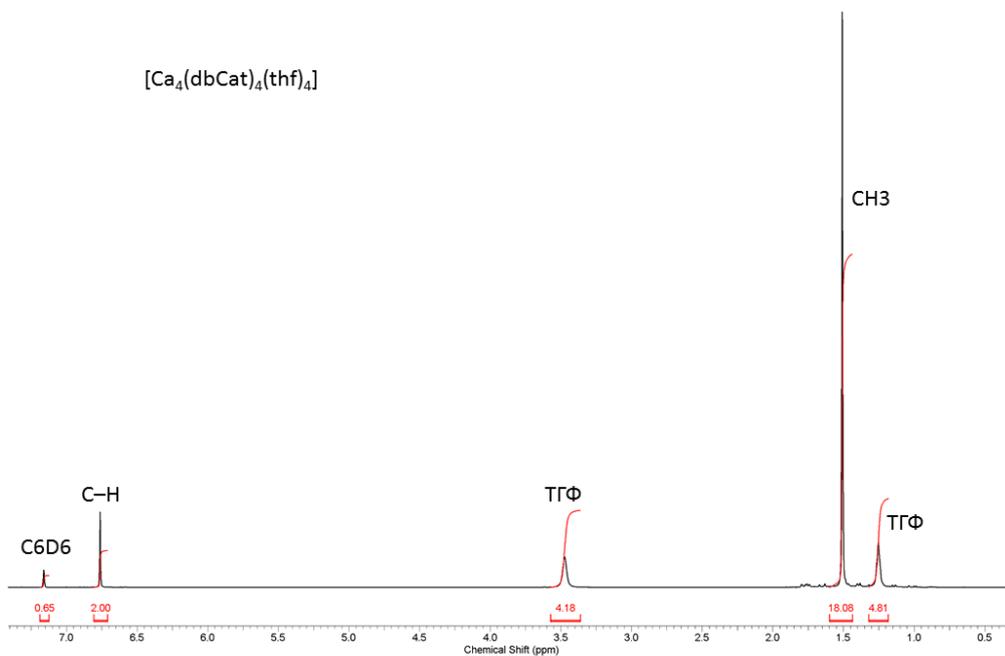
149. Пискунов, А. В., Ладю, А. В., Абакумов, Г. А., Черкасов, В. К., Кузнецова, О. В., Фукин, Г. К., Баранов, Е. В. Синтез катехолатных и о-семихиноновых комплексов магния окислением металла 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном. // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2007. – N. 1. – P. 92–98.

150. Lynch, M. W., Hendrickson, D. N., Fitzgerald, B. J., Pierpont, C. G. Ligand-induced valence tautomerism in manganese-quinone complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – N. 13. – P. 3961–3963.
151. Shoner, S. C., Power, P. P. Neutral catecholate derivatives of manganese and iron: synthesis and characterization of the metal-oxygen cubane-like species $M_4(\text{DBCat})_4(\text{py})_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$), the trinuclear complex $\text{Mn}_3(\text{DBCat})_4(\text{py})_4$, and the dimers $M_2(\text{DBCat})_2(\text{py})_n$ ($M = \text{Mn}, n = 6; M = \text{Fe}, n = 4,6$) // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – N. 6. – P. 1001–1010.
152. Olmstead, M. M., Power, P. P., Sigel, G. A. Structural and spectroscopic properties of the cobalt(II) 3,5-di-tert-butylcatecholate tetramer having a distorted Co_4O_4 cubane core // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – N. 3. – P. 580–583.
153. Сафьянов, Ю. Н., Захаров, Л. Н., Стручков, Ю. Т., Лобанов, А. В., Черкасов, В. К., Абакумов, Г. А. Молекулярная и кристаллическая структура тетра-[(пиридин)(3,5-ди-tert-бутил-1,2-катехолато)меди(II)] // *Координационная химия.* – 1989. – V. 15. – P. 1233.
154. Olmstead, M. M., Power, P. P., Speier, G., Tyeclár, Z. Synthesis and structure of a tetranuclear copper(II) 3,5-di-tert-butylcatecholate pyridine complex, $[\text{Cu}(\text{DTBC})\text{Py}]_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ // *Polyhedron.* – 1988. – V. 7. – N. 8. – P. 609–614.
155. Пискунов, А. В., Малеева, А. В., Мещерякова, И. Н., Фукин, Г. К. Окислительно-восстановительные реакции с участием катехолатных комплексов индия(III) // *Координационная химия.* – 2013. – V. 39. – N. 3. – P. 147–159.

Приложения



Приложение 1. (сверху) Спектр 1H ЯМР комплекса **23** в C_6D_6 . Звёздочкой отмечены сигналы второй формы в растворе. (снизу) Спектр 1H ЯМР комплекса **22** в ТГФ- d_8 .



Приложение 2. (сверху) Спектр ^1H ЯМР комплекса **25** в C_6D_6 . (снизу) Спектр ^1H ЯМР комплекса **24** в TГФ-d₈.