

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г. А. РАЗУВАЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

на правах рукописи

**ЯМБУЛАТОВ
ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ**

**КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ
С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, чл-корр. РАН

Федюшкин Игорь Леонидович

Нижний Новгород – 2017

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1. Соединения европия и иттербия с редокс-активными лигандами	9
1.1.1. Редокс-активные лиганды дииминового ряда	9
1.1.2. Соединения европия и иттербия с 1,4-диаза-1,3-бутадиенами	13
1.1.3. Соединения европия и иттербия с biam-лигандами	17
1.2. Гетеробиметаллические комплексы лантаноидов.....	23
1.2.1. Гетеробиметаллические комплексы ate-типа	24
1.2.2. Гетеробиметаллические комплексы лантаноидов с непереходными металлами	25
1.2.3. Гетеробиметаллические комплексы лантаноидов с переходными металлами	28
1.2.4. Гетеробиметаллические комплексы двух различных лантаноидов	30
1.3. Люминесцентные свойства лантаноидов	33
1.3.1. Люминесценция. Общая характеристика.....	33
1.3.2. Апконверсионная люминесценция	38
1.4. Явление редокс-изомерии в комплексах металлов	40
1.4.1. Редокс-изомерия в органических производных переходных металлов	41
1.4.2. Редокс-изомерия в комплексах переходных металлов с дииминовыми лигандами.....	45
1.4.3. Сольватиндуцированный внутримолекулярный перенос электрона в аценафтен-1,2-дииминовом комплексе урана	47
1.4.4. Редокс-изомерные системы иттербия.....	48
Глава 2. Результаты и их обсуждение	54
2.1. Синтез, исследование строения и свойств новых производных европия(II) с редокс-активными диимино- и монооминовыми производными аценафтенхинона и 9,10-фенантренхинона.....	54
2.2. Строение комплексов 1-6.....	61
2.3. Синтез производных европия(II) с дииминовыми лигандами	65
2.4. Строение комплексов 7-12, 18.....	74

2.5. Синтез, строение и свойства новых гетеробиметаллических производных лантаноидов с редокс-активными дииминовыми лигандами.....	81
2.6. Синтез, строение и свойства новых гетеролигандных комплексов европия(II)	89
2.7. Реакции аценафтен-1,2-дииминовых производных европия с соединениями, содержащими подвижный атом водорода	94
2.8. Поиск редокс-изомерии в комплексах европия.....	106
Заключение.....	114
Глава 3. Экспериментальная часть	115
3.1. Физико-химические методы исследования.....	115
3.2. Общая техника эксперимента и исходные соединения	116
3.3. Синтез комплексов 1-18.....	118
Приложение.....	125
Выводы	134
Список сокращений и обозначений.....	135
Список литературы.....	138

Введение

Актуальность темы исследования. Металлоорганическая химия и химия координационных соединений занимают важное место в структуре химической науки. В последние десятилетия основные исследования проводились в области органических производных переходных металлов. Так, например, согласно кембриджской базе структурных данных, количественно координационные соединения железа превосходят соединения всех лантаноидов, вместе взятых, более чем в полтора раза. Первые сообщения о синтезе органических производных Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd появились в 1954 году [1]. В последующие 20 лет в химии органических производных лантаноидов наблюдалось затишье. Чистые редкоземельные элементы и их соли были труднодоступны. К тому же у химиков того времени бытовало мнение, что все соединения лантаноидов будут обладать одинаковыми свойствами независимо от самого металла. Более того, смысловая ловушка есть до сих пор в самом названии семейства – редкоземельные элементы. Ошибочное убеждение в том, что содержание РЗЭ в земной коре невелико породило скептический взгляд на перспективы применения соединений лантаноидов.

Успехи горной индустрии по выделению чистых солей РЗЭ и самих металлов существенно снизили их стоимость. В середине 70-х годов XX века появились первые систематические исследования в области органических производных лантаноидов. Разрабатывались, прежде всего, методы синтеза и исследовалась реакционная способность металлоорганических производных. Работы Дикона (Австралия), Шумана (Германия), Андерсена, Эванса (США), Лапперта (Англия), Разуваева и Бочкарёва (СССР) стали классикой химического синтеза соединений лантаноидов [2].

В настоящее время металлоорганические производные лантаноидов образуют обширный класс координационных соединений. Большие ионные радиусы и заполняющаяся 4f валентная оболочка ионов лантаноидов обуславливают уникальные свойства производных f-элементов. Соединения лантаноидов применяются в качестве эффективных катализаторов [3-15], исходных соединений в органическом синтезе [16], при создании материалов с заданными свойствами [17], в том числе материалов, составляющих основу того, без чего невозможно вообразить современные электронные устройства – органических светоизлучающих диодов (OLED) [18-20].

Лантаноиды Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb способны образовывать устойчивые соединения не только в степени окисления +3, но и +2. Первые металлоорганические соединения двухвалентных лантаноидов Cp_2Ln (Cp – цикlopentadiен; Ln = Eu, Yb) были получены в 1965

году [21] по реакции соответствующих металлов в жидком аммиаке с тремя эквивалентами цикlopentadiена. Дийодиды лантаноидов LnI_2 образуются при действии на трийодиды лантаноида соответствующего металла при повышенной температуре [22]. Магнитные и спектральные свойства двух и трёхвалентных соединений отличаются друг от друга. Например, европий(III) имеет эффективный магнитный момент 3.5 МБ, а Eu(II) – 7.95 МБ [23]; атом иттербия(III) парамагнитен, в то время как иттербий(II) – диамагнитен. Дийодиды самария и иттербия используют в качестве одноэлектронных восстановителей в органическом синтезе [24-30]. До 1980 года для характеристики соединений лантаноидов использовались в основном ИК-спектроскопия и элементный анализ. В 1980 году впервые методом РСА была однозначно установлена молекулярная структура соединения двухвалентного лантаноида $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Yb}(\text{THF})]$ [31].

Устойчивость соединений Eu(II) и Yb(II) объясняется полуэмпирическим правилом об устойчивости заполненной на половину ($\text{Eu } 4f^7$) и полностью заполненной ($\text{Yb } 4f^{14}$) 4f-оболочки [32]. Потенциал $E^\circ(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$ для европия, иттербия и самария самый низкий в ряду РЗЭ – это основной физический параметр, определяющий устойчивость степени окисления +2 для соединений лантаноидов [33].

Помимо металлов, редокс-активными могут быть и органические соединения. Органические лиганды, образующие комплексы с металлами, и способные обратимо принимать и отдавать электроны, носят название редокс-активных. Такими лигандами являются кетимины, о-бензохиноны, 1,4-диаза-1,3-бутадиены, аценафтен-1,2-диимины (bian). Бисиминоаценафтенны, сочетая в себе нафталиновую и дииминовую системы, способны обратимо и последовательно принимать до четырёх электронов [34-36]. Комплексы таких лигандов с редокс-неактивными металлами (Mg, Ca, Al, Ga) вступают в реакции одноэлектронного восстановления [37-39], являясь донорами электронов: bian-лиганд, отдавая электрон, переходит из дианионного состояния в анион-радикальное: $(\text{dpp-bian})^{2-} \rightarrow (\text{dpp-bian})^{\cdot-} + e^-$.

В настоящее время более широко изучены комплексы переходных металлов с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами [40-48], такие комплексы с двумя редокс-активными центрами находят широкое применение в катализе различных органических реакций [49-53]. Комплексы непереходных металлов с dpp-bian-лигандом (а также с иными bian-лигандами) широко исследуются в лаборатории Органических производных непереходных металлов ИМХ РАН с 2002 года. В этой лаборатории были получены и исследованы десятки соединений металлов 1, 2, 13 и 14 групп, но соединения лантаноидов с dpp-bian-лигандами остаются менее изучены. К началу данной работы было известно менее трёх десятков комплексов 4f-элементов с bian-лигандами [54-61] из них всего 5 комплексов – соединения европия. Исходя из сказанного,

объектами исследования в данной работе являются комплексы европия с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian). Ансамбль редокс-активного лиганда и атома европия может обладать уникальными магнитными, спектральными и химическими свойствами. Так, например, наличие двух редокс-активных центров может привести к появлению электромерии – существованию нескольких электронных изомеров вещества [62]. Это явление впервые наблюдалось в 1980 Пьерпонт и Бухананом на о-бензохиноновом комплексе кобальта [63], а также Абакумовым, Неводчиковым и Черкасовым на о-бензохиноновом комплексе родия [64]. В дальнейшем были получены различные комплексы d-элементов, на которых также были реализованы обратимые редокс-изомерные процессы. На сегодняшний день есть только два достоверных примера редокс-изомерии, реализованных на металлоорганических комплексах 4f-элементов [56, 60, 65, 66], оба соединения включают в себя два редокс-активных центра – атом Yb и dpp-bian-лиганд.

Совсем недавно начали появляться работы по синтезу соединений, содержащих два различных атома лантаноида в молекуле [67-70]. Свойства таких соединений пока мало изучены. Однако, теоретически они могут обладать уникальными спектральными и магнитными свойствами. Синтез такого рода соединений и их идентификация - нетривиальная задача, которая является вызовом для современной металлоорганической химии лантаноидов.

Исходя из всего вышесказанного, была сформулирована **цель диссертационной работы:** *Синтез новых комплексов европия(II) с редокс-активными лигандами, исследование их молекулярного строения и некоторых свойств.*

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи:**

1. Разработка методов синтеза комплексов европия(II) с bian-лигандами в различных степенях восстановления;
2. Синтез комплексов двухвалентного европия, содержащих два различных редокс-активных лиганда; получение гетеробиметаллических комплексов лантаноидов;
3. Определение валентного состояния металла и степени восстановления лиганда в полученных соединениях;
4. Поиск динамических процессов в координационной сфере металла.

Методы исследования. Все полученные комплексы чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому при их синтезе, выделении и идентификации использовалась техника Шленка и азотный главбокс (MBraun). Новые соединения исследовали спектральными (ИК, ЭСП),

дифракционными (РСА), магнетохимическими и масс-спектрометрическими (ICP MS, MALDI TOF MS) методами, а также методом элементного анализа.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

- получено и охарактеризовано современными физико-химическими методами 18 новых комплексов европия(II) с редокс-активными лигандами и различными заместителями в том числе соединение с дианионным drp-bian, которое является удобным стартовым реагентом для синтеза аценафтен-1,2-дииминовых комплексов европия.

- установлено, что окисление комплекса двухвалентного европия, содержащего дианион drp-bian, происходит без участия металла – окисляется только лиганд. Таким образом, полученный комплекс является отличным одноэлектронным восстановителем.

- впервые получен димерный комплекс европия(II) с тиурамдисульфидными мостиками, все ранее полученные тиурамные комплексы лантаноидов представляют собой мономеры.

- впервые получен гетеролантаноидный комплекс европия и иттербия с редокс-активными лигандами.

- обнаружен процесс переноса протона между drp-bian лигандом и органическим субстратом в координационной сфере комплексов европия с фенилацетиленом и камфорой в растворе.

Степень разработанности темы. В настоящее время существует много работ о синтезе, строении, реакционной способности металлоорганических комплексов лантаноидов. В то же время химия комплексов двухвалентного европия с редокс-активными дииминовыми лигандами практически не изучена.

На защиту выносятся следующие положения:

- методы получения новых комплексов европия и иттербия на основе редокс-активных лигандов дииминового ряда.

- данные о строении комплексов европия и иттербия на основе редокс-активных лигандов.

- результаты исследования электронного строения комплексов европия и иттербия на основе редокс-активных лигандов.

Степень достоверности результатов и апробация работы. Результаты исследований представлены на трёх международных и трёх российских конференциях: «The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets» (Санкт-Петербург, 2014 г.), «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (VI Razuvaev Lectures) (Нижний Новгород, 2015 г.), XX Нижегородская сессия молодых учёных (Нижний Новгород, 2015 г.), «III Российский

день редких земель» (Новосибирск, 2017 г.), Всероссийская Байкальская школа-конференция по химии (Иркутск, 2017), 2-ая школа-конференция «Дизайн магнитно-активных соединений» (Иркутск, 2017). Результаты исследования были дважды представлены в виде конкурсных работ молодых учёных ФГБУ ИМХ РАН им. Г. А. Разуваева. Результаты исследования были отмечены жюри XX Нижегородской сессии молодых учёных за «высокий уровень работы». Автор работы удостоен стипендии им. Г. А. Разуваева.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в трёх статьях и 6 тезисах докладов.

Структура диссертации. Диссертация включает в себя введение, обзор литературы по выбранной тематике, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (315 наименований). Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, включает 8 таблиц, 58 схем и 50 рисунков.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, синтезе, выделении и идентификации новых соединений, выполнении экспериментов ЭСП, подготовке образцов для анализа ДСК, ИК, ICP MS и MALDI ToF MS. Диссертант принимал непосредственное участие в определении целей и задач исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке основных положений и выводов, их обобщении в виде научных статей и тезисов докладов. ИК спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О. В. (ИМХ РАН), масс-спектры записаны к.х.н. Гришиным И. Д. (ННГУ), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О. В. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены расчётной группой д.х.н. Фукина Г. К. (ИМХ РАН), магнетохимические измерения проведены к.х.н. Богомяковым А. С. (МТЦ СО РАН), квантово-химические расчеты выполнены в сотрудничестве с к.х.н. Зуевой Е. М. (КФУ), ДСК выполнен Араповой А. В. (ИМХ РАН).

Соответствие диссертации паспортам специальности.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 13-03-00713 и 15-43-02568).

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Соединения европия и иттербия с редокс-активными лигандами

Химические элементы под атомными номерами 63 – Europium и 70 – Ytterbium относятся к подгруппе лантана, носят название лантаноидов, так как имеют электронное сходство с родоначальником группы – заполняющуюся 4f – оболочку. В ряду лантаноидов насчитывается 15 металлов, их также называют редкоземельными элементами (Sc и Y также относятся к РЗЭ, таким образом, всего 17 редкоземельных элементов). Термин «редкая земля» относился первоначально к неизученным природным оксидам. Высокая цена, несовершенство технологий, скептицизм и заблуждения сдерживали развитие химии лантаноидов. Уровень развития химических технологий постепенно с конца XVIII в. до середины XX в. позволил выделить чистые оксиды, а также сами РЗЭ. Начиная с 1950-х годов, редкоземельные элементы стали широко изучаться, их соединения находят применение в самых различных областях [71]. Количество научных работ по теме редкоземельных элементов и их соединений составляет около 3% от всех химических публикаций [72].

Основная степень окисления лантаноидов +3. Однако Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb могут образовывать стабильные соединения в степени окисления и +2. Изучение нетривиальных степеней окисления элементов – одна из фундаментальных задач химической науки, решение которой позволит глубже изучить законы природы. Из вышеизложенного ряда европий и иттербий имеют самый низкий потенциал $E^{\circ}(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$, что обуславливает стабильность двухвалентных соединений этих металлов [32].

1.1.1. Редокс-активные лиганды дииминового ряда

Помимо металлов, переменные степени окисления могут иметь и органические соединения в составе металлокомплексов. В последнее время в металлоорганической химии широко используются лиганды α -дииминового ряда: 1,4-диаза-1,3-бутадиены (dad) и аценафтен-1,2-диимины (bian) (**Схема 1**). Прежде всего, эти лиганды имеют неподелённые электронные пары на атомах азота в дииминовой части. Благодаря им происходит координация атомов азота на металлоцентр. Координированный лиганд может оставаться в нейтральной форме, а может восстанавливаться до анион-радикального или дианионного состояния в случае dad [73-80] и моно-, ди-, три-, тетраанионного состояния в случае bian [34] (**Схема 1**).

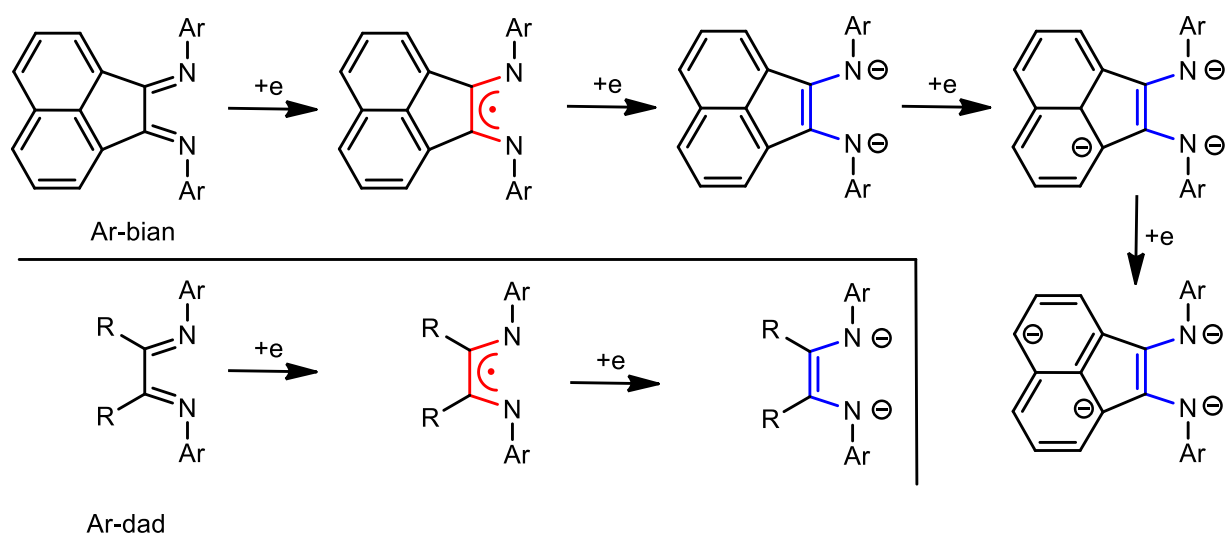


Схема 1. Восстановление bian и dad лигандов.

Изменение спектральных и структурных параметров α -дииминов при образовании металлокомплексов позволяют изучать их производные различными методами, в том числе неdestructивными. Так, анион-радикальные соединения можно изучать методом ЭПР, диамагнитные – методом ЯМР. Степень восстановления лиганда можно оценить магнетохимическими исследованиями. Постепенно восстанавливаясь, дииминовый фрагмент изменяется структурно: связи C-N, переходя от двойных к одинарным, удлиняются, а связь C-C укорачивается (**Таблица 1**). По длинам связи из РСА можно оценивать состояние лиганда, в котором он находится в комплексе.

Таблица 1. Длины связей (Å) дииминового фрагмента α -дииминов в зависимости от степени восстановленности лиганда, Ar = 2,6-диизопропилфенил (dpp) [34, 75].

	Нейтральный лиганд		Моноанионный лиганд		Дианионный лиганд	
	(Ar-bian) ⁰	(Ar-dad) ⁰	(Ar-bian) ⁻	(Ar-dad) ⁻	(Ar-bian) ²⁻	(Ar-dad) ²⁻
C-N, ср	1.28	1.29	1.33	1.34	1.39	1.40
C-C	1.53	1.47	1.45	1.38	1.40	1.36

Об электронном состоянии дииминового фрагмента в металлокомплексах можно судить по сильным характеристичным частотам колебания связи C-N в ИК-спектрах (**Таблица 2**). В зависимости от заместителей R, металлоцентра, координационных растворителей характеристичная полоса может смещаться, но остаётся в пределах, обозначенных для степени восстановленности лиганда.

Таблица 2. Частоты колебания (см^{-1}) связей α -дииминового фрагмента, $\text{Ar}' = 2,4,6$ -триметилфенил (mes) [59, 81, 82]

	Нейтральный лиганд		Анион-радикальный лиганд		Дианионный лиганд	
	(Ar-bian) ⁰	(Ar'-dad) ⁰	(Ar-bian) ⁻	(Ar'-dad) ⁻	(Ar-bian) ²⁻	(Ar'-dad) ²⁻
C-N	1671, 1652, 1642	1620	1500-1550	1500-1550	1310	1300-1350

Кроме того, процесс восстановления dpp-bian сопровождается изменением цвета раствора. Цвет реакционной смеси косвенно указывает на состояние лиганда и позволяет контролировать процесс синтеза.

В лаборатории органических производных непереходных металлов Института металлоорганической химии Российской Академии наук под руководством И. Л. Федюшкина с 2002 года ведётся работа по получению и изучению свойств МОС непереходных металлов с dpp-bian лигандом (**Рисунок 1**). Bian-лиганд сочетает в себе все достоинства dad-лигандов и в то же время обладает некоторыми особыми характеристиками:

1. Неподелённые электронные пары атомов азота экранированы объёмными заместителями, что препятствует образованию ассоциатов;
2. Конформационно жёсткая дииминовая система способна образовывать намного меньше структурных моделей, что способствует образованию и выделению молекулярных систем в виде кристаллов;
3. Обширная π -система является электронным резервуаром.

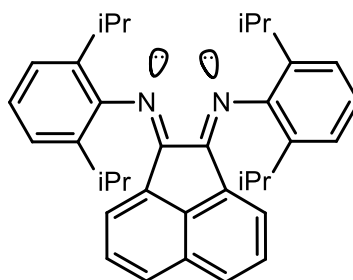


Рисунок 1. 1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian).

Комплексы непереходных металлов с dpp-bian образуют соединения с уникальными свойствами. В 2004 году стало известно, что dpp-bian стабилизирует низковалентное состояние Ge [83, 84]. Впервые были получены соединения вида [(dpp-bian)M-M(dpp-bian)], где M – Zn, Ga, Al, содержащие ковалентную связь металл-металл [85-88]. Было также показано, что биядерное

соединение галлия с dpp-bian может обратимо присоединять фенилацетилен, имитируя поведение переходных металлов [89], что открывает перспективы применения таких соединений в катализе, например, в реакции гидроаминирования алкинов ароматическими аминами [90]. Стабилизируя низковалентное состояние металла за счёт координации dpp-bian, были получены соединения двухвалентных иттербия и самария, а также открыто явление термоиндуцированного редокс-изомерного перехода [59, 60].

Было доказано, что такие непереходные металлы, как Mg, Ca, Ga, Yb, Sm, La восстанавливают dpp-bian до дианионного состояния [56, 58, 59, 85, 91] (Схема 2).

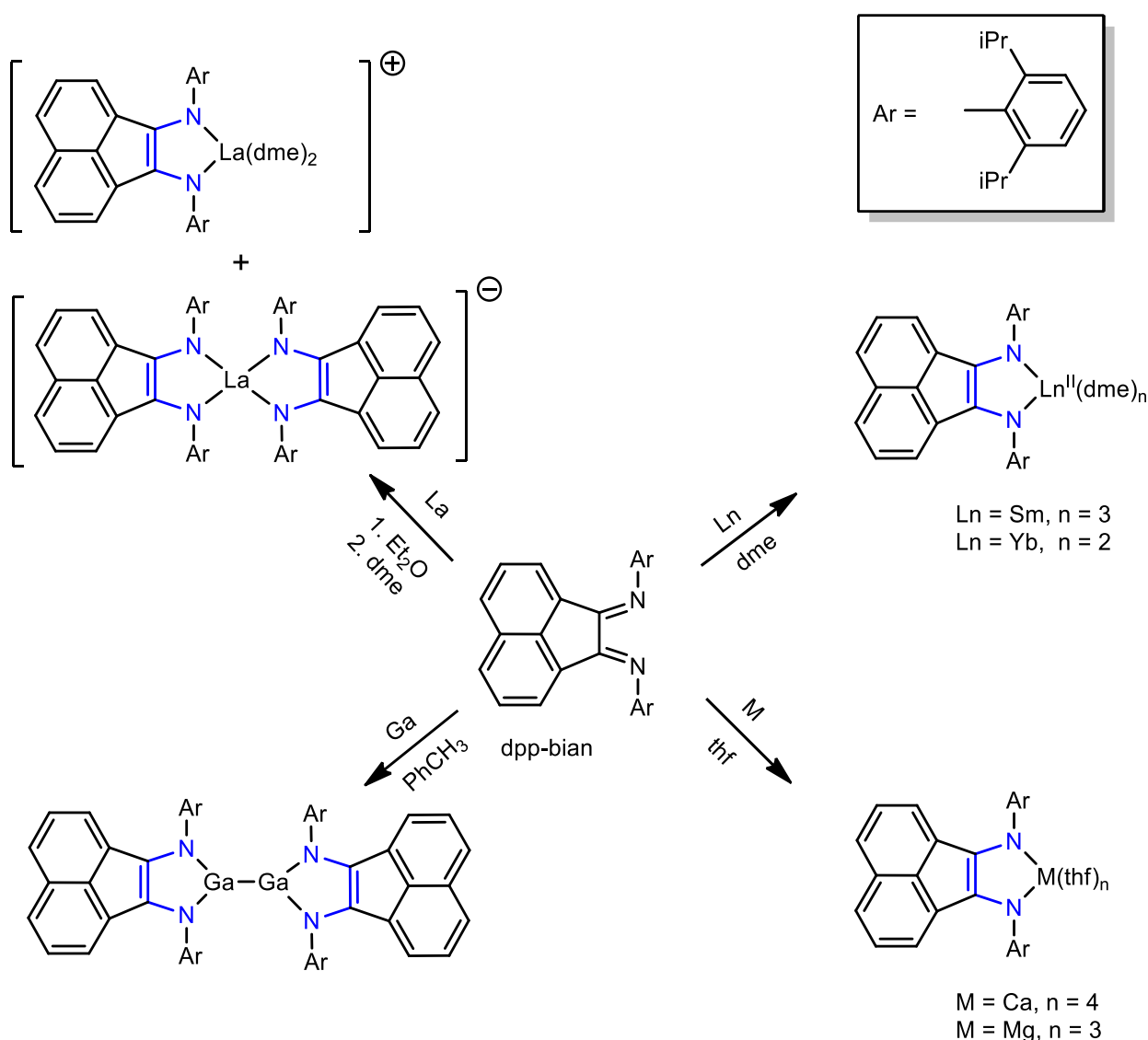


Схема 2. Восстановление dpp-bian непереходными металлами.

1.1.2. Соединения европия и иттербия с 1,4-диаза-1,3-бутадиенами

Впервые металлоорганическое соединение иттербия с замещённым диазидиеном было получено в 1994 году Бочкарёвым М. Н., Трифоновым А. А. и Шуманом Г. (Германия) замещением нафталинового лиганда редокс-активным диазидиеном ${}^t\text{BuN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}{}^t\text{Bu}$ (${}^t\text{Bu-dad}$) [92] (Схема 3). Также было показано, что этот комплекс можно получить по обменной реакции монокалевой соли соответствующего диазидиена с безводным хлоридом иттербия в среде тетрагидрофурана.

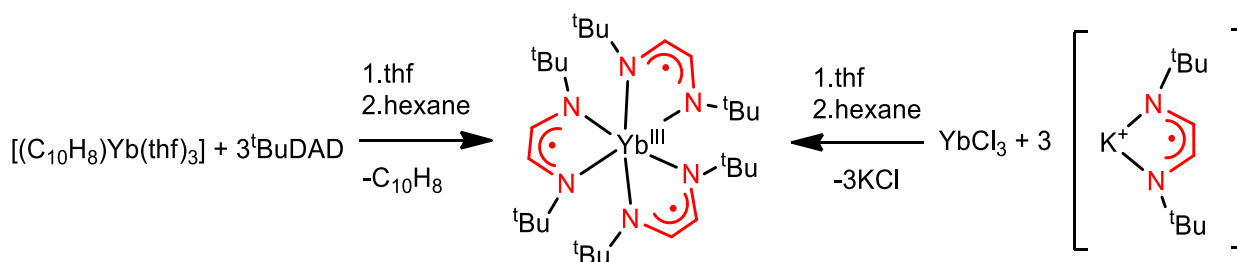


Схема 3. Синтез комплекса $[\text{Yb}({}^t\text{Bu-dad})_3]$

Позже в качестве исходных реагентов стали использовать лантаноцены, синтез МОС 4f-элементов стал менее трудоёмок – это послужило импульсом для дальнейшего развития. Так, в 1999 году Бочкарёв М. Н. и Трифонов А. А. и сотр. получили комплекс иттербия с dad из иттербоцена [93] (Схема 4). Реакция проходит через окисление диазидиеном металлоцентра до Yb^{3+} и восстановление лиганда до анион-радикального состояния. Степень окисления металлоцентра доказана магнетохимическими исследованиями: магнитный момент комплекса равен $4.8 \mu_B$, что немного выше диапазона значений магнитного момента для Yb^{III} ($4.3\text{--}4.5 \mu_B$) [94]. Это можно объяснить тем, что диазидиен находится в анион-радикальном состоянии и также вносит вклад в общую магнитную восприимчивость молекулы. Также для этого соединения был сделан РСА, длины связей дииминового фрагмента ($\text{C-N} = 1.31(2) \text{ \AA}$) указывают на моноанионное состояние лиганда. Комплекс не подходит для анализа ЭПР-спектроскопией, ввиду существенного уширения сигнала от анион-радикального лиганда в поле парамагнитного атома Yb^{III} .

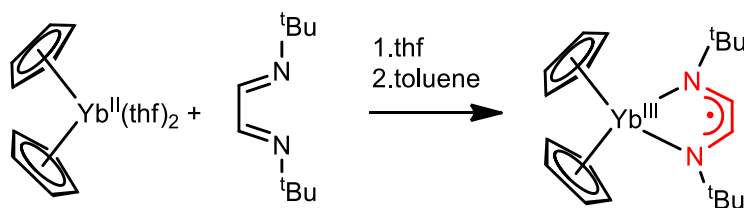


Схема 4. Синтез комплекса $[\text{Cp}_2\text{Yb}({}^t\text{Bu-dad})]$.

Позднее были проведены работы по получению подобных комплексов с различными заместителями в цикlopентадиенильном кольце и родственными, например, инденильными производными. Также были использованы диазидиены с различными заместителями у атомов азота [95-102]. Кроме того синтезированы комплексы лантаноидов с диазидиеновыми лигандами и циклооктатетраенами [103]. В 2007 году А. А. Трифоновым подготовлен обзор по реакциям иттербоценов с лигандами дииминового ряда [104].

Важно отметить, что подавляющее большинство полученных диазидиеновых иттербоценов возможно выделить лишь из некоординирующих растворителей. Добавление сольватирующих растворителей приводит к конкурирующей координации – диазидиен вытесняется с металлоцентра, а сам металл восстанавливается до степени окисления +2 [95] (Схема 5).

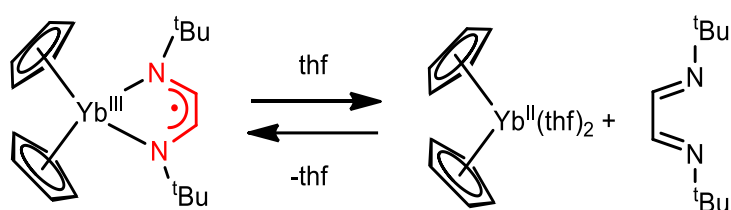


Схема 5. Обратимое присоединение ^tBu-dad, индуцируемое координационным растворителем – thf.

По-видимому, из-за меньшей доступности европиевых субстратов [105] аналогичные комплексы европия были получены несколько позже и до сих пор им уделяется меньше внимания. Аланом Коули с сотрудниками были получены соединения [(C₅Me₅)₂Eu(^tBu-dad)] и [(C₅Me₅)₂Eu(C₆F₅-dad)] (C₆F₅-dad = C₆F₅NC(Me)C(Me)NC₆F₅) [106]. Как уже было сказано, европий из 4f-элементов имеет наименьший потенциал $E^\circ(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.35 \text{ В (vs NHE in aq)}$ [107], поэтому, полученные соединения Eu проявляют интересную закономерность – в зависимости от заместителей у атомов азота в диазидиене европиевый металлоцентр существует в разных степенях окисления (Схема 6). Лиганд с более сильными донорными заместителями (^tBu-dad) стабилизирует европий в степени окисления +2 и координируется в нейтральном состоянии, а более электроноакцепторные заместители в C₆F₅-dad позволяют лиганду окислить металлоцентр до степени окисления +3, а самому восстановиться до анион-радикала. Стоит добавить, что, как и в случае с иттербоценами, реакцию проводили в несольватирующем растворителе – толуоле, кристаллический продукт также выделен из толуола.

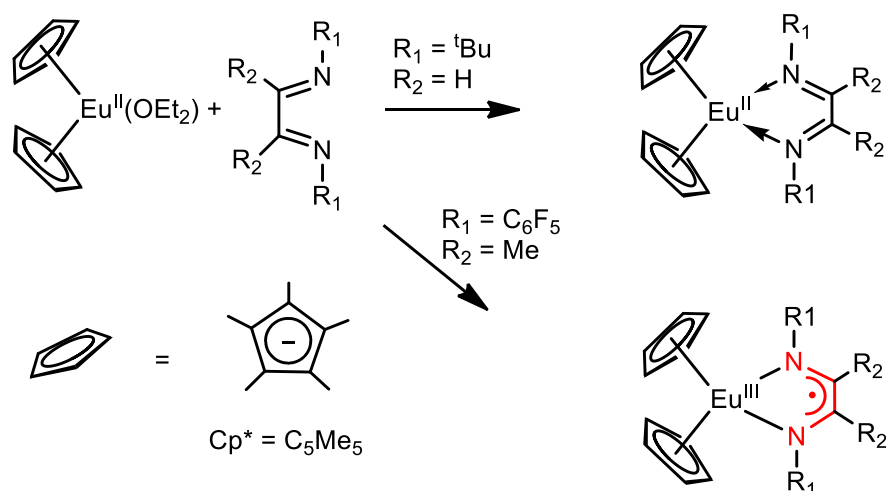


Схема 6. Получение диазациеновых комплексов из европоценов.

К диазациенам можно отнести и такой лиганд, как 2,2'–бипиридил (bpy или dpv). Он также может восстанавливаться до моноанионного и дианионного состояния (Схема 7). Работа по получению бипиридных комплексов лантаноидов велась И. Л. Федюшкиным и М. Н. Бочкарёвым в ИМХ РАН, г. Нижний Новгород, Г. Шуманом (Германия).

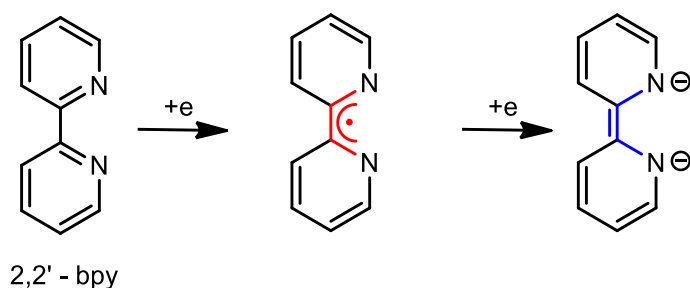


Схема 7. Постадийное восстановление 2,2' – бипиридила.

Так, была получена серия соединений 4f-элементов с bpy лигандом [108, 109]. Важно отметить, что исходными субстратами в этих синтезах использовались как металлические лантаноиды, так и их галогениды. Реакции проводились в сольватирующем растворителе – thf. Комплексы вызвали интерес не только самим фактом их получения, но и различной степенью восстановленности bpy – лиганда (Схема 8). Строение комплексов было доказано РСА, для каждого соединения был измерен магнитный момент, ИК – спектры этих трёх соединений состава $\text{Ln}(\text{bpy})_4$ в ряду лантаноидов отличались друг от друга. Можно предположить, что ИК спектры комплексов европия и иттербия не должны отличаться, так как в них будут присутствовать одни и те же полосы, соответствующие колебаниям полуторных связей C-N анион-радикального bpy. Однако это не так – ИК спектры комплексов отличаются. Авторы предположили, что для трёхзарядных лантаноидов возможны две основные формы $[\text{Ln}^{3+}(\text{bpy}^{2-})(\text{bpy}^-)(\text{bpy}^0)_2]$ и $[\text{Ln}^{3+}(\text{bpy}^-)_3(\text{bpy}^0)]$. ИК – спектр $[\text{Yb}(\text{bpy})_4]$ содержит полосы от нейтрального

(1600 cm^{-1}), анион-радикального (1555-1545 cm^{-1}) и дианионного (1310 cm^{-1}) лиганда – это свидетельствует о том, что иттербиевый комплекс существует, скорее всего, в двух модификациях одновременно. Дианионный бипиридил не вносит вклад в общую магнитную восприимчивость молекулы.

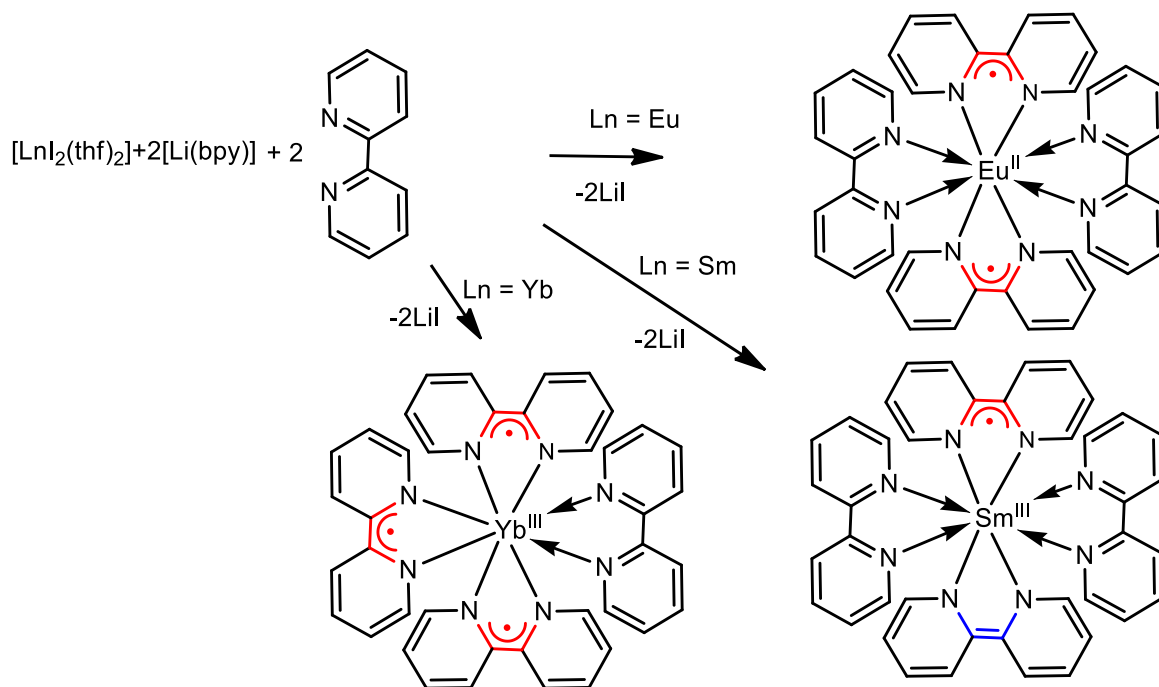


Схема 8. Синтез комплексов лантаноидов $[\text{Ln}(\text{bpy})_4]$

Работы Федюшкина и Бочкарёва проводились в 1998-2000-х годах и им принадлежат результаты по синтезу первого европиевого комплекса с диазадиеном. Позже Р. А. Андерсеном на основе иттербоценов были получены комплексы с 2,2'-бипиридилом и 1,10-фенантролином (phen) [110] (Схема 9). При работе с иттербоценами также применялись несольватирующие растворители.

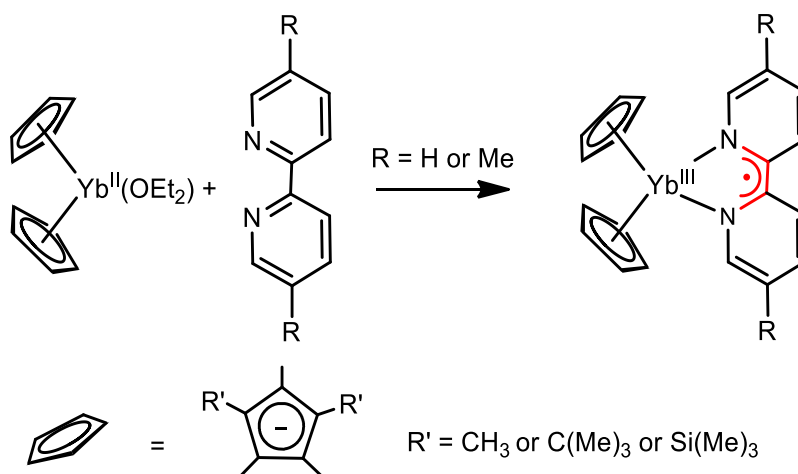


Схема 9. Получение вру-комплексов иттербия из иттербоценов.

Также были проделаны обширные работы по получению бипиридных комплексов с различными заместителями из различных лантаноидов [111-114], в настоящее время подобные комплексы вызывают большой интерес в связи с возможностью «настройки» люминесцентных и магнитных свойств заменой заместителей в бипиридном остоле. Люминесцентные свойства комплексов редких земель будут рассмотрены в этом обзоре кратко.

1.1.3. Соединения европия и иттербия с bian-лигандами

История соединений редкоземельных элементов с bian-лигандами началась в 2007 году, тогда в ИМХ РАН было получено соединение неодима с dpp-bian (Схема 10) [54]. Реакция дианатриевой соли dpp-bian с NdCl_3 в тетрагидрофуране приводит к смене цвета реакционной среды с зелёного (дианион dpp-bian с щелочными металлами) на синий (дианион dpp-bian, координированный на непреходный металлоцентр в степени окисления +3 [115, 116]). Длины связей C-N в дииминовом фрагменте указывают также на дианионное состояние dpp-bian. В ИК-спектре отсутствуют полосы, характерные для анион-радикального dpp-bian. Рентгеноструктурный анализ указал на димерное строение вновь полученного комплекса.

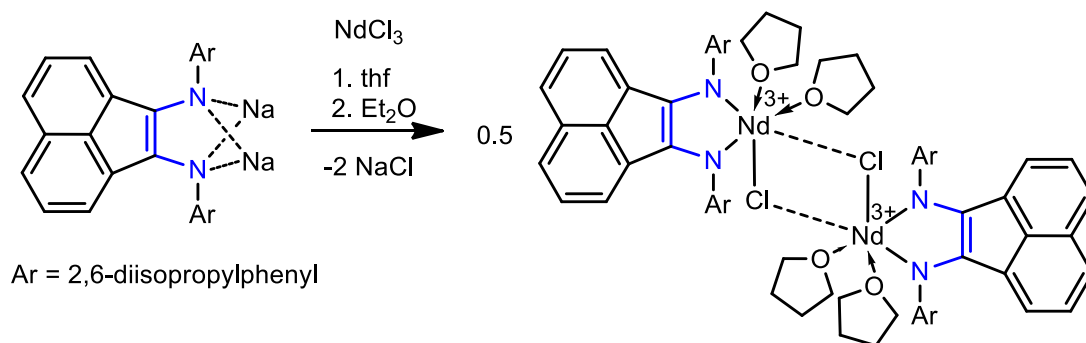


Схема 10. Получение комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{NdCl}(\text{thf})_2]_2$.

В то же время в США Аланом Коули велись работы по синтезу комплексов европия и самария с bian-лигандами. В 2007 году были получены ещё 4 новых комплекса редкоземельных элементов с bian-лигандами (Схема 11) [55]. В качестве исходных реагентов использовали пентаметилциклопентадиенильные комплексы двухвалентных лантаноидов. Добавление к ним ацентафтен-1,2-дииминов в толуоле или эфире приводило к изменению цвета реакционной смеси и образованию металлокомплексов с высокими выходами (до 90 %). Для всех полученных соединений был выполнен РСА, по длинам связи металлоцентра с Sr^* -лигандом, а также по длинам связей в дииминовом фрагменте были сделаны заключения о степени окисления металлов и bian-лигандов. Полученные результаты подтверждены ИК-спектроскопией. Авторы сообщили о контроле переноса электрона с металла на лиганд путём подбора групп в арильных

заместителях в Ar-bian, выбором самого металла, а также использованием стерически загруженного ^tBu-bian.

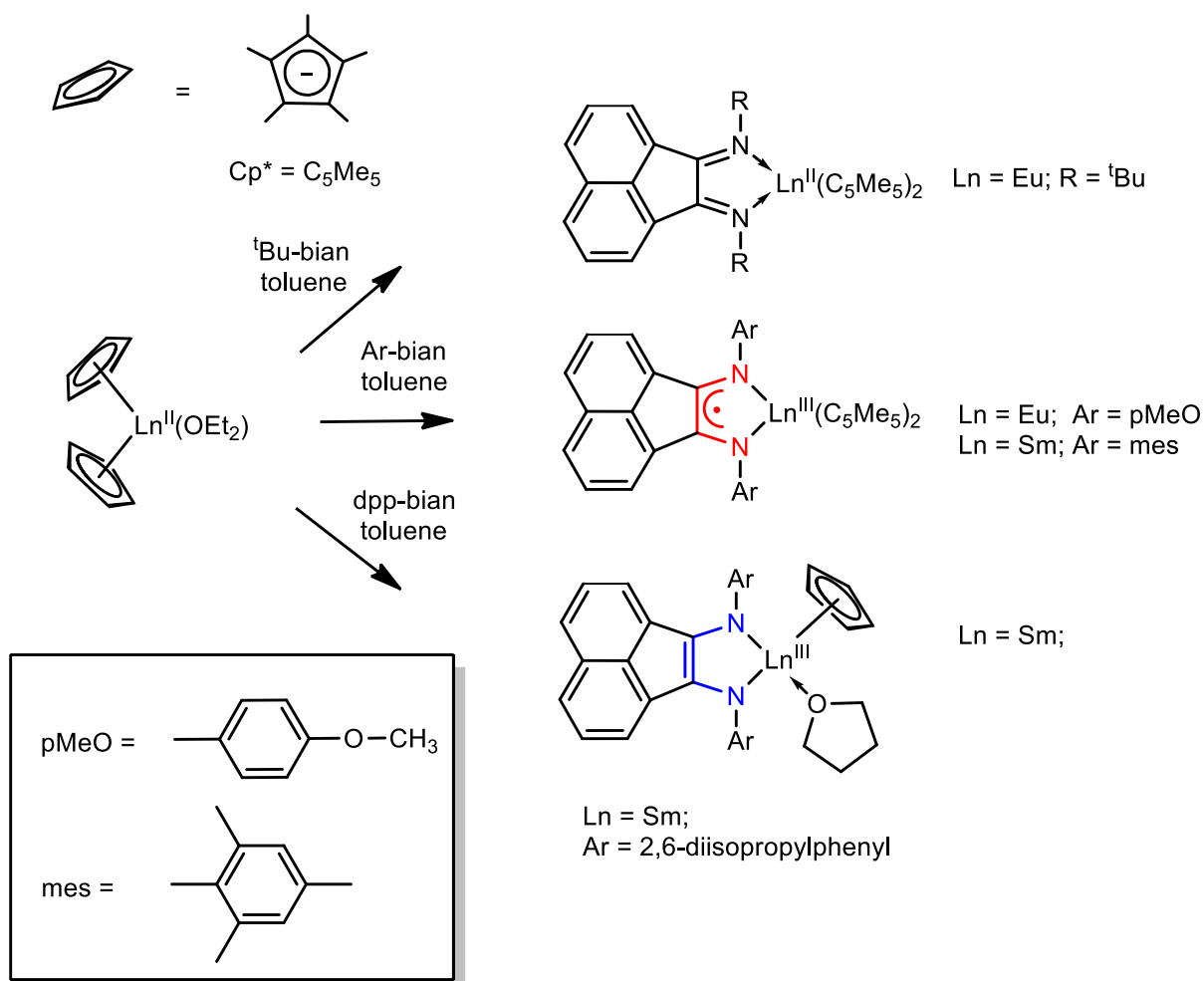


Схема 11. Получение комплексов самария и европия с bian-лигандами.

Длины связей в дииминовых фрагментах, а также расстояния Ln-Cp*, Ln-N в полученных комплексах представлены в **Таблице 3**. Работа Коули – успешная попытка установления зависимости типа продукта реакции от потенциала восстановления bian-лиганда и стерической загруженности заместителей у атомов азота.

Таблица 3. Длины связей (Å) комплексов Sm и Eu с R-bian – лигандами.

	C(1)-C(2)	N(1)-C(1)	N(2)-C(2)	M-N(1)	M-N(2)	C ₅ Me ₅ -M
[(C ₅ Me ₅) ₂ Eu(^t Bu-bian)]	1.548(6)	1.295(5)	1.278(5)	2.794(3)	2.768(3)	2.670(2)
[(C ₅ Me ₅) ₂ Eu(p-MeO-bian)]	1.442(8)	1.346(5)	1.334(7)	2.454(4)	2.456(4)	2.485(2)
[(C ₅ Me ₅) ₂ Sm(mes-bian)]	1.444(6)	1.352(5)	1.338(5)	2.530(3)	2.501(3)	2.489(2)
[(C ₅ Me ₅)Sm(dpp-bian)(thf)]	1.414(6)	1.387(5)	1.405(5)	2.269(3)	2.232(4)	2.420(1)

Позже Коули с сотрудниками получили ещё одно соединение европия (**Схема 12**) [117], но уже с бифункциональным аналогом bian-лиганда – тетракис(имино)пираценом (tip) (**Схема 13**) [118-120].

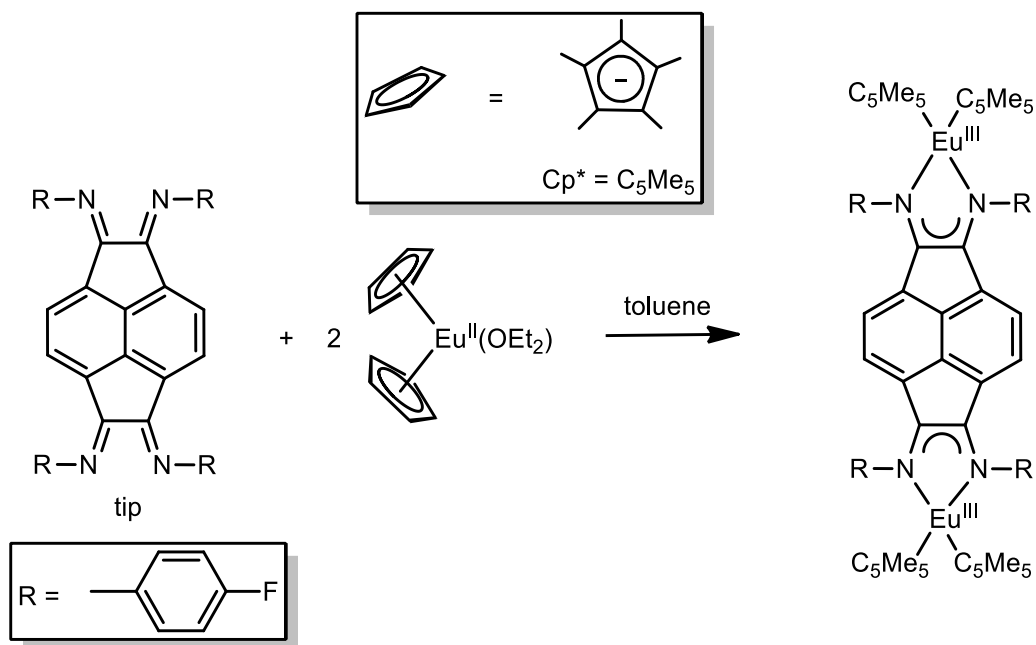


Схема 12. Синтез комплекса $[(\text{Cp}^*)_2\text{Eu}(\text{p-F-tip})\text{Eu}(\text{Cp}^*)_2]$.

Тетракис(имино)пирацены представляют интерес не только, как аналоги bian-лигандов. По сути, лиганды tip-ряда являются мостиковыми лигандами, могут образовывать полимерные цепи [118]. Дииминовая часть этих лигандов может принимать до двух электронов (**Схема 13**), то есть как и bian-лиганд, в общей сложности 4 электрона. Доказательств восстановления нафталиновой части на данный момент нет – в tip-лигандах восстанавливается только дииминовая часть. Также, принимая по одному электрону на дииминовую часть, tip-лиганд имеет в общей сложности два электрона в молекулярном остове, то есть комплексы с такой степенью восстановленности лиганда являются диамагнитными, в отличие от подобных bian-комплексов: $[(\text{dpp-bian})\text{GeCl}]$ – анион-радикальный bian [84], $[\text{GeCl}(\text{dpp-tip})\text{GeCl}]$ – дианионный tip-лиганд [117].

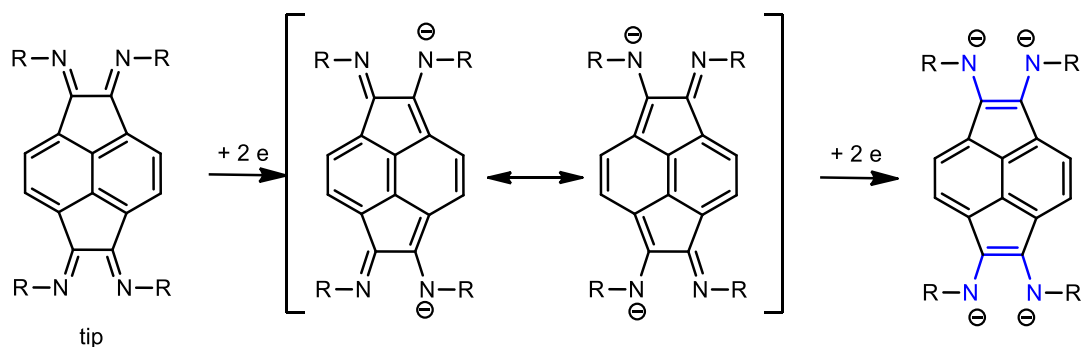


Схема 13. Восстановление tip-лиганда до ди – и тетраанионного состояния.

Для сравнения свойств полученного вновь комплекса $[(\text{Cp}^*)_2\text{Eu}(\text{p-F-tip})\text{Eu}(\text{Cp}^*)_2]$ командой Коули был синтезирован ещё один комплекс европия - $[(\text{Cp}^*)_2\text{Eu}(\text{p-F-bian})]$, это соединение было получено реакцией диэтилэфирата цикlopentadiенида европия с p-F-bian (p-F = парафторофенил) в среде толуола. Длины связей дииминового фрагмента в обоих соединениях практически не отличаются, а атом европия находится в степени окисления +3.

В лаборатории ОПНМ ИМХ РАН была предпринята успешная попытка синтеза комплекса европия с tms-bian (**схема 14**) [61]. Этот комплекс отличается от всех перечисленных выше тем, что атом европия находится в степени окисления 2+, а сам bian-лиганд восстанавливается, принимая на дииминовую часть два электрона.

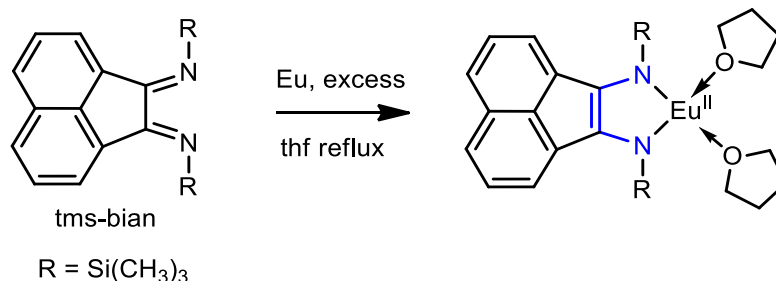


Схема 14. Синтез комплекса $[(\text{tms-bian})\text{Eu}(\text{thf})_2]$.

Примечателен тот факт, что исходным субстратом являлся металлический европий. Синтез координационных соединений из более простых субстратов – это шаг к так называемому устойчивому развитию («green chemistry» или «sustainable chemistry») в области химии, также этот подход полностью укладывается в течение «атом-экономной» («atom economy» или «atom efficiency») философии [121]. Смысл этой философии достаточно прост – для получаемого продукта нужно затратить как можно меньше исходных субстратов, степень атом-эффективности выражается очень простой формулой:

$$\text{атомная эффективность} = \frac{\text{молекулярная масса продуктов реакции}}{\text{молекулярная масса ВСЕХ исходных субстратов}} * 100\%$$

то есть при разработке новых методов синтеза нужно выбирать наиболее простые субстраты.

Комплексы bian-лигандов с европием – редкие объекты исследования. В данном литературном обзоре мы упомянули все 8 известных соединений европия с редокс-активными лигандами дииминового ряда. Из 8 известных комплексов только один - $[(\text{tms-bian})\text{Eu}(\text{thf})_2]$ содержит атом европия в степени окисления 2+, связанный с дииминовым фрагментом, восстановленным двумя электронами.

Комплексы иттербия с bian-лигандами до 2007 года не были известны. В лаборатории ОПНМ была получена серия соединений иттербия и самария с bian-лигандом. Нужно отметить, что исходными реагентами были металлы и свободные диимины. Были открыты простые пути синтеза таких соединений. По результатам данной работы была защищена кандидатская диссертация Масловой О. В., в которой были выявлены интересные закономерности. В данном обзоре приведены наиболее значимые результаты и примеры атом-экономных синтезов комплексов иттербия с bian-лигандом. В этой главе опишем методы получения комплексов, физико-химические характеристики полученных комплексов будут рассмотрены в главе, посвященной редокс-изомерии.

Иттербий и самарий, как и щелочные металлы, способны восстанавливать dpp-bian до дианионного состояния в среде dme при кипячении [56, 59] (Схема 15).

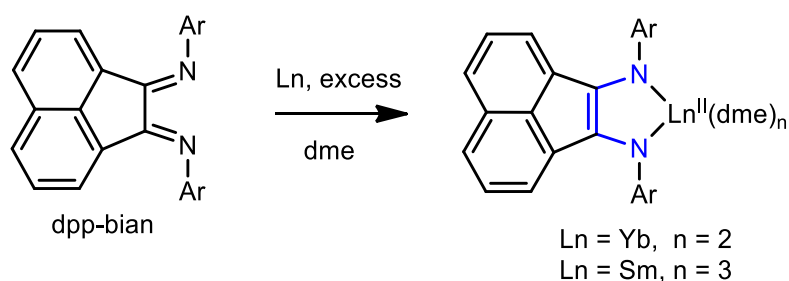


Схема 15. Восстановление dpp-bian металлическими иттербием и самарием в среде dme.

При действии на комплекс иттербия с dpp-bian галогенсодержащих заместителей были получены изоструктурные димерные комплексы $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Hal})(\text{dme})_2]_2$ (Hal = Cl, Br, I) (Схема 16).

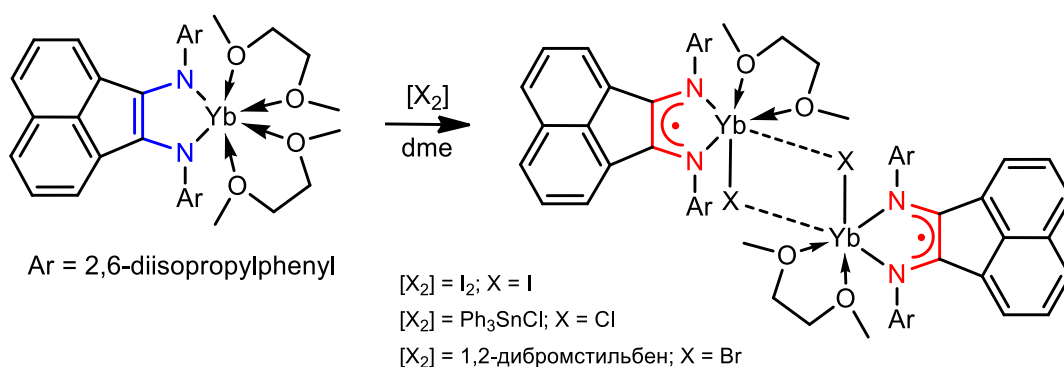


Схема 16. Реакция $[(dpp\text{-}bian)Yb(dme)_2]_2$ с галогенсодержащими окислителями.

Комплекс $[(dpp\text{-}bian)Yb(\mu\text{-}I)(dme)_2]$ – удобный реагент для синтеза новых дииминовых производных иттербия по обменной реакции с калиевыми солями (**Схема 17**). Часто обменная реакция сопровождается внутримолекулярным редокс-процессом – переносом электрона с металла на dpp-bian. Авторы связывают это с тем, что лиганд-зритель меняет потенциал металлоцентра, усиливая его восстановительный потенциал и индуцируя, таким образом, перенос электрона с металла на лиганд.

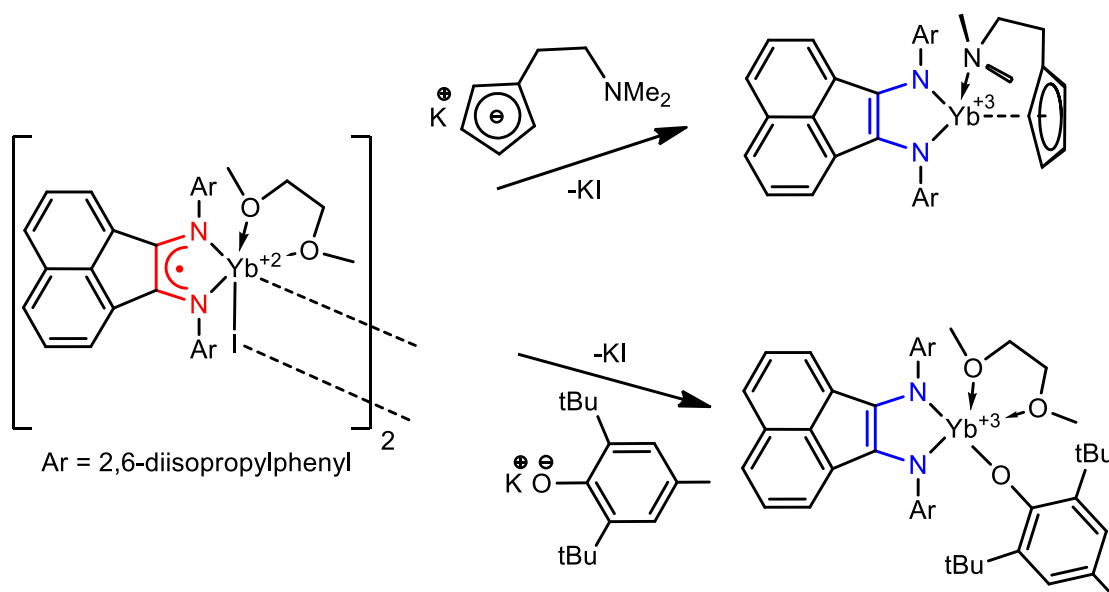


Схема 17. Обменные реакции $[(dpp\text{-}bian)Yb(\mu\text{-}I)(dme)_2]_2$ с калиевыми солями аддуктов.

В ИМХ РАН также было доказано, что окисление $[(dpp\text{-}bian)Yb(dme)_2]$ возможно не только галогенсодержащими окислителями, но и нейтральным бру-лигандом, а также диметилдитиокарбаматом $[(CH_3)_2NC(S)S]_2$ (**схема 18**). Окислители в данном случае действуют на металлоцентр, а не на dpp-bian: атом иттербия окисляется до трёхвалентного состояния. В комплексе $[(dpp\text{-}bian)Yb(bpy)_2]$ интересно распределена электронная плотность – все три дииминовых центра имеют различную степень восстановления. Состав и строение комплексов

доказано элементным анализом, ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, магнетохимическими измерениями.

Область дииминовых комплексов лантаноидов по сей день остаётся малоизученной. Методы синтеза комплексов иттербия с dpp-bian можно применить и к европию. Это предстоит сделать в данной работе.

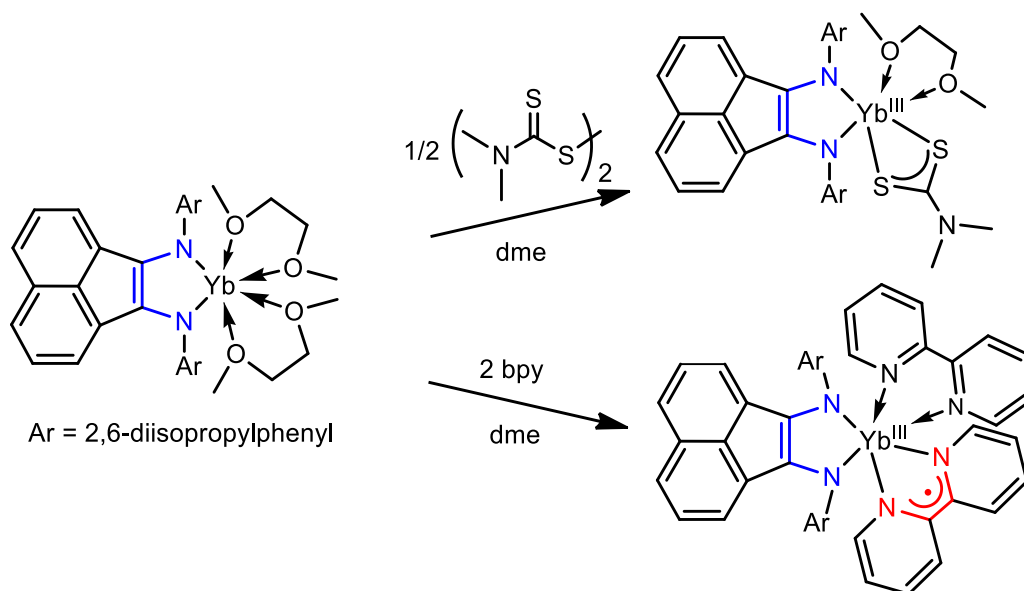


Схема 18. Окисление $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$ 2,2'-бипиридом и $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_2$.

1.2. Гетеробиметаллические комплексы лантаноидов

Среди соединений, содержащих в молекуле, кроме лантаноидов, атомы других металлов, можно выделить три группы [23]. К первой из них относятся ate-комплексы и родственные соединения с мостиковыми группами (H, Cl, R, OR, SR) между атомами лантаноида и иного металла, а также соединения с атомами металла, входящими в состав органического лиганда. Их характерные свойства определяются, прежде всего, не наличием второго металла, а характером лигандов у атома РЗЭ. Вторая группа включает соединения, в которых предполагается непосредственное взаимодействие между атомами РЗЭ и непереходного металла. Третья группа охватывает комплексы лантаноидов с карбонилами и нитрозилами переходных металлов и их циклопентадиенильными или фосфиновыми производными. Для этого типа соединений, сильно различающихся по числу и природе лигандов у обоих атомов металлов, обязательно наличие у переходного металла СО- или NO-групп, что обуславливает характерный вид связывания гетероатомов.

1.2.1. Гетеробиметаллические комплексы ate-типа

При получении комплексов РЗЭ с замещёнными цикlopentadiенильными лигандами реакцией метатезиса LnCl_3 с цикlopentadiенидами щелочных металлов в качестве основного продукта образуются биметаллические ионные соединения общей формулы $[(\text{R}_x\text{C}_5\text{H}_{5-x})_2\text{LnCl}_2]\text{M}\cdot\text{B}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{B} = \text{Et}_2\text{O}, \text{thf}$) [122-125]. Пример синтеза таких соединений представлен на **Схеме 19**.

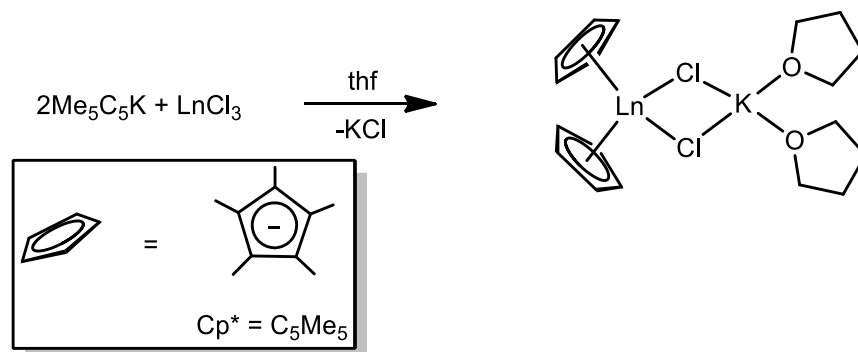


Схема 19. Синтез соединений вида $[(\text{R}_x\text{C}_5\text{H}_{5-x})_2\text{LnCl}_2]\text{M}\cdot\text{B}$

Если субстраты брать в отношении 1:1, то продуктом реакции также будет биядерный комплекс вида $[(\text{R}_x\text{C}_5\text{H}_{5-x})_1\text{LnCl}_3]\text{M}\cdot\text{B}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{B} = \text{Et}_2\text{O}, \text{thf}$). Наличие мостиковых атомов Cl в подобных комплексах доказано методом РСА.

В лаборатории ОПНМ ИМХ РАН также ведутся работы по синтезу гетеробиметаллических ate-комплексов. Так, в 2010 году по реакции, указанной на **Схеме 20**, был получен комплекс $[((\text{dpp-bian})_2\text{Sm})\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_6]$ [58].

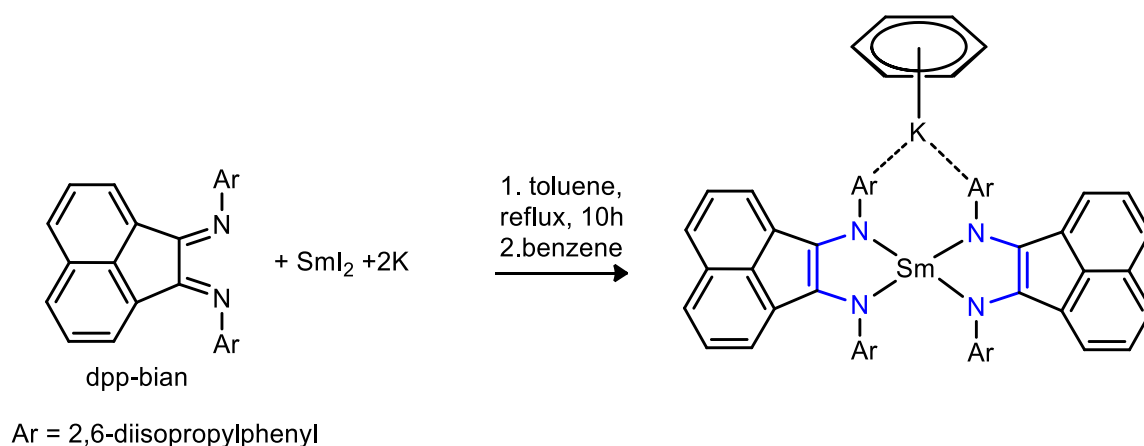
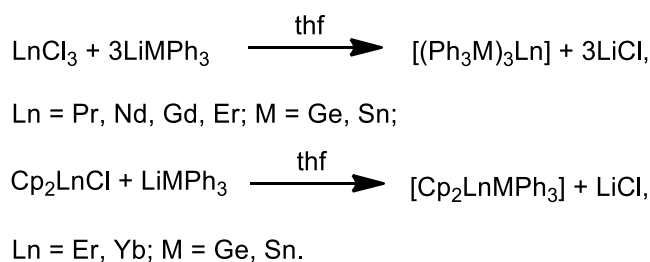


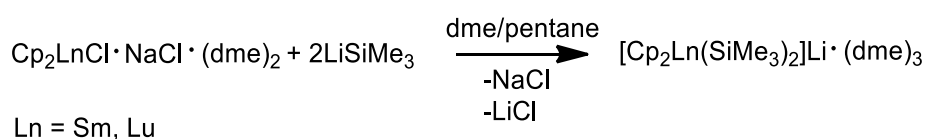
Схема 20. Синтез ate-комплекса $[((\text{dpp-bian})_2\text{Sm})\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_6]$.

1.2.2. Гетеробиметаллические комплексы лантаноидов с непереходными металлами

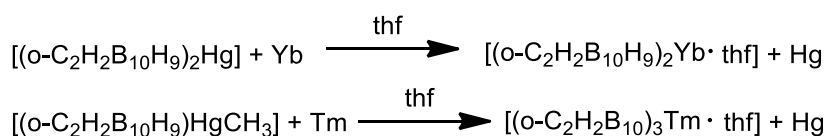
Эта группа гетеробиметаллических соединений в корне отличается от первой – в этих соединениях непосредственно взаимодействуют атом РЗЭ и непереходный элемент. Первые сообщения о синтезе металлоорганических соединений лантаноидов, содержащих связь лантаноид-непереходный металл, появились в 1977 году [126-128]. В работах Разуваева и Бочкарёва [128] отмечалось, что реакции гидридов R_3GeH и R_3SnH с амидокомплексами $[(Me_3Si)_2N]_3Ln$ ($Ln = Pr, Nd$) приводят к соединениям типа $(R_3M)_3Ln$ ($M = Ge, Sn$). Шуман и Цигон [127] показали, что гермилльные и станнильные комплексы РЗЭ могут быть получены с использованием Li-производных:



Выделить в этих реакциях трёхзамещённые производные в индивидуальном состоянии не удалось. Авторы предположили, что эти комплексы содержат переменное количество thf. Напротив, биядерные продукты легко отделяются от сопутствующего хлорида лития и побочного продукта R_3MMR_3 экстракцией бензолом. Позднее Шуман и сотр. [129], используя предложенный ими ранее метод, получили металлоорганические соединения лантаноидов со связью Ln-Si:

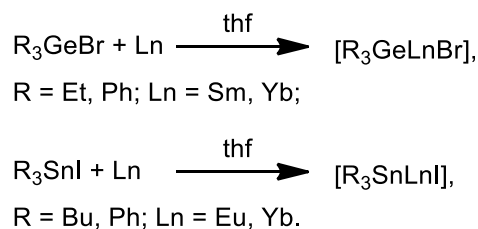


Большой вклад в изучение гетеробиметаллических соединений РЗЭ внесли Белецкая, Брегадзе и сотрудники [130]. Так, используя метод окислительно-восстановительного переметаллирования, были получены лантаноидные производные о-карборана с группировками В-Yb и В-Tm. В качестве исходных соединений использовались бормеркурированные о-карбораны:



Вторая реакция приведена схематично. В продуктах реакции кроме тулиевого трис-о-карборана присутствуют ещё много трудноразделимых продуктов.

В 1987 году Л. Н. Бочкарёвым и И. Л. Федюшкиным был предложен удобный путь получения соединений со связью РЗЭ-элемент 14 группы [131]. В качестве субстратов выступали органогалогениды R_3MX ($M = \text{Ge, Sn; } X = \text{Br, I}$) и РЗЭ в виде металлов (Yb, Sm, Eu). Продукты реакции – гриньяроподобные соединения типа R_3MLnX :



Впервые химическая связь между РЗЭ и металлом 13 группы была получена П. Ройски и С. Н. Конченко нагреванием смеси циклопентадиенида алюминия и лантаноида (иттербия или европия) (Схема 21) [132].

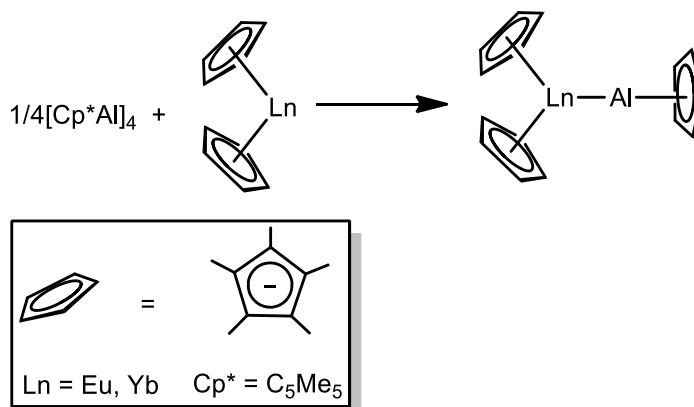


Схема 21. Синтез соединения со связью РЗЭ-Al.

Позже удалось синтезировать соединение со связью Yb-Ga и Eu-Ga [133] (Схема 22).

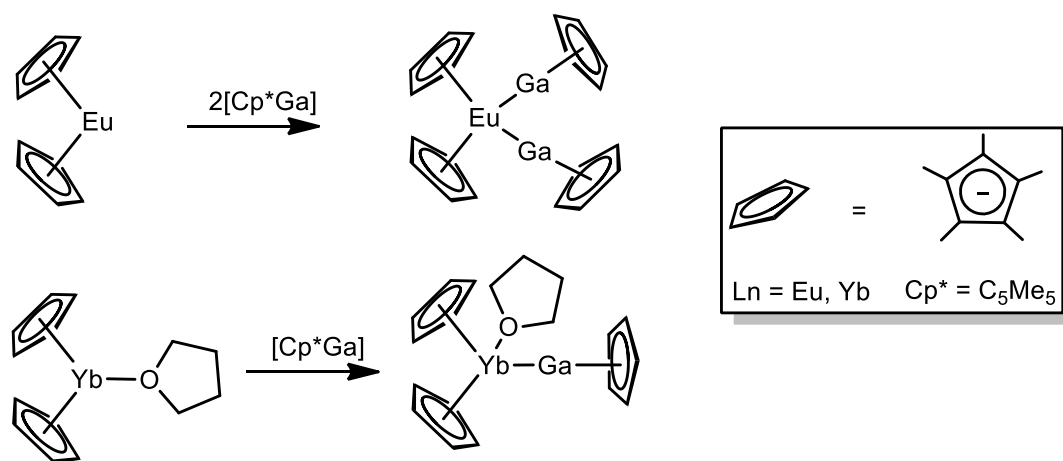


Схема 22. Синтез соединения со связью P3Э-Ga.

В лаборатории ОПНМ ИМХ РАН также выполнены работы по получению соединений с химической связью P3Э-Ga. Так, по реакции $[(\text{dpp-bian})\text{GaNa}(\text{Et}_2\text{O})_3]$ с ate-комплексом $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{LaCl}_2[\text{K}(\text{thf})_2]]$ был получен комплекс со связью Ga-La [87] (**Схема 23**).

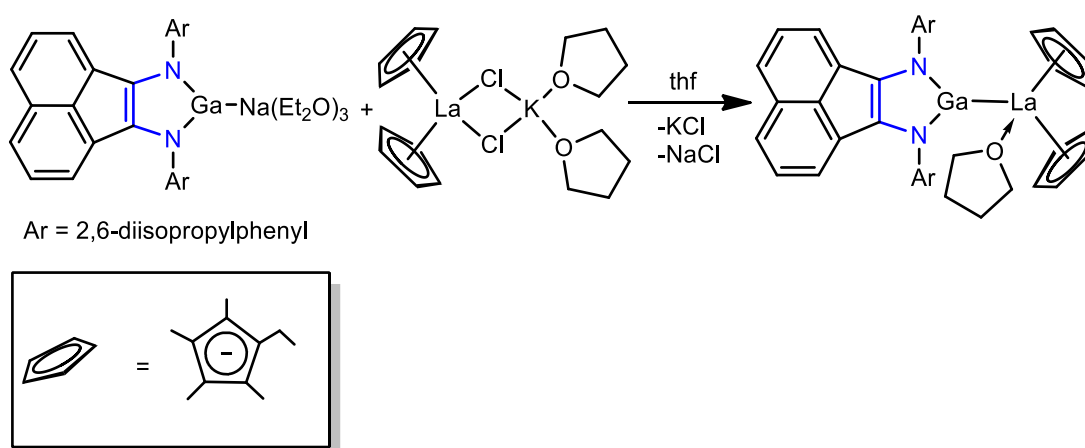


Схема 23. Синтез комплекса со связью Ga-La.

Позднее была опубликована статья о результатах совместной работы научных групп Федюшкина, Конченко и Ройски, которая описывала метод получения соединений со связью Ln-Ga ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Yb}$) прямым металлизированием дигаллиевого соединения dpp-bian [134] (**Схема 24**).

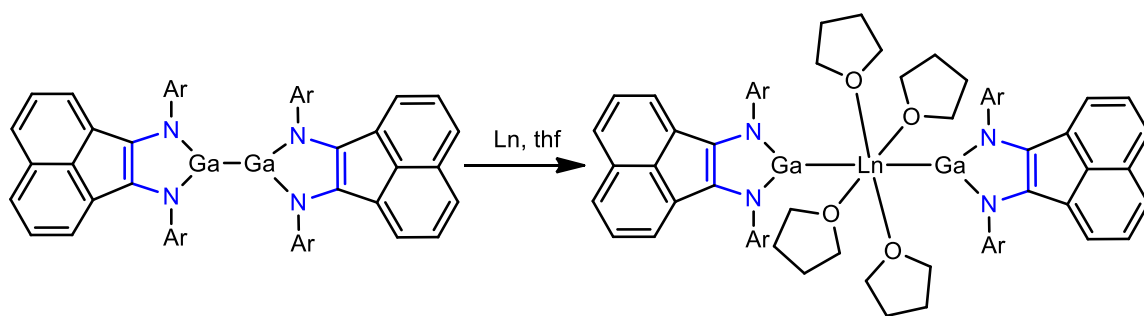


Схема 24. Синтез комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ln}(\text{thf})_4\text{-Ga}(\text{dpp-bian})]$, $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$.

Работы по получению полиядерных соединений со связью РЗЭ-непереходный металл представляют огромный интерес с фундаментальной точки зрения – открывающиеся закономерности помогают глубже изучить природу химической связи, а также некоторые процессы катализа (например, строение короткоживущих интермедиатов).

1.2.3. Гетеробиметаллические комплексы лантаноидов с переходными металлами

Первое соединение лантаноида, содержащее металлкарбонильные заместители, - $[\text{Er}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3 \cdot (\text{thf})_4]$, было получено Марианелли и Дюрней [135] в 1971 году. Позднее химия металлкарбонилов РЗЭ получила большое развитие в работах Белецкой и сотр. [136], Андерсена и сотр. [137, 138] и других исследователей. Интерес к подобным производным обусловлен прежде всего выяснением природы связи лантаноид-переходный металл и необычных магнитных эффектов [139, 140]. В настоящее время в Кембриджской базе данных молекулярных структур находится около 5000 соединений, содержащих атом лантаноида, переходного металла, и карбонильную группу.

Механизмы взаимодействия между двумя 3d-магнитными ионами в полиядерных соединениях ныне довольно хорошо изучены [141]. Взаимодействия между двумя металлами могут быть как ферромагнитными, так и антиферромагнитными. Величину этого взаимодействия в некоторой степени можно контролировать, так что теперь стало возможным получать соединения с заданными магнитными свойствами [142]. Ионы редкоземельных элементов характеризуются большим угловым орбитальным моментом, связанным с природой f-орбиталей [143]. В частности, за исключением гадолиния(III) и европия(II), которые имеют по семь электронов на 4-f-орбитали и в результате этого имеют невырожденное состояние, все ионы редкоземельных элементов имеют орбитально вырожденные основные состояния, которые расщеплены спин-орбитальными взаимодействиями и эффектами кристаллического поля. Поскольку эффекты кристаллического поля меньше, а спин-орбитальное взаимодействие больше для f-электронов по сравнению с d-электронами переходных металлов, орбитальная компонента

магнитного момента более значима для ионов РЗЭ чем для ионов d-элементов. Магнитные свойства ионов редкоземельных металлов сильно зависят от этого, в частности, обладают большой магнето-кристаллической анизотропией. Это основная причина, почему редкие земли широко используются в магнитных технологиях. Например, очень хорошо себя зарекомендовали «неодимовые магниты» общего состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [144-147]. Сплавы состава SmCo_5 известны с 70-х годов 20 века и также используются в качестве постоянных магнитов в электронике. Впервые ферромагнитное взаимодействие между ионом РЗЭ (Gd(III)) и ионом переходного металла (Cu(II)) было описано в 1985 году [148]. В то время сама природа магнитного взаимодействия между ионами лантаноидов и переходных металлов вызывала много дискуссий [149, 150]. Только к началу 21 века из большого массива экспериментальных данных была создана общая картина взаимодействия ионов, которая описывается достаточно простой схемой (Схема 25) [151].

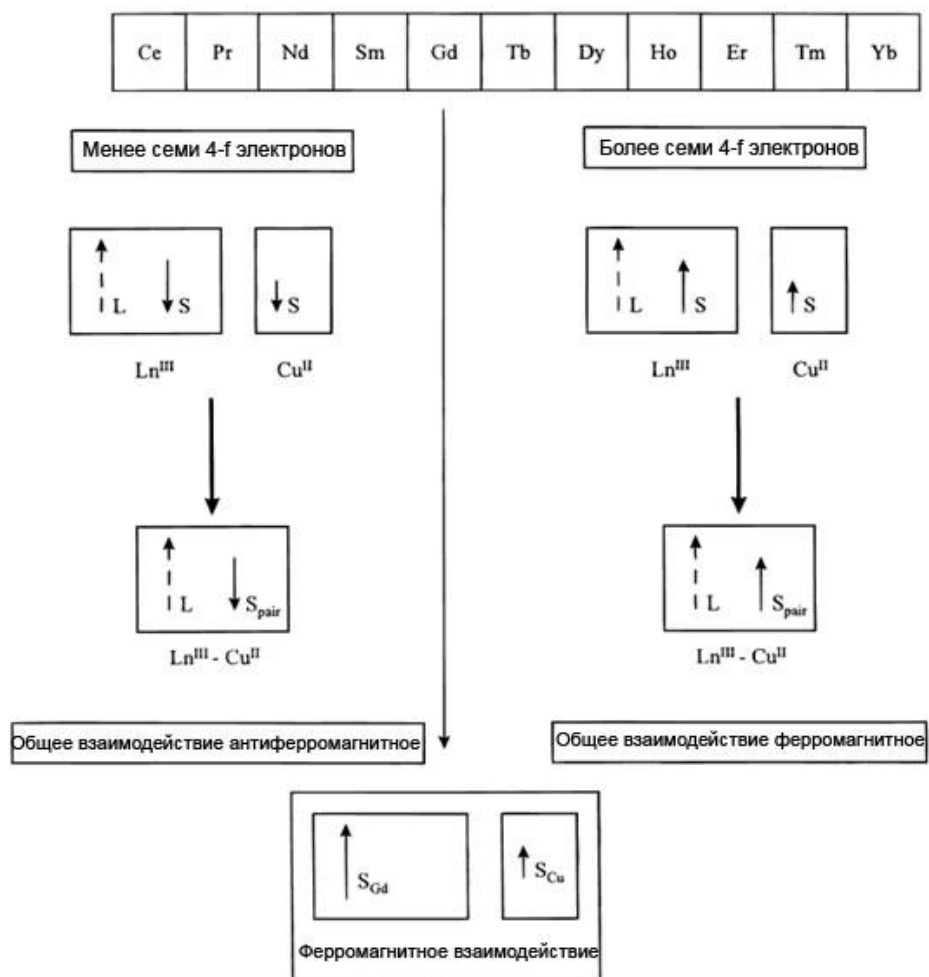


Схема 25. Схематичное изображение взаимодействия ионов Ln(III)-Cu(II) , где ион Ln(III) – ион лантаноида, несущий орбитальный момент.

Такие соединения вызывают большой практический интерес, но простая молекулярная структура, не содержащая функциональных органических групп, редокс-активных лигандов (зачастую это просто сплавы переходного и редкоземельного металла) крайне ограничивает область применения таких соединений.

В последние годы большое внимание привлекают одно-, двух- и трёхмерные координационные полимеры, в состав которых входят ионы переходных металлов и РЗЭ, соединённые цианидными мостиками [152-157]. Такие материалы по своей природе могут обладать не только интересными магнитными свойствами, но и люминесцентными, проявлять нелинейные оптические свойства и т.д. Из-за совокупности различных физико-химических свойств цианидные гетеробиметаллические соединения возможно применять для создания полифункциональных материалов.

1.2.4. Гетеробиметаллические комплексы двух различных лантаноидов

Итак, мы описали три типа гетеробиметаллических соединений с участием ионов лантаноидов:

1. Ате-комплексы РЗЭ с ионами щелочных металлов;
2. Комплексы со связью РЗЭ-непереходный металл;
3. Комплексы РЗЭ и переходных металлов с мостиковыми простыми лигандами.

Перед координационной химией в настоящий момент стоит задача получения *истинных гетеробиметаллических соединений*, содержащих два или более **различных** атомов лантаноидов. Это важная фундаментальная задача – обнаружить взаимодействие двух f-орбиталей разных атомов. Вообще, взаимодействие f-f' электронов двух различных ионов осложнены экранированием их электронами, расположенными на s и p – орбиталях, поэтому получение прямой связи Ln-Ln' будет революционным событием в химии лантаноидов.

До начала представленной работы было несколько сообщений о получении соединений, в которых ионы лантаноидов были достаточно удалены друг от друга [158, 159], либо доказательство наличия двух различных атомов лантаноидов в одной молекулярной структуре вызывают сомнения [67, 160]. Некоторые авторы справедливо называют свои новые полученные соединения стехиометрической смесью гомобиметаллических соединений лантаноидов [161].

Однако, исследователям из Китая в 2013 году на основе 8-гидроксихинолинового лиганда удалось получить ряд гетеробиметаллических соединений, содержащих трёхвалентные лантаноиды (Er/Yb; Eu/Tb) [68]. Молекулярная структура одного из полученных соединений

представлена на **рисунке 2**. Соединение было получено смешением эквимольных количеств двух гомометаллических комплексов. Соединение представляет собой четырёхъядерный комплекс. Спектр люминесценции вновь полученного соединения содержит в себе эмиссию от двух атомов лантаноидов одновременно. Авторы не наблюдают апконверсии (см. далее раздел 1.3.2.) в полученном комплексе, они объясняют это наличием оксихинолиновых лигандов, которые тушат люминесценцию. Анализ MS ICP указывает на то, что атомы металлов находятся в отношении 1:1.

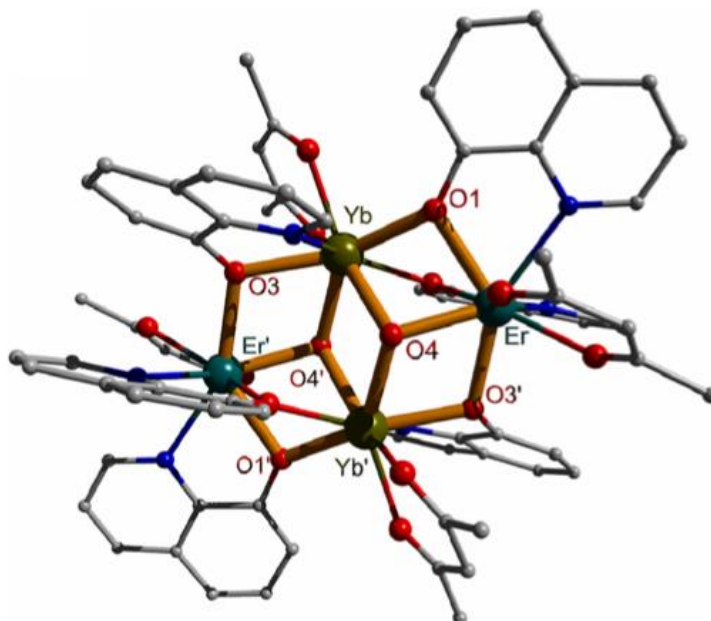


Рисунок 2. Молекулярная структура гетеробиметаллического соединения трёхвалентных иттербия и эрбия на основе 8-гидроксихинолинового лиганда.

В 2015 году другая группа китайских исследователей применила иной подход для синтеза гетеробиметаллических соединений [69]. Прежде всего, ими была поставлена цель – получить соединение, содержащее ион двухвалентного европия и другого иона лантаноида(III). Основываясь на общих подходах координационной химии, исследователи предположили, что для стабилизации европия в низковалентном состоянии нужен такой лиганд, который может окружить европий сферой из жёстких донирующих атомов, координирующихся только на европий(II), которые будут препятствовать связи иона европия с внешней средой, а чтобы сочетать ещё и атом Ln(III), лиганд должен иметь жёсткие донирующие группы на атомы лантаноида(III). Исходя из заданных параметров, был синтезирован лиганд – N,N',N'',N'''-тетра(2-гидрокси-3-метокси-5-метилбензил)-1,4,7,10-тетраазациклододекан (H₄L) (**Рисунок 3**), сочетающий внутреннюю сферу из атомов азота (предположительно, для инкапсуляции атома европия) и внешнюю сферу из атомов кислорода (для атома лантаноида(III)). Гетеробиметаллический комплекс был получен по реакции одного эквивалента EuBr₂, двух

эквивалентов $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, двух эквивалентов никотиновой кислоты и одного эквивалента лиганда H_4L . Реакцию проводили в метаноле при 70°C в течение 12 часов. Кристаллы, пригодные для РСА, были выделены также из метанола (**Рисунок 3**). Более того, соединение нечувствительно к кислороду воздуха, то есть авторам удалось синтезировать стабильное на воздухе соединение низковалентного европия.

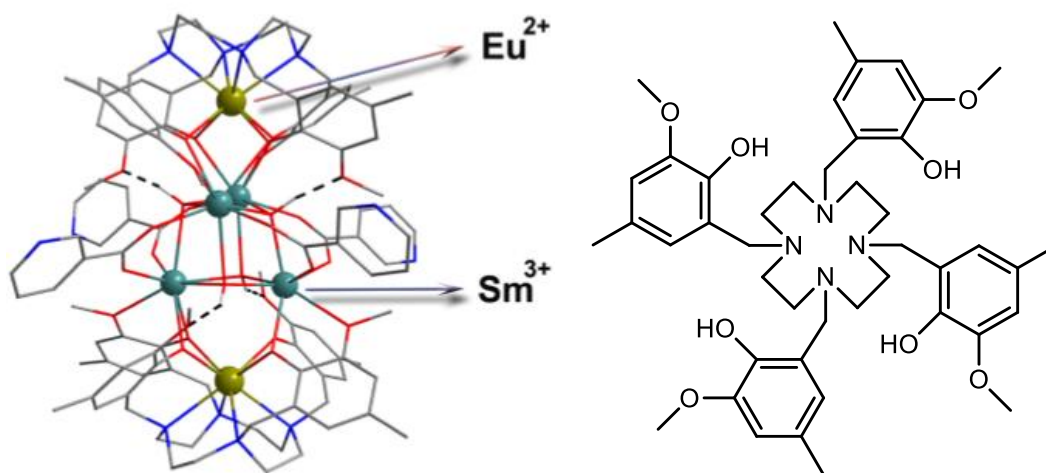


Рисунок 3. Структура соединения $[\text{Eu}(\text{II})_2\text{Sm}(\text{III})_4(\text{OH})_4(\text{NIC})_4\text{L}_2]$ (NIC – остаток никотиновой кислоты).

В лаборатории полиядерных металлоорганических соединений ИМХ РАН под руководством М. Н. Бочкарёва ведётся работа по получению гетеробилантаноидных соединений. Есть некоторые обнадеживающие пре-принт-результаты: так, в 2016 году на «Втором Российском Дне Редких Земель» был представлен доклад о получении первого органо-лантаноидного Er-Yb апконвертера (**Схема 26**). Строение нового соединения предположительное, так как кристаллы, пригодные для РСА, не были выделены. Но в спектрах фотолюминесценции обнаружено, что при возбуждении иона иттербия Yb^{3+} лазером 980 и 910 нм наблюдается эмиссия ионов Er^{3+} при 1530 нм, что указывает на перенос энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$.

Синтез **органических** молекулярных гетеробиметаллических соединений лантаноидов – актуальная задача для современной медицины и биологии. Такие соединения возможно использовать в биовизуализации и диагностике. Подбирая лиганды, возможно варьировать биологические свойства и управлять накоплением биометок в различных тканях живого организма.

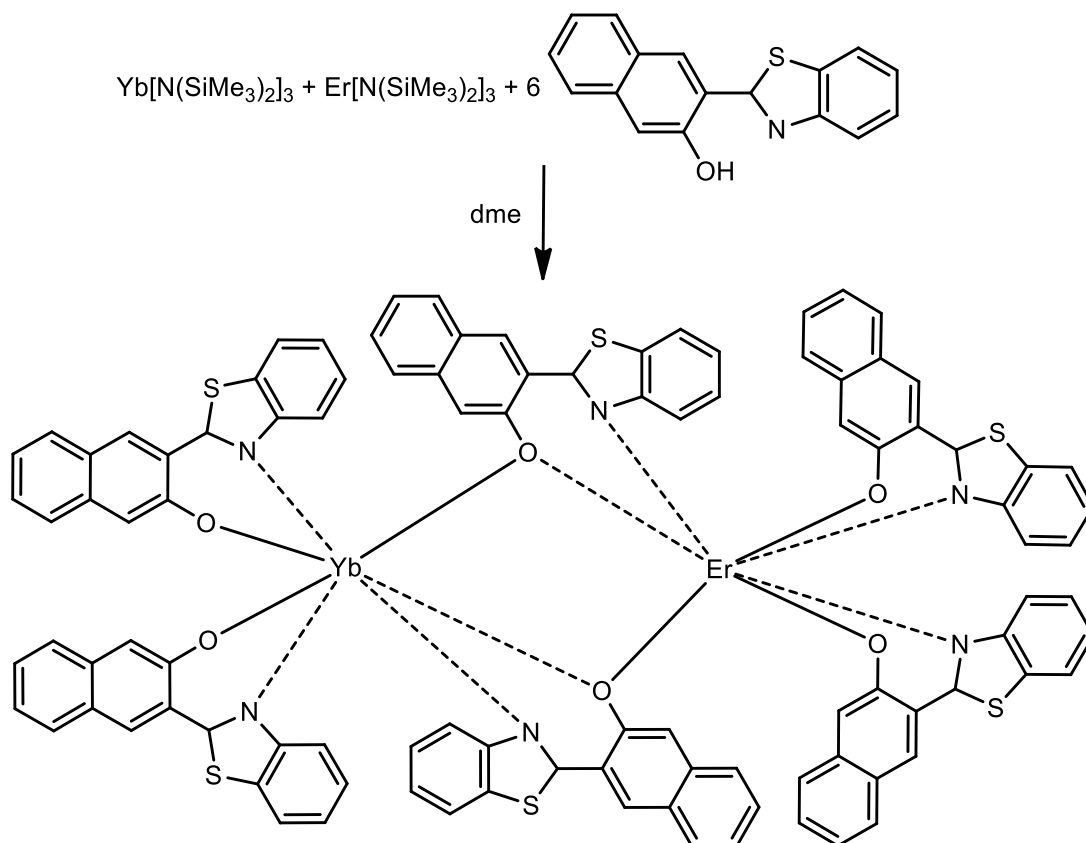


Схема 26. Синтез органобиметаллического комплекса Er-Yb.

1.3. Люминесцентные свойства лантаноидов

Комплексы европия, полученные автором работы, в большинстве своём не проявляют люминесцентных свойств, но некоторые термины (например, апконверсия) нуждаются в кратком толковании. Эта глава несколько будет связана с главой «1.2.4 Гетеробиметаллические комплексы двух различных лантаноидов» и будет содержать обоснование для получения автором гетеробиметаллических соединений.

1.3.1. Люминесценция. Общая характеристика

Люминесценция – излучение, не связанное с тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний. Люминесценция происходит при возвращении системы (атома, молекулы, материала) из возбуждённого состояния в основное. Короткоживущее свечение (10^{-9} - 10^{-6} с) принято называть флуоресценцией, долгоживущее (более 10^{-3} с) – фосфоресценцией. По способу перевода системы в возбуждённое состояние различают:

- фотолюминесценцию – возбуждение достигается облучением образца УФ-, видимым или ИК-излучением;
- хемилюминесценцию – возбуждение достигается за счёт энергии химических реакций;
- катодолюминесценцию – вызывается облучением быстрыми электронами (катодными лучами);
- сонолюминесценцию – люминесценция, вызывается звуком высокой частоты;
- рентгенолюминесценцию – свечение вызывается действием рентгеновских лучей;
- радиолюминесценцию – при возбуждении вещества γ – излучением;
- триболюминесценцию – свечение, возникающее при растирании, раздавливании или раскалывании люминофоров;
- электролюминесценцию – излучение, возникающее при пропускании электрического тока через материал.

Понятие люминесценции применяется не только к видимому участку спектра (400 -700 нм), но также для более длинноволнового инфракрасного и коротковолнового диапазона, включающего ультрафиолетовое и рентгеновское излучение. Изменение энергии системы в процессе люминесценции хорошо описывает диаграмма, предложенная Александром Яблонским в 1935 г. (Рисунок 4).

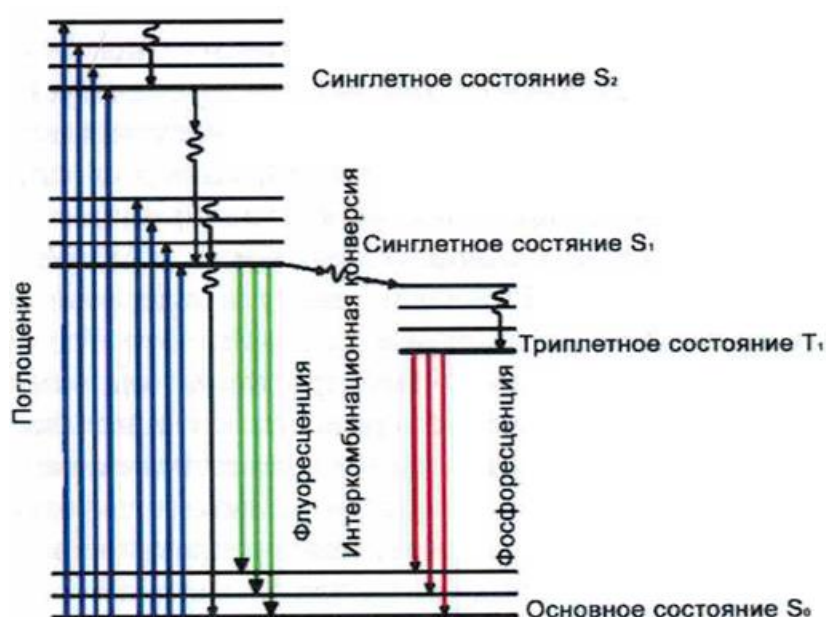


Рисунок 4. Энергетические переходы при люминесценции.

В зависимости от мультиплетности (суммарного спина) возбужденные состояния молекул делятся на синглетные (S) и триплетные (T). В общем случае, люминесценция без изменения мультиплетности (с S_1 на S_0) называется флуоресценцией, с изменением мультиплетности (с T_1 на S_0) – фосфоресценцией. Поглощение энергии возбуждения любого вида, которое происходит за короткое время порядка 10^{-15} с, переводит систему в любое из возможных возбуждённых электронных состояний. Далее система за счёт взаимодействия с окружающей средой теряет часть энергии, претерпевая ряд безызлучательных переходов. Этот процесс называется колебательной релаксацией. Колебательная релаксация обычно полностью заканчивается до процесса испускания. Таким образом, излучение флуоресценции в большинстве случаев осуществляется уже непосредственно с самого нижнего колебательного подуровня состояния S_1 на различные колебательные подуровни основного состояния. Как следствие, спектр испускания отражает колебательную структуру основного электронного состояния, в отличие от спектра поглощения, отражающего колебательные структуры возбужденных состояний.

Характерной особенностью спектров люминесценции является так называемый стоксов сдвиг (**Рисунок 5**) – смещение в длинноволновую область максимумов длин волн спектров флуоресценции по отношению к спектрам поглощения. В результате этого испущенный фотон имеет меньшую энергию, и, следовательно, большую длину волны, чем поглощенный.

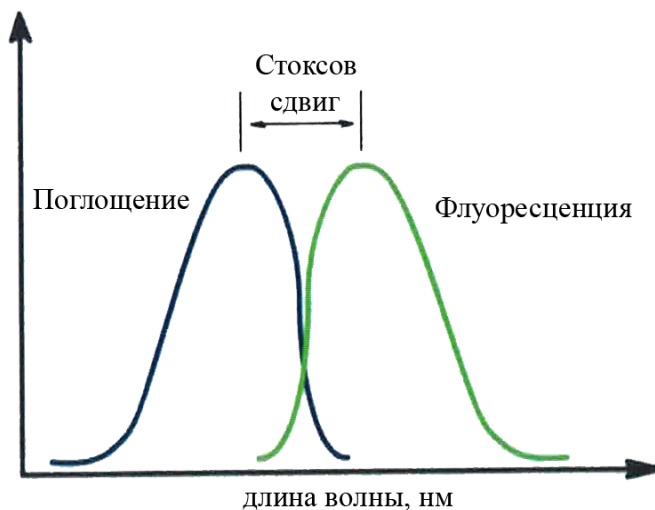


Рисунок 5. Длинноволновый стоксовый сдвиг люминесценции.

В металлоорганических люминофорах эмиссия реализуется при релаксации электронов, находящихся на возбуждённых молекулярных орбиталях комплекса. При этом вклад в молекулярную орбиталь электронов металла может быть больше или меньше вклада электронов лиганда в зависимости от типа комплекса и природы металла. В комплексах d-металлов всегда превалирует вклад электронов лиганда. Такой тип эмиссии называют лиганд-центрированной. В

отличие от этого в люминофорах, содержащих атомы лантаноидов, центрами эмиссии могут быть как лиганды, так и ионы металла. В таких комплексах эмиссию называют металл-центрированной. Специфика люминесценции комплексов редкоземельных металлов заключается в том, что большая часть этих элементов имеет достраивающуюся 4f-оболочку, благодаря чему они обладают уникальным свойством – генерировать излучение в результате так называемых f-f переходов.

В отличие от всех других люминофоров, имеющих два энергетических уровня возбужденного состояния – синглетный S^1 и триплетный T^1 , соединения с достраивающейся 4f-оболочкой содержат третий уровень – возбуждённые (резонансные) f^* подуровни. Возбуждение и релаксация системы в этом случае могут быть представлены упрощённой схемой, представленной на рисунке 6.

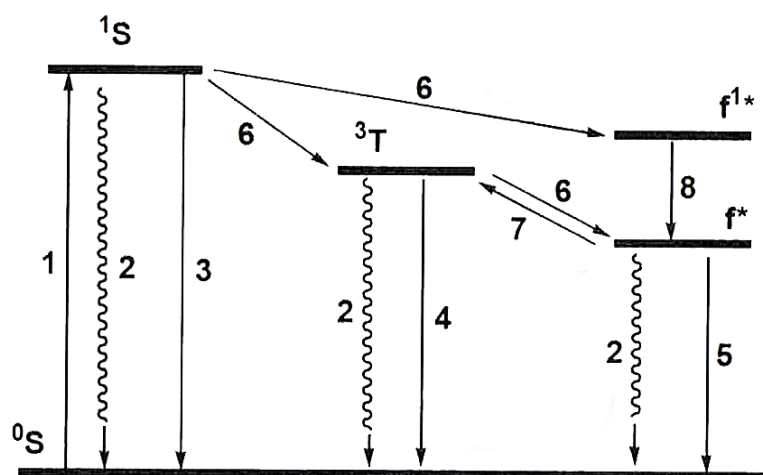


Рисунок 6. Схема энергетических уровней и переходов люминесцирующего лантаноидного комплекса. 0S – основное состояние, 1S – синглетный уровень, 3T – триплетный уровень, f^* , f^{1*} – уровни возбуждённых f электронов атома $Ln(III)$, 1- возбуждение, 2 – безызлучательная релаксация, 3 – флуоресценция, 4 – фосфоресценция, 5 – люминесценция атома $Ln(III)$, 6 – внутрисистемный перенос энергии, 7 – обратный перенос энергии, 8 – внутренняя конверсия.

Возвращение возбуждённых f^* электронов в основное состояние, также как с S и T уровней, может осуществляться безызлучательно или с генерацией излучения. Переход энергии на f уровни осуществляется главным образом с триплетного уровня системы, хотя возможен и прямой переход $^1S \rightarrow f^*$. Кроме того, теория допускает обратный перенос энергии $f \rightarrow ^1S$ и внутренние переходы $f^1 \leftrightarrow f^*$. Реальная схема переноса энергии в системах, содержащих атомы f элементов несколько сложнее. Кроме перечисленных возбуждённых состояний существуют промежуточные уровни, возникающие в результате переноса заряда с металла на лиганд (Metal

to Ligand Charge Transfer – MLCT) и с лиганда на металл (Ligand to Metal Charge Transfer – LMCT), через которые реализуется обмен энергией между триплетным и f – уровнями. Поскольку 4f электроны лантаноидов экранированы от внешнего воздействия $5s^2$ и $5p^6$ электронами они мало подвержены влиянию координационного окружения. Следствием этого являются узкие линии металл-центрированной эмиссии (ширина полос на полувысоте не превышает 10 нм, тогда как у органических и d-металлоорганических люминофоров ширина полос, как правило, более 100 нм) и слабая чувствительность спектра люминесценции (который определяется природой металла к лигандному окружению). Благодаря этим качествам при использовании органолантаноидных люминофоров облегчается задача формирования заданного цвета свечения устройства и повышается точность цветопередачи. Однако те же материалы имеют существенный недостаток: запрет по чётности на переходы внутри одной электронной конфигурации затрудняет восприятие ионом лантаноида энергии возбуждения и, как следствие, приводит к низкой эффективности металл-центрированной люминесценции. Проблема решается путём присоединения к металлу органических лигандов, взаимодействие которых с 4f-электронами приводит к частичному или полному снятию вырождения, что облегчает переход f-электронов на возбуждённые уровни и повышает эффективность люминесценции. В полученных комплексах квант света поглощается органической частью комплекса (**Рисунок 7**).

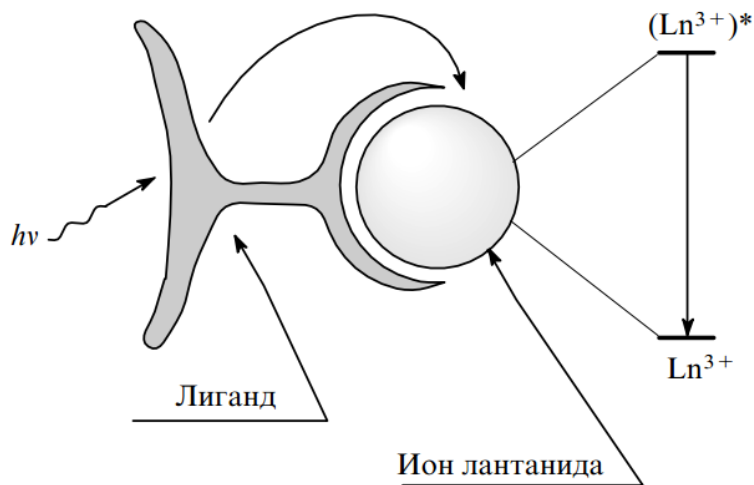


Рисунок 7. Схема энергетических переходов в комплексах лантаноидов.

Поскольку степень электронного взаимодействия металл-лиганд зависит от природы последнего, задача подбора оптимальных органических групп для лантаноидных комплексов приобретает особое значение. Вторая причина важной роли лигандов заключается в том, что в лантаноидных комплексах электрон-дырочная релаксация с образованием экситона происходит главным образом на органической части соединения, и далее энергия возбуждения передаётся на

эмиссионный Ln^{3+} центр. Отсюда следует, что электронные свойства лиганда непосредственно влияют на эффективность люминесценции.

В ИМХ РАН им. Разуваева под руководством М.Н. Бочкарёва ведётся работа по получению органо-лантаноидных люминофоров. Научной группе принадлежат несколько монографий и литературных обзоров о люминесцентных свойствах соединений лантаноидов с органическими лигандами, их строении, роли в современном мире и широких горизонтах их применения [162-164].

1.3.2. Апконверсионная люминесценция

Апконверсия – процесс конвертирования нескольких фотонов с более низкой энергией (большой длины волны) в один фотон с более высокой энергией (короткой длины волны). Явление апконверсионной люминесценции изучено достаточно хорошо [165]. Схематично для нашего литературного обзора реализацию апконверсии можно изобразить на **рисунке 8** [166]. На левой части изображена конверсия двух фотонов из ближней ИК-области в один фотон видимой области. Чтобы более лучше понять само явление, обратимся к правой части **рисунка 8**. Сначала фигурка человечка (символизирует электрон) находится на нижнем энергетическом уровне, красный шарик (символизирует фотон с малой энергией) загоняет человечка на второй энергетический уровень, человек приобретает энергию. Следующий удар фотона с малой энергией переводит электрон на ещё больший уровень энергии. Затем фотон релаксирует на исходный нижний энергетический уровень, но с испусканием фотона с более высокой энергией. Таким образом, из двух фотонов с низкой энергией в результате эффекта апконверсии испускается один фотон с большей энергией.

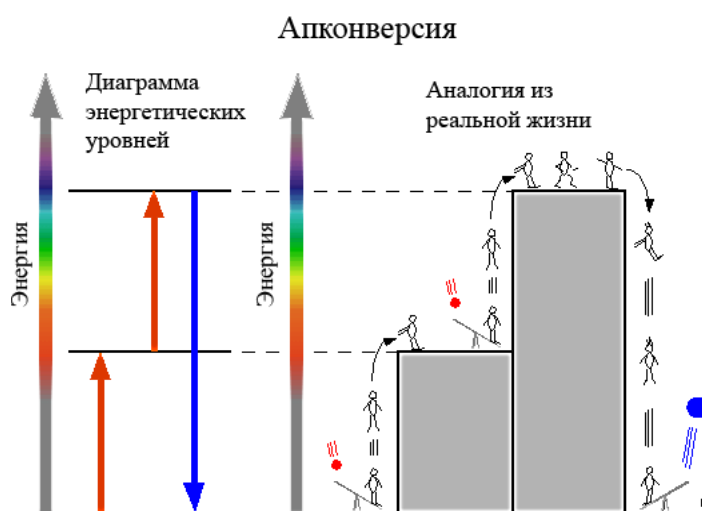


Рисунок 8. Схематичная реализация апконверсии.

Используемые апконвертеры, в основном, оксиды различных металлов, сплавы фторидов щелочных металлов и Sc или Y (NaYF_4), допированных соединениями Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} [167]. Количество апконверсионных люминофоров увеличивается с каждым годом из-за их широкого применения в различных технологиях: твердотельных лазерах [168], в оптоволоконных технологиях [169], в биологии и медицине в качестве биологических меток [170-173]. Наиболее эффективные апконвертерные системы основаны на взаимодействии Yb^{3+} и Er^{3+} - схематично этот процесс изображён на **рисунке 9** [174].

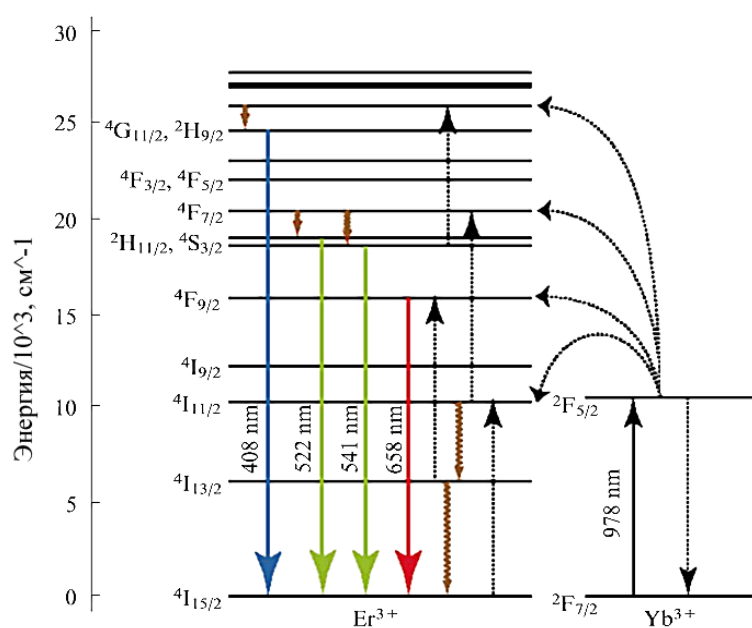


Рисунок 9. Схематическое изображение процесса апконверсии в системах с ионами Yb^{3+} и Er^{3+} .

Все использующиеся в настоящее время биомаркеры представляют собой неорганические материалы на основе лантаноидов, имеющих множественные люминесцентно-активные переходы в широком спектральном диапазоне и несколько метастабильных состояний. Поэтому одной из актуальных задач в современной медицине и биологии является поиск новых люминесцентных веществ для биовизуализации и диагностики. К таким системам могут относиться органо-лантаноидные апконвертеры. Среди органических производных на сегодняшний день известен лишь один пример апконвертера, но содержащий в качестве сенсбилизирующих групп хроморганические лиганды (**Схема 27**) [175]. Коротковолновая эмиссия комплекса основана на d-f-d переходах.

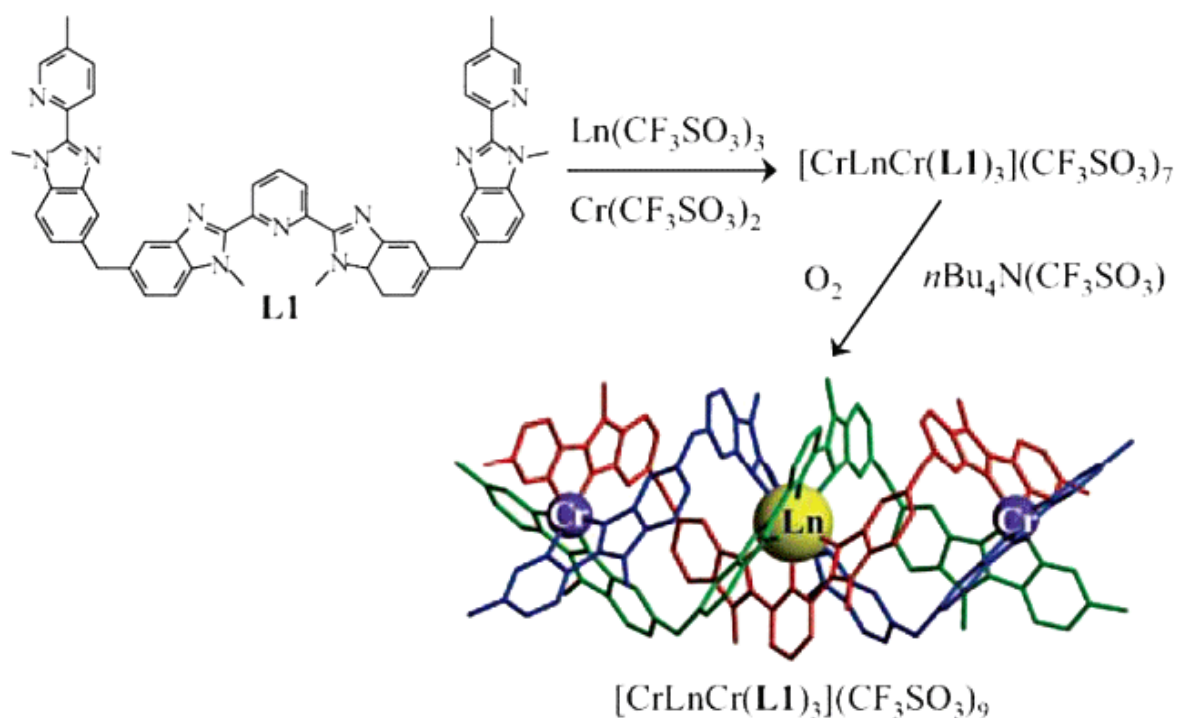


Схема 27. Синтез биметаллического d-f-d комплекса $[(\text{CrLnCr}(\text{L1})_3)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_9]$.

В главе «1.2.4 Гетеробиметаллические комплексы двух различных лантаноидов» данного литературного обзора мы уже упоминали (Схема 26) о получении группой М.Н. Бочкарёва органо-лантаноидного апконвертера с системой $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$.

Таким образом, на сегодняшний день существует два примера органических апконвертеров и лишь один из них основан на существовании двух f-элементов в одной молекулярной системе - перед координационной химией остро стоит задача в получении гетеробиметаллических соединений лантаноидов с органическими лигандами. В данной работе автором будет описан простой подход для синтеза таких соединений.

1.4. Явление редокс-изомерии в комплексах металлов

Современные технологии крайне нуждаются в новых функциональных материалах, таких как: молекулярные и молекулярно-построенные материалы, которые могут обратимо менять своё электронное состояние под влиянием внешних эффектов. К таким системам относятся спин-кроссоверы [176, 177], гетерометаллические комплексы с переносом электронов в сочетании спинового перехода [178] и редокс-изомерные системы [66]. Редокс-изомерия заключается в существовании изомеров с различным распределением заряда в молекуле. Редокс-изомер должен содержать как минимум два редокс-активных центра: редокс-активный металл и редокс-активный лиганд. Индуцировать переход электрона можно различными физическими

факторами: изменением температуры, давления в системе, облучением, действием магнитным полем. На **рисунке 10** схематично представлен процесс, происходящий в редокс-изомерных системах.

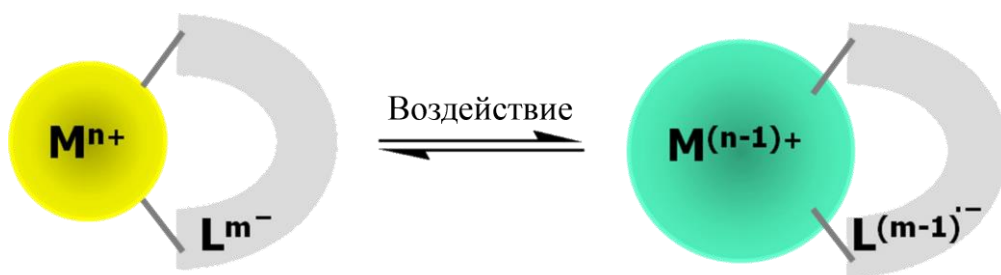


Рисунок 10. Редокс-изомерный переход.

Стоит уделить внимание терминологии процесса редокс-изомерии. Строго говоря, изомеры – это два или несколько соединений с одинаковым составом, но с различными химическими связями (структурная изомерия) или с различным положением химических связей (пространственная изомерия, например: цис-/транс- изомерия). Другим классом изомеров являются «электро-изомеры» (сокращённо – электромеры). Проблема именно этой терминологии обсуждается в одном из самых цитируемых журналах – Nature Chemistry [62]. Автор указывает на то, что явление редокс-изомерии иногда приравнивают к валентной таутомерии [179], что понятно для исследователей в координационной химии, но может вводить в заблуждение исследователей из других областей, так как примеры валентной таутомерии – это перегруппировка атомов, например: координация роданидной группы (атомом серы или атомом азота), кето-енольная таутомерия и т.п. Поэтому синонимом к редокс-изомерам будет такое понятие, как «электромеры».

1.4.1. Редокс-изомерия в органических производных переходных металлов

Обратимый внутримолекулярный переход электрона металл-лиганд может происходить как в растворе, так и в твёрдой фазе. Впервые этот эффект был зафиксирован в растворе комплекса кобальта в 1980 году [63]. Американские химики Пьерпонт и Буханан наблюдали изменения магнитных и спектральных свойств семихинолятного комплекса кобальта в несольватирующем растворителе (толуоле) при изменении температуры. Согласно экспериментальным данным, соединение существует в виде двух равновесных форм (**Схема 28**).

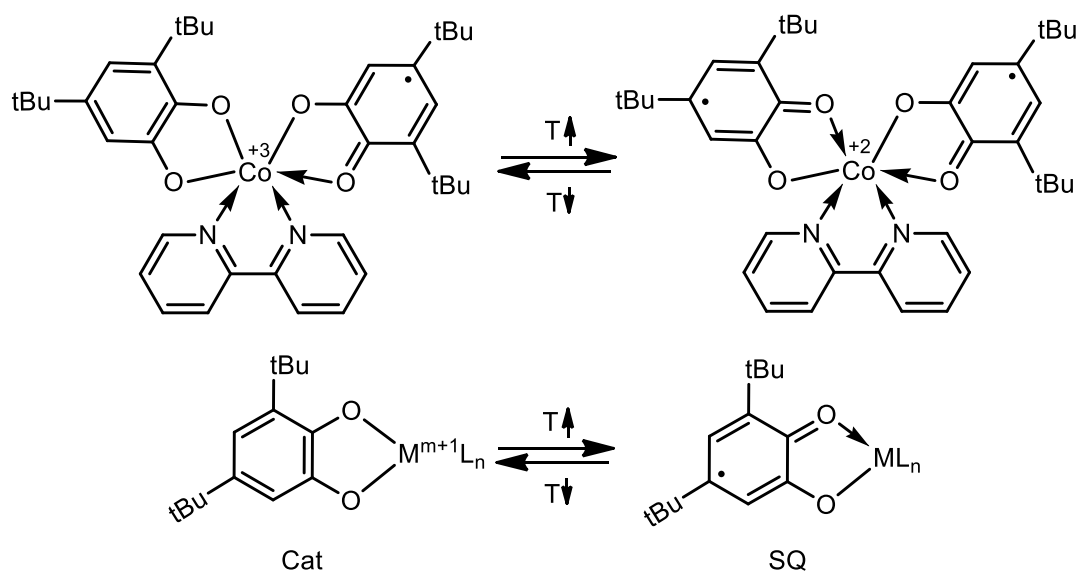


Схема 28. Редокс-изомерия в растворе $[(SQ)_2Co^{+2}(bpy)]$ и $[(SQ)(Cat)Co^{+3}(bpy)]$.

Позднее, в 1993 на аналогичных комплексах кобальта впервые был изучен процесс редокс-изомерного перехода в твёрдой фазе [180, 181]. Вместо бипиридилного лиганда зрителя был использован 1,10-фенантролин (phen) (**Схема 29**).

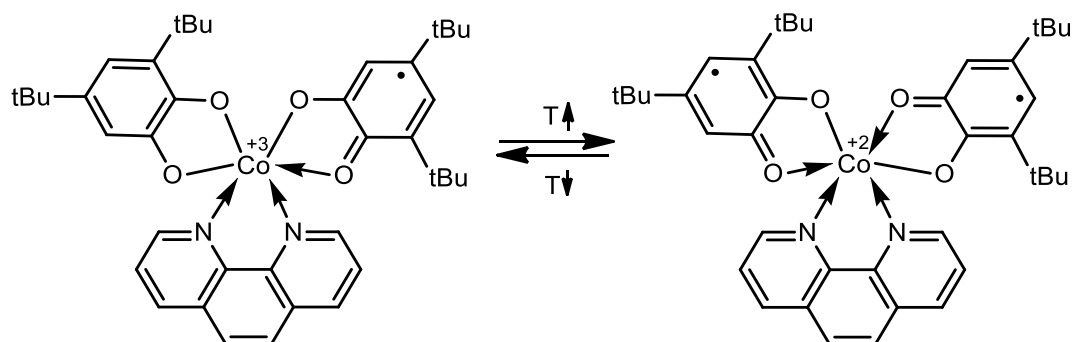


Схема 29. Редокс-изомерия в твёрдом виде.

У истоков открытия явления редокс-изомерии стояли и наши соотечественники: большой вклад в развитие этого направления внесли работы Г. А. Абакумова и его сотрудников [64, 182-189]. После первого сообщения о редокс-изомерии в этой научной группе на о-бензохиноновом комплексе меди был реализован валентный таутомеризм, индуцированный замещением лигандов зрителей [189] (**Схема 30**).

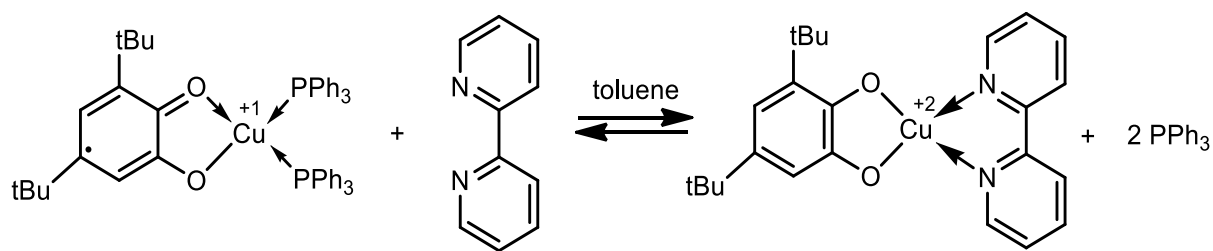


Схема 30. Валентный таутомеризм, индуцированный заменой лиганда-зрителя.

Позднее, в 1984 этой же группой был реализован процесс редокс-изомерии в растворе комплекса родия $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{AsEt}_3)(\text{SQ})]$ (COD – циклооктадиен-1,5), на этот раз индуцирующим фактором было изменение температуры раствора [64] (**Схема 31**).

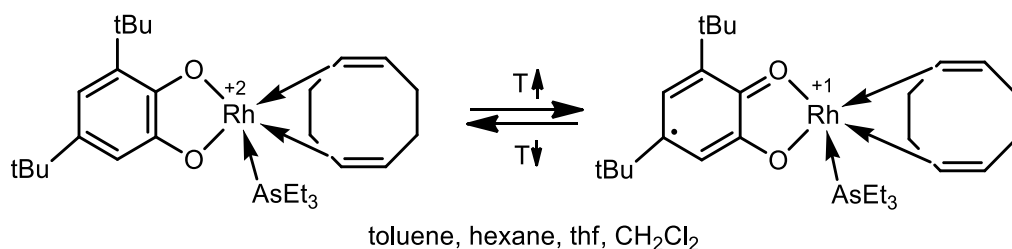


Схема 31. Редокс-изомерия в комплексе родия в растворе.

В дальнейших работах Абакумова Г. А., Черкасова В. К., Бубнова М. П. были получены различные редокс-изомерные системы. Так, в 2006 году появилось исследование о редокс-системе кобальта $[(\alpha, \alpha' - \text{bpy})\text{Co}^{3+}(\text{Cat})(\text{SQ})] \leftrightarrow [(\alpha, \alpha' - \text{bpy})\text{Co}^{2+}(\text{SQ})_2]$ [190], в которой проявлялась термоиндуцированная редокс-изомерия, но интерес работы в следующем: общий спиновый момент системы также менялся и при действии на образец вещества внешним магнитным полем. Исследователи показали, что при действии на одну и ту же редокс-систему различными факторами возможно менять суммарный спин системы. Редокс-изомерия является фазовым переходом второго рода и сопровождается изменением термодинамических свойств вещества [191]. В 2006-2007 годах для изучения термоиндуцированного валентного перехода на кобальтовых бензохиноновых системах исследователи стали применять такой физический метод анализа, как дифференциальную сканирующую калориметрию [192, 193]. В 2011 году редокс-система $[(\text{phen})\text{Co}^{3+}(\text{Cat})(\text{SQ})] \leftrightarrow [(\text{phen})\text{Co}^{2+}(\text{SQ})_2]$ была изучена методами РСА, ИК и ЭПР – спектроскопии, магнетохимическими методами анализа и дифференциальной сканирующей калориметрией [194]. В 2013 году в области 7-300 К методом ДСК были исследованы бис(3,6-ди-третбутил-о-бензосемихинолят) меди(I) $[\text{Cu}(3,6\text{-DBSQ})_2]$, (триэтиларсино)бис(3,6-ди-третбутил-о-бензосемихинолят) никеля(II) $[(\text{Et}_3\text{As})\text{Ni}(3,6\text{-DBSQ})_2]$, (трифенилфосфин)бис(3,6-ди-третбутил-о-бензосемихинолят) кобальта(III) $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]$ (3,6-DBSQ – 3,6-ди-третбутил-о-бензосемихинолят) [195]. Все перечисленные комплексы металлов являются

потенциальными электромерными системами, но ни в одном из твёрдых кристаллических образцов не было замечено изменений термодинамических функций при изменении температуры; авторы пришли к одному из фундаментальных выводов – не достаточно только лишь наличия двух редокс-центров в молекуле, важно само геометрическое строение комплексов.

В 2014 году была синтезирована биядерная редокс-изомерная система на комплексах кобальта [196] (**Схема 32**). Поиски редокс-изомерных систем на других переходных металлах и лигандах группой Г. А. Абакумова продолжаются и по сей день [197-199].

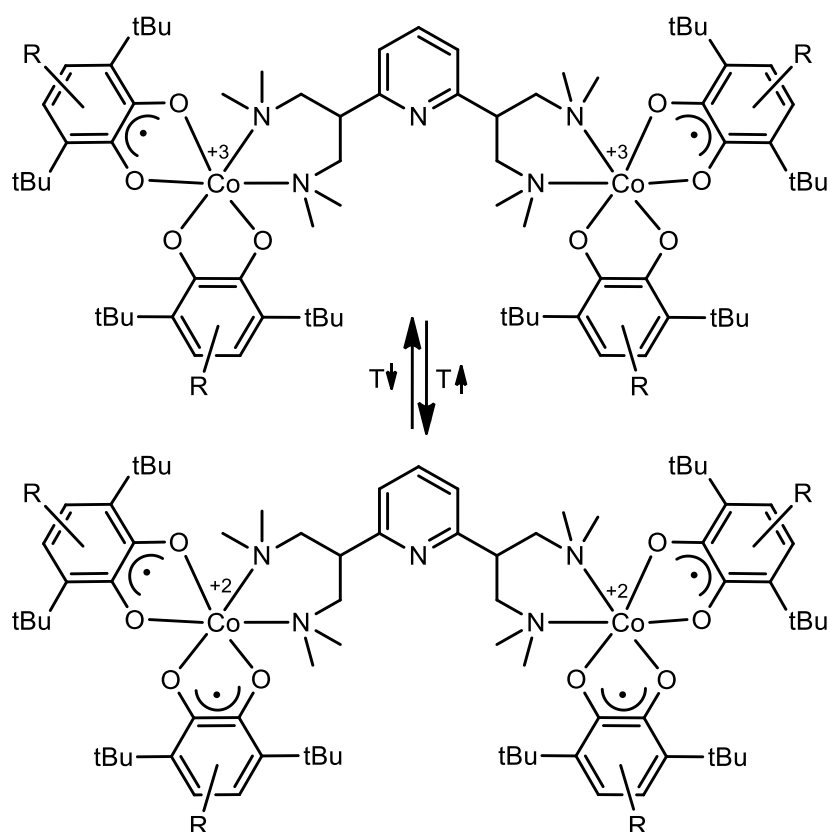


Схема 32. Биядерная редокс-изомерная система.

В настоящее время электромеризм реализован на различных комплексах d-переходных металлов, таких как Cu [182, 185, 200-203], Co [63, 180, 181, 204-212], Ru [213-216], Cr [217], Ni [218-221], Mn [222-227], Fe [228-230], Rh [64, 184, 186, 188, 231], Ir [187]. Существует несколько обширных литературных обзоров по редокс-изомерным комплексам d-переходных металлов [66, 232].

Для определения строения редокс-изомеров и изучения их равновесия применяются самые различные методы анализа:

а) спектральные – ЯМР [63, 233], ЭПР [63, 186, 188], рентгенофотоэлектронная спектроскопия [231], XANES-спектроскопия (X-ray absorption Near Edge Structure, ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения) [234, 235], электронная спектроскопия поглощения [60, 63], мёссбауэровская спектроскопия [228];

б) дифракционные – РСА [60, 196], порошковая рентгеновская дифракция [206];

в) калориметрические (ДСК) [60];

г) электрохимические (вольтамперометрия) [236-238];

д) магнетохимические [60];

е) расчётные [234].

Динамические изменения спектров ЭПР, ЯМР, ЭСП при изменении температуры позволяют объяснить происходящие изменения в веществе. Данные рентгеноструктурного анализа при разных температурах, позволяют оценить внутримолекулярные изменения, такие как: длины связей внутри лиганда, ионный радиус металлоцентров. Магнетохимические исследования позволяют определить степень восстановленности металла и лиганда. Дифференциальная сканирующая калориметрия позволяет точно определить температуру редокс-перехода, оценить его термодинамические параметры.

Современная электроника, основанная на кремниевых транзисторах, в очень скором времени исчерпает свои возможности. Существующие 10-нм технологии изготовления микропроцессоров очень дороги из-за большого количества брака в кремниевых кристаллах. Мир нуждается в абсолютно новых типах устройств [239]. Редокс-изомерные системы возможно применить в наноустройствах хранения информации. По сути, редокс-изомеры - это два дискретных состояния одной системы – это «0» и «1» в электронике. Одна молекула вещества выступает битом информации. Пока данная теория остаётся лишь теорией, но накопленные знания непременно обретут свою форму.

1.4.2. Редокс-изомерия в комплексах переходных металлов с дииминовыми лигандами

Лиганды дииминового ряда, такие как: 2,2'-дипиридил (bpy), 1,10-фенантролин (phen), 1,4-диаза-1,3-бутадиены используются в редокс-изомерных системах в качестве лигандов-зрителей [63, 180, 181, 240], то есть не принимают участия в самом редокс-процессе. Единственной известной дииминовой редокс-системой с переходным металлом, в которой дииминовый лиганд

выступает редокс-активным центром, является ионное соединение железа $[\text{Fe}(\text{dad})_3]^+[\text{Fe}(\text{pda})_2]^-$ (dad = 1,4-дифенил-2,3-диметил-1,4-диаза-1,3-бутадиен; pda = N,N-бис(пентафлуорофенил)-*o*-фенилендиамид) [228]. Диазобутадиен в данном случае принимает непосредственное участие во внутримолекулярном переносе электрона, переходя из нейтрального состояния в анион-радикальное. Явление обратимого внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд в $[\text{Fe}(\text{dad})_3]^+[\text{Fe}(\text{pda})_2]^-$ подтверждено магнетохимическими измерениями, а также данными рентгеноструктурного анализа при 120 и 270 К. На кривой зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ (**Рисунок 11**) для этого комплекса можно наблюдать резкое увеличение магнитного момента с $4.99 \mu_B$ до $5.35 \mu_B$ в области 230-240 К.

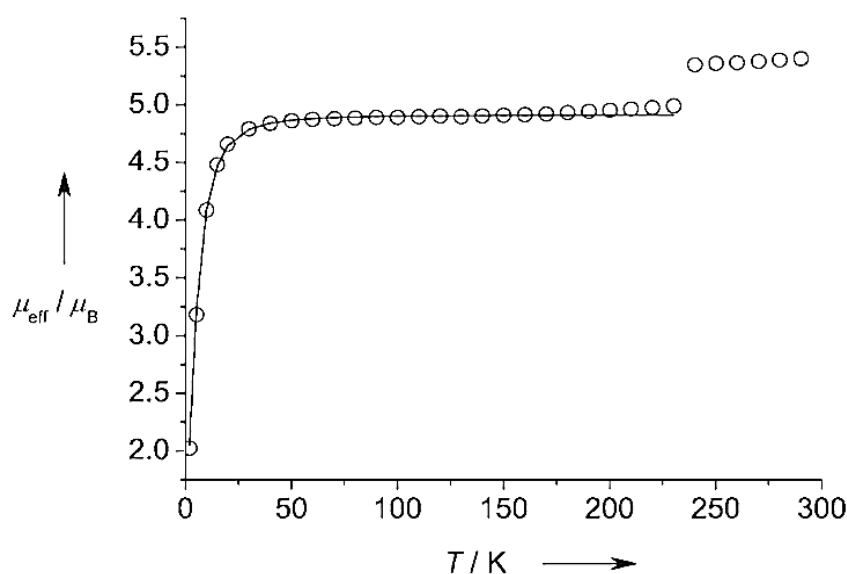


Рисунок 11. Зависимость магнитного момента комплекса $[\text{Fe}(\text{dad})_3]^+[\text{Fe}(\text{pda})_2]^-$ от температуры.

Согласно данным РСА при 120 К, длины связей C–N и C–C дииминовых фрагментов в трёх dad -лигандах катиона близки: средние значения C–N и C–C составляют $1.301(3) \text{ \AA}$ и $1.473(4) \text{ \AA}$ соответственно. При нагревании до 270 К один dad -лиганд восстанавливается. По сравнению с нейтральным лигандом связь C–N в анион-радикале $(\text{dad})^-$ удлиняется до $1.350(7) \text{ \AA}$, C–C, наоборот, укорачивается до $1.412(11) \text{ \AA}$. Межатомные расстояния в анионе $[\text{Fe}(\text{pda})_2]^-$ также изменяются при нагревании от 120 до 270 К, так как железо при этом переходит из двухвалентного в трехвалентное состояние. Изменение степени окисления металла в анионе приводит к укорачиванию расстояний Fe–N в анионе в среднем с $1.996(2) \text{ \AA}$ при 120 К до $1.890(5) \text{ \AA}$ при 270 К. Необходимо отметить, что редокс-изомерия в данном случае сопровождается спин-кроссовером Fe^{+2} в катионе: двухвалентное железо переходит из низкоспинового состояния ($S = 0$) в высокоспиновое ($S = 2$) при нагревании (**Схема 33**).

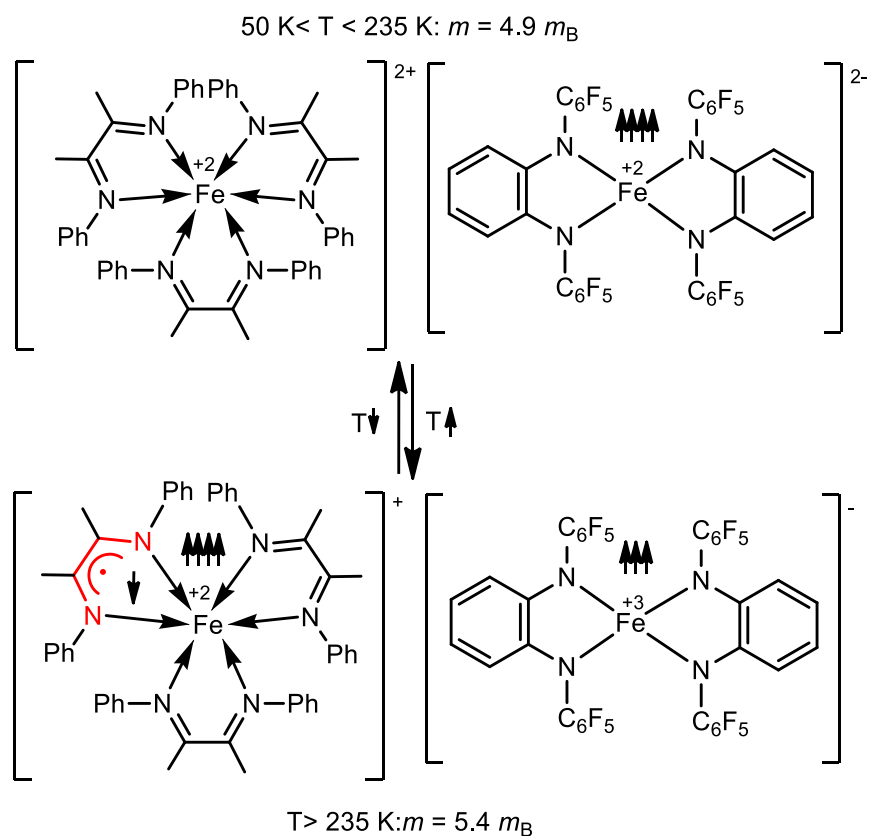


Схема 33. Электронная структура $[\text{Fe}(\text{dad})_3]^+[\text{Fe}(\text{pda})_2]^-$ при разных температурах.

1.4.3. Сольватииндуцированный внутримолекулярный перенос электрона в аценафтен-1,2-дииминовом комплексе урана

Семь лет назад - в 2010 году - была опубликована статья [241] о внутримолекулярном переносе электрона в твёрдом виде для бислигандного комплекса $[(\text{dpp-bian})_2\text{U}(\text{thf})_n]$ ($n = 0, 1$) (Схема 34).

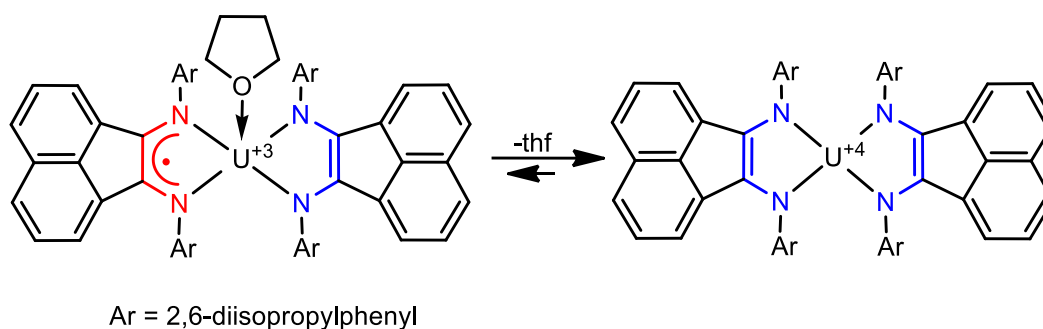


Схема 34. Сольватииндуцированный перенос электрона с металла на лиганд в комплексе урана с dpp-bian.

Длительное нагревание комплекса (398 K) при пониженном давлении в инертной атмосфере приводит к отрыву координационного thf с изменением координационного числа

атома урана. Металлоцентр становится менее стерически загружен, что позволяет образовать более компактную и плотную кристаллическую упаковку – расстояния уран-азот уменьшаются. Далее происходит перенос заряда с атома урана в степени окисления 3+ на анион-радикальный dpp-bian, образуется менее полярная (относительно зарядов лигандов) форма молекулы. Следует отметить, что данные две различные формы соединения *не могут быть названы электромерами*, так как имеют разный атомарный состав.

Для обоих соединений: $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+3}(\text{thf})(\text{dpp-bian})^-]$ и $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+4}(\text{dpp-bian})^{2-}]$, был выполнен рентгеноструктурный анализ и магнетохимический анализ (2-300 К). Переход от $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+3}(\text{thf})(\text{dpp-bian})^-]$ к $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+4}(\text{dpp-bian})^{2-}]$ сопровождается уменьшением расстояния (U–N)_{ср} на 0.027 Å. Благодаря магнетохимическим измерениям авторам удалось доказать, что нагревание комплекса переводит его в другую форму: так, нагревание выше 100 °С комплекса $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+3}(\text{thf})(\text{dpp-bian})^-]$ приводит к уменьшению эффективного магнитного момента с 3.6 μ_B до 2.9 μ_B , то есть происходит превращение: $\text{U}^{+3}(5f^3; ^4I_{9/2}) \rightarrow \text{U}^{+4}(5f^2; ^3H_4)$.

Помимо поведения комплекса $[(\text{dpp-bian})_2\text{U}(\text{thf})_n]$ ($n = 0, 1$) в твёрдой фазе, исследователи изучили его свойства в растворе. Растворение комплекса $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+3}(\text{thf})(\text{dpp-bian})^-]$ приводит к полной симметризации молекулы с образованием производного урана(IV). Вне зависимости от того, какой использован растворитель (thf, толуол, C_6D_6) состояние металла в комплексе $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+4}(\text{thf})(\text{dpp-bian})^{2-}]$ остается постоянной. Физико-химические методы исследования это подтверждают. ЭСП комплексов $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+4}(\text{thf})(\text{dpp-bian})^{2-}]$ и $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+4}(\text{dpp-bian})^{2-}]$ в растворе практически идентичны. Эффективный магнитный момент комплекса $[(\text{dpp-bian})^2-\text{U}^{+4}(\text{thf})(\text{dpp-bian})^{2-}]$ в тетрагидрофуране, определенный по методу Эванса, равен 2.79 μ_B , что соответствует урану в степени окисления +4.

1.4.4. Редокс-изомерные системы иттербия

В главе 1.1.3 данного литературного обзора мы описывали (**Схема 16**) получение комплексов лантаноидов с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-X})(\text{dme})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}; \text{Br}; \text{I}$). При изучении свойств этих комплексов были выявлены необычные закономерности. Растворы $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ меняют цвет при изменении температуры [56, 60]. При нагревании цвет раствора красный, а при охлаждении – синий. Объективное наблюдение изменения цвета раствора проводилось с помощью ЭСП в интервале температур 278-368 К. Температурные зависимости ЭСП комплексов в диметоксиэтаноле $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ изображены на **рисунках 12 и 13** соответственно.

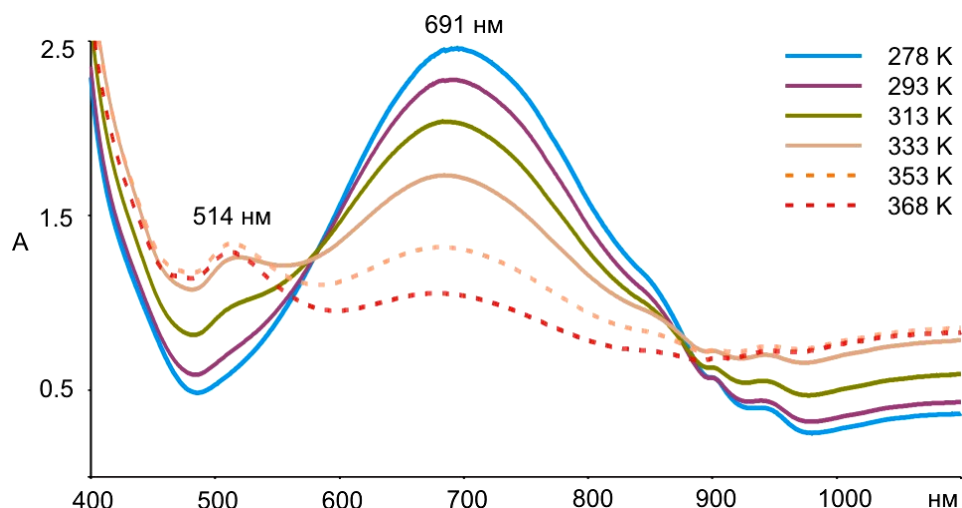


Рисунок 12. Температурная зависимость спектра ЭСП $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ в dme.

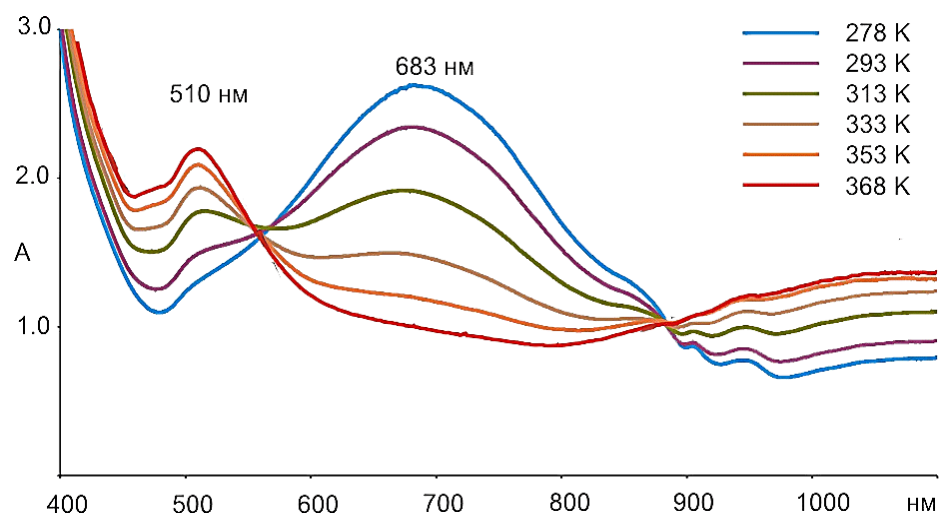


Рисунок 13. Температурная зависимость спектра ЭСП $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ в dme.

При 278 К в электронных спектрах поглощения растворов этих соединений присутствуют полосы с максимумами 691 нм ($[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$) и 683 нм ($[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$). Поглощение в этой области соответствует комплексам лантаноидов(III) с дианионом dpp-bian: максимумы полос поглощения в электронных спектрах поглощения растворов $[(\text{dpp-bian})\text{Nd}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]_2$ [56], $[(\text{dpp-bian})\text{Sm}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ [59] находятся в области 640-672 нм. Повышение температуры растворов комплексов $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-X})(\text{dme})]_2$ сопровождается изменением электронного спектра поглощения: интенсивность высокотемпературных полос в спектрах уменьшается, и одновременно с этим возрастает интенсивность полос с максимумами 514 нм и 510 нм, которые соответствуют анион-радикальному dpp-bian. В ЭСП комплекса кальция $[(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$ [54] в диметоксиэтаноле, который содержит только один редокс-активный центр в виде анион-радикала dpp-bian, в интервале температур 278-368 К наблюдается полоса с максимумом 510 нм. Превращение $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ в растворе полностью обратимо: при многократном нагревании и охлаждении растворов всегда

восстанавливается первичная спектральная картина. Таким образом, изменение цвета раствора комплексов и как следствие изменение интенсивностей полос в ЭСП можно объяснить существованием в растворе равновесия $(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Yb}^{+3}\text{X} \leftrightarrow (\text{dpp-bian})^-\text{Yb}^{+2}\text{X}$, которое обусловлено термоиндуцированным внутримолекулярным переносом электрона металл-лиганд (Схема 35).

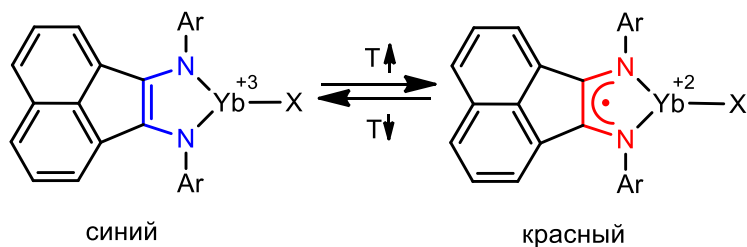


Схема 35. Внутримолекулярный перенос электрона в $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-X})(\text{dme})]_2$.

Равновесие $(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Yb}^{+3}\text{X} \leftrightarrow \text{dpp-bian}^-\text{Yb}^{+2}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) зависит от природы растворителя. Растворы соединений в тетрагидрофуране, как и в 1,2-диметоксиэтаноле, меняют цвет при изменении температуры в то же время цвет растворов в бензоле в толуоле не зависит от температуры и остается красным даже при сильном охлаждении, что говорит о преобладании формы $\text{dpp-bian}^-\text{Yb}^{+2}\text{X}$ в этих условиях.

Авторами было установлено, что соединение $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ кристаллизуется в виде трёх различных форм (А, В, С) в зависимости от условий кристаллизации [60] (Таблица 4). Формы А и В имеют одинаковый химический состав, в форме С – дополнительная молекула кристаллизационного растворителя (бензола). Для каждой формы был сделан РСА при разных температурах. В модификации В понижение температуры приводит к изменениям длин связи дииминового фрагмента dpp-bian в одной из части димерной молекулы $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$. Это соответствует переносу электрона с атома Yb на bian -лиганд с переходом его из анион-радикального состояния в дианионное (Схема 36). При 120 К оба атома Yb имеют одинаковую степень окисления +3, а оба dpp-bian восстановлены до дианионного состояния. Таким образом, две половины одной димерной молекулы становятся идентичными. На это также указывает РСА – молекулярная структура модификации В при 120 К может быть уточнена, используя только одну часть молекулы.

Таблица 4. Кристаллические параметры модификаций А, В, С соединения [(dpp-bian)Yb(μ -Cl)(dme)]₂.

	А		В		С		
температура	100 К	298 К	120 К	170 К	120 К (I)	120К (II)	170 К
формула	C ₈₀ H ₁₀₀ Yb ₂ N ₄ O ₄ Cl ₂ × 2 C ₆ H ₆		C ₈₀ H ₁₀₀ Yb ₂ N ₄ O ₄ Cl ₂ × 2 C ₆ H ₆		C ₈₀ H ₁₀₀ Yb ₂ N ₄ O ₄ Cl ₂ ×3 C ₆ H ₆		
<i>M</i> _r [г моль ⁻¹]	1754.84		1754.84		1832.94		
крист. сист.	моноклинная		триклинная		триклинная		
простр. группа	<i>P</i> 2 ₁ /n		<i>P</i> -1		<i>P</i> -1		
<i>a</i> [Å]	12.68	12.58	12.16	12.25	15.20	11.85	11.8 8
<i>b</i> [Å]	18.83	18.89	12.33	18.01	17.54	14.17	14.2 2
<i>c</i> [Å]	17.60	18.35	13.70	18.90	19.11	14.36	14.4 0
α [°]	90	90	94.8	83.7	82.3	64.4	64.4
β [°]	96.5	95.4	92.5	86.9	68.8	83.4	83.2
γ [°]	90	90	93.3	88.0	65.5	85.9	85.8

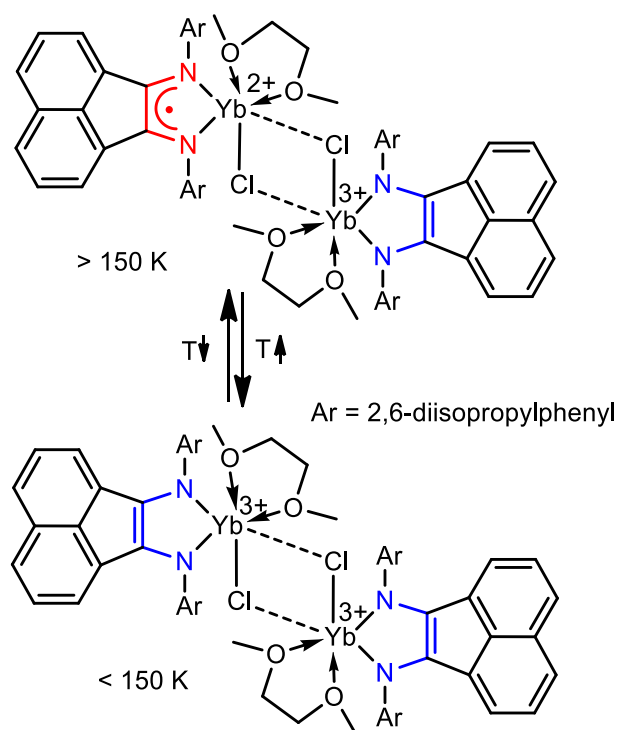


Схема 36. Перенос электрона в модификации В соединения [(dpp-bian)Yb(μ -Cl)(dme)]₂.

Так как магнитные свойства двух- и трёхвалентных ионов иттербия отличаются ($\text{Yb}^{2+} 4f^{14}$ – диамагнитен; $\text{Yb}^{3+} 4f^{13}$ – $\mu_{\text{eff}} = 4.0 - 4.5 \mu_B$), магнитная восприимчивость образца также должна меняться при изменении температуры. Рассчитанный магнитный момент для двух невзаимодействующих спинов Yb(III) ($\mu_{\text{eff}} = [(\mu_1)^2 + (\mu_2)^2]^{1/2}$) будет равен $5.4 \mu_B$ в интервале температур 5-30 К и $6.4 \mu_B$ при $T = 90-300$ К [242]. Несколько серий магнетохимических измерений указали на резкое повышение магнитного момента при понижении температуры образца модификации В (**Рисунок 14**).

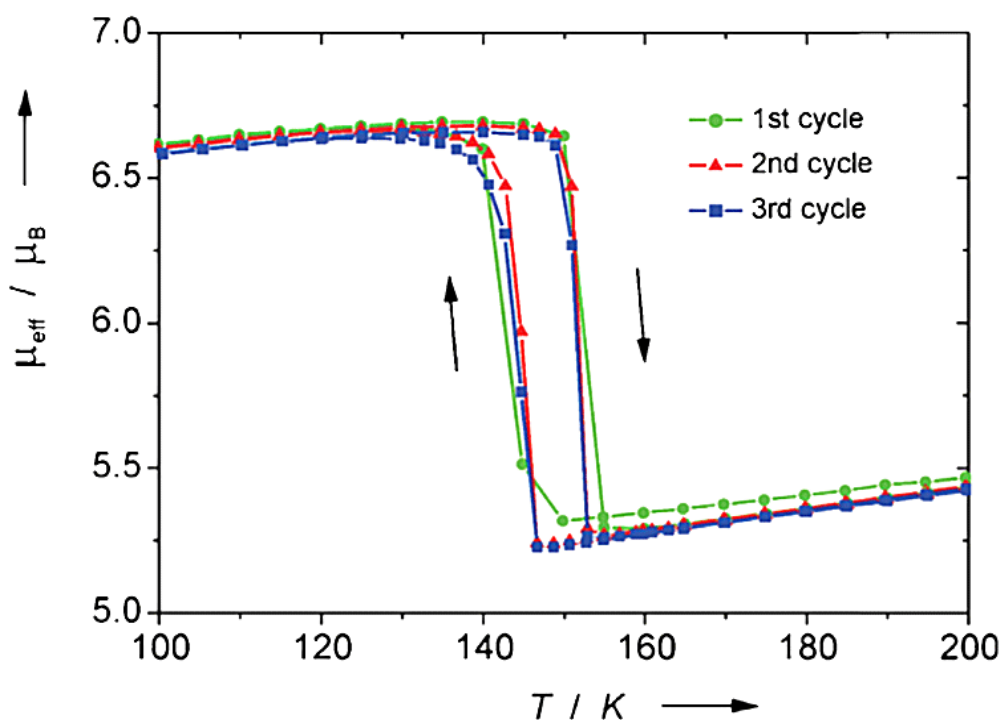


Рисунок 14. Зависимость магнитного момента от температуры для модификации В кристаллического образца $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$.

После проведения магнетохимических измерений мелкокристаллический образец комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ был исследован методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), результаты которой подтвердили наличие фазового перехода в интервале 110-165 К. На этом температурном участке методом ДСК были зафиксированы экзотермический ($T_{\downarrow} = 149$ К, $\Delta H = -3.7$ кДж моль $^{-1}$) и эндотермический ($T_{\uparrow} = 165$ К, $\Delta H = 2.9$ кДж моль $^{-1}$) тепловые эффекты (**Рисунок 15**).

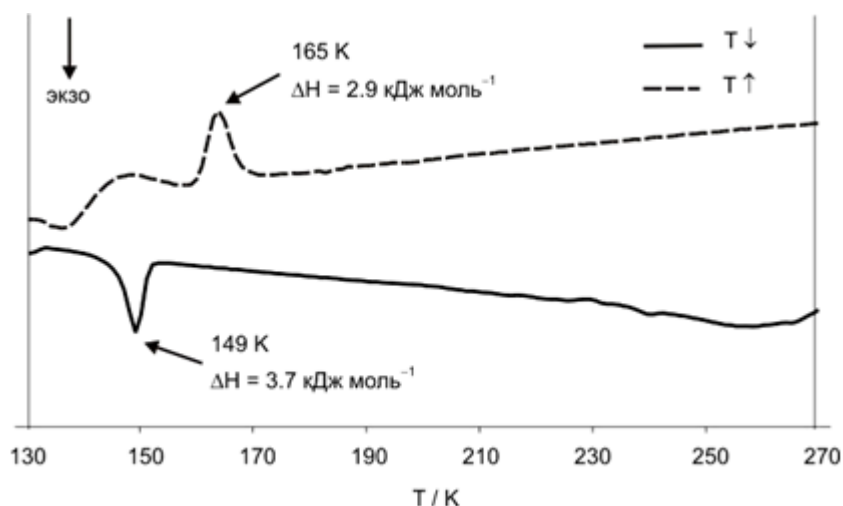


Рисунок 15. Кривые ДСК для комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$.

Подводя итоги литературного обзора, можно сделать следующие выводы:

1. К началу данной работы было известно только пять комплексов европия с bian-лигандами;
2. Среди органических соединений европия преобладают металлокомплексы с металлоцентром в степени окисления +3.
3. К началу данной работы не было известно ни об одном гетеробиметаллическом соединении f-элементов с редокс-активными лигандами;
4. Гетеробиметаллические соединения f-элементов могут применяться в качестве эффективных люминесцентных систем;
5. Соединение $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ проявляет редокс-изомерию. Так как Eu имеет две устойчивые формы окисления +2 и +3, то соединения состава $[(\text{dpp-bian})^-\text{Eu}^{2+}(\text{x})^-]$ или $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Eu}^{3+}(\text{x})^-]$ являются потенциальными редокс-изомерными системами.

Глава 2. Результаты и их обсуждение

2.1. Синтез, исследование строения и свойств новых производных европия(II) с редокс-активными диимино- и моноиминовыми производными аценафтенхинона и 9,10-фенантренхинона

Данные литературного обзора указывают на то, что физико-химические свойства металлокомплексов зависят от формы и состава их координационной сферы, на которую можно влиять наличием различных заместителей в соответствующих лигандах. На электрохимические свойства комплексов влияют не только мезомерные или индукционные эффекты, но и кристаллическая упаковка соединения. На плотность кристаллической упаковки влияет стерическая загруженность лиганда; говоря о моно- или дииминовых лигандах, обращать внимание нужно на заместители у атомов азота: более подвижные заместители препятствуют образованию компактной и плотной кристаллической ячейки вещества.

Планируя работу по синтезу новых соединений европия(II), мы выбрали шесть лигандов (Схема 37). Чем более акцепторные заместители у атомов азота, тем легче восстанавливается дииминовая часть лиганда.

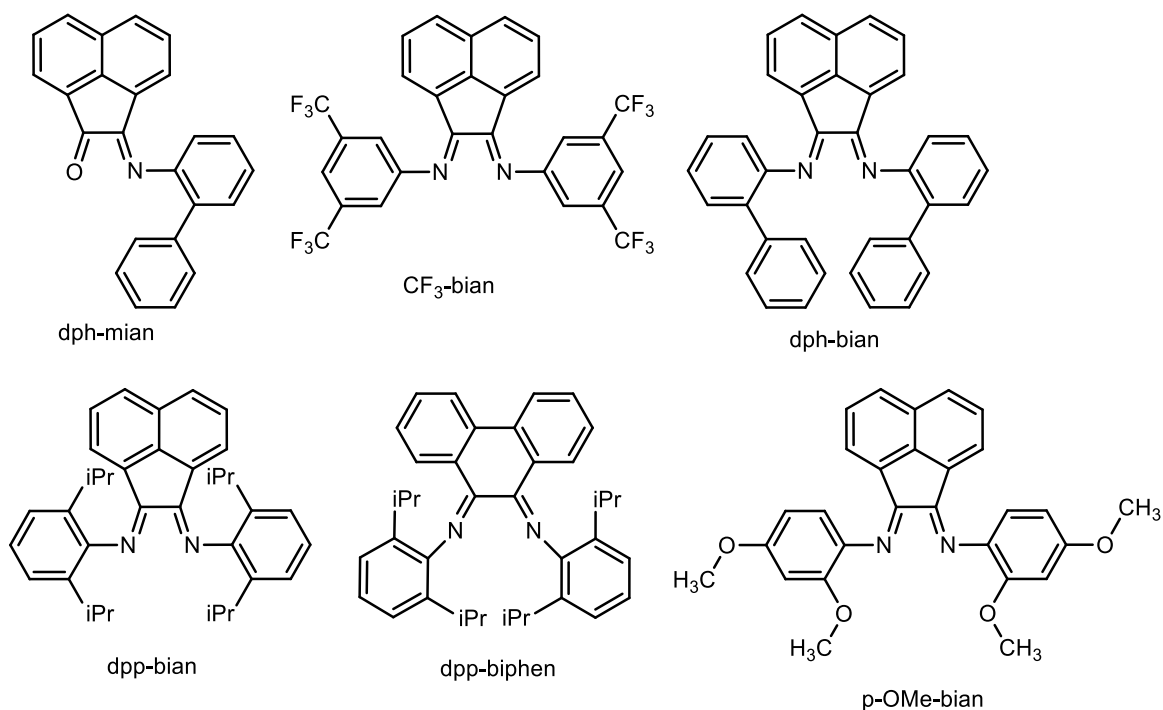


Схема 37. Субстраты для синтеза европиевых комплексов.

На **схеме 37** лиганды расположены в порядке уменьшения их окислительной активности согласно электронным эффектам заместителей фенильных колец при атомах азота.

Моноиминоаценафтен расположен на первом месте из-за наличия атома кислорода. Так, CF₃-bian, имея трифторметильные заместители при атомах азота с большим –I –эффектом, является более электроноакцепторным, чем dpp-bian. Напротив, p-OMe-bian, имея O-Me заместители с +μ – эффектом, является менее электроноакцепторным в представленном ряду.

Наиболее акцепторный лиганд dph-mian был получен нами **впервые** по реакции конденсации в ацетонитриле эквимольных количеств аценафтенхинона и 2-аминодифенила в присутствии каталитического количества уксусной кислоты с выходом 93 %. Кристаллы, пригодные для РСА, выделить не удалось. В кембриджской базе структурных данных содержится лишь один моноиминоаценафтенный лиганд с дифенильным остовом у атома азота [243]. Соединение охарактеризовано ЯМР-спектроскопией. В ИК-спектре dpp-bian самые сильные полосы поглощения принадлежат валентным колебаниям связей C=N при 1671, 1652, и 1642 см⁻¹ [59]. В соединении dph-mian они смещаются в область меньших волновых чисел (1658, 1602, 1589 см⁻¹). Валентные колебания связи C=O вызывают поглощение при 1726 см⁻¹, являющиеся наиболее интенсивными в спектре. Остальные лиганды были синтезированы по известным методикам: CF₃-bian [244], dph-bian [245], dpp-bian [40], dpp-biphen [246], p-OMe-bian [247].

Комплекс [(dpp-bian)Eu(dme)₂] (**1**) был получен кипячением dpp-bian с кусочками металлического европия в ДМЭ (Схема 38). В ходе реакции цвет раствора менялся от ярко-оранжевого до коричневого, соответствующего дианиону dpp-bian. Неустойчивое на воздухе соединение **1** было выделено из толуола в виде тёмно-красных кристаллов ромбической формы с выходом 76 %. Согласно данным РСА (см. далее), соединение **1** содержит атом европия(II) и dpp-bian лиганд в дианионной форме. В ИК-спектре **1** отсутствуют полосы валентных колебаний двойных и полуторных связей углерод–азот, которые характерны для свободного dpp-bian (1671, 1652 и 1642 см⁻¹) и анион-радикала dpp-bian (1500–1550 см⁻¹) соответственно, а появляется интенсивная полоса колебаний одинарных связей C–N (1310 см⁻¹) в дианионе dpp-bian [83].

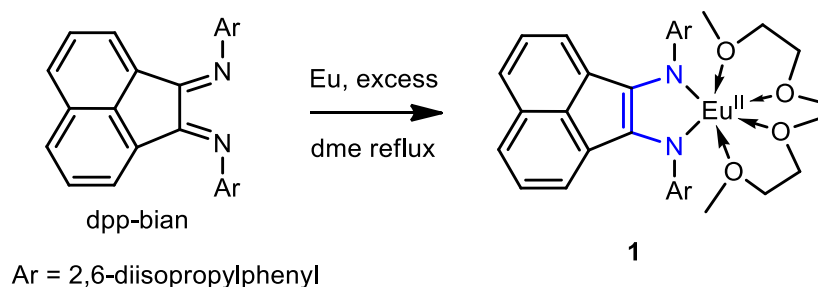


Схема 38. Получение комплекса [(dpp-bian)Eu(dme)₂] (**1**).

Как показали проведенные ранее исследования иттербиевых комплексов на основе dpp-bian [60], проявление редокс-изомерии в твердом состоянии, прежде всего, зависит от упаковки молекул в кристаллической ячейке. Поэтому, для синтеза европиевых аценафтен-1,2-дииминовых производных было решено использовать и менее стерически объемный по сравнению с dpp-bian дииминовый лиганд – 1,2-бис[(2-дифенил)имино]аценафтен (dph-bian). Прямое восстановление dph-bian в ДМЭ приводит к плохо растворимому соединению, предположительно бислигандному комплексу $[(\text{dph-bian})_2\text{Eu}(\text{solv})_x]$, содержащему два анион-радикальных лиганда, который не удалось выделить в индивидуальном состоянии. Однако, обменная реакция дийодида европия и дикалиевой соли $[(\text{dph-bian})\text{K}_2(\text{thf})_x]$, полученных в растворе тетрагидрофурана *in situ*, после отделения осадка йодида калия и замены растворителя на ДМЭ и далее на толуол позволила получить комплекс с дианионным лигандом $[(\text{dph-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (**2**) (Схема 39) в виде красных пластинчатых кристаллов с выходом 50 %. В ИК-спектре соединения **2** отсутствуют полосы поглощения, характерные для нейтрального и анион-радикального dph-bian, однако присутствует полоса при 1310 см^{-1} , характерная для дианиона dph-bian – одинарные связь C-N в дииминовом фрагменте [61].

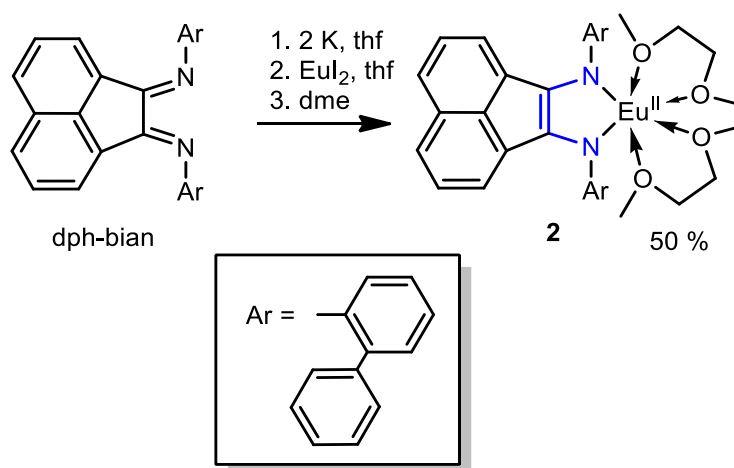


Схема 39. Синтез комплекса европия $[(\text{dph-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (**2**).

Добавление эквимольного количества dpp-bian к раствору соединения **1** в ДМЭ вызывает изменение цвета раствора с коричневого, характерного для дианиона dpp-bian, на вишневый и приводит к образованию бислигандного комплекса $[(\text{dpp-bian})_2\text{Eu}(\text{Et}_2\text{O})]$ (**3**) (Схема 40), который был выделен из диэтилового эфира в виде кристаллов красного цвета с выходом 65 %. Соединение **3** содержит два дииминовых лиганда в анион-радикальной форме и атом европия(II), что подтверждено данными РСА (см. далее). В ИК спектре соединения **3** отсутствуют полосы при $1671, 1652\text{ см}^{-1}$, соответствующие двойной связи C=N в нейтральном dpp-bian, в то время как присутствует сильная полоса при 1515 см^{-1} , соответствующая полуторной связи C-N анион-радикала dpp-bian.

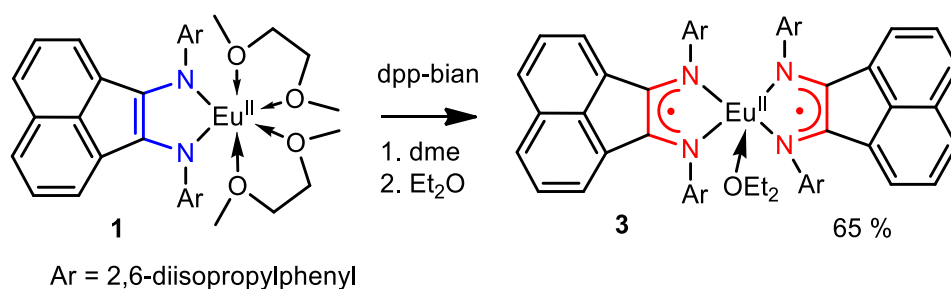


Схема 40. Синтез комплекса европия [(dpp-bian)₂Eu(Et₂O)] (**3**).

Добавляя один эквивалент dpp-bian к соединению **1**, мы планировали получить простейшую возможную редокс-изомерную систему типа [(dpp-bian)²⁻Eu³⁺(dpp-bian)⁻(solv)_n] ↔ [(dpp-bian)⁻Eu²⁺(dpp-bian)⁻(solv)_n] ↔ [(dpp-bian)²⁻Eu²⁺(dpp-bian)⁰(solv)_n], (n – количество молекул координационного растворителя), где возможен переход электрона с лиганда на металл или наоборот. Как оказалось, свободный dpp-bian, координируясь на атом европия в комплексе **1**, окисляет не металлоцентр, но дианионный bian, образуя один из возможных электромеров предложенной редокс-изомерной системы [(dpp-bian)⁻Eu²⁺(dpp-bian)⁻(solv)_n].

Атомы лантаноидов(III) имеют большое сродство к кислороду, а также к смешанным кислородно-азотно-донорным лигандам [248, 249], поэтому dph-mian с Eu⁰ может образовать систему типа [(dph-mian)²⁻Eu³⁺(dph-mian)⁻(solv)_n], которая возможно будет являться редокс-активной, так как в этой системе теоретически возможен переход электрона с лиганда на металл. Восстановление хинонимина dph-mian избытком металлического европия в диметоксиэтаноле проходит с изменением цвета раствора от оранжевого, характерного для свободного хинонимина, до зеленого (**Схема 41**). Декантирование раствора с металла и его концентрирование привели к образованию зеленых кристаллов комплекса [(dph-mian)Eu²⁺(dme)₂]₂ (**4**) с выходом 60 %, охарактеризованного рентгеноструктурным анализом (см. далее): dph-mian находится в дианионном состоянии. В ИК спектре соединения **4** отсутствуют полосы поглощения, характерные для нейтрального dph-mian (1658, 1602, 1589 см⁻¹). Валентные колебания двойной связи C=O при 1726 см⁻¹ также в спектре не наблюдаются, однако присутствует сильная полоса при 1302 см⁻¹ – мы отнесли её к валентным колебаниям C-N в дианионе dph-mian, так как характерным колебаниям связи C-N для дианиона dpp-mian соответствует полоса с этим же волновым числом [250].

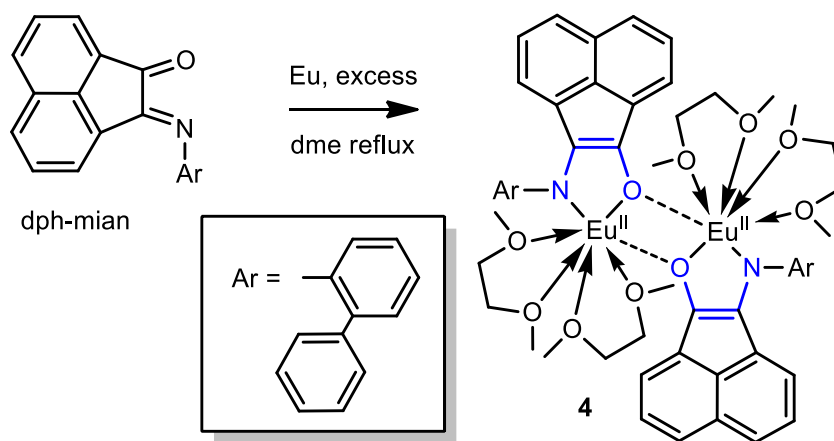


Схема 41. Восстановление хинонимина dph-mian металлическим европием - получение соединения $[(\text{dph-mian})\text{Eu}(\text{dme})_2]_2$ (**4**).

В отличие от полученного ранее тетрамерного смешанно-сольватного комплекса европия $[(\text{dpp-qian})_4\text{Eu}_4(\text{thf})_4(\text{dme})]$ (Д. А. Разборов, лаборатория ОПНМ ИМХ РАН, неопубликованные данные), содержащего 2,6-ди-изо-пропилфенильный заместитель при атоме азота, соединение **4** представляет собой димер, хорошо растворимый в большинстве органических растворителей.

Для изменения редокс-потенциала системы дииминный лиганд/европий мы синтезировали металлоорганическое производное европия на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]фенантрена (dpp-biphen). Мы сохранили структуру дииминового остова, но заменили аценафтенную часть на фенантреновую. Прямое восстановление dpp-biphen металлическим европием в ДМЭ, в отличие от диимина dpp-bian не приводит к комплексу с дианионным дииминным лигандом. Комплекс $[(\text{dpp-biphen})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (**5**) был получен с выходом 80 % по обменной реакции дикалиевой соли $[(\text{dpp-biphen})\text{K}_2]$ (Схема 42), полученной *in situ*, с EuI_2 в ДМЭ. Данные РСА (см. далее) подтверждают строение **5**.

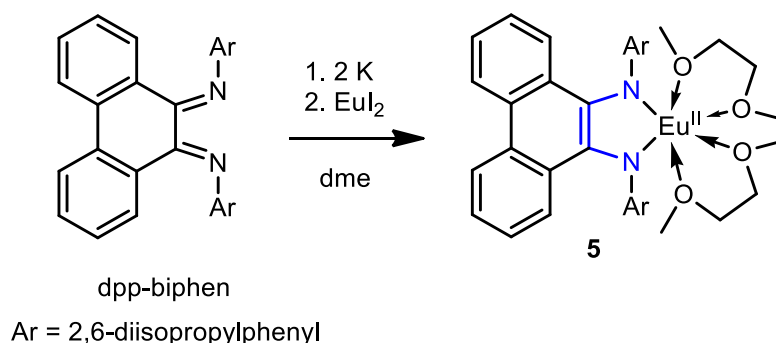


Схема 42. Синтез $[(\text{dpp-biphen})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (**5**) по обменной реакции.

Восстановление dpp-biphen двумя эквивалентами металлического калия проходит постадийно, через сине-зелёную стадию до красно-коричневого цвета. Кристаллы вещества **5** представляют собой коричневые параллелепипеды.

Примечательно, что металлический иттербий в отличие от металлического европия, способен восстанавливать в тетрагидрофуране dpp-biphen до дианионного состояния (**Схема 43**). Комплекс [(dpp-biphen)Yb(thf)₃] (**6**) был выделен в виде коричневых кристаллов из тетрагидрофурана с выходом 90%.

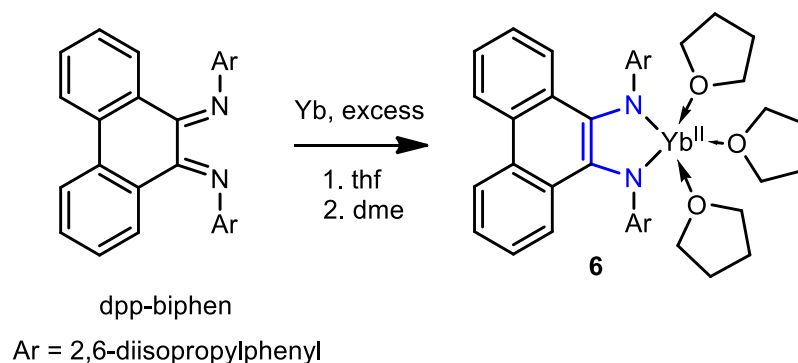


Схема 43. Синтез [(dpp-biphen)Yb(thf)₃] (**6**) прямым восстановлением лиганда металлическим иттербием.

ИК-спектры комплексов **5** и **6** идентичны: содержат интенсивную характеристичную для дианионного biphen [251] полосу поглощения при 1312 см⁻¹ (колебания одинарной связи C-N) и не содержат полос поглощения нейтрального (C=N) и анион-радикального («полуторная» C-N) dpp-biphen [252]. Соединения **5** и **6** – первые структурно охарактеризованные примеры лантаноидных комплексов редокс-активного лиганда dpp-biphen, содержащего дианионную дииминовую часть.

Мы также синтезировали менее стерически загруженный лиганд с очень сильным -I эффектом заместителей в фенильных кольцах при атомах азота – CF₃-bian. При восстановлении металлическим европием CF₃-bian в ДМЭ наблюдается изменение цвета реакционной смеси от исходного жёлтого до коричневого, а затем до зелёного. Из зелёного раствора были выделены кристаллы вещества, коричневого цвета, они оказались непригодными для РСА. Тогда мы решили получить дикалиевую соль лиганда и провести с ней обменную реакцию с EuI₂ в ДМЭ (**Схема 44**).

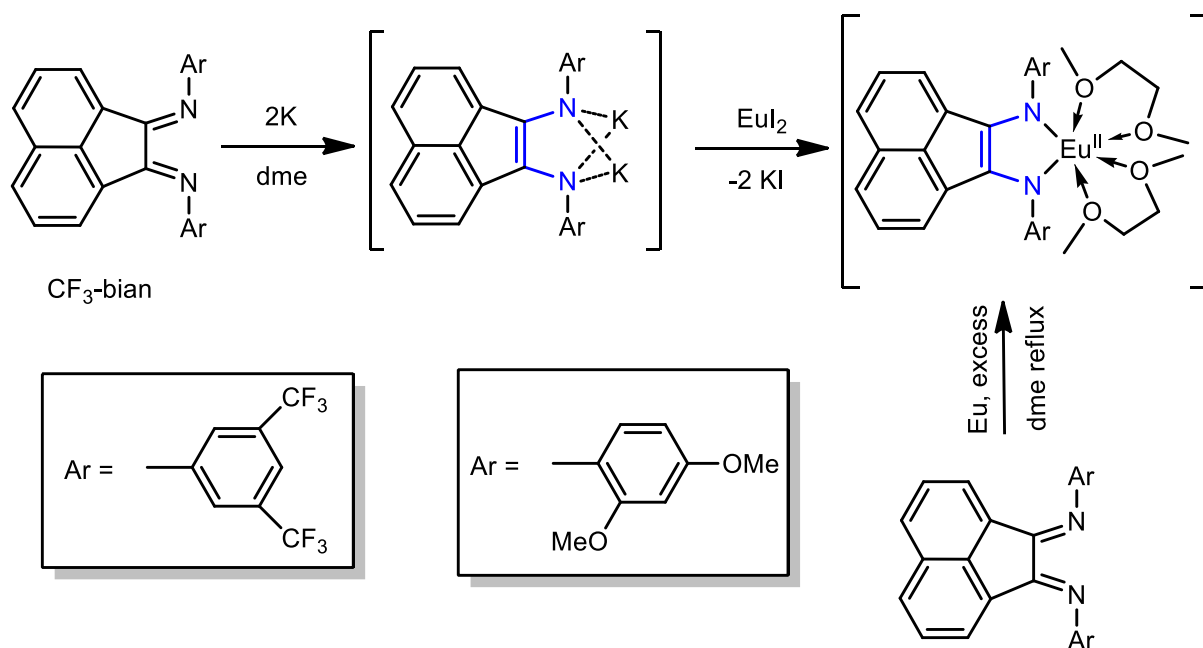


Схема 44. Синтез *in situ* [(CF₃-bian)Eu(dme)_x] и [(p-OMe-bian)Eu(dme)_x].

При восстановлении одного эквивалента CF₃-bian двумя эквивалентами металлического калия в ДМЭ наблюдается аналогичная смена цвета реакционной смеси: жёлтая→коричневая→зелёная; кусочки калия при этом растворяются. Наличие двух цветных переходных состояний предполагает дианионное состояние CF₃-bian в полученном комплексе. При добавлении к зелёному раствору дикалиевой соли лиганда одного эквивалента приготовленного *in situ* йодида европия(II), растворённого в ДМЭ, цвет раствора остался зелёным – это косвенно указывает на то, что bian-лиганд остался в неизменной степени восстановления, появился бесцветный осадок KI. После замены растворителя с ДМЭ на диэтиловый эфир из раствора были выделены кристаллы коричневого цвета, однако они также оказались непригодными для РСА. ИК-спектроскопия [(CF₃-bian)Eu(dme)_x] строго не позволяет ответить на вопрос в какой степени восстановления находится дииминовый фрагмент, так как в ИК-спектре присутствуют полосы валентных колебаний нескольких редокс-состояний лиганда – быть может, строение полученного комплекса несколько сложнее, чем мы предполагаем.

Восстановление металлическим европием в ДМЭ лиганда с наиболее донорными (+μ-эффект от двух OMe-групп) заместителями в фенильных кольцах проходит через две стадии, меняя цвет реакционной среды от исходного оранжевого через красный до зелёного. Соединение в индивидуальном состоянии в кристаллическом виде выделить не удалось. Мы выделили количественно только зелёный порошок из гексана. В ИК-спектре выделенного продукта присутствует сильная полоса поглощения при 1310 см⁻¹ (соответствующая валентным колебаниям связи C-N), что указывает на дианионный характер лиганда и предполагает механизм, указанный на **схеме 44**.

2.2. Строение комплексов 1-6

Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для соединений **1-6** приведены в приложении (Таблицы 6-7).

В молекуле комплекса **1** (Рисунок 16) атом европия находится в шестикординатном окружении, которое образуют четыре атома кислорода двух бидентатных молекул 1,2-диметоксиэтана и два атома азота дииминовой части dpp-bian. Атом европия является центром искажённого октаэдра, где атомы кислорода O(1) и азота N(1) находятся в апикальных положениях (расстояние между ними максимально и составляет 4.967 Å), а атомы N(2), O(2), O(3), O(4) – в экваториальных.

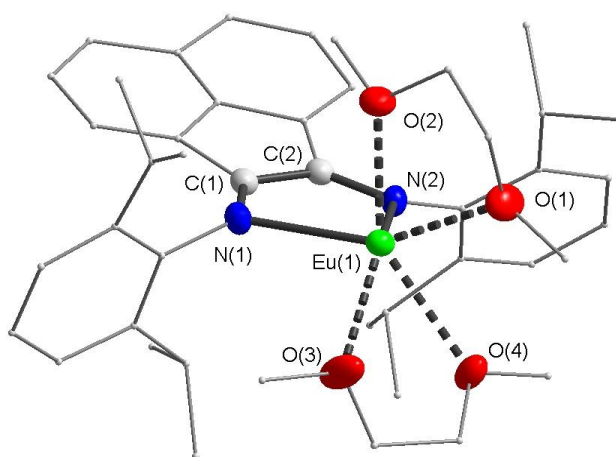


Рисунок 16. Молекулярная структура **1** (100 K). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Изменение длин связей имеет особое значение для определения распределения заряда в молекуле при изучении редокс-процессов. Так, длины связей дииминового фрагмента отражают степень восстановленности dpp-bian лиганда. Увеличение заселенности НСМО dpp-bian при переходе от нейтрального к анион-радикальному, а затем к дианионному лиганду приводит к уменьшению расстояния C(1)–C(2) и удлинению C(1)–N(1) и C(2)–N(2) связей. Длины связей дииминового фрагмента в **1** указывают на его дианионное состояние. Так, расстояния C(1)–N(1) и C(2)–N(2) (1.395(4) Å и 1.378(4) Å) больше, чем эти длины связей в нейтральном bian лиганде комплекса [(C₅Me₅)₂Eu(Bu^t-bian)] (1.295(5) и 1.278(5) Å) [55] и в анион-радикальном bian в [(C₅Me₅)₂Eu(*p*-MeO-bian)] (1.345(6) и 1.334(7) Å) [55]. В то же время длины связей C–N в [(dpp-bian)Eu(dme)₂] сопоставимы с соответствующими длинами связей в соединении с дианионным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом: [(dpp-bian)Yb(dme)₂] (C(1)–N(1) 1.392(3) и C(2)–N(2)

1.379(3) Å [56, 60]. Расстояние C(1)–C(2) (1.404(5) Å) в комплексе [(dpp-bian)Eu(dme)₂] меньше по сравнению с соответствующими расстояниями в нейтральном (1.548(6) Å) и анион-радикальном (1.442(8) Å) R-bian лигандах в упомянутых выше комплексах [55] и хорошо коррелирует со связью C(1)–C(2) в комплексе с дианионным лигандом [(dpp-bian)Yb(dme)₂] (C(1)–C(2) (1.408(3) Å) [60]). Длины связей Eu(1)–N(1) и Eu(1)–N(2) в комплексе **1** составляют 2.475(3) и 2.445(3) Å, что значительно меньше длин связей европий–азот в нейтральном bian-лиганде комплекса [(C₅Me₅)₂Eu(Bu^t-bian)] (2.794(3) и 2.768(3) Å) [55], а также короче аналогичной связи в анион-радикальном bian в комплексе [(C₅Me₅)₂Eu(*p*-MeO-bian)] (2.454(4) и 2.456(4) Å) [55]. Это свидетельствует о двухвалентном состоянии металла в комплексе [(dpp-bian)Eu(dme)₂].

В соединении **2** (Рисунок 17) координационное окружение атома европия, как и в **1**, образовано четырьмя атомами кислорода двух молекул координационного диметоксиэтана и двумя атомами азота дииминового лиганда и представляет собой искаженный октаэдр с атомами O(3) и O(1) в апикальных положениях и атомах N(1), N(2), O(2) и O(4) – в экваториальных. Длины связей в дииминовом фрагменте [(dph-bian)Eu(dme)₂] (C(1)–N(1) 1.380(3), C(2)–N(2) 1.383(3), C(1)–C(2) 1.393(3) Å) близки к таковым для dpp-bian комплекса европия **1** (C(1)–N(1) 1.395(4), C(2)–N(2) 1.378(4), C(1)–C(2) 1.404(5) Å) и dph-bian комплекса германия [(dph-bian)Ge:] (C(1)–N(1) 1.382(5), C(2)–N(2) 1.382(5), C(1)–C(2) 1.395(8) Å) и соответствуют дианионной форме лиганда [83]. Расстояния Eu–O_{ср.} (2.6717 Å) и Eu–N_{ср.} (2.5211 Å) в **2** немного больше соответствующих расстояний в [(dpp-bian)Eu(dme)₂] (2.6016 и 2.4603 Å), что может быть связано с менее плотной упаковкой молекул в кристалле.

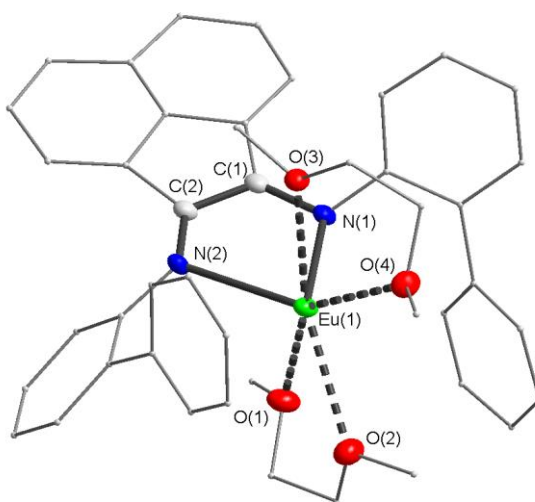


Рисунок 17. Молекулярная структура **2** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

В кристаллах бислигандного комплекса **3** в координационной сфере атома металла в 68 % случаев находится одна молекула эфира, а в 32 % – одна молекула ДМЭ (**Рисунок 18**), поэтому мы не будем здесь приводить сравнительный анализ расстояний европий–кислород. Атом металла в **3** хелатирован двумя дииминовыми лигандами. Расстояния от атома европия до атомов азота одного dpp-bian лиганда (Eu(1)–N(1) 2.6257(14) и Eu(1)–N(2) 2.5747(15) Å) и другого dpp-bian лиганда (Eu(1)–N(3) 2.5824(14) и Eu(1)–N(4) 2.5777(13) Å) близки между собой, но длиннее соответствующих расстояний в исходном комплексе **1** (Eu(1)–N(1) и Eu(1)–N(2) 2.475(3) и 2.445(3) Å), что связано с ослаблением взаимодействия между ионом европия(II) и лигандами в **3** (анион-радикал dpp-bian) по сравнению с **1** (дианион dpp-bian). Значения длин связей в дииминовых фрагментах лигандов также подтверждают анион-радикальный характер dpp-bian в **3**.

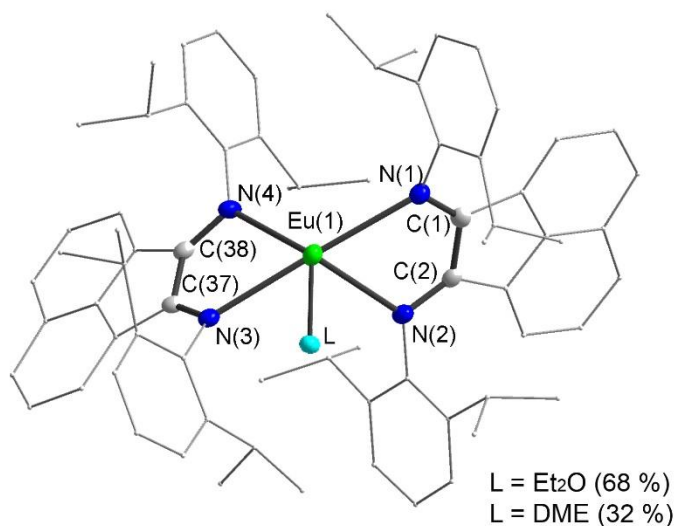


Рисунок 18. Молекулярная структура **3** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

По данным РСА, dph-mian в комплексе **4** носит дианионный характер: молекулярное строение комплекса **4** представлено на **рисунке 19**. Соединение **4** представляет собой centrosymmetric димер, одна половинка которого полностью идентична другой. Хинониминные лиганды лежат в параллельных плоскостях, атомы европия Eu(1), Eu(1') и два атома кислорода O(1), O(1') образуют плоский квадрат. Длины связей в хинониминном фрагменте (C(1)–N(1) 1.389(3), C(2)–O(1) 1.329(3), C(1)–C(2) 1.403(3) Å) близки таковым в комплексе европия с дианионным хинониминным лигандом [(dpp-mian)₄Eu₄(thf)₄(dme)], содержащим 2,6-ди-изо-пропилфенильный заместитель при атоме азота (C(1)–N(1) 1.361(8), C(2)–O(1) 1.381(7), C(1)–C(2) 1.408(8) Å), а также близки к аналогичным длинам связи в

комплексе [(dpp-mian)Mg(thf)₄]₄ (C(1)–N(1) 1.351(4)–1.382(3), C(2)–O(1) 1.389(3)–1.409(3), C(1)–C(2) 1.389(3)–1.409(3) Å) [250].

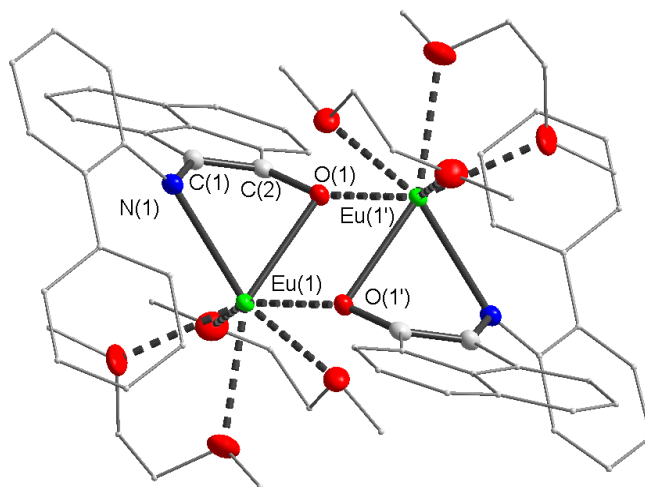


Рисунок 19. Молекулярная структура **4** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Молекулярные структуры комплексов **5** и **6** представлены на **рисунках 20** и **21** соответственно. Длины связей дииминового фрагмента комплекса **5** (C(1)–N(1) 1.4096(1), C(2)–N(2) 1.3718(1), C(1)–C(2) 1.3963(1) Å) очень близки для соответствующих связей комплекса **6** (C(1)–N(1) 1.4049(0), C(2)–N(2) 1.3821(0), C(1)–C(2) 1.4104(0) Å) и хорошо коррелируют с длинами связей комплекса **1** (C(1)–N(1) 1.395(4), C(2)–N(2) 1.378(4), C(1)–C(2) 1.404(5) Å) и титанового комплекса с дианионным 1,2-бис[(3,5-диметилфенил)имино]фенантроном (C(1)–N(1) 1.397, C(2)–N(2) 1.427, C(1)–C(2) 1.403 Å) [251], что указывает на дианионный характер dpp-biphen в комплексах **5** и **6**.

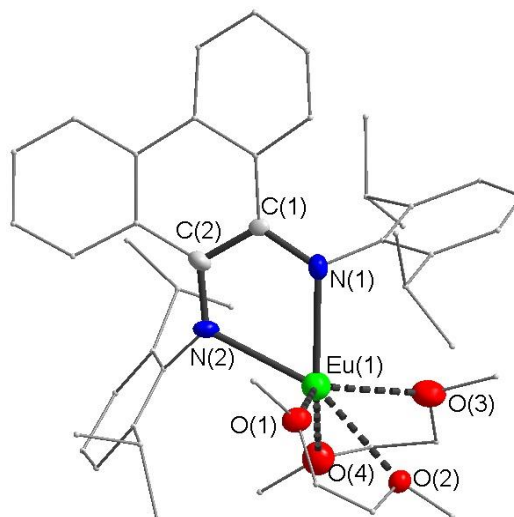


Рисунок 20. Молекулярная структура **5** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

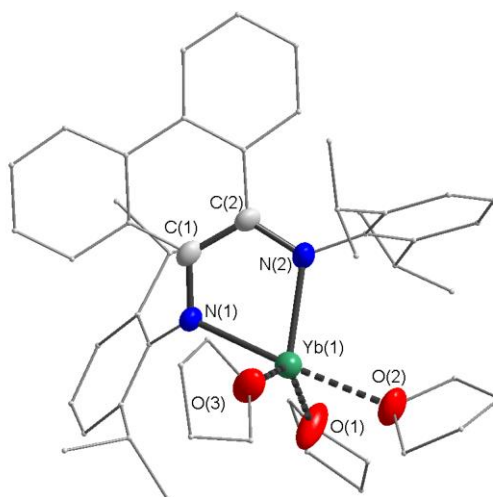


Рисунок 21. Молекулярная структура **6** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

2.3. Синтез производных европия(II) с дииминовыми лигандами

С целью получения соединений европия, для которого возможно существование электромеров $[(\text{dpp-bian})^2\text{-Eu}^{3+}\text{X}(\text{solv})_x] \leftrightarrow [(\text{dpp-bian})^1\text{-Eu}^{2+}\text{X}(\text{solv})_x]$ (X – какой-либо анионный заместитель) мы окислили соединение **1**, содержащее дианионный дииминовый лиганд, галогенсодержащими окислителями. Так, добавление эквимольного количества трифенилоловохлорида к раствору $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$, полученному *in situ*, в ДМЭ вызывает

мгновенное изменение коричневого цвета раствора на ярко-вишневый (цвет соответствует анион-радикалу dpp-bian). Замена растворителя с ДМЭ на бензол приводит к образованию крупных бесцветных кристаллов гексафенилдиستانнана, после отделения которых и дальнейшего концентрирования из бензольного раствора было получено соединение $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})_2]_2$ (**7**) в виде красных кристаллов ромбической формы с выходом 41 % (Схема 45). Бромный аналог соединения **7** $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Br})(\text{dme})_2]_2$ (**8**) был получен при добавлении к раствору соединения **1** половины мольного эквивалента дибромстильбена в ДМЭ (Схема 45). Соединение **8** было выделено из бензола в виде красных кристаллов ромбической формы с выходом 54 %. Соединение **9** $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-I})(\text{thf})_2]_2$ получено добавлением половины эквивалента йода к соединению **1** в тетрагидрофуране, кристаллы красного цвета с выходом 60% были получены из диэтилового эфира.

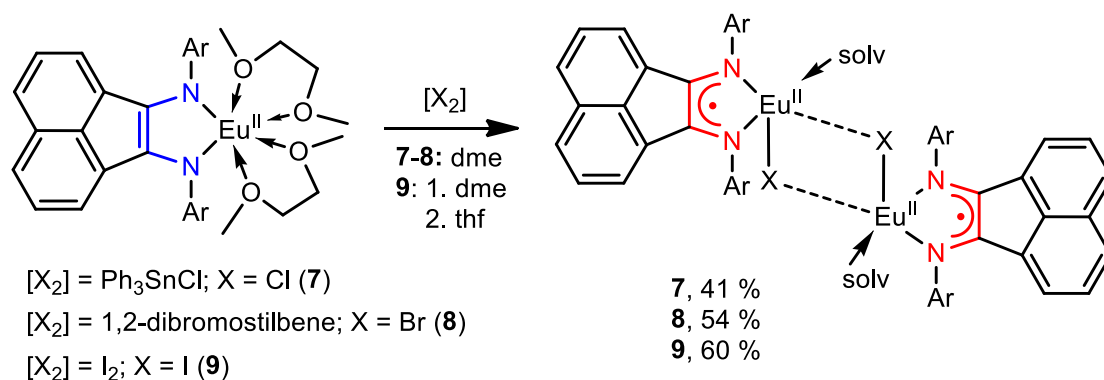


Схема 45. Получение комплексов **7-9** $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-X})(\text{solv})_n]_2$ ($\text{solv} = \text{dme}, n = 1$; $\text{solv} = \text{thf}, n = 2$).

Инфракрасные спектры полученных соединений идентичны: поглощение при $1671, 1652 \text{ см}^{-1}$ двойной связи $\text{C}=\text{N}$ (dpp-bian) нейтральных диимinov отсутствует, также не наблюдается характеристичная для дианионного лиганда полоса при 1310 см^{-1} ($\text{C}-\text{N}$), в то время как полуторная связь $\text{C}-\text{N}$ анион-радикала dpp-bian проявляется при $1510\text{-}1520 \text{ см}^{-1}$ во всех трёх ИК-спектрах соединений **7-9**. Рентгеноструктурный анализ (см. далее) полученных соединений также указывает на анион-радикальное состояние bian-лиганда.

Мы планировали получить фторный аналог соединений **7-9** по реакции окисления соединения **1** доступным фторирующим агентом – трифторидом сурьмы SbF_3 . Добавление трети эквивалента окислителя к одному эквиваленту $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ приводит к изменению цвета раствора с исходного коричневого на вишнёвый, выделению чёрного осадка (предположительно, сурьмы). Замена растворителя с диметоксиэтана на диэтиловый эфир приводит к образованию кристаллического продукта, ИК спектр полученного соединения совпадает со спектром бислигандного соединения **3**. Параметры кристаллической ячейки продукта окисления также

совпадают с параметрами ячейки комплекса $[(\text{dpp-bian})_2\text{Eu}(\text{Et}_2\text{O})]$. При добавлении двух эквивалентов трифторида сурьмы к соединению **1** выпадает жёлтый осадок – свободный dpp-bian. По всей видимости, SbF_3 затрагивает металлоцентр с образованием дифторида европия и свободного dpp-bian, который реагирует с оставшимся $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ с образованием бислигандного соединения. Два эквивалента фторида сурьмы(III) полностью переводят европий в дифторид европия с выделением свободного диимина. Предположительный процесс окисления с участием металлоцентра представлен на **схеме 46**.

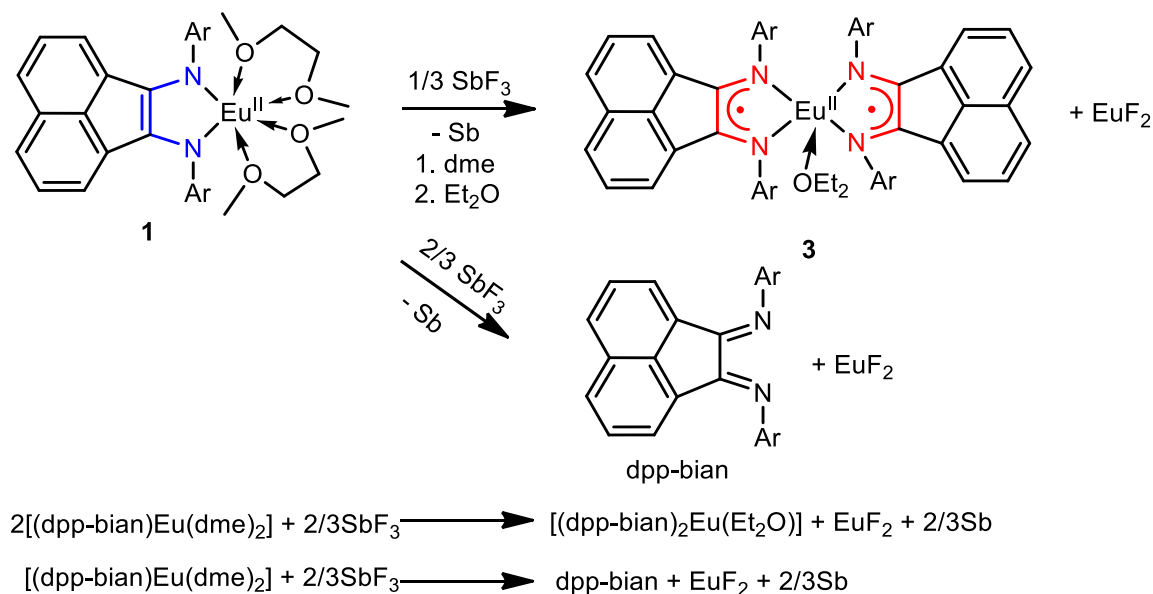
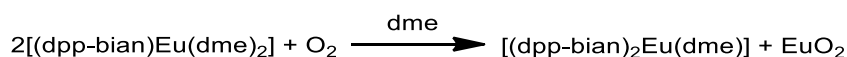


Схема 46. Предположительная схема окисления $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ трифторидом сурьмы.

Как было установлено, галогенсодержащие окислители не способны перевести $\text{Eu}(\text{II})$ в $\text{Eu}(\text{III})$, поэтому мы решили использовать другие окисляющие агенты с бóльшим сродством к атому лантаноида. Реакция соединения **1** с одним эквивалентом (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксидом (TEMPO) приводит к образованию бислигандного соединения **3** практически с количественным выходом в расчёте на диимин. Предположительно, TEMPO также, как и фторид сурьмы, атакует металлоцентр с высвобождением свободного диимина, который с свою очередь, атакует оставшийся $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ по аналогичной **схеме 46**.

Реакция одного эквивалента соединения **1** в диметоксиэтаноле с половиной эквивалента газообразного кислорода приводит к смене цвета реакционной среды с исходной коричневой на красную и появлению бесцветного осадка; декантирование и дальнейшее концентрирование из ДМЭ приводит к образованию красных кристаллов, ИК – спектр которых абсолютно совпадает со спектром бислигандного соединения **3**. По всей видимости, данная реакция аналогична описанным выше и её можно выразить следующим уравнением:



Таким образом, SbF_3 , TEMPO, O_2 оказались способными атаковать металлоцентр, но продукты реакции не содержали желаемых металлокомплексов. Поэтому мы начали поиск и подбор других окислителей. В 2005 году было показано [253], что 4-оксо-3-этоксидитретбутил-2,5-циклогексаниловый эфир 2-этоксидитретбутилфенола («димер 2RO») в интервале температур 200-350 К в растворе способен обратимо распадаться на два 2-этоксидитретбутилфеноксильных радикала ($\text{RO}^\bullet$) (Схема 47).

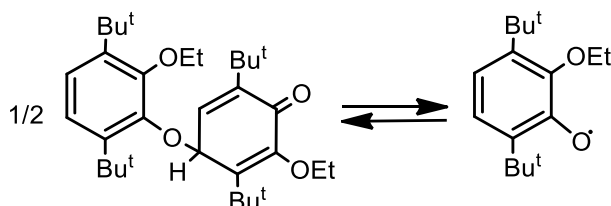


Схема 47. Образование радикала $\text{RO}^\bullet$.

Стабильный радикал $\text{RO}^\bullet$ является низкотемпературным окислителем для катехолатных [254], диазидиновых [255] и амидофенолятных [256] комплексов. Так, например, по реакции катехолатного CatSn (Cat = 3,6-ди-трет.бутилкатехолатный дианион) и амидофенолятного DippAPSn (DippAP = 4,6-ди-трет.бутил- N -(2,6-диизопропилфенил)амидофенолят) комплексов олова(II) с 2-этоксидитретбутилфеноксильным радикалом в растворе были получены комплексы двухвалентного олова, содержащие феноксильный заместитель RO и анион-радикальный семихинолятный или амидофенолятный редокс-активный лиганд соответственно [256]. Комплексы в растворе были охарактеризованы методом спектроскопии ЭПР, однако при попытке выделения они подвергались симметризации с образованием Cat_2Sn , DippAP_2Sn и $\text{Sn}(\text{OR})_2$. Мы решили окислить соединение $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ упомянутым димером 2RO. Добавление 0.5 моль. эквивалента 2RO к **1** в диметоксиэтаноле при 5 °С вызывает мгновенное изменение цвета реакционной смеси с коричневого на красный, что говорит об окислении дианиона dpp-bian до анион-радикала. Замена растворителя на диэтиловый эфир и дальнейшее концентрирование приводит к образованию красных кристаллов соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{OC}_6\text{H}_2-3,6-\text{Bu}^t_2-2-\text{OEt})(\text{dme})]$ (**10**) (52 %). Для соединения **10** выполнен рентгеноструктурный анализ. Согласно данным PCA в результате реакции образуется феноксильный комплекс европия(II) с анион-радикалом dpp-bian (Схема 48). В ИК-спектре **10** полуторная связь $\text{C}-\text{N}$ анион-радикала dpp-bian проявляется при 1520 cm^{-1} . В отличие от упомянутых комплексов олова, соединение **10** устойчиво как в растворе, так и в твердом состоянии и не подвергается симметризации.

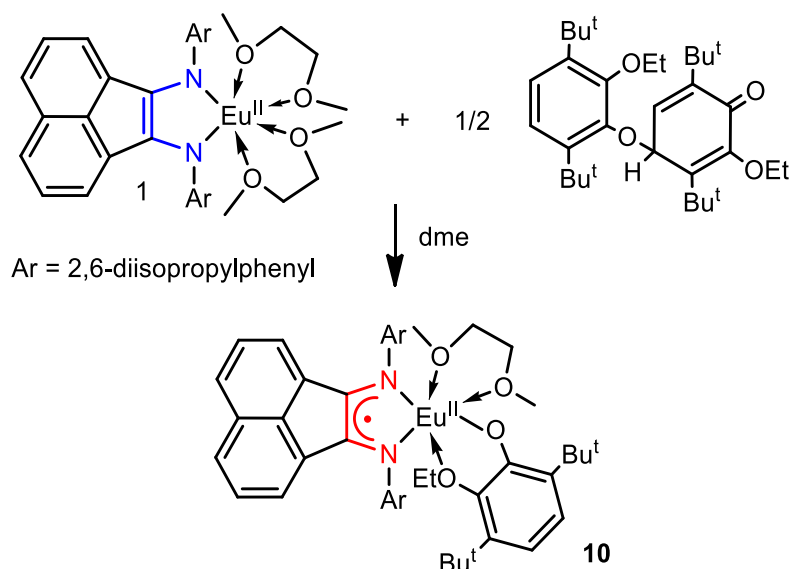


Схема 48. Синтез комплекса европия $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-3,6-Bu}^t_2\text{-2-OEt})(\text{dme})]$ (**10**).

Отметим, что соединение **10** является первым примером гетеролигандного комплекса европия с редокс-активным и феноксильным заместителями, выделенным в индивидуальном состоянии и охарактеризованным структурно.

Нами было установлено, что окисление исходного соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ практически в половине случаев приводит к нежелательному бислигандному продукту **3**. Поэтому для синтеза соединений типа $[(\text{dpp-bian})\text{EuX}]$ мы решили сменить подход. Как было сказано в литературном обзоре в главе 1.1.3., комплекс $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{dme})_2]$ – удобный исходный реагент для получения новых дииминовых производных иттербия по обменной реакции с различными калиевыми солями (**Схема 17**). Обменная реакция сопровождается внутримолекулярным редокс-процессом – электрон переносится с металла на dpp-bian. Мы провели несколько обменных реакций соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-I})(\text{dme})_2]$ с калиевыми солями различных органических веществ. Так, реакция соединения **9** с роданидом калия (KSCN) приводит к образованию бесцветного осадка KI, после отделения которого и концентрирования из диметоксиэтана были выделены красные кристаллы соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{SCN})(\text{dme})_2]$ (**18**). Группа SCN имеет характеристичные полосы в ИК-спектре: связь C-N ($2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) и C-S ($700\text{--}850\text{ см}^{-1}$). Возможны две валентные формы для тиоцианатной группы: $\text{-S-C}\equiv\text{N} \leftrightarrow \text{-N=C=S}$; если происходит координация атомом азота, то в ИК-спектре колебания связи C-N будут наблюдаться при $2050\text{--}2090\text{ см}^{-1}$, а связи C-S - при $800\text{--}825\text{ см}^{-1}$, при координации атомом серы колебания связи C-N будут наблюдаться при $2100\text{--}2120\text{ см}^{-1}$, а связи C-S - при $780\text{--}790\text{ см}^{-1}$ [257-260]. В ИК-спектре полученного вновь соединения **18** присутствует очень сильная полоса поглощения при 2060 см^{-1} и сильная полоса при 820 см^{-1} , то есть тиоцианатная группа координирована атомом азота на европиевый металлоцентр (что подтверждает

рентгеноструктурный анализ). В ИК-спектре также присутствует полоса для анион-радикала dpp-bian (1516 см^{-1}) и отсутствуют полосы для свободного диимина или же дианионного bian. Таким образом, ИК-спектр указывает на наличие в составе металлокомплекса **18** [(dpp-bian)Eu(SCN)(dme)₂] группы —N=C=S и анион-радикального dpp-bian. Так как реакция проводилась в стехиометрических количествах, то есть на один атом европия приходился один органический лиганд и одна изотиоцианатная группа, то можно заключить, что атом европия находится в степени окисления +2 (анион-радикальный dpp-bian – по ИК). Это также подтверждают магнетохимические измерения комплекса (**Рисунок 50**, приложение): эффективный магнитный момент соединения **18** при 300 К равен 6.35 МБ, что ниже расчётной величины для одного иона европия(II) и одного неспаренного электрона dpp-bian лиганда (8.14 МБ), но в то же время значительно выше эффективного магнитного момента для иона европия(III) (3.40 МБ) [23]. Заниженный эффективный магнитный момент связан скорее всего с манипуляциями при пробоподготовке. В настоящее время в Кембриджской базе структурных данных содержится всего 28 соединений европия с изотиоцианатной группой, лишь одно из этих соединений содержит двухвалентный европий [258] – таким образом, полученное нами соединение является вторым структурно охарактеризованным комплексом европия с изотиоцианатной группой, а также единственным соединением двухвалентного изотиоцианатного производного европия с редокс-активным дииминовым лигандом.

Восстановление тетраметилтиурамдисульфида металлическим калием приводит к соответствующей дитиокарбаматной соли. Обменная реакция соединения **9** и калиевой соли дитиокарбамата в тетрагидрофуране происходит с изменением цвета реакционной среды с исходного красного на коричневый и появлением бесцветного осадка KI. После отделения реакционной смеси от осадка йодида калия и дальнейшего концентрирования в thf были выделены коричневые кристаллы соединения [(dpp-bian)Eu[SC(S)NMe₂](thf)] (**11**) в форме ромбов с выходом более 70 % (**Схема 49**). Рентгеноструктурный анализ (см. далее) указывает на димерное строение полученного комплекса, а также на анион-радикальное состояние bian-лигандов.

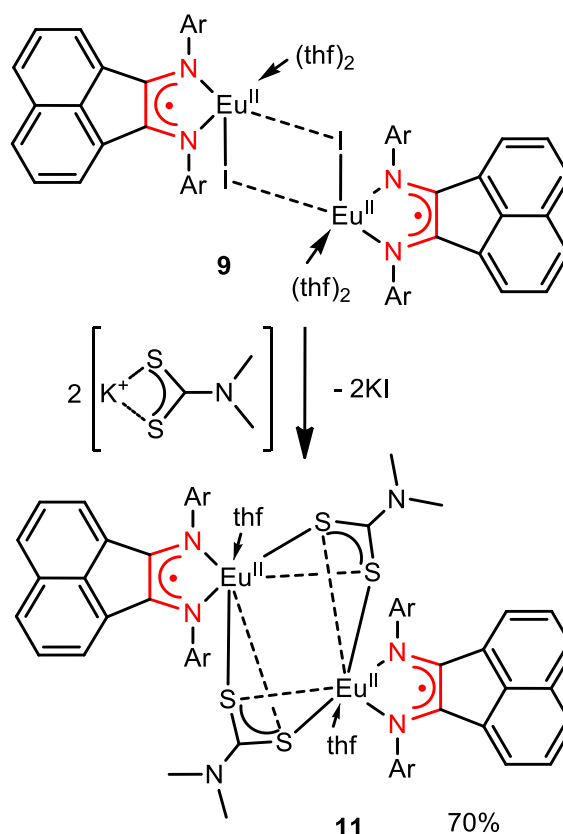


Схема 49. Синтез комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2)(\text{thf})_2]$ (**11**).

Примечательно, что окисление соединения **1** половиной эквивалента тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) приводит к выделению лишь бислигандного продукта **3**, тогда как обменная реакция **9** с дитиокарбаматной калиевой солью приводит к соединению **11**. Полученное соединение является лишь третьим примером, где у атома лантаноида наряду с редокс-активным дииминовым лигандом находится дитиокарбаматная группа. Впервые подобное соединение было получено для комплекса самария $[(\text{dpp-bian})^-\text{Sm}^{3+}\text{I}(\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2)^-(\text{dme})]$ [59] окислением $[(\text{dpp-bian})^2-\text{Sm}^{3+}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$ половиной эквивалента тетраметилтиурамдисульфида, второе подобное соединение принадлежит к неопубликованным пока результатам – $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2)(\text{dme})]$ (Маслова Ольга Владимировна, ОПНМ ИМХ РАН, Нижний Новгород). Полученный нами результат отличается от проведённой ранее реакции окисления комплекса иттербия $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$ половиной эквивалента ТМТД, которая приводит к мономерному комплексу $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2)(\text{dme})]$ (Схема 18 раздела 1.1.3. литературного обзора). Данная реакция сопровождается окислением именно металлоцентра ($\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$). Полученные ранее в нашей лаборатории комплексы непереходных металлов $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2)]$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2)(\text{thf})]$ [39] являются мономерными и не содержат дитиокарбаматных мостиковых связей – их причина будет обсуждаться в разделе 2.4. и связана она с состоянием металлоцентра.

Обменные реакции $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-I})(\text{dme})_2]$ с фенолятом калия, метилатом калия, перфторфенолятом калия, изопропилатом калия, трифенилметилнатрием, циклопентадиенидом калия, пентаметилциклопентадиенидом калия, ацетилацетонатом калия приводят к одному и тому же продукту реакции, ИК-спектр которого полностью совпадает с бислигандным соединением **3**. По всей видимости, получаемые продукты склонны к диспропорционированию по следующей схеме:

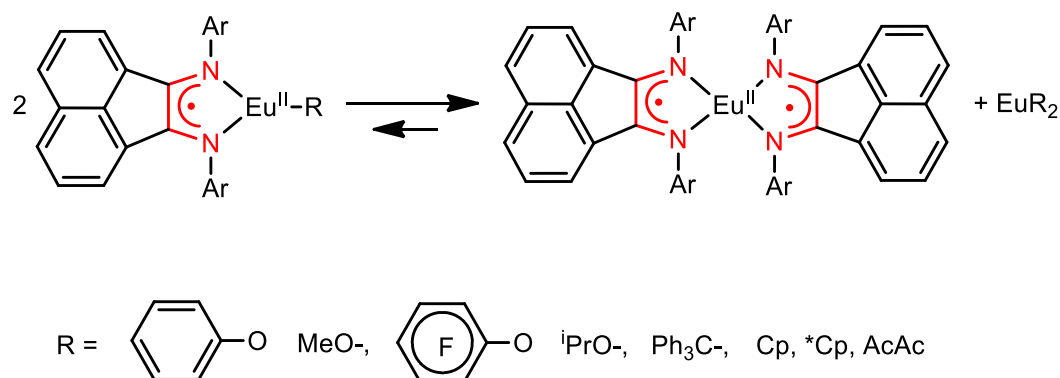


Схема 50. Предполагаемая схема диспропорционирования $[(\text{dpp-bian})\text{EuR}(\text{solv})_x]$.

Таким образом, окислением соединения **1**, а также по обменным реакциям соединения **9** с калиевыми солями интересующих заместителей был получен ряд соединений вида $[(\text{dpp-bian})\text{EuX}]$, где лиганд восстановлен до анион-радикальной формы, анионный заместитель X имеет заряд 1-, а атом европия находится в степени окисления +2. Полученные соединения являются потенциальными объектами для исследования на наличие редокс-изомерного перехода в кристаллическом виде $[(\text{dpp-bian})^1\text{-Eu}^{2+}\text{X}] \leftrightarrow [(\text{dpp-bian})^2\text{-Eu}^{3+}\text{X}]$. Поиску редокс-изомерии в полученных комплексах будет посвящён один из разделов обсуждений результатов. А пока вернёмся к разделу 2.1. где были получены соединения $[(\text{dph-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (**2**), $[(\text{dph-mian})\text{Eu}(\text{dme})_2]_2$ (**4**), $[(\text{dpp-biphen})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (**5**), $[(\text{dpp-biphen})\text{Yb}(\text{thf})_3]$ (**6**). Для этих соединений мы также планировали получить ряд комплексов вида $(\text{R-bian})\text{Ln}(\text{X})$. Попытки получения несимметричных производных европия, аналогичных комплексам **7-11** не привели к получению целевых соединений. Во всех синтезах мы наблюдали признаки протекания реакций, однако выделить в индивидуальном состоянии продукты нам не удалось. По всей видимости, лиганды, выбранные нами для синтеза европиевых комплексов, отличающихся от dpp-bian, не обладают конформационной жёсткостью и образующиеся продукты представляют ассоциаты переменного состава, что препятствует их выделению в индивидуальном состоянии. Получаемые соединения парамагнитны, спектроскопия ЯМР ^1H не может быть применена для получения аналитической информации для этих производных. Вместе с тем спектроскопия ЭПР также не применима для

доказательства наличия в получаемых соединениях анион-радикала bian или mian из-за присутствия в них сильно парамагнитного иона европия.

В конце этого раздела хочется рассказать об одном интересном случае. В попытках синтеза соединений $(\text{dpp-bian})\text{EuX}$ мы надеялись получить химическую связь Eu-C , так как подобные соединения могли бы быть использованы в органическом катализе. Поэтому мы решили провести реакцию $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$ с $p\text{-TolMgBr}$ по предполагаемой схеме (Схема 51, направление I):

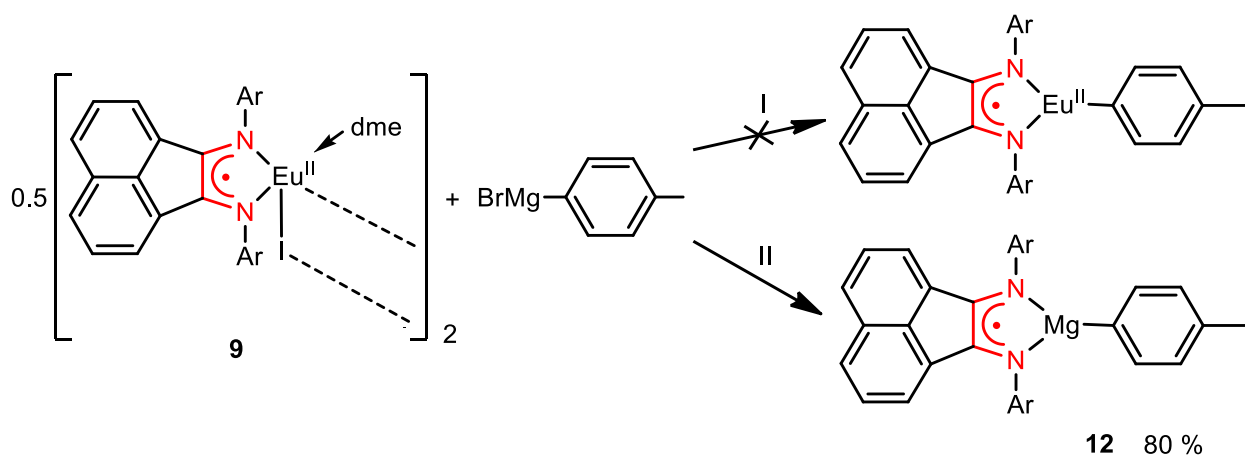


Схема 51. Реакция $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$ с реактивом Гриньяра – p-TolMgBr .

К одному эквиваленту соединения **9** добавили один эквивалент реактива Гриньяра, цвет раствора сменился с вишнёво-красного на красный. Замена растворителя на Et_2O и дальнейшее концентрирование привело к выделению красных кристаллов соединения **12** с очень хорошим выходом (80 %). По всей видимости реакция прошла по направлению (II) из-за большего сродства европия к бром, чем магния к йоду. Образующийся йодидевропийбромид(II) по всей видимости хорошо растворим в том объёме растворителя, в котором проводили реакцию, так как мы не наблюдали образования осадка в ходе реакции обмена. В ИК-спектре соединения **12** присутствует очень сильная полоса поглощения, характерная для анион-радикального dpp-bian («полуторная» связь C-N). Рентгеноструктурный анализ (см. далее) указывает на анион-радикальное строение dpp-bian , а также мономерное строение комплекса **12**. Полученное соединение представляет интерес в области органического катализа, что выходит за рамки данной работы, к тому же оно, скорее всего, может быть получено более удобным способом – по обменной реакции $[(\text{dpp-bian})\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})]$ с тем же реактивом Гриньяра (p-TolMgBr), как полученное ранее соединение $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}^i\text{Pr}(\text{Et}_2\text{O})]$ [261] (в качестве реактива Гриньяра выступал $^i\text{PrMgCl}$).

2.4. Структура комплексов 7-12, 18

РСА соединений **7** и **8** выполнены при температуре 120 К. Молекула $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ (**7**) представляет собой центросимметричный димер (**Рисунок 22**). Координационное окружение атома европия – искаженный октаэдр. Длины связей дииминового фрагмента лиганда указывают на его анион-радикальное состояние. Так, расстояние $\text{C}-\text{N}_{\text{ср.}}$ в $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ (1.3348 Å) увеличилось по сравнению с этим расстоянием в нейтральном bian лиганде комплекса $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu}(\text{Bu}^t\text{-bian})]$ (1.2870 Å) [55] и практически совпадает с аналогичным расстоянием в анион-радикальном bian в комплексе $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu}(\text{p-MeO-bian})]$ (1.3401 Å) [55] и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ (1.3322 Å) [60]. Наоборот, расстояние $\text{C}-\text{N}_{\text{ср.}}$ (1.3323 Å) в **7** короче соответствующего расстояния в соединениях с дианионными аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами: $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$ ($\text{C}(1)-\text{N}(1)$ и $\text{C}(2)-\text{N}(2)$ (1.3858 Å) и $[(\text{dph-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (1.3818 Å). Расстояние $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ (1.4476(15) Å) имеет промежуточное значение по сравнению с рассмотренными выше комплексами с нейтральным и дианионным dpp-bian и хорошо коррелирует с длиной связи $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ в анион-радикальных комплексах $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu}(\text{p-MeO-bian})]$ (1.442(8) Å) и **3** (1.443(3) Å). Длины связей $\text{Eu}-\text{N}$ (2.5704(9), 2.5894(9) Å) в комплексе $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ близки к аналогичным длинам связей в анион-радикальном bian в $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu}(\text{p-MeO-bian})]$ (2.454(4) и 2.456(4) Å) [55].

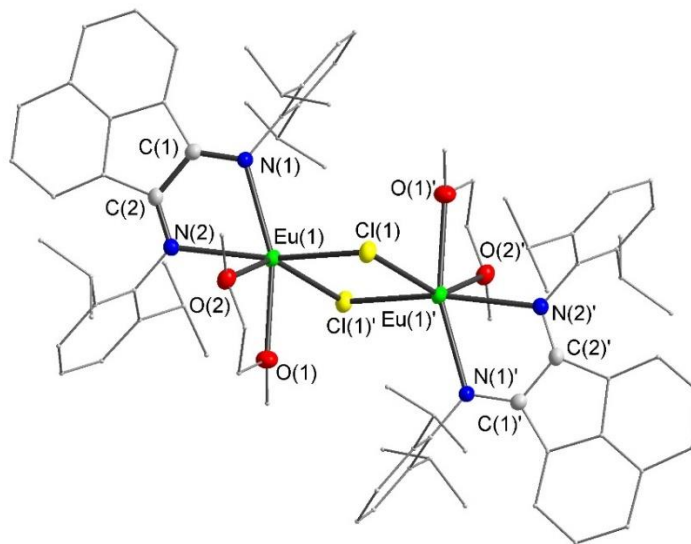


Рисунок 22. Молекулярная структура **7** (120 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Соединение **8** изоструктурно соединению **7**. Длины связей дииминового фрагмента в $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ (**8**) (**Рисунок 23**) ($\text{C}(1)-\text{N}(1)$, $\text{C}(2)-\text{N}(2)$ и $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 1.3290(18), 1.3264(18) и 1.4546(18) Å) соответствуют анион-радикалу dpp-bian и близки таковым в

хлорсодержащем комплексе **7** (C(1)–N(1), C(2)–N(2) и C(1)–C(2) 1.3398(14), 1.3298(14) и 1.4476(15) Å). Расстояния металл–азот в комплексе **8** (2.5658(12) и 2.5683(12) Å) и в комплексе **7** (2.5704(9) и 2.5894(9) Å) практически совпадают. Длины связей металл–галоген в бромном комплексе **8** (3.0485(3) и 3.0695(3) Å) больше, чем в хлорном производном **7** (2.8704(3) и 2.8890(3) Å) из-за большей величины ионного радиуса брома по сравнению с хлором, что хорошо согласуется с теоретическими данными ($\Delta R_{\text{Br-Cl}}$, Å = 0.15) [262].

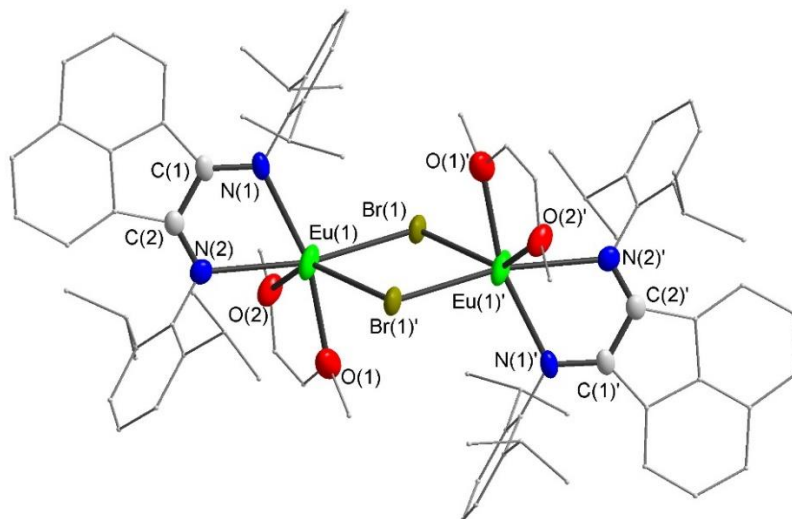


Рисунок 23. Молекулярная структура **8** (120 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Кристаллы йодного аналога соединений **7** и **8** были получены из диэтилового эфира. Вместо одной сольватной молекулы диметоксиэтана в окружении атома европия находятся две молекулы тетрагидрофурана, однако координационное окружение также является искажённым октаэдром, где атомы N(2) и I(1') находятся в апикальных положениях, а атомы (O1), (O2), I(1), N(1) – в экваториальных (**Рисунок 24**). Длины связей дииминового фрагмента в $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-I})(\text{thf})_2]_2$ (C(1)–N(1), C(2)–N(2) и C(1)–C(2) 1.3324(0), 1.3195(0) и 1.4501(0) Å) соответствуют таковым в хлорсодержащем комплексе **7** (C(1)–N(1), C(2)–N(2) и C(1)–C(2) 1.3398(14), 1.3298(14) и 1.4476(15) Å) и аналогичном бромном комплексе **8** (C(1)–N(1), C(2)–N(2) и C(1)–C(2) 1.3290(18), 1.3264(18) и 1.4546(18) Å), что указывает на анион-радикальное состояние dpp-bian. Расстояние от металлоцентра до галогена в комплексе **9** самое большое – 3.2507(0) Å, что на 0.20 Å больше, чем расстояние европий–бром в соединении **8**, это хорошо коррелирует с теоретическими данными ($\Delta R_{\text{I-Br}}$, Å = 0.19) [262].

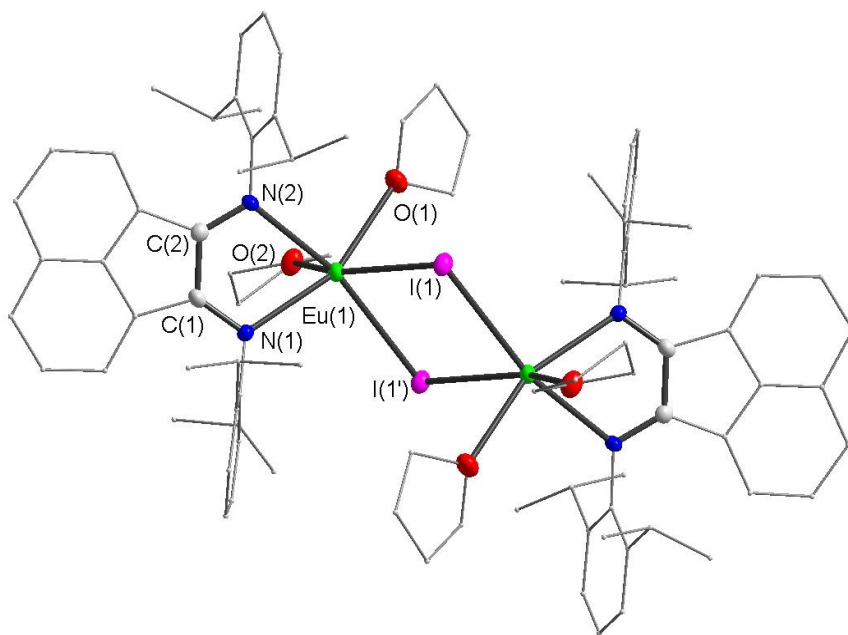


Рисунок 24. Молекулярная структура **9** (100 K). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

В молекуле **10** атом металла связан с двумя атомами азота dpf-bian лиганда, двумя атомами кислорода фенолятного лиганда и двумя атомами кислорода молекулы ДМЭ (**Рисунок 25**). Координационное окружение атома европия – искаженный октаэдр. Степень восстановленности dpf-bian лиганда в **10** – анион-радикал: характеристичные длины связей дииминового фрагмента соответствуют таковым для соединения **3** и уже упомянутых $[(dpf-bian)Eu(\mu-X)(dme)]_2$ ($X = Cl, Br$) и $[(C_5Me_5)_2Eu(p-MeO-bian)]$. Расстояние $Eu(1)-O(2)$ равно $2.3077(13) \text{ \AA}$ и соответствует ковалентной связи, в то время как расстояние $Eu(1)-O(1)$ ($2.7241(12) \text{ \AA}$) значительно больше, что говорит о координации атомом металла атома кислорода этоксигруппы. Длины связей $C-O$ ($1.409(2)$ и $1.310(2) \text{ \AA}$) в феноксильном лиганде соответствуют одинарным ковалентным связям, а связи $C(38) \cdots C(39)$ по кольцу альтернированы, что подтверждает его ароматичность.

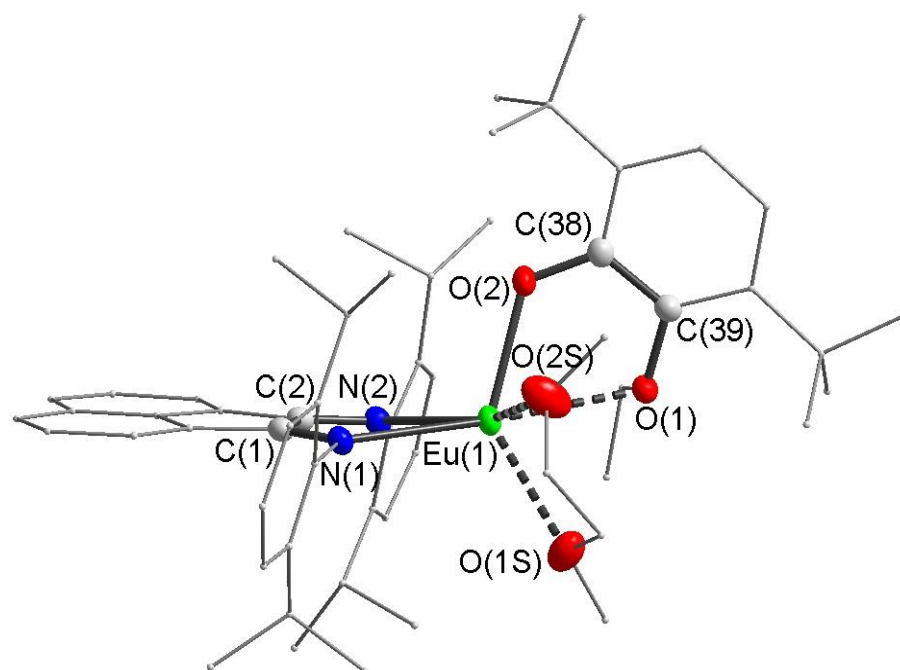


Рисунок 25. Молекулярная структура **10** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Комплекс **11** в отличие от ранее полученных бисиминоаценафтоновых комплексов самария [59] и иттербия с дитиокарбаматом является центросимметричным димером, атомы европия в котором соединены сульфидными мостиками дитиокарбаматной группы (**Рисунок 26**). Европий имеет нерегулярную семерную координацию. Поиск по Кембриджской базе структурных данных показывает, что полученное нами соединение является единственным примером биметаллического димера лантаноида с дитиокарбаматными мостиками.

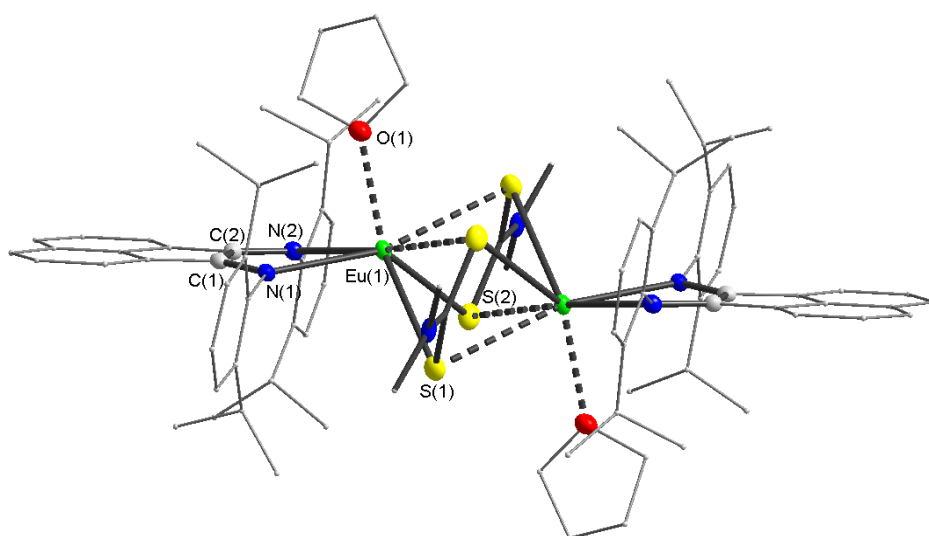


Рисунок 26. Молекулярная структура **11** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Биметаллические димеры с дитиокарбаматными мостиками характерны для соединений висмута [263-265], хрома [266], меди [267, 268], вольфрама [269], рения [270, 271], молибдена [272], цинка [273] и таллия [274]. Примечательно, что подобных соединений для вышеупомянутых металлов не так много: по заданным параметрам поиска в Кембриджской базе данных структур (два металлоцентра и дитиокарбаматный мостик) обнаружено всего 400 соединений, среди них нет ни одного соединения с редкоземельным металлоцентром. Более того, биядерные комплексы лантаноидов с **дисульфидным** мостиком тоже являются редкими объектами. В 1999 году были получены кластерные соединения иттербия с серой $[(\text{THF})_6\text{Yb}_4\text{I}_2(\mu-\eta^2-\eta^2-\text{S}_2)_4(\mu_4\text{S})]$ [275], в 2002 году были получены соединения типа $[(\text{THF})_6\text{Yb}_4\text{S}(\mu-\eta^2-\eta^2-\text{S}_2)_4(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ с дисульфидными мостиковыми атомами [276], в 2010 году были получены соединения $[(\text{SiMe}_3)_2\text{NC}(\text{NCy})_2\text{Ln})(\mu-\eta^2-\eta^2-\text{S}_2)]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) [277], в 2015 получены соединения $[(\text{LYbN}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\mu-\eta^2-\eta^2-\text{S}_2)]$ ($\text{L} = \text{Me}_4\text{C}_5\text{-SiMe}_2\text{-NC}_4\text{H}_9$) [278], а совсем недавно в 2016 году в нашем институте в группе М. Н. Бочкарёва были получены соединения вида $[\text{Ln}_3\text{I}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\mu-\eta^2-\eta^2-\text{S}_2)(\text{THF})_{10}]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) [279]. В соединении **11** расстояние Eu-S_{cp} (3.1128, Å) больше, чем расстояние Eu-S_{cp} (2.848, Å) в фенантролиновом трисдитиокарбаматном комплексе европия (трис(морфолин-4-карбодитионато)-(1,10-фенантролин) дихлорметанат европия(III)) [280] на 0.264 Å, что связано с бóльшим ионным радиусом Eu^{2+} , чем Eu^{3+} на 0.222 Å [23]. Исходя из проанализированных литературных данных, полученный нами комплекс является первым примером биметаллического лантаноидного соединения с дитиокарбаматными мостиковыми группами. По всей видимости, большой ионный радиус Eu^{2+} (1.17 Å) позволяет дитиокарбаматным группам образовывать мостики, в отличие от атома Yb^{3+} (0.868 Å) и Sm^{3+} (0.958 Å). Можно предположить, что соединение двухвалентного самария с ионным радиусом 1.22 Å также может образовывать соединения с дитиокарбаматными мостиками.

В комплексе **12** атом магния находится в тригонально-бипирамидальном окружении с атомами N(1) и O(1) в апикальных положениях, а атомами N(2), O(2), C(37) – в экваториальных (**Рисунок 27**). Атом магния находится в плоскости дииминового фрагмента. Длины связей дииминового фрагмента в $[(\text{dpp-bian})\text{MgTol}(\text{dme})]$ (C(1)–N(1), C(2)–N(2) и C(1)–C(2) 1.3260(1), 1.3243(1) и 1.4353(1) Å) соответствуют таковым в комплексе $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}^i\text{Pr}(\text{Et}_2\text{O})]$ [261] (C(1)–N(1), C(2)–N(2) и C(1)–C(2) 1.331(4), 1.332(4) и 1.437(5) Å), где dpp-bian лиганд находится в анион-радикальном состоянии.

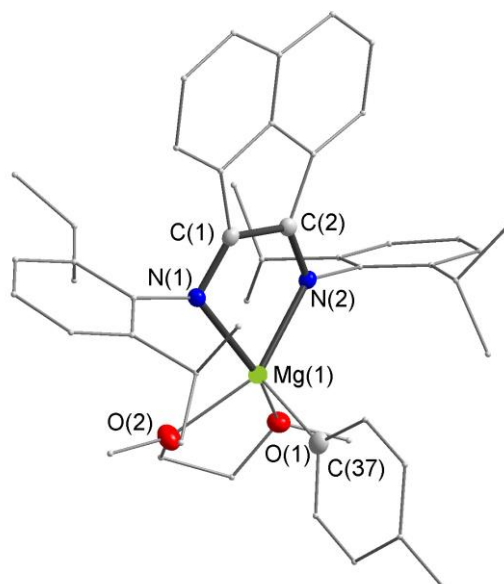


Рисунок 27. Молекулярная структура **12** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

В молекуле комплекса **18** (**Рисунок 28**) атом европия находится в семикоординационном окружении, которое образуют четыре атома кислорода двух бидентатных молекул 1,2-диметоксиэтана, два атома азота dpp-bian и один атом азота изотиоцианатной группы.

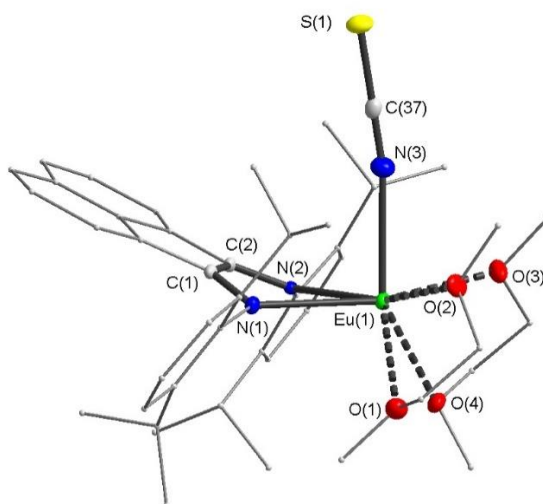


Рисунок 28. Молекулярная структура **18** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Длины связей дииминового фрагмента лиганда указывают на его анион-радикальное состояние. Так, расстояние C–N_{ср.} в [(dpp-bian)Eu(NCS)(dme)₂] (1.3356 Å) хорошо коррелирует с аналогичными расстояниями в комплексах европия и иттербия, где dpp-bian лиганд также

находится в анион-радикальном состоянии: $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ (1.3348 Å) [281], $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ (1.3322 Å) [60]. Расстояние C(1)–C(2) (1.4428(1) Å) имеет промежуточное значение по сравнению с нейтральным dpp-bian (1.534 Å) [282] и дианионным dpp-bian $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (1.404(5) Å) [281]. Длина связи Eu(1)–N(3) (2.5453(1) Å) в комплексе **18** сопоставима с длиной связи Eu–N в изотиоцианатном комплексе двухвалентного европия $[\text{Eu}(\text{NCS})_2(\text{dme})_3]$ (2.598 Å) [258] и длиннее этой же связи (на 0.202 Å) в комплексе трёхвалентного европия $[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)]$ (2.396 Å) [283], что хорошо согласуется с разницей ионных радиусов двух- и трёхвалентного европия (0.223 Å) [23]. Расстояния N(3)–C(37) (1.1539(1) Å) и C(37)–S(1) (1.6410(1) Å) в изотиоцианатной группе комплекса **18** очень близки к таковым в комплексе $[\text{Eu}(\text{NCS})_2(\text{dme})_3]$: N–C_{ср.} (1.1535 Å) и C–S_{ср.} (1.6315 Å) [258], что подтверждает строение изотиоцианатной группы.

2.5. Синтез, строение и свойства новых гетеробиметаллических производных лантаноидов с редокс-активными дииминовыми лигандами

Так как соединения $[(dpp-bian)Ln(\mu-Hal)(solv)_n]_2$ ($Ln = Eu, Yb$; $solv = dme, n = 1$; $solv = thf, n = 2$) представляют собой димеры, мы предположили, что в сольватирующих растворителях из двух гомодимеров (Eu/Eu и Yb/Yb) может образоваться гетеродимер (Eu/Yb), который можно попытаться выделить из несольватирующего растворителя, например, бензола. Мы синтезировали отдельно по одному миллимоль исходных комплексов $[(dpp-bian)Eu(dme)_2]$ и $[(dpp-bian)Yb(dme)_2]$ в диметоксиэтаноле, к каждому из соединений добавили по 0.5 ммоль йода. Оба раствора изменили исходный коричневый цвет на красный, образовался мелкокристаллический осадок красного цвета. Затем мы смешали растворы полученных $[(dpp-bian)Eu(\mu-I)(dme)]_2$ и $[(dpp-bian)Yb(\mu-I)(dme)]_2$, перемешивали их в диметоксиэтаноле и нагревали на водяной бане в течение часа при 90 °C. Цвет раствора при перемешивании не менялся. Однако мы наблюдали следующее: исходные осадки йодных комплексов после смешивания растворов растворились, это косвенно указывает на образование продукта реакции с большей растворимостью, чем исходные реагенты. Даже при удалении диметоксиэтанола образовывание кристаллов йодных комплексов не наблюдалось. После того, как ДМЭ был удалён, ампулу с твердью нагревали ещё два часа (90 °C), чтобы удалить следы диметоксиэтанола. Затем добавили 60 миллилитров бензола и через 15 часов на стенках ампулы образовались мелкие красные кристаллы, к сожалению, не пригодные для РСА. Реакционную смесь перерастворили в бензоле на масляной бане в запаянной ампуле при 110 °C и оставляли остывать для меньшего градиента температуры в масляной бане объёмом 400 мл. Через 15 часов образовались крупные красные кристаллы кубической формы. Как покажут дальнейшие исследования, реакция происходила согласно схеме 52.

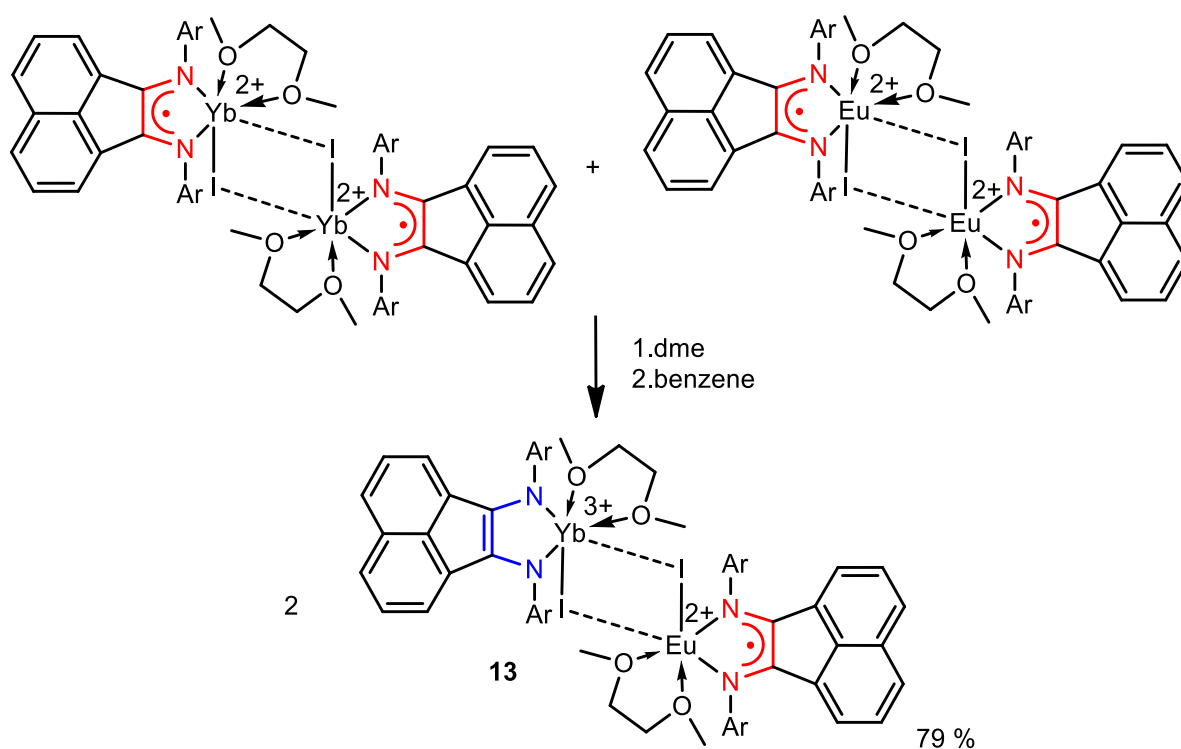


Схема 52. Образование гетеробиметаллического комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-I})_2\text{Yb}(\text{dme})(\text{dpp-bian})]$ **13**.

После того, как мы получили кристаллы соединения **13**, мы приготовили два образца для исследования методом масс-спектрометрией ICP, которая должна показать, в каком соотношении в комплексе находятся европий и иттербий. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой способна определить ряд металлов (в том числе Eu и Yb) с точностью до 10^{-10} %. В запаянном капилляре мы перенесли навеску вещества **13** в плоскодонную колбу, добавили 10 мл концентрированной азотной кислоты и 40 мл дистиллированной воды. Стеклопалочкой разбили капилляр, грели реакционную смесь при температуре 90 °С. При таких условиях азотная кислота переводит образующийся dpp-bian в растворимые в воде нитросоединения, а европий и иттербий минерализуются, образуя соответственно водорастворимые нитраты. Результаты анализа ICP представлены в **таблице 5**.

Таблица 5. Результаты анализа ICP гетеробиметаллического соединения **13**.

Проба	С, масс, %	
	Eu	Yb
1	0.0070	0.0078
2	0.0066	0.0074

Молярная масса гетеробиметаллического димера 1759.4 г/моль, молярная масса европия составляет 152.9 г/моль, что составляет 8.63 массовых процента от молярной массы комплекса **13**, в то же время молярная масса иттербия 173.9 г/моль, что составляет 9.83 массовых процента от молярной массы гетеробиметаллического димера. Отношение массовых процентов европия к иттербию равно 0.8779. Это же соотношение должно сохраняться и в приготовленных пробах вещества. В пробе 1 отношение массовых процентов европия к иттербию равно 0.8974, в пробе 2 – 0,8918, что указывает на соотношение лантаноидов в приготовленном образце очень близким к 1:1. Это очень важно, так как приготовить два образца для анализа из стехиометрической смеси гомодимеров с большой сходимостью и отношением 1:1 практически невозможно.

Зависимость эффективного магнитного момента образца **13** от температуры представлена на **рисунке 29**.

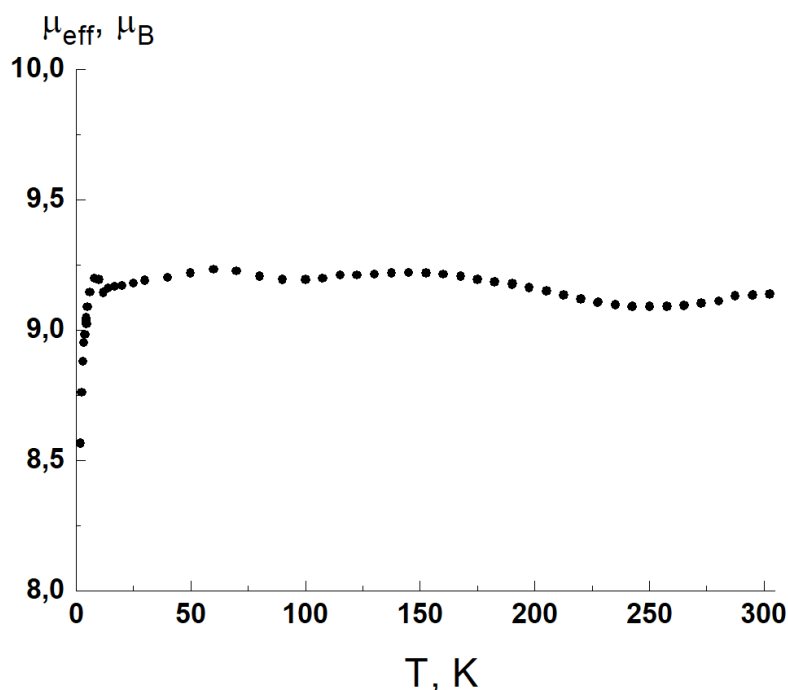


Рисунок 29. Зависимость $\mu_{eff}(T)$ для комплекса **13**.

Зависимость $\mu_{eff}(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейсса со значениями постоянных Кюри и Вейсса равными 10.39 К*см³/моль и 0.8 К соответственно. Значение постоянной Кюри

хорошо согласуется с теоретической величиной $10.82 \text{ K} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ для трех невзаимодействующих парамагнитных центров - иона Yb(III) (терм основного состояния $^7F_{7/2}$, $g = 2$), иона Eu(II) (основное состояние $^8S_{7/2}$, $g = 2$) и dpp-bian в анион-радикальной форме ($S = 1/2$, $g = 2$). Таким образом, магнетохимические измерения указывают на наличие трёх парамагнитных центров в комплексе **13**: Yb^{3+} , Eu^{2+} , $\text{dpp-bian}^{\cdot-}$ - эффективный магнитный момент образца равен 9.2 МБ. То есть при взаимодействии двух гомобиметаллических соединений европия и иттербия, где металлоцентры находятся в степени окисления 2+ происходит внутримолекулярный перенос электрона с металла ($\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) на лиганд, анион-радикальный dpp-bian переходит в дианион. В то же время европиевая «половинка» исходного гомобиметаллического димера становится частью гетеродимера без внутримолекулярных переходов электронов.

Данные о наличии в полученном соединении различных форм dpp-bian-лиганда подтверждает инфракрасная спектроскопия: так, в ИК-спектре соединения **13** присутствуют полосы, характерные для анион-радикального dpp-bian (1518 см^{-1}) и дианиона bian (1313 см^{-1}).

Молекулярная структура соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-I})_2\text{Yb}(\text{dme})(\text{dpp-bian})]$ изображена на **рисунке 30**.

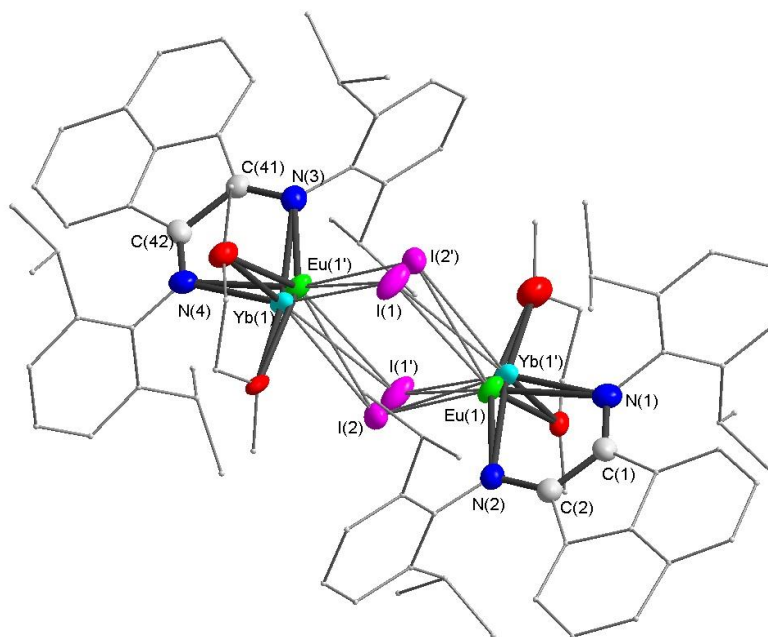


Рисунок 30. Молекулярная структура **13** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Рентгеноструктурный анализ указывает на наличие в молекуле **13** двух разных связей Ln-N с длинами $\text{Ln-N}_{\text{cp}} = 2.5337 \text{ \AA}$, $\text{Ln}'\text{-N}_{\text{cp}} = 2.4885 \text{ \AA}$. Это указывает на наличие двух различных атомов лантаноидов, однако длины этих связей являются усреднённым значением: разница величин этих связей равна $0.0452 \text{ \AA}$, хотя должна быть сопоставима с величиной $0.302 \text{ \AA}$ (разница атомных

радиусов для Eu^{2+} и Yb^{3+} [23]) или хотя бы 0.079 Å (разница атомных радиусов Eu^{3+} и Yb^{3+} [23]). Таким образом, в изучении строения гетеробиметаллических соединений рентгеноструктурный анализ подходит лишь в том случае, если атомы металлов расположены в различных координационных сферах, то есть связаны с различными атомами. Анализ нашего соединения лишь указал на наличие двух атомов лантаноидов в кристалле, однако такая картина могла получиться из-за суперпозиции гомобиметаллических соединений, если бы они находились в одном кристалле в качестве сокристаллизатов.

В Нижегородском университете им. Н. И. Лобачевского совместно с И. Д. Гришиным мы провели MALDI TOF анализ кристаллического образца соединения **13**. Для этого на специальную подложку нанесли твёрдый образец, растёрли его и поместили в спектрометр MALDI. В спектре мы обнаружили молекулярный ион. Как можно видеть в спектре (**Рисунок 31**) присутствует пик $M = 1757.9$. Если бы образец представлял из себя смесь гомобиметаллических соединений мы бы увидели два пика, находящиеся рядом $M = 1781.51$ $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})(\mu\text{-I})_2]$ и $M = 1739.42$ $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-I})_2]$. В масс-спектре также видно сигнал $M = 1684.4$, который мы отнесли к фрагменту гетеробиметаллического димера без одной молекулы диметоксиэтана, но с одним атомом кислорода. Этот атом кислорода мог взяться как из фрагментированного ДМЭ, так и из воздуха. Поэтому мы решили повторить эксперимент, однако образец получали в инертном боксе. Мы наносили раствор вещества **13** в бензоле на металлическую подложку, растворитель испарялся, образуя кристаллы вещества. Таким образом мы добились более ровного распределения вещества для анализа и миновали «атмосферное окисление» пробы. Масс-спектр вещества в точности повторил картину первого анализа. И видимо атом кислорода остаётся от фрагментированного диметоксиэтана.

При анализе масс-спектра, получаемого при MALDI TOF важно понимать, что высота пика или площадь под пиком не пропорциональна концентрации вещества в анализируемой пробе. Высота и площадь пика прямопропорциональны ионизационной способности вещества или его фрагмента. То есть, чем легче ионизируется вещество, тем больше этого вещества попадёт на анализатор, и тем выше будет интенсивность и площадь соответствующего пика. В масс-спектрометрии MALDI TOF важно обнаружить тот самый молекулярный ион. В нашем случае осколки вещества ионизируются легче, чем молекулярный ион, поэтому высота пика, соответствующего молекулярному иону, невелика.

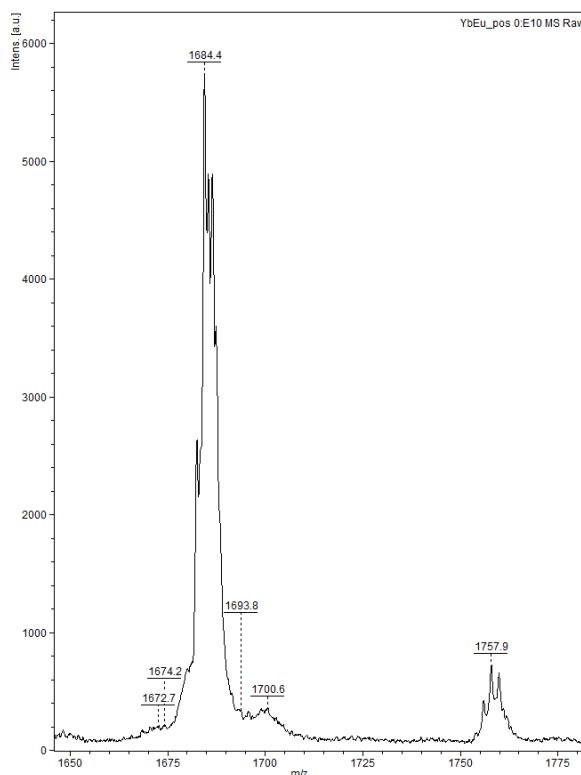


Рисунок 31. Спектр MS MALDI TOF соединения **13**.

Таким образом, смешение в стехиометрических количествах $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$ приводит к образованию нового соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-I})_2\text{Yb}(\text{dme})(\text{dpp-bian})]$. Это первый гетеролантаниодный комплекс с редокс-активными лигандами. Его синтез и доказательство строения дают надежду на получение ряда комплексов с различными лантаноидами и различными атомами галогенов в молекулярном остове.

Вторым гетеробиметаллическим соединением должен был стать комплекс $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-Br})_2\text{Yb}(\text{dme})(\text{dpp-bian})]$. Как и в предыдущем случае в диметоксиэтаноле мы смешали по одному эквиваленту исходных $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$, из бензола выделили кристаллическое вещество. С кристаллов был сделан рентгеноструктурный анализ (**Рисунок 32**), который указывал на наличие двух различных связей Ln-N : $\text{Ln-N}_{\text{cp}} = 2.586 \text{ \AA}$, $\text{Ln}'\text{-N}_{\text{cp}} = 2.436 \text{ \AA}$, которые близки к длинам связей $\text{Eu(II)-N}_{\text{cp}} = 2.573 \text{ \AA}$ в соединении **8** $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ и $\text{Yb(II)-N}_{\text{cp}} = 2.429 \text{ \AA}$ в соединении $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ [56]. Таким образом, мы получили кристаллы вещества с наличием в нём двух разных лантаноидов (кристаллографические данные представлены в приложении), но, как и в случае с йодным комплексом **13**, рентгеноструктурный анализ не может ответить на вопрос содержатся ли эти два металла в одном остове (ввиду их одинакового координационного окружения). Быть может, мы имеем дело с суперпозицией двух гомобиметаллических соединений.

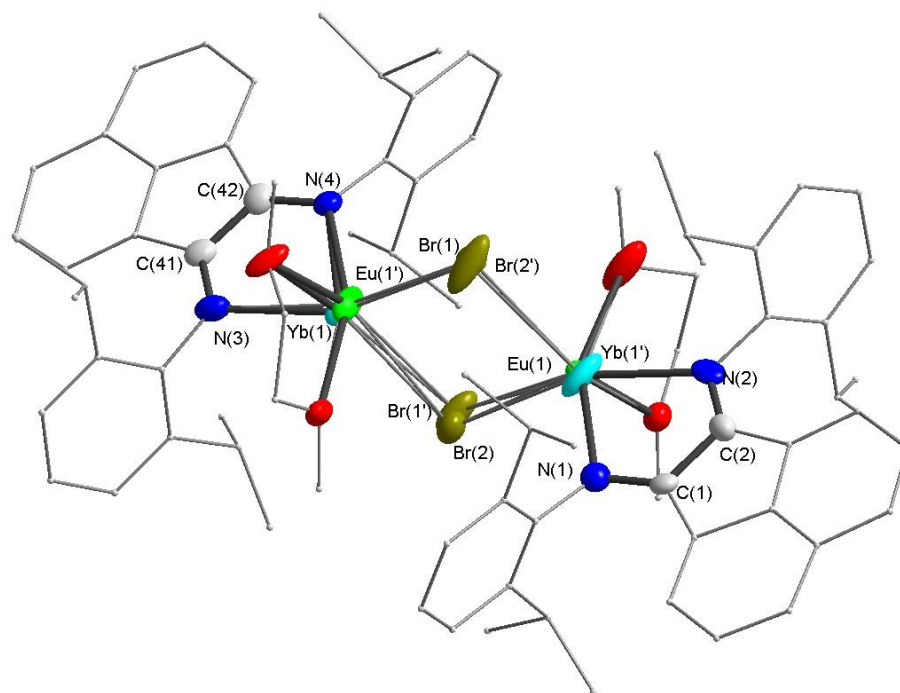


Рисунок 32. Молекулярная структура $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-Br})_2\text{Yb}(\text{dme})(\text{dpp-bian})]$ (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Следующим шагом анализа мы решили сделать сразу же MALDI TOF масс-спектрометрию, которая сможет сэкономить время на определение строения образца. Мы также нанесли на подложку твёрдое вещество и поместили её в спектрометр MALDI. На **рисунке 33** представлен полученный масс-спектр образца. К сожалению, в плане информативности полученные спектры хуже, чем в случае с соединением **13**. Лишь при большой мощности ионизатора нам удалось зарегистрировать сигналы с отношением массы к заряду 1546 и 1500. Эти пики мы отнесли к гетеробиметаллическому соединению с различной фрагментированностью сольватного диметоксиэтана. Пик с меньшей массой отнесли к иону состава $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{O})(\mu\text{-Br})_2\text{Yb}(\text{dpp-bian})]$ ($M = 1503.3$), с большей – $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{O})(\mu\text{-Br})_2\text{Yb}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)(\text{dpp-bian})]$ ($M = 1549.4$). Однако отсутствие молекулярного иона при нормальной интенсивности ионизатора порождает сомнения в получении гетеробиметаллического бромного комплекса. Так как спектроскопия MALDI TOF точно не ответила на вопрос о существовании желаемого гетеродимера, мы не производили ICP MS анализ, так как знание того, что Yb и Eu находятся в отношении 1:1 в полученном соединении не указывало бы на получение гетеродимера. При этом в некоторых работах именно отношение металлов 1:1 является аргументом в пользу образования гетеробиметаллических соединений [69]. Таким образом, вопрос о получении $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-Br})_2\text{Yb}(\text{dme})(\text{dpp-bian})]$ пока остаётся открытым.

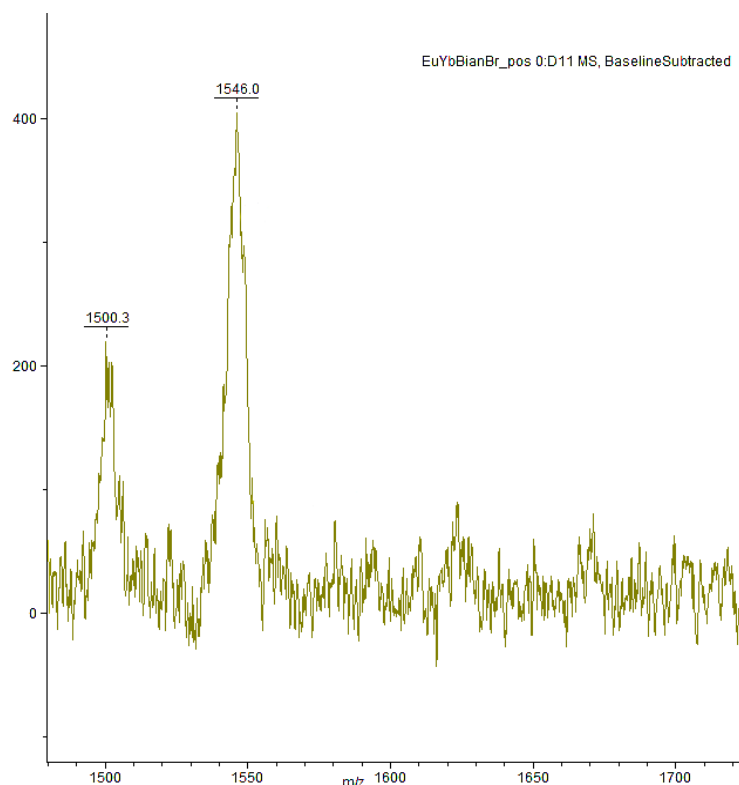


Рисунок 33. Спектр MS MALDI TOF соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-Br})_2\text{Yb}(\text{dme})(\text{dpp-bian})]$.

На следующем этапе мы хотели получить гетеробиметаллическое соединение с мостиковыми атомами хлора $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-Cl})_2\text{Yb}(\text{dme})(\text{dpp-bian})]$. Мы также приготовили исходные соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$, смешали их в диметоксиэтаноле и выделили кристаллический продукт из бензола. Так как единственным достоверным анализом на наличие двух атомов лантаноидов в молекуле является MS MALDI TOF, то с него мы и начали. К нашему удивлению, в полученных спектрах мы не обнаружили сигналов от гетеродимеров даже при большой мощности анализатора. Параллельно мы получили стехиометрическую смесь кристаллов соединений $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ и проанализировали их, анализатор также не обнаружил ионов, соответствующих этим гомодимерам.

Исходя из проанализированных образцов и их спектров MS MALDI TOF, можно сделать вывод, что **наличие мостикового атома йода с большим атомным радиусом влияет на применимость объектов для этого анализа вообще**. К тому же энергия образования частиц EuHal^+ увеличивается в ряду $\text{EuI}^+ < \text{EuBr}^+ \leq \text{EuCl}^+$ [284-286], что частично объясняет увиденные нами картины в масс-спектрах MALDI TOF.

Подводя итоги этого раздела, мы можем сказать, что получили первое гетеробиметаллическое соединение лантаноидов с редокс-активным лигандом $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})(\mu\text{-I})_2\text{Yb}(\text{dme})(\text{dpp-bian})]$, установили его состав строение современными физико-

химическими методами анализа. Анализ MS MALDI TOF является нетривиальным для координационных металлоорганических соединений, однако мы доказали его применимость для комплекса **13**. В дальнейшем мы планируем получить другие гетеролантанойдные соединения, металлоцентры в которых будут обладать различной координационной сферой, состоящей из дииминовых лигандов с различными заместителями при атомах азота. Очень интересным нам кажутся исследования в области получения гетерометаллических Yb(II)/Ca комплексов из-за их одинаковых атомных радиусов, также интерес представляют соединения с различными атомами галогенов в роли мостиков.

2.6. Синтез, строение и свойства новых гетеролигандных комплексов европия(II)

Ставя перед собой задачу синтеза гетеролигандных комплексов европия, содержащих два различных редокс-активных лиганда: с одной стороны – аценафтен-1,2-диимин, с другой стороны – диазобутадиен или бипиридил [287], мы полагали, что в подобных молекулах возможен перенос электрона с одного из редокс-активных лигандов на европий или между двумя редокс-активными лигандами с реализацией соответствующих редокс-изомерных форм. Кроме того, возможен обмен между спинами анион-радикальных дииминовых лигандов. Внутримолекулярный челночный перенос электрона лиганд-лиганд в комплексах лантанойдов наблюдался ранее в комплексе лантана $[\text{LaI}_2(\text{bpy})^0(\text{bpy})^{-1}(\text{dme})]$ [288]. Системы, в которых электрон под воздействием внешних сил переходит с лиганда на лиганд обратимо, известны для комплексов переходных металлов с двумя редокс-активными лигандами. Это явление было изучено на диимин-дитиолятных комплексах платины(II) [289, 290], диимин-катехолатных комплексах платины(II) [291, 292], диимин-катехолатных комплексах никеля(II) [293, 294]. Вырожденные состояния были зафиксированы ЭПР и ИК-спектроскопией; перенос электрона зафиксирован циклической вольтамперометрией.

На сегодняшний день известно лишь одно структурно охарактеризованное соединение лантанойда с различными редокс-лигандами – это комплекс самария $[\text{Sm}^{3+}(\text{tBu-dad})^2(\text{tBu-dad})^{\cdot-}(\text{bpy})^0]$ [295]. Поэтому синтез европиевых комплексов такого типа представляется достаточно актуальным.

Добавление двух мольных эквивалентов 2,2'-бипиридила к коричневому раствору мономерного $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (**1**) в 1,2-диметоксиэтаноле, полученному *in situ* прямым восстановлением диимина dpp-bian избытком металлического европия, не приводит к видимым изменениям. Однако замена растворителя на несольватирующий толуол вызывает изменение цвета реакционной смеси с коричневого на красный. Концентрирование толуольного раствора

дает темно-красные кристаллы соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{bpy})_2]$ (**14**) (Схема 53) с выходом 57 %, для которого был выполнен рентгеноструктурный анализ.

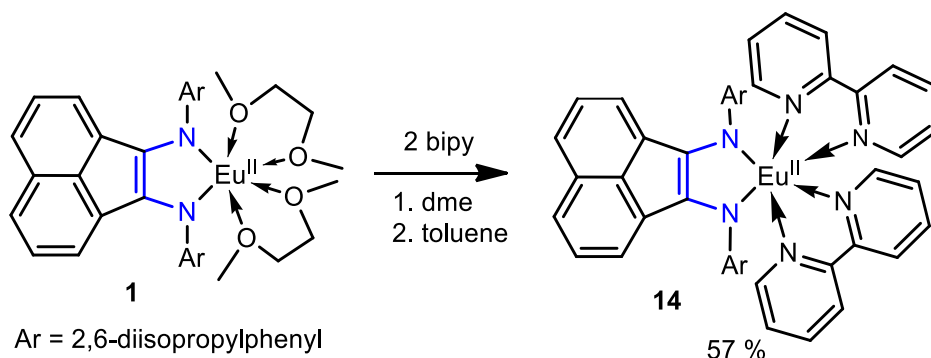


Схема 53. Синтез бипиридильного комплекса европия $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{bpy})_2]$ (**14**).

Анализ длин связей дииминовых фрагментов позволяет заключить, что аценафтен-1,2-дииминовый лиганд в соединении **14** находится в дианионной форме, а оба бипиридильных лиганда – в нейтральной, т. е. нейтральные bpy лиганды вытесняют из координационной сферы атома европия молекулы ДМЭ при проведении реакции в толуоле. Следовательно, степень окисления европия в соединении **14** равна +2. Таким образом, потенциала 2,2'-бипиридила ($E^1 = -2.1$ В vs. SCE in DMF [110]) недостаточно, чтобы окислить металлоцентр, связанный с дианионом dpp-bian. Дианионное состояние dpp-bian лиганда в комплексе **14** подтверждено данными ИК-спектроскопии: валентным колебанием одинарной связи C–N в дианионе dpp-bian соответствует полоса при 1314 см^{-1} . В ИК-спектре соединения **14** присутствуют полосы поглощения при 1576 и 1594 см^{-1} , характерные для нейтрального бипиридильного лиганда. Интенсивная полоса 950 см^{-1} , содержащаяся в ИК-спектрах комплексов с анион-радикалом бипиридила, в спектре **14** отсутствует, зато присутствуют полосы поглощения при 1580 и 1600 см^{-1} , характерные для нейтрального bpy-лиганда [295]. Полученный нами результат отличается от реакции бипиридила с комплексом иттербия $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$ (Схема 18 главы 1.1.3. литературного обзора), так, добавление к раствору дииминового комплекса иттербия одного эквивалента bpy в ДМЭ приводит к мгновенному изменению цвета реакционной смеси с красно-коричневого на сине-зеленый, что говорит об окислении $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ и восстановлении bpy до анион-радикала. Однако при добавлении второго моль. экв. bpy видимого изменения цвета раствора не происходит. Действительно, вторая молекула bpy не является окислителем и входит в состав полученного соединения в нейтральной форме. Таким образом, в отличие от реакции с комплексом европия, при реакции с комплексом иттербия бипиридил окисляет металлоцентр, но в обоих случаях не окисляет дианион dpp-bian.

Как и в реакции с бипиридилем, взаимодействие **1** с эквимольным количеством диазобутадиена 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{--N}=\text{C}(\text{H})\text{--C}(\text{H})=\text{N--H}_2\text{C}_6\text{--2,4,6-Me}_3$ (mes-dad) (E^1 , DFT = -1.91 В [112]) требует замены ДМЭ, в котором был получен комплекс **1** *in situ*, на толуол и проходит с изменением цвета реакционной смеси с коричневого на красный. Замена растворителя на гексан позволила получить красные кристаллы комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{mes-dad})(\text{dme})]$ (**15**) с выходом 39 %, содержащего, согласно данным рентгеноструктурного анализа, два дииминовых лиганда – dpp-bian и mes-dad – оба в анион-радикальном состоянии (Схема 54).

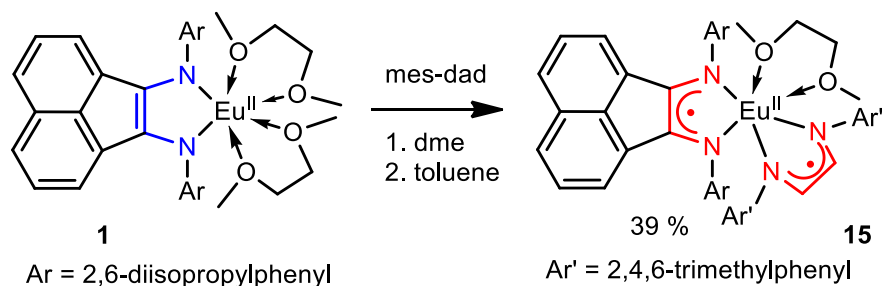


Схема 54. Синтез комплекса европия $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{mes-dad})(\text{dme})]$ (**15**).

По данным ИК-спектроскопии, в спектре соединения **15** поглощение при 1671, 1652 (dpp-bian) и 1620 (mes-dad) cm^{-1} двойной связи $\text{C}=\text{N}$ нейтральных дииминов отсутствует, в то время как полуторная связь C--N анион-радикала dpp-bian проявляется при 1515 cm^{-1} . Красный цвет раствора косвенно подтверждает анион-радикальный характер dpp-bian лиганда в соединении **15**. Таким образом, степень окисления европия в комплексе **15** равна +2. При добавлении 1,10-фенантролина ($E^1 = -2.0$ В vs. GCE/MWCNT@Phen in pH 7 PBS [296]; $E^1 = -2.4$ В vs. SCE in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (4:1) [297]) к соединению **1** не происходит никаких изменений даже в несольватирующих растворителях. Заметим, что замещенный при атомах углерода дииминового фрагмента диазидиен 2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{--N}=\text{C}(\text{Me})\text{--C}(\text{Me})=\text{N--H}_3\text{C}_6\text{--2,6-Pr}^i_2$, в отличие от mes-dad, инертен в отношении $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$. Похожие результаты были получены Трифоновым А. А. и сотрудниками: диимин $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CHCH}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}^i_2$ легко восстанавливается комплексом двухвалентного иттербия $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Yb}^{\text{II}}(\text{thf})_2]$ до анион-радикального состояния с образованием комплекса $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Yb}^{\text{III}}(\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NCHCHNC}_6\text{H}_3\text{Pr}^i_2)]$ [102], в то время как аналогичный диимин 2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{--N}=\text{C}(\text{Me})\text{--C}(\text{Me})=\text{N--H}_3\text{C}_6\text{--2,6-Pr}^i_2$ с метильными группами у дииминовых атомов углерода не реагирует с тем же самым иттербоценом даже при длительном нагревании в толуоле при 60 °С [104]. Исследование вновь полученных комплексов **14** и **15** на предмет редокс-изомерии будет изложено чуть позже.

По полученным нами результатам можно сделать **важный вывод**. Мы установили, что соединение **1** $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ не может восстановить 2,2'-бипиридил с потенциалом восстановления -2.1 В и не восстанавливает 1,10-фенантролин с потенциалом восстановления

– 2.0 В; в то же время [(dpp-bian)Eu(dme)₂] восстанавливает mes-dad ($E^1 = -1.91$ В) и dpp-bian ($E^1 = -1.82$ В vs. Fc⁺/Fc in CH₃CN^{*}). Таким образом, лиганды с потенциалом восстановления > – 1.91 В могут окислить комплекс **1**. Лиганды с потенциалом восстановления < –2 В не могут быть восстановлены комплексом **1**. Этот вывод крайне важен для дальнейших исследований и синтеза новых потенциальных редокс-систем. Очень интересным является тот факт, что восстановителем в комплексе **1** является dpp-bian лиганд, а не металлоцентр, хотя европий 2+ более сильный восстановитель, чем dpp-bian-лиганд; скорее всего, причиной может быть устойчивость самого иона европия 2+ с наполовину заполненной f-орбиталью (4f⁷), а также доступность для окислителя электронов европия (стерические затруднения, обусловленные объёмными 2,6-диизопропильными заместителями bian-лиганда).

Молекулярные структуры соединений **14** и **15**.

По данным РСА атом европия в комплексе **14** связан с шестью атомами азота трех дииминовых лигандов и имеет шестикординатное окружение с конфигурацией пропеллера (**Рисунок 34**). Характеристичные длины связей C–N дииминового фрагмента dpp-bian лиганда (1.376(2) и 1.390(3) Å) соответствуют его дианионному состоянию и близки к длинам связей в известных комплексах лантаноидов с дианионными dpp-bian: [(dpp-bian)Eu(dme)₂] (**1**) (1.395(4) и 1.378(4) Å) [281] и [(dpp-bian)Yb(dme)₂] (1.392(3) и 1.379(3) Å) [56]. Эти величины значительно отличаются от соответствующих длин связей в анион-радикальных аценафтен-1,2-дииминовых лигандах комплексов [(dpp-bian)Eu(μ-Cl)(dme)₂] (**7**) (1.3398(14) и 1.3298(14) Å) и [(C₅Me₅)₂Eu(*p*-MeO-bian)] (1.345(6) и 1.334(7) Å) [55]. Длины связей C–N и C–C в 2,2'-бипиридиле отражают электронное состояние лиганда. Поэтому сравнение длин связей бипиридилных лигандов с аналогичными расстоянием в известных бипиридилных комплексах и их анализ позволяет сделать следующие заключения. Во-первых, оба бипиридилных лиганда находятся в одной восстановленной форме – длины связей в них практически совпадают. Во-вторых, бипиридилные лиганды в комплексе **14** представляют собой нейтральные молекулы. Так, длины связей углерод–углерод в bpy лигандах комплекса **14** (C(41)–C(42) 1.493(3), C(51)–C(52) 1.492(3) Å) практически равны таковым для свободного 2,2'-бипиридила (1.490(3) Å) [298] и ближе к таковым для нейтрального bpy лиганда в изоструктурном комплексе иттербия [(dpp-bian)[–]Yb(bpy)⁰(bpy)[–]] (1.481(5) Å), чем к соответствующим длинам связей в анион-радикальном бипиридилном лиганде комплекса этого же иттербиевого соединения (1.437(5) Å). Расстояния

* Электрохимические данные для dpp-bian получены в ФГБУ науки ИОФХ им. Е.А. Арбузова Казанского научного центра РАН, данные ЦВА приведены в приложении

Eu–N(bpy) в **14** (ср. 2.6937(13) Å) близки к таковым в комплексе европия [Eu(PBI)₃(bpy)(H₂O)] (PBI = 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone) с нейтральным bpy лигандом (2.627(3) и 2.686(2) Å) [161] и значительно длиннее расстояний до атомов азота дианионного dpp-bian лиганда в соединении **14** (Eu(1)–N(1) 2.4543(16), Eu(1)–N(2) 2.4724(15) Å), что подтверждает более сильное связывание атома металла с аценафтен-1,2-дииминным лигандом, чем с бипиридилным.

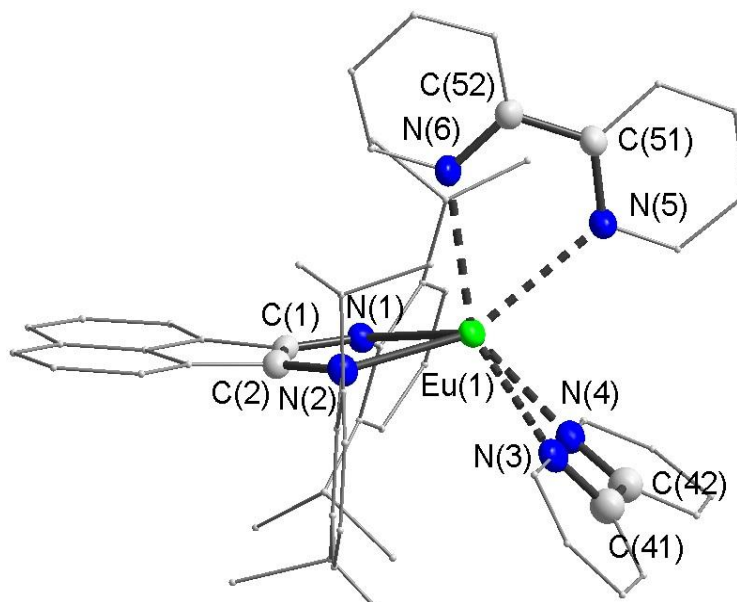


Рисунок 34. Молекулярная структура **14** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Координационное окружение атома европия в соединении **15** представляет собой искаженный октаэдр (**Рисунок 35**), в котором атом металла координирует молекулу аценафтен-1,2-диимина, молекулу 1,4-диазадиена и одну молекулу 1,2-диметоксиэтана. Атомы N(1) и O(2) находятся в апикальных позициях, а атомы O(1), N(3), N(4) и N(2) – в экваториальных: величина угла O(2)–Eu(1)–N(1) равна 158.41°, сумма углов при атоме металла (N(2)–Eu(1)–N(4), N(4)–Eu(1)–N(3), N(3)–Eu(1)–O(1), O(1)–Eu(1)–N(2)) – 366°. Атом металла лежит в плоскостях дииминных фрагментов азотсодержащих лигандов. Характеристичные длины связей C–N, указывающие на степень восстановленности dpp-bian лиганда в молекуле комплекса **15** (1.3287(19) и 1.3339(18) Å), соответствуют анион-радикальному состоянию и близки длинам связей в анион-радикальных аценафтен-1,2-дииминных лигандах комплекса **7** [(dpp-bian)Eu(μ-Cl)(dme)]₂ (1.3398(14) и 1.3298(14) Å) и [(C₅Me₅)₂Eu(p-MeO-bian)] (1.345(6) и 1.334(7) Å) [55]. Комплексы европия(II) с анион-радикальными dad лигандами до сих пор не были известны. Длины полуторных связей C–N(dad) в соединении **15** (N(3)–C(37) 1.323(2) и N(4)–C(38) 1.331(2) Å) существенно длиннее, чем длины двойных C–N в нейтральном диазадиеновом лиганде комплекса [Cr₂*Eu²⁺(dad-Bu^t)⁰] (1.249(5) и 1.256(6) Å) [106] и короче одинарных длин связей C–

N дианионного диазadiensового лиганда в комплексе $[(\text{dpp-dad})^{2-}\text{Y}^{3+}\text{Cl}(\text{thf})_2]_2$ (1.416(4) и 1.419(5) Å) (dpp-dad = N,N'-бис[2,6-диизопропилфенил]-1,4-диаза-1,3-бутадиен) [299]. Кроме того, расстояния металл–dad(анион-радикал) (Eu(1)–N(3) 2.5801(13) и Eu(1)–N(4) 2.5834(12) Å) в комплексе **15** близки расстояниям металл–bian(анион-радикал) (Eu(1)–N(1) 2.6124(12) и Eu(1)–N(2) 2.6162(12) Å), что подтверждает анион-радикальный характер диазadiensового лиганда и, следовательно, степень окисления атома европия в комплексе +2.

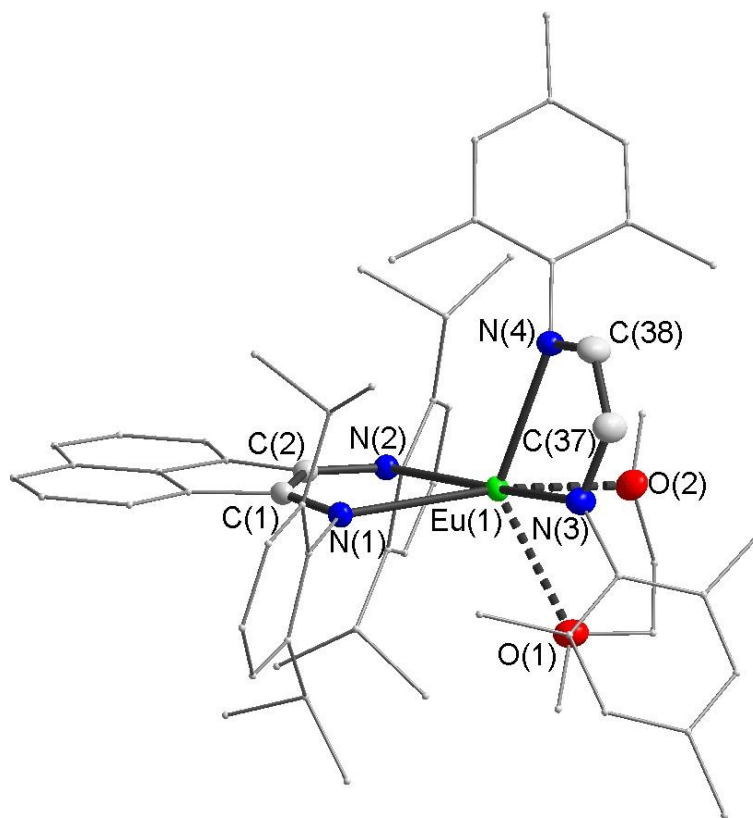


Рисунок 35. Молекулярная структура **15** (100 К). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

2.7. Реакции аценафтен-1,2-дииминовых производных европия с соединениями, содержащими подвижный атом водорода

Ранее в нашей лаборатории было показано, что комплексы непереходных металлов с редокс-активными аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами проявляют уникальную реакционную способность в отношении различных классов органических соединений. Так, были обнаружены реакции присоединения к комплексу $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3]$ (dpp-bian - дианион 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена) органических веществ, содержащих подвижный атом водорода (**Схема 55**), а именно терминальных алкинов [300], нитрилов [301] и енолизуемых кетонов [302].

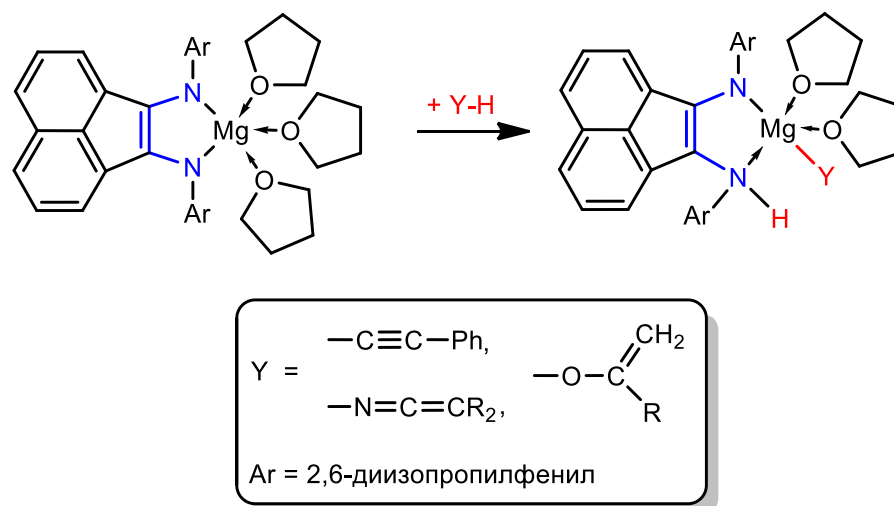


Схема 55. Присоединение фенилацетилена, нитрилов и енолизуемых кетонов к комплексу [(dpp-bian)Mg(thf)₃].

Поскольку в соединении [(dpp-bian)Mg(thf)₃] оба атома азота являются частью дианионного лиганда, элиминирование амина в реакции этого соединения с кислыми субстратами произойти не может. В реакциях, представленных на **Схеме 55**, атом водорода присоединяется к одному из атомов азота дииминового лиганда, а органический фрагмент – к атому магния. Находящиеся в координационной сфере металла субстраты далее могут быть функционализированы органическими реагентами различной природы: электрофильные реагенты будут атаковать связь М–С(Н,О), а нуклеофилы – атом углерода, находящийся в бета-положении к атому металла. Предположительно, функционализацию таких субстратов как алкины, кетениминаты, енолы и другие можно провести каталитически.

В реакции фенилацетилена с комплексом [(dpp-bian)Zn–Zn(dpp-bian)], содержащим не дианион, а анион-радикал dpp-bian, происходит восстановление водорода фенилацетилена и образуется комплекс, содержащий мостиковые фенилэтинильные лиганды [(dpp-bian)Zn(μ -C $\equiv$ CPh)]₂ [303].

В продолжение исследования реакционной способности аценафтен-1,2-дииминовых комплексов РЗЭ мы провели реакции комплекса [(dpp-bian)Eu(dme)₂] (**1**) с органическими веществами, содержащими подвижный атом водорода: фенилацетиленом и камфорой [304]. Добавление к раствору соединения **1** в ДМЭ при –78 °С эквимольного количества PhC $\equiv$ CH приводит к изменению цвета раствора с коричневого на синий с максимумом пропускания в видимой области при 465 нм. При повышении температуры до 20 °С раствор снова становится коричневым, его максимум пропускания равен 595 нм. Из концентрированного раствора при

комнатной температуре выпадают синие игольчатые кристаллы соединения $[\text{H}(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{dme})_2]$ (**16**, 65 %) (**Схема 56**).

Добавление одного эквивалента камфоры к раствору соединения **1** (*in situ*) в ДМЭ при комнатной температуре приводит к незначительному изменению цвета раствора. При добавлении второго эквивалента камфоры цвет раствора становится сине-фиолетовым. Кристаллизацией при комнатной температуре из раствора были выделены синие игольчатые кристаллы соединения $[\text{H}(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{camphor})(\text{dme})_2]$ (**17**, 58 %) (**Схема 56**). Как и в случае комплекса **16**, для соединения **17** в ДМЭ наблюдается обратимое изменение цвета раствора в зависимости от температуры: при нагревании от 20 до +60 °С происходит постепенное изменение цвета раствора с сине-фиолетового на коричневый, что соответствует изменению максимума пропускания раствора от 480 до 670 нм.

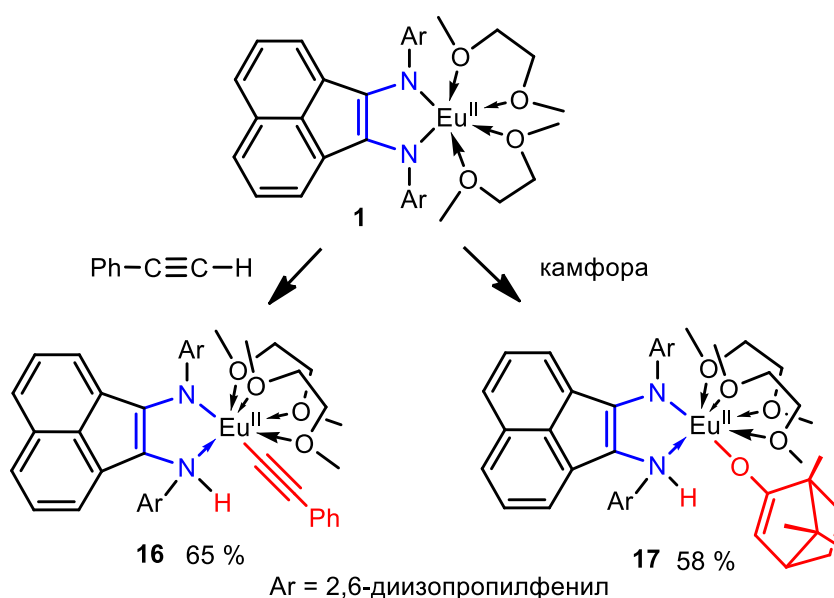


Схема 56. Реакция комплекса **1** с фенилацетиленом и камфорой.

Молекулярные структуры соединений 16 и 17. Строение соединений **16** и **17** в кристаллическом состоянии установлено методом РСА и показано на **Рисунках 36** и **37** соответственно. Кристаллографические данные и параметры экспериментов приведены в **Таблице 6** (приложение), избранные длины связей и углы – в **Таблице 7** (приложение).

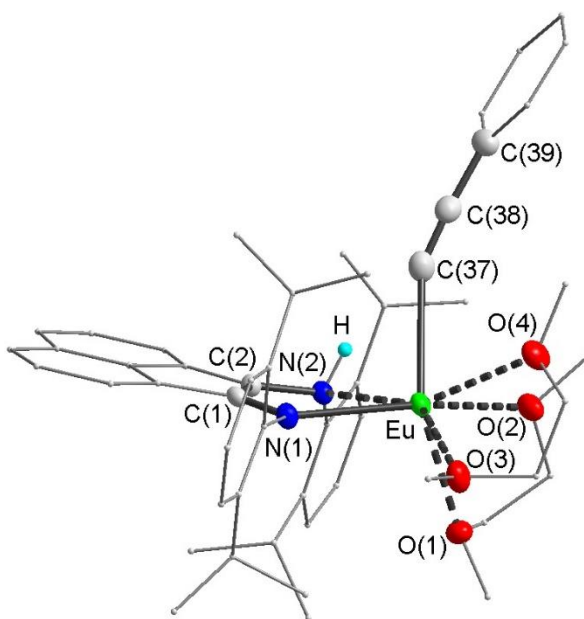


Рисунок 36. Молекулярная структура соединения **16**. Тепловые эллипсоиды приведены с 60 % вероятностью. Атомы водорода, за исключением атома, локализованного на атоме N(2), не показаны.

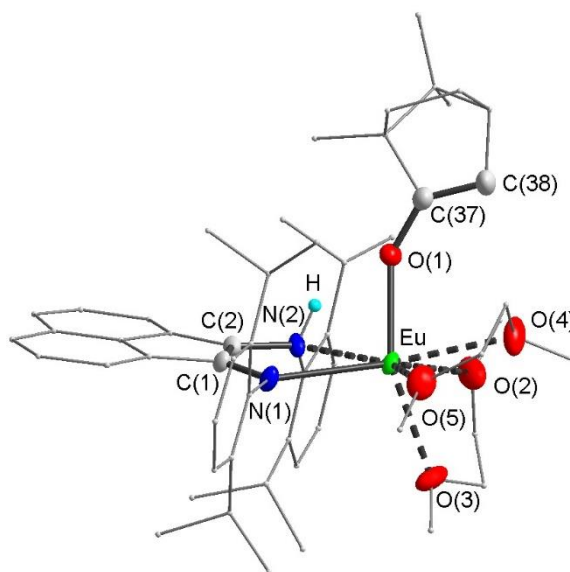


Рисунок 37. Молекулярная структура соединения **17**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30 % вероятностью. Атомы водорода, за исключением атома, локализованного на атоме N(2), а также разупорядочение камфорного фрагмента по двум положениям не показаны.

Соединения **16** и **17** представляют собой семикоординационные комплексы европия. Перенос протона от субстрата к одному из атомов азота dpp-bian лиганда в обоих случаях привел к образованию несимметричной амидо-аминной хелатирующей системы. Фенилэтинильный и енолятный фрагменты в обоих соединениях расположены в «карманах» между изопропильными

группами арильных заместителей при атомах азота амидо-аминного лиганда. Существенное различие длин связей Eu–N(1) и Eu–N(2) в обоих комплексах (**16**: Eu–N(1) 2.538(2) и Eu–N(2) 2.868(2) Å; **17**: Eu–N(1) 2.606(2) и Eu–N(2) 2.787(2) Å) отражает в каждом случае несимметричное хелатирование металлоцентра dpp-bian лигандом, а именно координацию амидного и аминного атомов азота, N(1) и N(2) соответственно. Связи Eu–N(амид) в комплексах **16** и **17** длиннее связей Eu–N(амин) в исходном соединении **1** (2.475(3) и 2.445(3) Å) [281]. При этом расстояния Eu–N(амид) в комплексах **16** и **17** заметно различаются (**16**: 2.538(2) Å; **17**: 2.606(2) Å). Кроме того, длины связей Eu–O(dme) в соединениях **16** и **17** также лежат в достаточно широком диапазоне (**16**: 2.618(1)-2.743(1); **17**: 2.610(2)-2.712(2) Å соответственно), что, по нашему мнению, указывает на лабильность координационной сферы металла в комплексах **16** и **17**.

В свободном dpp-bian расстояния C–N в дииминовом фрагменте равны 1.282(4) Å [282]. На большом массиве структурных данных показано, что при восстановлении dpp-bian до анион-радикала и далее дианиона расстояния C–N увеличиваются. Так, в соединении европия **1** [281] и его иттербиевом аналоге, комплексе [(dpp-bian)Yb(dme)₂] [56] эти расстояния лежат в интервале 1.395(4)-1.378(4) Å. Связи N(1)–C(1) и N(2)–C(2) в комплексах **16** и **17**, формально, должны быть одинаковыми. В действительности, это справедливо только для связи N(2)–C(2) (**16**: 1.432(2) Å; **17**: 1.438(3) Å), тогда как связь N(1)–C(1) в соединениях **16** и **17** (1.342(2) и 1.337(4) Å соответственно) близка значениям полуторных связей азот–углерод в анион-радикале dpp-bian, например, в комплексах [(dpp-bian)Eu(μ-Cl)(dme)₂] (1.340(2) и 1.330(2) Å) [281] и [(C₅Me₅)₂Eu(p-MeO-bian)] (1.345(6) и 1.334(7) Å) [55]. Данный факт можно объяснить появлением сопряжением пары электронов связи N–H с двойной связью C(1)–C(2) с образованием аллильного фрагмента [C(1)=C(2)–N(1)][–].

Связь Eu–C(37) в комплексе **16** (2.656(2) Å) несколько короче соответствующих связей в соединениях [Cr*(thf)₂Eu(μ-C≡CPh)₂Eu(thf)₂Cr*] (2.709(7) и 2.702(7) Å) [305] и [((PhC≡C)₃Cu)(Eu(Py)(thf)₂)]₂ (2.800(6) и 2.872(6) Å) [306], содержащих мостиковые фенилэтинильные фрагменты. Отметим, что комплекс **16** является единственным примером комплекса европия, который содержит терминальный этинильный лиганд. Длина тройной связи углерод–углерод в соединении **16** (C(37)–C(38) 1.202(3) Å) лежит в интервале значений, наблюдаемых в [Cr*(thf)₂Eu(μ-C≡CPh)₂Eu(thf)₂Cr*] [305] и [((PhC≡C)₃Cu)(Eu(Py)(thf)₂)]₂ [306] (средн. 1.188(8) и 1.218(8) Å соответственно). Расстояние Eu–O(1) (2.277(4) Å) в комплексе **17** является самым коротким в координационной сфере атома европия. Доказательством енолятной природы камфорного лиганда является короткая связь C(37)–C(42) (1.331(8) Å). Укороченное расстояние O(1)–C(37) (1.344(6) Å) также указывает на аллильный характер фрагмента O(1)–C(37)–C(42). К настоящему времени структурно охарактеризованных енольных производных

двухвалентного европия не известно. Среди производных трехвалентного европия известно несколько комплексов с анионным хиральным лигандом facam – депротонированной енольной формой 3-трифторацетилкамфоры, например, соединение $[(\text{phen})\text{Eu}(\text{D-facam})_3]$ (phen = фенантрендиимин) [307]. Родственным ему является комплекс европия с 3-фенил-4-бензоил-5-изоксазолонатом, соединение $[(\text{bipy})\text{Eu}(\text{PBI})_3]$ [161]. Согласно РСА в обоих производных присутствуют нейтральные фенантрендииминовый и бипиридилный лиганды. Средние расстояния $\text{Eu}-\text{O}(\text{facam})$ и $\text{Eu}-\text{O}(\text{PBI})$ в этих производных $\text{Eu}(\text{III})$ равны 2.45 и 2.44 Å соответственно.

Необычной структурной особенностью молекул соединений **16** и **17** является нелинейность фрагментов европий-фенилацетилен и европий-камфора. В соединении **16** угол $\text{Eu}-\text{C}(37)-\text{C}(38)$ равен $156.3(2)^\circ$. В соединении **17** камфорный фрагмент разупорядочен по двум положениям, углы $\text{Eu}-\text{O}(1)-\text{C}(37)$ в них равны $143.5(4)$ и $160.1(5)^\circ$. На основании этих наблюдений нами было сделано предположение о том, что в молекулах соединений **16** и **17** наряду с формами, представленными на Схеме 56, присутствуют таутомеры, в которых атомы европия координируют недепротонированные субстраты.

Исследование соединений 16 и 17 методами электронной спектроскопии поглощения и ИК спектроскопии. Как отмечено выше, растворы соединений **16** и **17** изменяют цвет в зависимости от температуры. Электронные спектры поглощения растворов соединений **16** и **17** при разных температурах представлены на Рисунках 38 и 39 соответственно. Для регистрации ЭСП раствора низкотемпературной формы соединения **16** запаянная под вакуумом кювета с раствором соединения **16** была охлаждена жидким азотом и быстро помещена в спектрометр для регистрации спектра. Шум на спектре раствора соединения **16** при $T < 274$ К обусловлен частичным рассеиванием луча спектрометра на слое инея, образовавшегося на охлажденной поверхности кюветы.

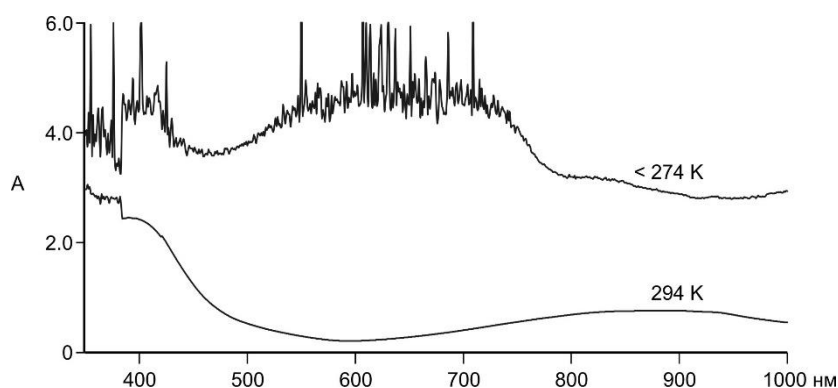


Рисунок 38. ЭСП соединения **16** в ДМЭ при $T = 294$ К и $T < 274$ К.

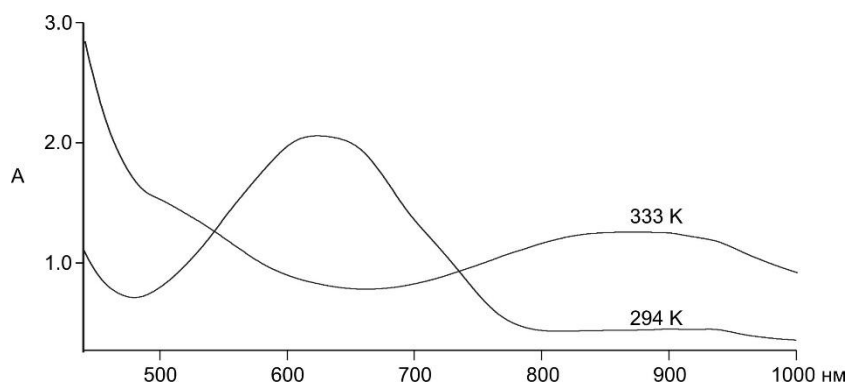


Рисунок 39. ЭСП соединения **17** в ДМЭ при $T = 294$ К и $T = 333$ К.

ЭСП комплекса **16** в растворе ДМЭ при комнатной температуре содержит полосы поглощения с максимумами при 420 и 870 нм. При охлаждении раствора до температур ниже 274 К в спектре появляется широкая полоса поглощения с максимумом около 620 нм. Отметим, что раствор продукта присоединения фенилацетилена к комплексу [(dpp-bian)Mg(thf)₃] также имеет синий цвет, который не зависит от температуры. Спектр ЯМР ¹H соединения [H(dpp-bian)Mg(C≡CPh)(thf)₂] указывает на то, что в растворе протон не локализован на одном из атомов азота, но быстро перескакивает с одного атома на другой [91]. В случае соединений **16** и **17** применение спектроскопии ЯМР ¹H для изучения поведения соединений в растворе невозможно из-за сильного парамагнетизма двухвалентного европия. Раствор соединения **17** в ДМЭ имеет синий цвет (максимум пропускания 480 нм) уже при комнатной температуре. При этом полоса поглощения в его электронном спектре имеет максимум при 618 нм. Как и в случае соединения **16**, нагревание синего раствора комплекса **17** приводит к изменению его цвета на коричневый (максимум пропускания 670 нм). При этом в ЭСП возникает поглощение в области 450-550 нм ($\lambda_{\text{max}} = 510$ нм) и ближней ИК области ($\lambda_{\text{max}} = 880$ нм). Электронная спектроскопия поглощения объективно подтверждает динамические процессы в координационной сфере атомов европия в соединениях **16** и **17** в растворе, но, к сожалению, ничего не говорит о химизме этих процессов.

Для установления характера термически-индуцированного превращения, происходящего в соединениях **16** и **17**, мы проанализировали ИК спектры обоих комплексов и сопоставили их со спектрами соединения **1**, dpp-bian, фенилацетилена и камфоры. Анализ позволил выделить полосы, относящиеся к комплексам **16** и **17**, структура которых определена методом РСА, а также найти полосы, свидетельствующие о наличии в твердой фазе другой таутомерной формы.

ИК спектры перечисленных соединений представлены на Рисунке **40**. В ИК спектрах комплексов присутствуют полосы валентных колебаний ν_{NH} 3213 см⁻¹ и 3271 см⁻¹ относящиеся к комплексу **16** и **17** соответственно. В спектре соединения **16** полоса колебаний $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (2028 см⁻¹) смещена в низкочастотную область по сравнению с соответствующими полосами в свободном

фенилацетилене (2110 см^{-1}) и фенилэтинильном лиганде в комплексе $[(\text{dpp-bian})\text{Zn}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})]_2$ (2089 см^{-1}) [303], что свидетельствует о более сильном взаимодействии $\text{C}\equiv\text{CPh}$ с европием. В ИК спектре соединений **16** и **17** наиболее интенсивной является полоса поглощения енаминового фрагмента $\text{C}=\text{C}-\text{N}(\text{H})\text{Ar}$ (**16**: 1514 см^{-1} ; **17**: 1518 см^{-1}). В спектре соединения **17** появляется новая полоса при 1582 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям двойной связи фрагмента $\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ камфорного лиганда в структуре **17**.

Валентные колебания связей ($\nu\text{C}=\text{N}$) в спектре диимина *dpp-bian* проявляются группой полос в интервале $1618\text{-}1668\text{ см}^{-1}$. По своей интенсивности они сопоставимы с полосами валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ ароматических колец ($750\text{-}780\text{ см}^{-1}$). В спектре комплекса **1** наиболее интенсивными являются полосы валентных колебаний одинарных связей $\text{C}-\text{N}$ (1300 см^{-1}) бисамидного фрагмента $\text{ArN}-\text{C}=\text{C}-\text{NAr}$, связей $\text{C}-\text{O}$ (850 , 1060 и 1115 см^{-1}) координированного ДМЭ, а также связей $\text{C}-\text{H}$ ($750\text{-}810\text{ см}^{-1}$) ароматических колец. В спектрах комплексов **16** и **17** наиболее интенсивной является полоса поглощения енаминового фрагмента $\text{C}=\text{C}-\text{N}(\text{H})\text{Ar}$ (**16**: 1514 см^{-1} ; **17**: 1518 см^{-1}). Полоса близкой интенсивности при 1582 см^{-1} в спектре соединения **17** относится, по-видимому, к енолятному фрагменту $\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$ камфорного лиганда. Однако в спектре комплекса **17** наблюдается характерная для карбонильной группы полоса при 1748 см^{-1} . В спектре камфоры эта полоса проявляется при 1742 см^{-1} . Присутствие камфоры в нейтральной форме в кристаллическом образце соединения **17** нельзя объяснить его гидролизом или окислением в процессе приготовления суспензии в вазелиновом масле, поскольку в спектре образца отсутствуют полосы поглощения свободного *dpp-bian*, который должен появиться наряду с камфорой в результате окисления или гидролиза.

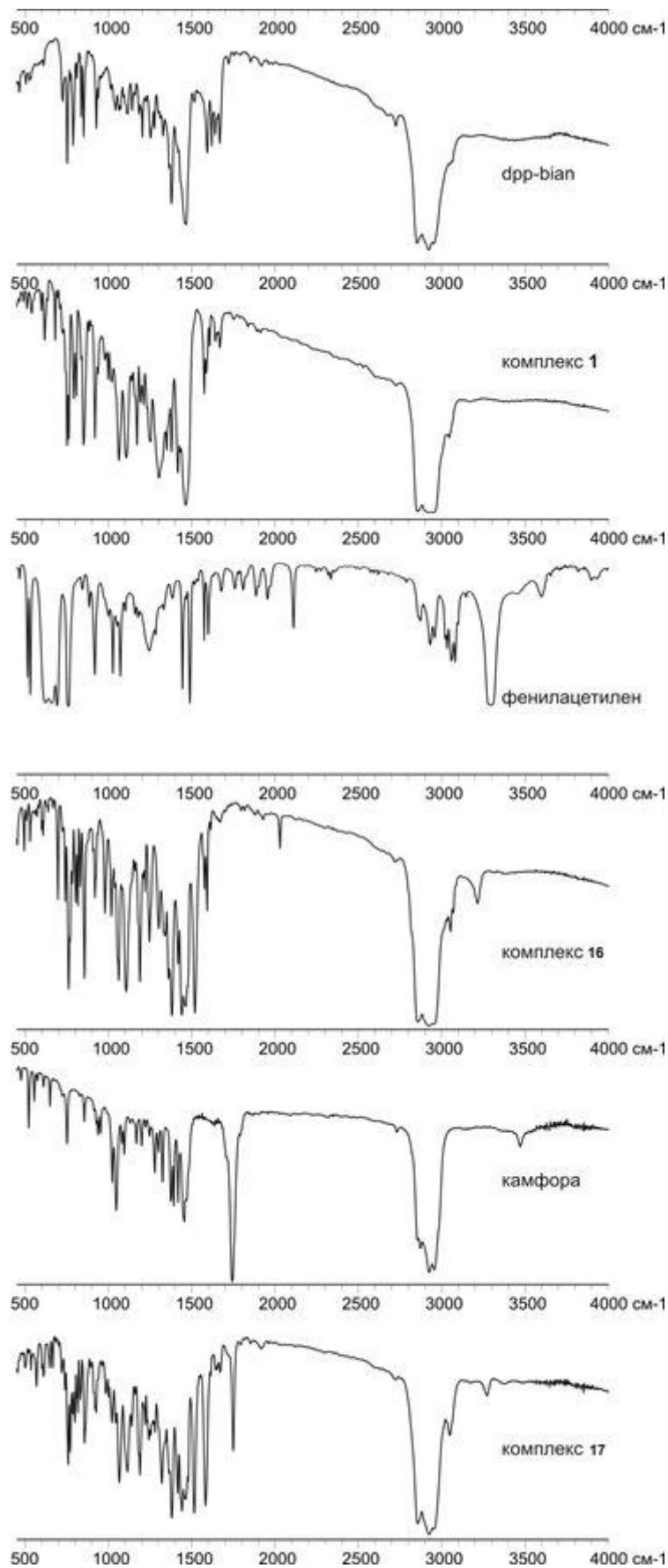


Рисунок 40. ИК спектры диимина dpp-bian, соединений **1**, **16-17**, а также фенилацетилена и камфоры в вазелиновом масле (за исключением фенилацетилена).

Таким образом, ИК спектроскопия указывает на присутствие в кристаллическом образце соединения **17** двух таутомерных форм камфоры – депротонированной енольной формы и координированной кетонной формы **17'** (**Рисунок 41**). Перенос протона с амидо-аминного лиганда [dpp-bianH][–] на фенилэтинильный фрагмент в соединении **16** может привести к нескольким структурам, наиболее вероятной среди которых, по нашему мнению, является структура **16'** с координированным карбеновым лигандом (**Рисунок 41**). Экспериментальным доказательством присутствия в соединении **16** наряду с алкинидным лигандом карбенового таутомера фенилацетилена служит наличие в ИК спектре соединения **16** полос поглощения при 1590 и 1613 см^{–1}, которые могут относиться к валентным колебаниям νC=C в координированном карбене Ph(H)C=C:.

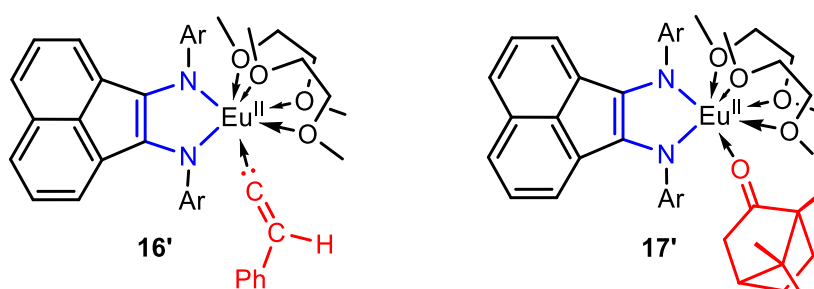


Рисунок 41. Таутомерные формы соединений **16** и **17**.

Следует отметить, что перегруппировка π-координированных терминальных ацетиленов в координационной сфере переходных металлов, например, рутения, является самым распространённым методом получения винилиденовых производных переходных металлов [308-310]. При этом таутомерное превращение ацетиленов может включать стадию образования двух интермедиатов **A** и **B** [311] (**Схема 57**).

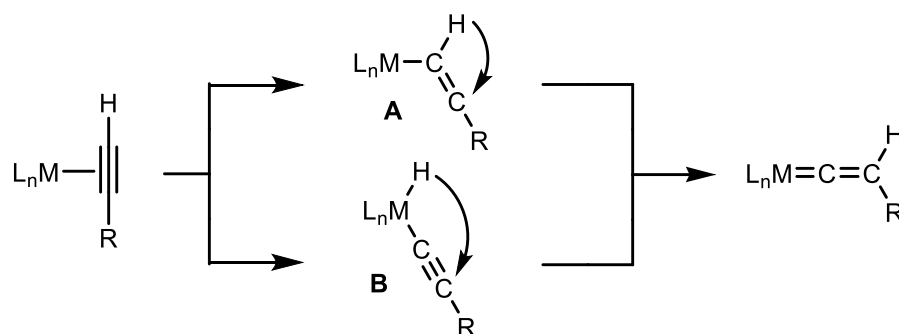


Схема 57. Образование винилиденовых комплексов переходных металлов из терминальных ацетиленов.

Интермедиат **B** является продуктом окислительного присоединения терминального алкина к комплексу переходного металла. Ему соответствует структура комплекса **16**, которая,

по данным РСА, преобладает в кристаллическом состоянии и содержит координированный атомом европия ацетиленидный лиганд. Отличие наблюдаемой структуры соединения **16** от структуры интермедиата **B** состоит в том, что атом водорода в комплексе **16** присоединен не к атому металла, но к атому азота лиганда dpp-bian. Описанные нами таутомерные превращения фенилацетилена и камфоры в координационной сфере европия не предполагают изменение степени окисления атома металла – процесса, который должен обязательно иметь место в случае редокс-изомерного превращения. Доказательством постоянства валентного состояния атома металла в соединении **16** являются данные магнетохимии. Измерение магнитной восприимчивости кристаллического образца комплекса **16** показало, что его магнитный момент не зависит от температуры и равен 8.03 μ_B , что практически совпадает с теоретически рассчитанным значением (7.95 μ_B) для комплексов европия(II).

Таким образом, мы показали, что комплекс европия(II) с дианионом dpp-bian (соединение **1**) способен присоединять кислые субстраты, а именно фенилацетилен и камфору. Однако, в отличие от фенилэтинильных и енолятных производных магния [300, 302] оба рассмотренных в данной работе субстрата претерпевают обратимое таутомерное превращение в координационной сфере европия. В данный момент мы не можем ответить на вопрос, почему в соединениях европия этот процесс имеет место, а в соединениях магния нет. Однако, логичным объяснением этого феномена может быть больший объем координационной сферы атома металла в случае европия из-за его большего ионного радиуса по сравнению с магнием. Больший объем координационной сферы делает возможным изменение геометрии координированного субстрата, что неизбежно при изменении характера взаимодействия металл–субстрат. Следует отметить, что в настоящее время не известно комплексов редкоземельных металлов с карбеновыми лигандами, за исключением аддуктов соединений РЗЭ с имидазол-2-илиденами (карбены Ардуэнго). В поисках подобных явлений мы планируем исследовать процессы присоединения кислых субстратов к аценфтен-1,2-дииминовым комплексам стронция и бария, ионные радиусы которых сопоставимы с ионным радиусом европия.

Мы также хотели получить и другие комплексные соединения европия с анионным заместителем с тройной связью в молекулярном остове. Так, соединение $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (**1**) с интернальным алкином - дифенилацетиленом не реагирует; ацетилен же реагирует с соединением **1** с образованием диамина $(\text{dpp-bian})\text{H}_2$; реакция с этинилтриметилсиланом проходит с изменением цвета реакционной среды с коричневой на синюю, однако выделить в индивидуальном состоянии синий продукт реакции нам не удалось. Тогда мы также решили проверить реакционную способность **1** по отношению к соединениям с двойной связью, однако $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ индифферентен по отношению к 1,4-дифенилбутadiену-1,3 и транс-

стильбену. Реакция соединения **1** с дифенилацетонитрилом и ацетонитрилом проходит с изменением цвета реакционной смеси с исходного коричневого на синий, но продукты реакции мы выделить не смогли – они прекрасно растворяются во всех доступных нам растворителях, кроме гексана, в котором продукт совсем не растворим (невозможно вырастить кристаллы для РСА); с бензонитрилом соединение **1** не реагирует – по всей видимости наличие атома водорода при тройной связи играет решающую роль в протекании реакции.

Кристаллический образец соединения **16** был исследован **дифференциальной сканирующей калориметрией** на наличие фазовых переходов в интервале температур 273-373 К. При 358 К был выявлен эндотермический эффект, эта температура соответствует $T_{\text{кип}}$ диметоксиэтана – скорее всего наблюдаемый эффект относится к переходу *dme* в газообразное состояние. Также для образца вещества **16** были выполнены магнетохимические измерения (рисунок 42)

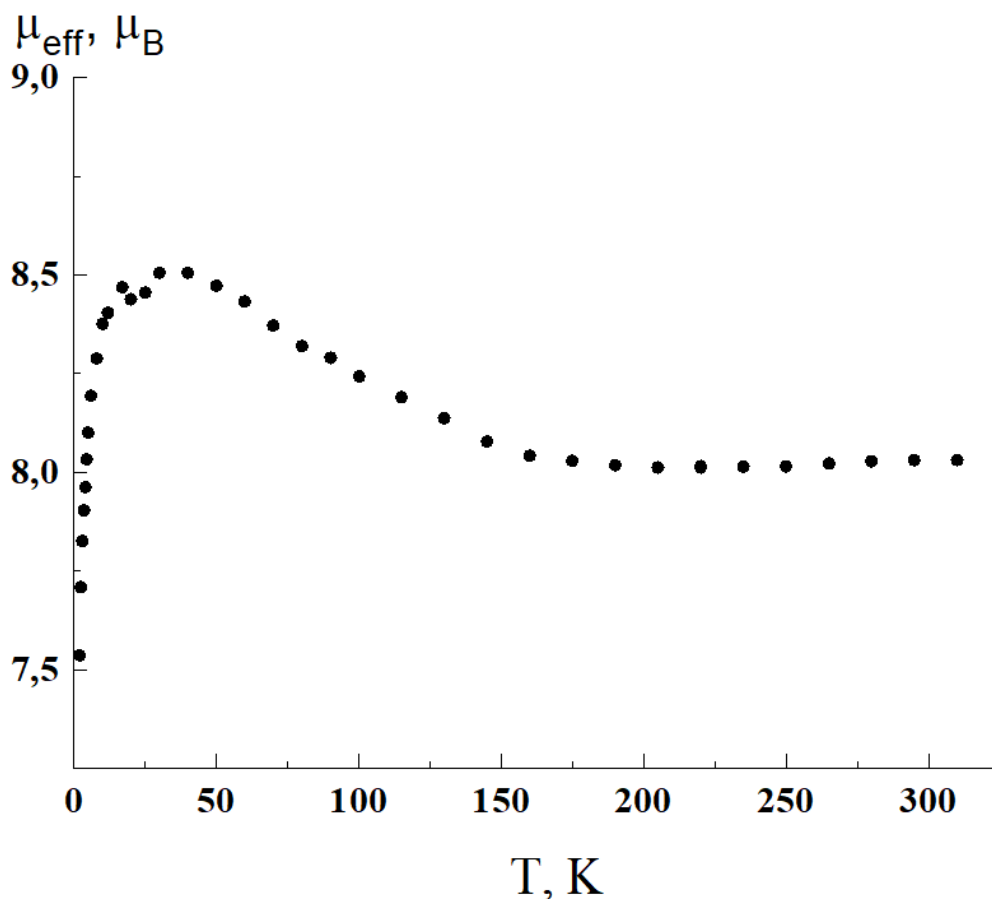


Рисунок 42. Зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для комплекса **16**.

Значение эффективного магнитного момента комплекса $[\text{H}(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{dme})_2]$ при 300 К составляет 8.03 μ_B , что согласуется с чисто спиновым значением (7.94 μ_B) для иона $\text{Eu}(\text{II}) (4f^7, {}^8S_{7/2})$ основное состояние с $g = 2$). При понижении температуры $\mu_{\text{эфф}}$ увеличивается до

~8.15 μ_B при 10 К, и резко падает ниже 10 К до 7.60 μ_B при 2 К. Причины увеличения магнитного момента при понижении температуры ещё предстоит выяснить. Это может быть связано с межмолекулярным взаимодействием ферромагнитного характера двух атомов европия(II). Более точно на этот вопрос помогут ответить DFT-расчёты молекулы. Отсутствие резких скачков магнитного момента на зависимости $\mu_{эфф}(T)$ свидетельствует об отсутствии фазовых переходов второго рода, связанных с внутримолекулярным переносом электрона металл-лиганд.

2.8. Поиск редокс-изомерии в комплексах европия

Из соединений **1-18** редокс-изомерия может проявляться в соединениях **3, 7-11, 13-15, 18** так как в них европий находится в степени окисления +2 и связан с dpp-bian в анион-радикальном состоянии. Под действием температуры (а в дальнейшем речь пойдёт лишь о термоиндуцированной редокс-изомерии) возможен перенос электрона с европия на редокс-активный лиганд. Как было показано ранее [56, 60], редокс-изомерия в растворе $[(dpp-bian)Yb(\mu-X)(dme)_2]$ ($X = Cl, Br, I$) сопровождается изменением цвета реакционной среды: так, раствор $[(dpp-bian)^2-Yb^{3+}Br(dme)_2]$ имеет синий цвет, а раствор $[(dpp-bian)^{\cdot-}Yb^{2+}Br(dme)_2]$ – красный. Кроме того, комплексы самария с dpp-bian, где самарий находится в степени окисления +3 с координированным редокс-активным лигандом в дианионной форме окрашены в синий цвет, а комплексы самария в степенях окисления +2 и +3 с анион-радикальным лигандом – красные [59], комплекс неодима $[(dpp-bian)^2-Nd^{3+}Cl(thf)_2]_2$ также имеет синий цвет [54]. Максимумы полос поглощения перечисленных выше комплексов лежат в области 640-672 нм. Таким образом, комплексы трёхвалентных лантаноидов с дианионом dpp-bian – синие, а комплексы Ln^{2+} и Ln^{3+} с анион-радикальным dpp-bian – красные. Это «правило» пока не имеет исключений, поэтому, синтезируя новый модельный комплекс европия, мы прежде всего охлаждали или нагревали реакционную смесь, пытаясь индуцировать перенос электрона металл-лиганд и ожидая смены цвета раствора.

Отсутствие редокс-изомерии в гетеролантаноидном комплексе **13** обсуждалось в главе 2, разделе 2.5.

Поиск редокс-изомерии в галогенидных комплексах европия(II) с dpp-bian (7-8) и комплексе 10. Охлаждение растворов (ДМЭ или бензол) соединений $[(dpp-bian)Eu(\mu-Cl)(dme)_2]$ (**7**) и $[(dpp-bian)Eu(\mu-Br)(dme)_2]$ (**8**) до температуры жидкого азота не приводит к изменению их цвета. Наблюдающийся ярко-вишневый цвет раствора свидетельствует о присутствии в этих соединениях анион-радикала dpp-bian. При переходе анион-радикала в дианион мы ожидали

появления синей окраски, характерной для дианиона dpp-bian, координированного атомом трехвалентного металла.

Калориметрические измерения (ДСК) кристаллических образцов соединений **7** и **8** в интервале температур 300-100 К также не выявляют аномалий, которые можно было бы отнести к редокс-изомерному превращению в соединении. В диапазоне 150-160 К обнаружен небольшой эндотермический эффект (**Рисунок 43**). Такой же наблюдается в свободном dpp-bian. Этот пик, по-видимому, относится к вращательным движениям в изопропильных группах, которые «размораживаются» при температуре выше 150 К.

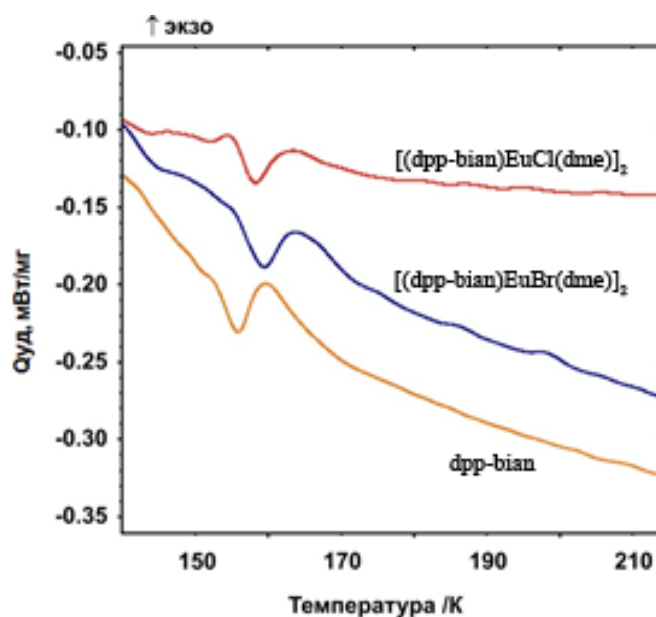


Рисунок 43. Кривые ДСК (нагревание) для

$[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$.

Так как термоиндуцированный внутримолекулярный перенос электрона (редокс-изомеризм) в кристаллических образцах сопровождается изменением геометрических параметров молекул и, как следствие, параметров кристаллической решетки, для соединений **7** и **8**, для которых возможно существование редокс-изомеров, РСА был выполнен при пониженной (120 К) и при повышенной температуре (298 и 170 К). Эти значения температур были выбраны, исходя из данных калориметрических исследований, которые показали наличие эндотермического эффекта в интервале 150-160 К для комплекса **8**. Для соединения **7** было установлено, что параметры кристаллической ячейки не изменяются (находятся в пределах стандартных отклонений) при охлаждении от 298 К до 120 К. Понижение температуры с 170 К до 120 К для соединения **8** также не сопровождается изменением параметров кристаллической

ячейки. Эти данные согласуются с данными магнетохимических измерений кристаллических образцов соединений **7** и **8**, которые представлены на **рисунке 44**. Согласно данным магнитной восприимчивости, в молекулах **7** и **8** содержатся четыре парамагнитных центра – два атома европия в степени окисления +2 и два dpp-bian лиганда в анион-радикальной форме.

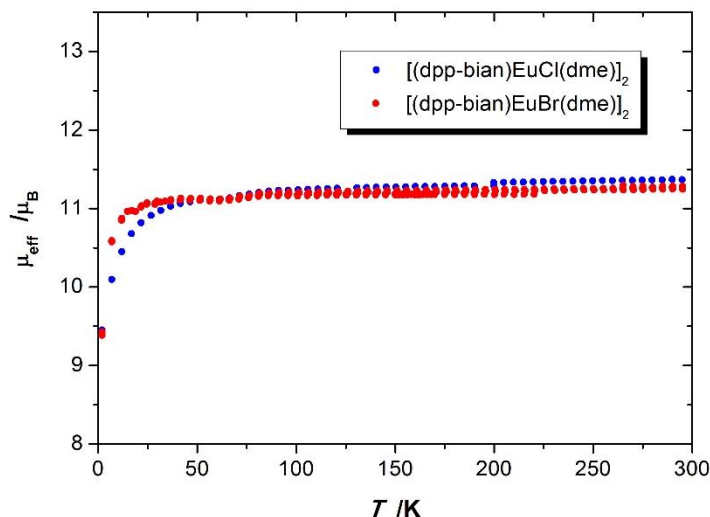


Рисунок 44. Температурные зависимости μ_{eff} (в расчете на димеры) соединений

7 ($g_{\text{dpp-bian}} = 2.00$, $g_{\text{Eu}} = 1.94$, $J_{\text{Eu-Eu}} = -0.054 \text{ см}^{-1}$, $\text{TIP} = 1480 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$)

и **8** ($g_{\text{dpp-bian}} = 2.00$, $g_{\text{Eu}} = 1.94$, $J_{\text{Eu-Eu}} = -0.04 \text{ см}^{-1}$, $\text{TIP} = 1000 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$).

Структурные и магнитные данные однозначно свидетельствуют о том, что в комплексах $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\mu\text{-X})(\text{dme})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ и Br) во всем исследованном температурном интервале термически индуцированный перенос электрона металл-лиганд не реализуется: соединения содержат анион-радикал dpp-bian и двухвалентный европий.

Для кристаллического образца соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-3,6-Bu}^t_2\text{-2-OEt})(\text{dme})]$ (**10**) также был сделан магнетохимический анализ (**Рисунок 45**)

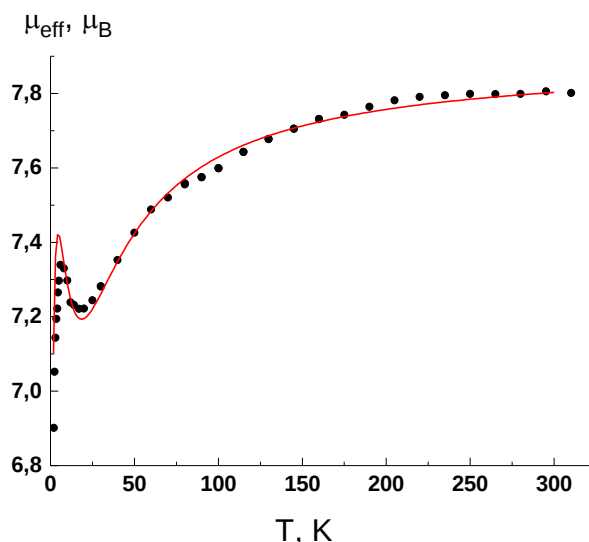


Рисунок 45. Зависимость μ_{eff} vs T для комплекса **10**. Сплошная линия показывает рассчитанное значение только для спина.

Значение μ_{eff} для комплекса **10** составляет $7.83 \mu_{\text{B}}$ при 300 K и уменьшается с понижением температуры до $6.25 \mu_{\text{B}}$ при 2 K с малым перегибом в области ~ 10 K. Высокотемпературное значение μ_{eff} несколько ниже, чем теоретически спиновое значение $8.12 \mu_{\text{B}}$ для двух несвязанных парамагнитных центров – одного иона европия(II) с $S = 7/2$ и одного радикала с $S = 1/2$. Уменьшение μ_{eff} с понижением температуры указывает на доминирование антиферромагнитного обмена. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ хорошо описана в рамках изотропной модели $H = -2J_{\text{Eu-R}}(\vec{S}_{\text{Eu}} \cdot \vec{S}_{\text{R}})$ для двухцентрового обменного кластера с наилучшими значениями $g = 1.94$ и $J_{\text{Eu-R}} = -3.7 \text{ cm}^{-1}$. Расчеты DFT* приводят к $J_{\text{Eu-R}} = -11 \text{ cm}^{-1}$. Заметим, что DFT-вычисленные значения $J_{\text{Eu-R}}$ для лиганда dpp-bian (-11 cm^{-1}) коррелируют с расстояниями Eu-N (dpp-bian) в комплексе (**Таблица 7**, приложение) - путь обмена с более коротким расстоянием обеспечивает более сильное взаимодействие.

Таким образом, зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для комплексов **7-8** и **10** дают однозначные доказательства наличия двухвалентного европия, поскольку значения μ_{eff} для Eu(II) и Eu(III) составляют соответственно 7.94 и $3.5 \mu_{\text{B}}$ [242]. Отсутствие резкого снижения магнитного момента до $3.5 \mu_{\text{B}}$ говорит об отсутствии термоиндуцированного электромеризма в полученных комплексах.

Поиск редокс-изомерии в гетеролигандных комплексах европия(II) с dpp-bian. К иным потенциальным редокс-системам относятся комплексы $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{bpy})_2]$ (**14**) и $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{bpy})_2]$ (**14**) и $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{bpy})_2]$ (**14**)

* DFT выполнен Е. М. Зуевой, Казанский Федеральный Университет

bian)Eu(mes-dad)(dme)] (**15**) - в них теоретически возможен переход электрона под действием внешних факторов как с металла на лиганд, так и с лиганда на лиганд. На **схеме 57** представлены теоретически возможные электронные изомеры для комплекса **14**.

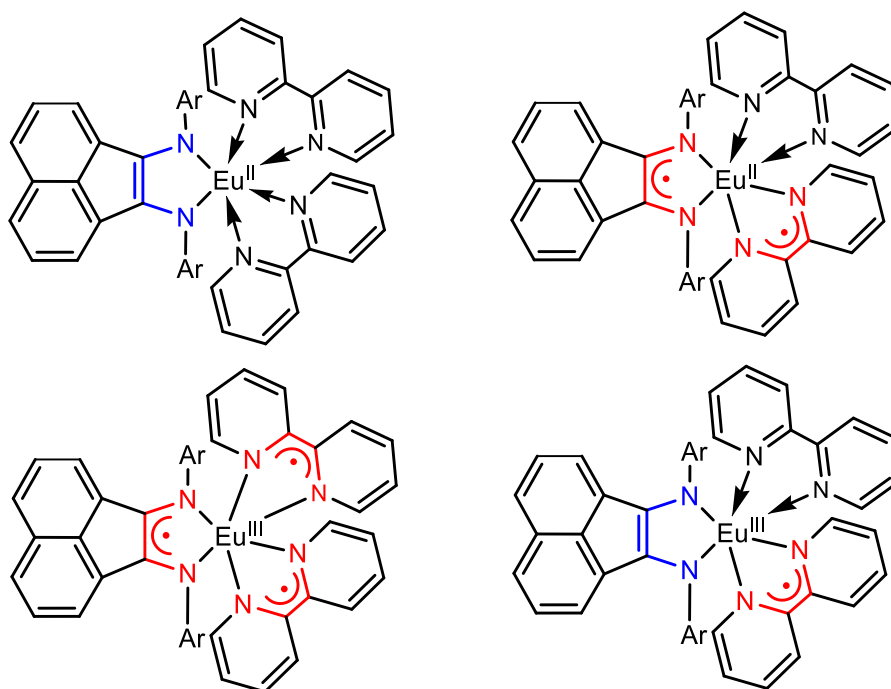


Схема 57. Теоретически возможные редокс-изомеры для системы **14**.

Для потенциальной редокс-изомерной системы **15** возможные электронные изомеры представлены на **схеме 58**

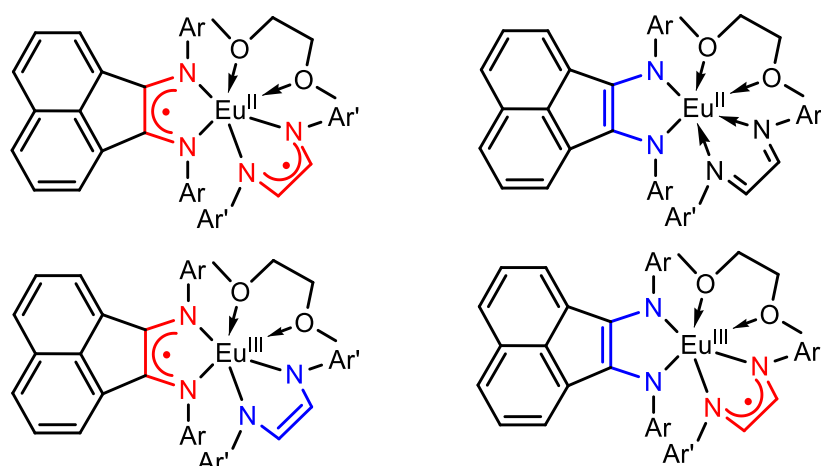


Схема 58. Теоретически возможные редокс-изомеры для системы **15**.

При охлаждении или нагревании растворов в dme или толуоле соединений **14** и **15** не происходит обратимых изменений цвета. Исследование образцов гетеролигандных комплексов методом ДСК (**рисунок 46**) не выявило аномальных фазовых переходов, которые можно было бы отнести к редокс-изомерным переходам. Небольшой эндотермический эффект присутствует,

но его природу мы уже обсуждали – он относится к разморозке изопропильных групп dpp-bian лиганда.

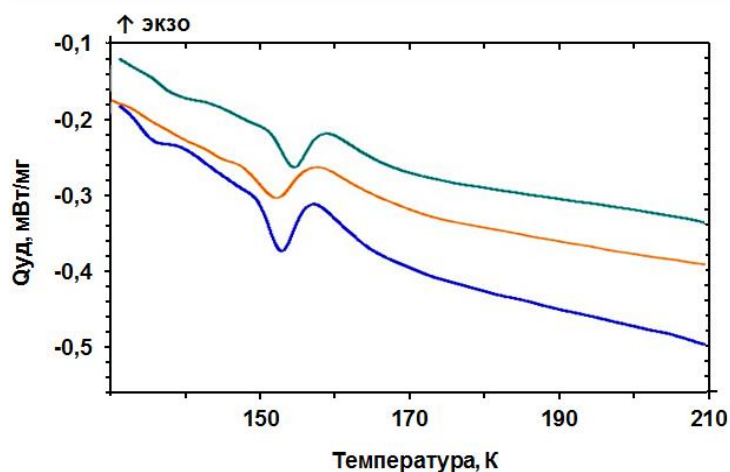


Рисунок 46. Кривые ДСК (нагревание) для соединений **14** (зеленый цвет), dpp-bian (желтый) и **15** (синий).

Магнетохимические исследования образцов 14 и 15. Зависимость μ_{eff} от T для комплексов **14** и **15** представлена на **рисунках 47** и **48** соответственно.

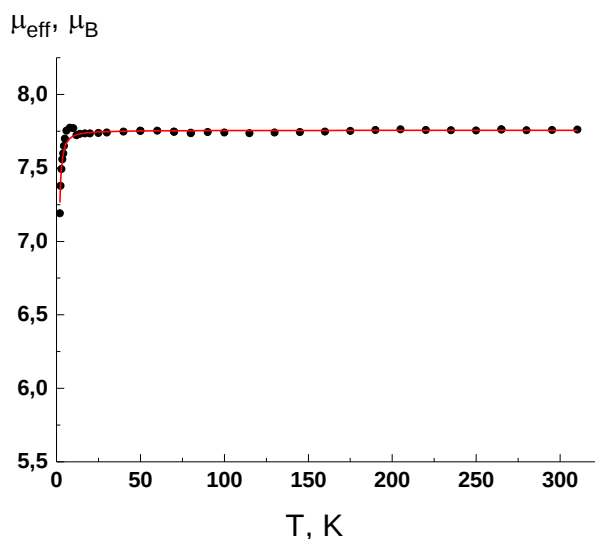


Рисунок 47. Зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{bpy})_2]$ **14**. Сплошная линия показывает рассчитанное значение только для спина.

Значение эффективного магнитного момента для комплекса **14** составляет около $7.77 \mu_B$ в температурном интервале 15-310 K, что отлично согласуется с теоретически спиновой величиной ($7.94 \mu_B$) для одного иона $\text{Eu}(\text{II})$ ($4f^7$, $^8S_{7/2}$ основное состояние с $g = 2$). Постоянное значение эффективного магнитного момента в широком температурном диапазоне указывает на отсутствие обменных взаимодействий между ионами европия(II). Небольшое уменьшение

значения μ_{eff} ниже 10 К можно отнести к эффектам насыщения. Анализ зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ с учетом межмолекулярных обменных взаимодействий (zJ') в приближении среднего поля позволяет получить наилучшие значения g-фактора и параметра обмена J соответственно: $g = 1.95$ и $zJ' = -0.002 \text{ см}^{-1}$. DFT-расчетное распределение[†] спиновой плотности подтверждает наличие двухвалентного европия в комплексе **14**: спиновая плотность сосредоточена на металлоцентре (атомная спиновая плотность на европии равна 6.97), то есть внутримолекулярный перенос электронов металл-лиганд отсутствует. В результате межмолекулярные обменные взаимодействия пренебрежимо малы, что согласуется с экспериментальными магнитными данными.

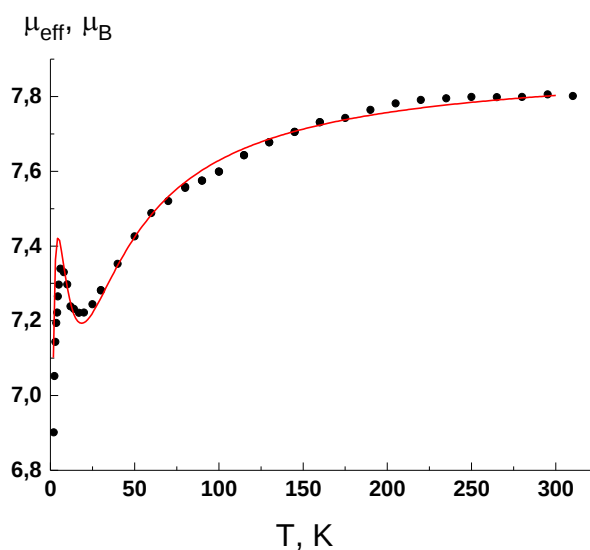


Рисунок 48. Зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для комплекса [(dpp-bian)Eu(mes-dad)(dme)] (**15**). Сплошная линия показывает рассчитанное значение только для спина.

Значение μ_{eff} для комплекса **15** составляет $7.81 \mu_B$ при 300 К и уменьшается с понижением температуры до $7.22 \mu_B$ при 17 К. Ниже 17 К μ_{eff} слегка увеличивается до $7.34 \mu_B$ при 6 К и падает до $6.90 \mu_B$ при 2 К. Высокотемпературное значение μ_{eff} несколько ниже, чем теоретически спиновое значение ($8.31 \mu_B$) для трех несвязанных парамагнитных центров - одного иона европия(II) с $S = 7/2$ и двух радикалов со спинами $S = 1/2$. Характер зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Чтобы оценить значение и путь обменных взаимодействий, мы провели DFT-анализ комплекса **15**. В соответствии с вычисленными значениями J ($J_{\text{Eu-R1}} = -9 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Eu-R2}} = -13 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{R1-R2}} = -31 \text{ см}^{-1}$), энергии обменных взаимодействий между ионом металла и радикальными лигандами (R1 = dpp-bian, R2 = mes-dad) близки друг к другу, но намного меньше, чем между двумя радикалами. Хотя

[†] DFT выполнен Е. М. Зуевой, Казанский Федеральный Университет

путь J_{R1-R2} является доминирующим обменным взаимодействием, магнитные функции довольно нечувствительны к значению J_{R1-R2} . Напротив, пути J_{Eu-R} оказывают значительное влияние на магнитное поведение, особенно в низкотемпературной области. Вычисленные значения J генерируют основное состояние $S = 5/2$, а уменьшение $|J_{Eu-R}|$ приводит к инверсии низколежащих $S = 5/2$ и $S = 7/2$ состояний, порождающих минимум на кривой $\mu_{eff}(T)$ в низкотемпературной области. В соответствии с результатами расчетов DFT экспериментальная зависимость $\mu_{eff}(T)$ была проанализирована с использованием изотропной модели $H = -2J_{Eu-R}(\vec{S}_{R1} \cdot \vec{S}_{Eu} + \vec{S}_{Eu} \cdot \vec{S}_{R1}) - 2J_{R-R}(\vec{S}_{R1} \cdot \vec{S}_{R2})$ для трехцентрового обменного кластера, где J_{Eu-R1} и J_{Eu-R2} приняты равными друг другу. Набор параметров наилучшего соответствия, который возникает из этого анализа зависимости $\mu_{eff}(T)$, составляет: $g = 1.90$, $J_{Eu-R} = -2.4 \text{ см}^{-1}$, $J_{R1-R2} = -16.1 \text{ см}^{-1}$. Заметим, что DFT-вычисленные значения J_{Eu-R} для лиганда dpp-bian (-9 см^{-1}) коррелируют с расстояниями Eu-N (dpp-bian) в комплексе (Таблица 7, приложение) - путь обмена с более коротким расстоянием обеспечивает более сильное взаимодействие.

Таким образом, зависимости $\mu_{eff}(T)$ для комплексов **14-15** дают однозначные доказательства наличия двухвалентного европия, поскольку значения μ_{eff} для Eu(II) и Eu(III) составляют соответственно 7.94 и 3.5 μ_B [242].

Причиной отсутствия редокс-изомерного перехода электрона лиганд-лиганд в **14** может быть большая разница в их потенциалах восстановления лигандов ($\Delta E_{dpp-bian - bpy} = 0.81 \text{ В}^\ddagger$), которая по сути является энергетическим барьером. В комплексе **15** [(dpp-bian)Eu(mes-dad)(dme)] также не наблюдается перехода электрона лиганд-лиганд ($\Delta E_{|dpp-bian - mesdad|} = 0.08 \text{ В}$). Помимо электрохимического барьера может быть и иное препятствие: редокс-изомерный переход прежде всего сопровождается изменением молекулярной геометрии. Если изменения геометрии молекулы не происходит, то электрон даже при очень близких потенциалах редокс-активных центров не сможет перейти с одного центра на другой [195]. Так, например, в комплексе **3** два dpp-bian лиганда не имеют барьера для переноса электрона

[‡] Данные ЦВА представлены в приложении. Потенциалы восстановления лигандов измерены в одинаковых условиях.

Заключение

Основная степень окисления европия, как и других лантаноидов, +3. К началу данной работы было известно лишь пять комплексов европия с bian-лигандами. Большой ионный радиус и восстановительные свойства Eu делают синтез комплексов *двухвалентного* европия нетривиальным. Как и другие исследователи, в начале нашей работы мы столкнулись с трудностями синтеза двухвалентных комплексов европия с редокс-активным лигандом. После тестирования нескольких лигандов мы остановились на 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтене (dpp-bian). Его объёмные заместители при атомах азота эффективно экранируют ион металла, предотвращая образование ассоциатов.

Мы показали, что синтез соединений европия(II) с dpp-bian прост в исполнении. В качестве источника ионов европия мы использовали металлический европий, который восстанавливает dpp-bian до дианионного состояния в среде 1,2-диметоксиэтана. Получаемый комплекс [(dpp-bian)Eu(dme)₂] является удобным реагентом для синтеза различных производных европия с dpp-bian, это было подтверждено нами и изложено в работе, получена целая серия соединений Eu(II).

Полученный в ходе работы первый гетеролантаноидный комплекс с редокс-активными дииминовыми лигандами, содержащий в одном молекулярном остове металлы Eu и Yb в отношении 1:1 может быть использован для получения плёнок оксидов или галогенидов металлов в строгом стехиометрическом соотношении по всему объёму плёнки. Кроме того, полученное соединение важно с точки зрения фундаментальной химии, оно может помочь решить некоторые важные вопросы, например, о возможности взаимодействия f-f' орбиталей. Также в данной работе мы исследовали гетеробиметаллический комплекс нетривиальным для координационных соединений лантаноидов методом анализа – MALDI TOF MS. Мы указали на его применимость для анализа подобных соединений.

Большое внимание в данной работе уделено исследованию электронного распределения в полученных комплексах, так как наличие нескольких редокс-активных центров в одной молекуле может привести к редокс-изомерии. Полученные нами редокс-системы с атомом европия(II) и dpp-bian не проявляют редокс-изомерных свойств, но мы нашли несколько интересных закономерностей, которые сможем применить в будущем при дизайне комплексов европия(II) и быть может, нами будет найдена редокс-система.

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1. Физико-химические методы исследования

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали на приборе «ФСМ-1201». Для регистрации ИК-спектров готовили суспензии соединений в вазелиновом масле.

УФ-спектроскопия. Электронные спектры поглощения записывали на приборе «Perkin-Elmer Lambda 25 UV-vis». Растворы исследуемых образцов помещались в стеклянные и кварцевые вакуумированные кюветы толщиной 10 мм.

Спектроскопия ЯМР ^1H . Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометрах «Bruker DPX 200». Химические сдвиги приведены в миллионных долях и соотнесены с химическими сдвигами остаточных протонов дейтерированных растворителей.

Магнетохимические измерения. Магнитную восприимчивость (χ) поликристаллических образцов **7-8** в запаянных стеклянных ампулах измеряли на SQUID-магнетометре MPMS-XL-5 фирмы «Quantum Design» в Гёттингенском университете имени Георга-Августа в температурном интервале 2–300 К при напряженности магнитного поля 5 кЭ. Магнитную восприимчивость комплексов **10, 13-18** измеряли на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы «Quantum Design» в Институте «Международный томографический центр» СО РАН в тефлоновых контейнерах в температурном интервале 2–300 К при напряженности магнитного поля 3 кЭ. Эффективный магнитный момент вычисляли по формуле $\mu_{\text{eff}} = [3k\chi T/(N_A\mu_B^2)]^{1/2}$, где N_A , μ_B и k — число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

Дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на приборе DSC 204 F1 «Phoenix» фирмы NETZSCH в токе высокочистого азота.

Температуры плавления синтезированных веществ определены в вакуумированных запаянных стеклянных капиллярах.

Элементный анализ. Для проведения элементного анализа использовалась оригинальная аппаратура, количество CO_2 и H_2O после сжигания образца определялось гравиметрическим методом.

Масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (MS ICP) для образца **13** проводилась на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT-2 производства фирмы Thermo Electron (Bremen, Germany) в ФГБУ науки Институте химии

высокоочищенных веществ им. Г. Г. Девярых РАН. Кристаллический образец **13** минерализовали в дистиллированной воде с добавлением концентрированной азотной кислоты (1:1).

Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией для образца **13** проводилась в Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского на масс-спектрометре Bruker Microflex с азотным лазером (длина волны 337.1 нм) производства фирмы LT instrument (Bremen, Germany). Вещество на металлическую подложку наносили без органической матрицы ввиду высокой реакционной способности анализируемого вещества к используемым в MALDI матрицам.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные для синтезированных соединений были получены на дифрактометре Bruker AXS SMART APEX (ω - ϕ сканирование, $MoK\alpha$ излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 100 К (для **1-6, 9-17**), 120 и 298 К (для **7**) и 120 и 170 К (для **8**). Программа SADABS [312] использована для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы прямым методом с использованием SHELXS97 [313] с последующим уточнением полноматричным МНК по F^2 , используя программу SHELXL97 [314]. Все неводородные атомы были уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода были помещены в идеализированные положения и уточнены в модели «наездника». Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1034227 для **1**, CCDC 1034228 для **7**, CCDC 1034229 для **8**, CCDC 1544868 для **10**, CCDC 1544865 для **14**, CCDC 1544867 для **15**, CCDC 1548956 для **16**, CCDC 1548957 для **17**) и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures.

3.2. Общая техника эксперимента и исходные соединения

Все синтезированные в работе комплексы РЗЭ чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому все манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполнялись с использованием модифицированной техники Шленка. Растворители: 1,2-диметоксиэтан (dme), тетрагидрофуран (thf), диэтиловый эфир, гексан, бензол и толуол сушили и хранили над натрийбензофеноном и отбирали конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием. Дейтерохлороформ (Aldrich, 98 – 99 % дейтерирования) хранили в стеклянном контейнере и отбирали шприцем непосредственно перед использованием. Металлический калий и натрий хранили под слоем керосина, резали металлы в чашке петри под слоем гексана. Фенилацетилен хранили в откачанном реакторе с тефлоновым краном над фенилацетиленидом калия и отбирали конденсацией непосредственно перед экспериментом. Металлический европий был приобретён в компании Sigma Aldrich в форме металлического слитка; далее слиток был

разделён на небольшие кусочки (не более 3 мм в большем измерении) и помещён в ампулу с тефлоновым краном («европиевый реактор»).

Исходные лиганды были получены по известным методикам: CF₃-bian [244], dph-bian [245], dpp-biphen [246], p-OMe-bian [247], mes-dad [315].

4-Оксо-3-этоксидитрет.бутил-2,5-циклогексadiensиловый эфир 2-этоксидитрет.бутилфенола («димер 2RO») синтезировали, как описано в [253].

Растворы йодидов европия(II) и иттербия(II) в thf или dme готовили *in situ* из соответствующих металлов и молекулярного йода непосредственно перед использованием.

Реактивы аценафтенхинон, 2,6-диизопропиланилин, 3,5-бис(трифторометил)анилин, 2-аминобифенил, пара-диметоксианилин фенантренхинон, [(CH₃)₂NC(S)S]₂, 1,2-дибромостильбен, трифенилоловохлорид, трифторид сурьмы, ТЕМПО, 2,2'-бипиридил, пара-толилмагниибромид, металлический европий, металлический иттербий, камфора были приобретены в компании Aldrich.

1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен, dpp-bian [40]

Аценафтенхинон (1.35 г, 7.4 ммоль) в 65 мл ацетонитрила нагревали при 80 °C в течение часа. Затем добавляли 12 мл ледяной уксусной кислоты и продолжали нагревать при постоянном перемешивании до полного растворения аценафтенхинона. В полученный горячий раствор добавляли 3 мл (16.0 ммоль) 2,6-диизопропиланилина и нагревали в течение 2 часов. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры образовавшийся желто-оранжевый осадок был отфильтрован. Полученный осадок промывали гексаном и сушили в вакууме. Выход 3.15 г (85 %). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, 25 °C, δ, м.д., J/Гц): 7.88 (д, 2H, нафталиновая часть, J = 8.3), 7.37 (дд, 2H, нафталиновая часть, J = 8.3 и 7.3), 7.30-7.23 (м, 6H, 2 × C₆H₃ⁱPr₂), 6.64 (д, 2H, нафталиновая часть, J = 7.3), 3.04 (септ, 4H, 4 × CH(CH₃)₂, J = 6.8), 1.25 (д, 12H, 4 × CH(CH₃)(CH₃), J = 6.8), 0.98 (д, 12H, 4 × CH(CH₃)(CH₃), J = 6.8).

2-(1,1'-бифенил-2-имино)аценафтилен-1-он, dph-mian

Аценафтенхинон (1.47 г, 8.07 ммоль) в 65 мл ацетонитрила нагревали при 80 °C. Затем добавляли 13 мл ледяной уксусной кислоты и продолжали нагревать при постоянном перемешивании до полного растворения аценафтенхинона. В полученный горячий раствор добавляли 2.8 г (17.4 ммоль) 2-аминодифенила, цвет раствора сразу же сменился с исходного жёлтого до ярко-красного цвета, продолжали нагревать реакционную смесь в течение 2 часов. Из реакционной смеси отогнали ацетонитрил и уксусную кислоту, оставшийся маслянистый осадок сушили при низком давлении и слабом нагревании (60 °C) в течение двух часов. К полученному

осадку добавили 300 мл диэтилового эфира. При низкой скорости концентрирования (2 дня) на стенках сосуда образуются крупные кристаллы оранжевого цвета. Выход 3.6 г (93 %). Т. пл. = 180 °С. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1726 оч.с, 1658 с, 1602 с, 1589 с, 1430 ср, 1275 ср, 1223 ср, 1179 сл, 1150 сл, 1115 сл, 1072 сл, 1030 сл, 1009 сл, 937 сл, 908 с, 860 сл, 833 с, 785 оч.с, 771 с, 760 с, 735 с, 695 с, 640 сл, 615 сл, 576 сл, 550 ср, 524 ср, 511 ср, 484 ср. Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, CDCl_3 , 25 °С, δ , м.д., $J/\text{Гц}$) 6.90 (д, $J=7.07$, 1 Н), 7.03 (д, $J=7.71$, 1 Н), 7.10 - 7.28 (м, 3 Н), 7.29 - 7.58 (м, 6 Н аром. + 3 Н ост. CHCl_3), 7.67 - 7.82 (м, 1 Н), 7.95 (д, $J=8.34$, 1 Н), 8.09 (т, $J=7.33$, 2 Н).

3.3. Синтез комплексов 1-18

1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенидевропий(бис-1,2-диметоксиэтанат) (1)

К избытку металлического европия (18 г, 118 ммоль) в *dme* добавили 0.013 г (0.05 ммоль) йода, образовавшийся бесцветный раствор диiodида европия декантировали с металла, который несколько раз промыли растворителем. Затем к активированному европию добавили раствор *dpp-bian* (0.5 г, 1 ммоль) в *dme* (25 мл). Реакционную смесь нагревали на водяной бане (90 °С) и интенсивно встряхивали в течение двух часов. В ходе реакции цвет раствора менялся от ярко-оранжевого до коричневого. Замена растворителя с 1,2-диметоксиэтана на толуол с последующим концентрированием приводит к кристаллизации продукта **1** в виде темно-красных ромбических кристаллов (0.7 г, 76 %). Т. пл. = 293 °С. Найдено (%): С, 65.82; Н, 6.89. $\text{C}_{51}\text{H}_{68}\text{EuN}_2\text{O}_4$ (925.03 г/моль). Вычислено (%): С, 66.22; Н, 7.41. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1671 сл, 1640 сл, 1590 сл, 1560 ср, 1420 ср, 1296 ср, 1254 ср, 1174 ср, 1115 с, 1065 с, 914 ср, 855 ср, 810 ср, 780 ср, 760 с, 675 с, 612 сл, 538 сл.

1,2-бис[(2-дифенил)имино]аценафтенидевропий(бис-1,2-диметоксиэтанат) (2)

К раствору дикалиевой соли *dph-bian* коричневого цвета, полученному *in situ* из 0.48 г (1 ммоль) *dph-bian* и 0.08 г (2 ммоль) калия в тетрагидрофуране (25 мл), прилили бесцветный раствор диiodида европия, полученного *in situ* из 0.25 г (1 ммоль) йода и избытка металлического европия в тетрагидрофуране (30 мл). Цвет раствора изменился с коричневого на зелёный, и выпал осадок йодида калия, который отделили центрифугированием. Растворитель удалили в вакууме и твердый остаток растворили в *dme*. После замены растворителя на толуол (80 мл) и концентрирования из раствора кристаллизовался продукт в виде красных пластинок (0.43 г, 50 %). Т. пл. = 186 °С. Найдено (%): С, 65.82; Н, 5.31. $\text{C}_{47.50}\text{H}_{48}\text{EuN}_2\text{O}_4$ (862.84 г/моль). Вычислено

(%): С, 66.12; Н, 5.61. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1583 с, 1310 сл, 1112 сл, 1068 сл, 920 сл, 854 сл, 767 ср, 628 сл.

Бис[1,2-бис[(2,6-ди-изопропилфенил)имино]аценафтенид]европий (диэтилэфират) (3)

К раствору **1** в 1,2-диметоксиэтаноле, полученному *in situ* из 0.25 г (0.5 ммоль) dpp-bian по методике, описанной выше, добавили 0.25 г (0.5 ммоль) dpp-bian. Через 20 минут цвет раствора изменился с коричневого на ярко-вишнёвый. Из 1,2-диметоксиэтанола пригодные для РСА кристаллы не вырастают, после замены растворителя на диэтиловый эфир и дальнейшем концентрировании были выделены кристаллы красного цвета (0.44 г, 65 %). Т. пл. = 298 °С. Найдено (%): С, 72.82; Н, 7.31. $\text{C}_{82}\text{H}_{105}\text{EuN}_4\text{O}_{2.84}$ (1344.02 г/моль). Вычислено (%): С, 73.28; Н, 7.87. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1668 сл, 1584 ср, 1515 с, 1410 с, 1307 ср, 1254 ср, 1180 с, 1110 ср, 940 сл, 923 сл, 855 сл, 840 ср, 813 ср, 789 ср, 760 с, 748 ср, 600 сл, 535 сл.

2-[1,1'-бифенил-2-имино]аценафтенид европий(бис-1,2-диметоксиэтанат) (4)

К избытку металлического европия в dme добавили 0.013 г (0.05 ммоль) йода, образовавшийся бесцветный раствор EuI_2 декантировали с металла, который несколько раз промыли растворителем. К активированному европию добавили dph-mian (0.333 г, 1 ммоль) в диметоксиэтаноле (25 мл). Реакционную смесь нагревали на водяной бане (90 °С) и интенсивно встряхивали в течение трёх часов. В ходе реакции цвет раствора менялся от ярко-оранжевого до зелёного. Декантирование раствора с металла и его концентрирование приводят к образованию кубических зелёных кристаллов (0.4 г, 60 %). Т. пл. = 190 °С. Найдено (%): С, 55.60; Н, 5.11. $\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{Eu}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$ (1331.14 г/моль). Вычислено (%): С, 57.70; Н, 5.26. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1642 сл, 1574 ср, 1416 с, 1349 сл, 1302 с, 1250 ср, 1211 сл, 1191 сл, 1173 ср, 1108 с, 1061 с, 1017 сл, 999 сл, 979 сл, 934 сл, 918 с, 850 с, 807 ср, 792 ср, 760 с, 751 с, 680 сл, 616 сл, 593 сл, 541 сл, 511 сл.

1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]фенантренид европий(бис-1,2-диметоксиэтанат) (5)

К раствору дикалиевой соли dpp-biphen красно-коричневого цвета, полученному *in situ* из 0.526 г (1 ммоль) dpp-biphen и 0.08 г (2 ммоль) калия в диметоксиэтаноле (25 мл), прилили бесцветный раствор диiodида европия, полученного *in situ* из 0.25 г (1 ммоль) йода и избытка металлического европия в dme (30 мл). Цвет раствора изменился с красно-коричневого на коричневый, выпал осадок йодида калия, который отделили центрифугированием. После отделения осадка на стенках ампулы образуются чёрно-коричневые кристаллы вещества в виде

палочек (0.68 г, 80 %). Т. пл. = 260 °С. Найдено (%): С, 61.70; Н, 7.11. $C_{46}H_{62}EuN_2O_4$ (858. 93 г/моль). Вычислено (%): С, 64.32; Н, 7.28. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1592 ср, 1550 ср, 1536 ср, 1414 с, 1350 с, 1312 с, 1248 с, 1213 ср, 1190 сл, 1157 сл, 1142 сл, 1111 с, 1074 с, 1055 с, 1020 с, 937 сл, 922 ср, 868 ср, 850 ср, 840 ср, 780 с, 760 с, 750 с, 665 ср, 623 сл, 542 ср.

1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]фенантренидиттербий(трис-тетрагидрофуранат) (6)

К избытку металлического иттербия в *dme* добавили 0.013 г (0.05 ммоль) йода, образовавшийся бесцветный раствор YbI_2 декантировали с металла, который несколько раз промыли растворителем. К активированному иттербию добавили *dpp-biphen* (0.26 г, 0.5 ммоль) в диметоксиэтаноле (25 мл). Реакционную смесь нагревали на водяной бане (90 °С) в течение трёх часов. В ходе реакции цвет раствора изменился с красного на красно-коричневый. Замена растворителя с 1,2-диметоксиэтанола на тетрагидрофуран с последующим концентрированием приводит к кристаллизации продукта **5** в виде красно-коричневых кристаллов (0.41 г, 90 %). Т. пл. = 190 °С. Найдено (%): С, 63.70; Н, 7.01. $C_{50}H_{66}YbN_2O_3$ (916. 08 г/моль). Вычислено (%): С, 65.50; Н, 7.20. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1586 сл, 1553 сл, 1536 сл, 1312 ср, 1246 сл, 1169 сл, 1152 сл, 1074 ср, 1022 ср, 920 сл, 868 ср, 748 ср, 542 сл.

Бис[1,2-бис[(2,6-ди-изопропилфенил)имино]аценафтенидевропийхлорид (1,2-диметоксиэтанат)] (7)

К раствору соединения **1** (1 ммоль) в ДМЭ, приготовленному *in situ* как описано выше, добавили 0.39 г (1 ммоль) трифенилоловохлорида. Цвет реакционной смеси мгновенно изменился с коричневого на ярко-вишнёвый. Замена растворителя с ДМЭ на бензол привела к образованию крупных бесцветных кристаллов Ph_6Sn_2 , после отделения которых и дальнейшего концентрирования из бензольного раствора были получены красные кристаллы ромбической формы (0.35 г, 41 %). Т. пл. = 280 °С. Найдено (%): С, 64.12; Н, 6.31. $C_{92}H_{112}Cl_2Eu_2N_4O_4$ (1712.67 г/моль). Вычислено (%): С, 64.52; Н, 6.59. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1671 сл, 1642 сл, 1588 сл, 1520 сл, 1254 сл, 1183 сл, 1112 сл, 1071 сл, 925 сл, 840 сл, 819 сл, 783 сл, 754 с.

Бис[1,2-бис[(2,6-ди-изопропилфенил)имино]аценафтенидевропийбромид (1,2-диметоксиэтанат)] (8)

К раствору соединения **1** (1 ммоль) в 1,2-диметоксиэтаноле, приготовленному *in situ* как описано выше, добавили 0.17 г (0.5 ммоль) 1,2-дибромстильбена. Цвет реакционной смеси мгновенно сменился с коричневого на ярко-вишнёвый. Кристаллизацией из бензола были получены красные кристаллы ромбической формы (0.49 г, 54 %). Т. пл. = 265 °С. Найдено (%):

C, 61.12; H, 6.01. $C_{92}H_{112}Br_2Eu_2N_4O_4$ (1801.60 г/моль). Вычислено (%): C, 61.34; H, 6.27. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1674 сл, 1655 сл, 1591 ср, 1512 ср, 1411 ср, 1313 сл, 1254 ср, 1183 с, 1074 с, 1029 с, 929 сл, 880 сл, 834 сл, 820 ср, 790 сл, 780 ср, 770 с, 760 с, 665 сл, 538 сл.

Бис[1,2-бис[(2,6-ди-изопропилфенил)имино]аценафтенидевропиййодид (бис-тетрагидрофуранат)] (9)

К раствору соединения **1** (1 ммоль) в тетрагидрофуране, приготовленному *in situ* как описано выше, добавили 0.127 г (0.5 ммоль) йода. Цвет реакционной смеси мгновенно сменился с коричневого на ярко-вишнёвый. Кристаллизацией из диэтилового эфира были получены красные кристаллы ромбической формы (0.58 г, 60 %). Т. пл. = 243 °С. Найдено (%): C, 55.87; H, 6.24. $C_{92}H_{122}I_2Eu_2N_4O_5$ (1921.65 г/моль). Вычислено (%): C, 57.47; H, 6.35. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1590 ср, 1516 ср, 1412 сл, 1248 ср, 1215 ср, 1182 ср, 1111 ср, 1063 ср, 1040 ср, 1011 ср, 937 сл, 928 сл, 860 ср, 840 сл, 816 ср, 800 сл, 787 сл, 771 ср, 756 ср, 677 с, 652 сл, 536 ср.

1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтендид-2-этокси-3,6-ди-трет.-бутилфеноксиевропий(1,2-диметоксиэтанат) (10)

К раствору соединения **1** (*in situ* из 0.5 г (1.0 ммоль) диимина dpp-bian в dme (30 мл)) добавили 4-оксо-3-этокси-2,5-дитрет.бутил-2,5-циклогексадиениловый эфир 2-этокси-3,6-дитрет.бутилфенола (0.249 г, 0.5 ммоль) при 5 °С. Цвет реакционной смеси мгновенно изменился с коричневого на красный. Замена растворителя на диэтиловый эфир (45 мл) и дальнейшее концентрирование (20 мл) привели к образованию красных ромбических кристаллов (0.54 г, 52 %). Т.пл. 185 °С. Найдено (%): C, 66.55; H, 7.49. $C_{58}H_{80}EuN_2O_{4.50}$ (1029.20 г/моль). Вычислено (%): C, 67.69; H, 7.83. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1585 сл, 1578 сл, 1520 оч.с, 1443 сл, 1414 ср, 1356 сл, 1318 ср, 1297 ср, 1281 сл, 1251 ср, 1216 сл, 1207 сл, 1185 оч.с, 1160 сл, 1143 сл, 1101 ср, 1078 сл, 1059 с, 1031 сл, 1015 сл, 985 сл, 971 ср, 933 ср, 921 сл, 854 ср, 842 сл, 821 ср, 795 ср, 791 ср, 774 с, 760 с, 676 ср, 657 сл, 618 сл, 601 сл, 545, сл, 534 сл.

1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтендидевропий-N,N-диметил-тиурамдисульфид(1,2-диметоксиэтанат) (11)

К тетрагидрофурановому раствору (30 мл) соединения **9**, приготовленного *in situ* как описано выше из 0.50 г (1 ммоль) dpp-bian, прилили раствор (20 мл) $[K(SC(S)NMe_2)]$ в thf, полученный *in situ* по реакции тетраметилтиурамдисульфида (120 мг, 0.5 ммоль) с металлическим калием (40 мг, 1 ммоль). Цвет раствора сменился с ярко-вишнёвого на коричневый, образовался бесцветный осадок KI, который отделили от реакционной смеси

фильтрованием. Дальнейшее концентрирование (30 мл) из thf привело к образованию коричневых кристаллов в форме ромбов (0.67 г, 70 %). Т. пл. 194 °С. Найдено (%): С, 60.74; Н, 6.49. $C_{98}H_{132}Eu_2N_6O_5S_4$ (1906.25 г/моль). Вычислено (%): С, 61.69; Н, 6.92. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1644 сл, 1592 сл, 1518 оч.с, 1428 ср, 1416 сл, 1350 сл, 1339 сл, 1320 с, 1248 ср, 1215 сл, 1182 с, 1128 сл, 1105 сл, 1071 с, 1036 с, 976 с, 939 сл, 926 сл, 912 ср, 883 ср, 843 ср, 816 ср, 797 с, 789 с, 771 с, 758 с, 667 сл, 601 сл, 571 сл, 538 сл.

Пара-толилмагни-1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен-ид (1,2-диметоксиэтанат) (12)

К диметоксиэтановому раствору (30 мл) соединения **9**, приготовленного *in situ* как описано выше из 0.50 г (1 ммоль) dpp-bian, прилили раствор (5 мл) пара-толилмагнибромид (0.380 г, 1 ммоль) в dme. Цвет раствора сменился с ярко-вишнёвого на красный. Замена растворителя на диэтиловый эфир и дальнейшее концентрирование (20 мл) привело к образованию красных кристаллов (0.57 г, 80 %). Т. пл. 174 °С. Найдено (%): С, 79.42; Н, 7.87. $C_{47}H_{57}MgN_2O_2$ (706.25 г/моль). Вычислено (%): С, 79.86; Н, 8.07. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1532 оч.с, 1441 с, 1428 оч.с, 1358 ср, 1322 с, 1252 ср, 1221 сл, 1184 с, 1101 сл, 1078 сл, 1053 ср, 1040 сл, 1018 сл, 939 сл, 870 ср, 854 ср, 820 ср, 802 сл, 783 ср, 771 с, 764 с, 670 сл, 605 сл, 559 ср, 478 ср.

Бис[1,2-бис[(2,6-ди-изопропилфенил)имино]аценафтенид европий-йттербий(μ-йодид) (1,2-диметоксиэтанат)] (13)

По методике, описанной выше, приготовили диметоксиэтановый раствор (25 мл) *in situ* соединения **9** из 0.5 г (1 ммоль) dpp-bian. По аналогичной методике приготовили *in situ* раствор [(dpp-bian)YbI] в dme (25 мл) из 0.5 г (1 ммоль) dpp-bian. Слили два полученных раствора в стеклянную ампулу с магнитной мешалкой и в течение двух часов перемешивали реакционную смесь, нагревая на водяной бане (90 °С). Замена растворителя на бензол (60 мл) и дальнейшее концентрирование приводит к образованию красных кристаллов кубической формы (1.514 г, 79 %). Т.пл. 234 °С. MS (MALDI_TOF, m/z): 1759.4, найдено: 1757.9; (ICP): Yb:Eu = 1:1, найдено: 1:1. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1590 ср, 1518 ср, 1412 сл, 1313 с, 1248 ср, 1215 ср, 1182 ср, 1111 ср, 1063 ср, 1040 ср, 1011 ср, 937 сл, 928 сл, 860 ср, 840 сл, 816 ср, 800 сл, 787 сл, 771 ср, 756 ср, 677 с, 652 сл, 536 ср.

1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенд-бис[2,2'-бипиридил]-европий (14)

К раствору соединения **1** (*in situ* кипячением избытка металлического европия и 0.5 г (1.0 ммоль) диимина dpp-bian в dme (30 мл)) добавили 0.31 г (2.0 ммоль) 2,2'-бипиридила. Замена растворителя на толуол (45 мл) привела к изменению цвета реакционной смеси с коричневого на красный. Реакционную смесь нагревали на водяной бане при 90 °С в течение 30 минут. На следующий день из раствора выпали тёмно-красные кристаллы кубической формы (0.6 г, 57 %). Т. пл. 205 °С. Найдено (%): С, 70.32; Н, 6.06. $C_{63}H_{64}EuN_6$ (1057.16 г/моль). Вычислено (%): С, 71.58; Н, 6.10. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1643 сл, 1594 ср, 1576 ср, 1514 сл, 1463 с, 1438 ср, 1412 с, 1314 оч.с, 1253 ср, 1211 сл, 1171 ср, 1155 сл, 1142 сл, 1099 ср, 1057 сл, 1041 сл, 1006 ср, 997 ср, 920 ср, 893 сл, 849 сл, 812 сл, 793 сл, 756 оч.с, 695 сл, 678 сл, 653 сл, 639 сл, 620 ср, 600 сл, 538 сл, 510 сл, 492 сл, 466 сл.

1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенд-N,N'-бис[2,4,6-три-метилфенил]-1,4-диаза-1,3-бутадиенидевропий(1,2-диметоксиэтанат) (15)

К раствору соединения **1** (*in situ* из 0.5 г (1.0 ммоль) диимина dpp-bian в dme (30 мл)) добавили 0.29 г (1.0 ммоль) N,N'-бис[2,4,6-триметилфенил]-1,4-диаза-1,3-бутадиена. Замена растворителя на толуол (40 мл) привела к изменению цвета реакционной смеси с коричневого на красный. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 минут. Из реакционной смеси удалили толуол, добавили 80 мл гексана. Гексан заморозили и оставили при комнатной температуре. На следующий день из раствора выпали красные игольчатые кристаллы (0.4 г, 39 %). Т. пл. 270 °С. Найдено (%): С, 57.84; Н, 7.05. $C_{60}H_{74}EuN_4O_2$ (1035.19 г/моль). Вычислено (%): С, 69.61; Н, 7.21. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1674 сл, 1590 сл, 1576 сл, 1543 сл, 1515 с, 1426 сл, 1410 ср, 1351 сл, 1340 сл, 1311 ср, 1260 оч.с, 1185 с, 1148 сл, 1113 ср, 1069 с, 1013 сл, 959 сл, 935 ср, 904 сл, 884 сл, 860 ср, 842 сл, 819 ср, 795 ср, 770 с, 756 с, 667 сл, 601 сл, 536 сл, 513 сл.

Аценафтилен-1-(2,6-диизопропилфениламино)-2-(2,6-диизопропилфениламидо)-фенилацетиленидевропийбис(1,2-диметоксиэтанат) (16)

К охлажденному жидким азотом раствору соединения **1** (*in situ* кипячением 0.5 г (1.0 ммоль) диимина dpp-bian с избытком металлического европия в dme (30 мл)) наконденсировали 0.102 г (1.0 ммоль) фенилацетилена. Цвет реакционной смеси мгновенно изменился с коричневого на синий. При нагревании до комнатной температуры цвет раствора стал коричневым. Через 24 часа из реакционной смеси были выделены синие кристаллы игольчатой формы соединения **16** (0.67 г, 65 %). Т. пл. 150 °С. Найдено (%): С, 65.22; Н, 7.06. $C_{56}H_{76}EuN_2O_6$

(1025.14 г/моль). Вычислено (%): С, 65.61; Н, 7.47. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3214 сл, 3052 сл, 2029 сл, 1590 ср, 1574 сл, 1518 с, 1439 с, 1416 ср, 1359 ср, 1337 ср, 1300 ср, 1245 с, 1219 сл, 1188 с, 1104 с, 1061 с, 1017 ср, 977 ср, 918 ср, 855 с, 830 ср, 815 ср, 802 ср, 783 сл, 760 с, 740 ср, 695 ср, 668 сл, 636 сл, 607 сл, 600 сл, 570 сл, 530 ср, 494 ср. ЭСП (293 К, dme): $\lambda = 420$, 870 нм. ЭСП (274 К, dme): $\lambda = 620$, 840 нм.

Аценафтилен-1-(2,6-диизопропилфениламино)-2-(2,6-диизопропилфениламидо)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептен-2-ил-2-оксиевропийбис(1,2-диметоксиэтанат) (17)

К раствору соединения **1** (*in situ* кипячением 0.5 г (1.0 ммоль) диими́на dpp-bian с избытком металлического европия в dme (30 мл)) добавили 0.30 г (2.0 ммоль) камфоры. Цвет реакционной смеси изменился с коричневого на сине-фиолетовый. В течение 24 ч при комнатной температуре в реакционной смеси образовались синие кристаллы игольчатой формы соединения **17** (0.57 г, 58 %). Т. пл. 245 °С. Найдено (%): С, 65.02; Н, 7.56. $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{EuN}_2\text{O}_5$ (985.12 г/моль). Вычислено (%): С, 65.84; Н, 7.77. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3274 сл, 3049 сл, 1748 с, 1582 с, 1514 с, 1440 с, 1415 ср, 1318 с, 1280 сл, 1254 сл, 1242 сл, 1217 сл, 1188 с, 1158 сл, 1138 сл, 1112 с, 1065 с, 1042 сл, 1021 ср, 999 сл, 984 сл, 923 ср, 855 с, 829 ср, 815 ср, 797 ср, 784 сл, 769 с, 755 с, 738 сл, 664 сл, 647 сл, 608 ср, 568 ср, 534 сл, 498 сл. ЭСП (293 К, dme): $\lambda = 618$ нм. ЭСП (363 К, dme): $\lambda = 510$, 880 нм.

1,2-бис[(2,6-ди-изопропилфенил)ими́но]аценафтенидеевропийизотиоцианат (бис-1,2-диметоксиэтанат) (18)

К раствору соединения **1** (*in situ* из 0.5 г (1.0 ммоль) диими́на dpp-bian в dme (30 мл)) добавили 0.127 г (0.5 ммоль) йода. Цвет реакционной смеси мгновенно сменился с коричневого на ярко-вишнёвый. К полученному *in situ* йодному производному добавили 0.110 г (1.1 ммоль) роданида калия. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке и грели на масляной бане (110 °С) в течение 6 часов. Отфильтровали реакционную смесь на фильтре Шотта от образовавшегося йодида калия. Дальнейшее концентрирование (20 мл) реакционной смеси привело к образованию красных игольчатых кристаллов (0.74 г, 75 %). Т. пл. 174 °С. Найдено (%): С, 59.99; Н, 7.19. $\text{C}_{49}\text{H}_{70}\text{EuN}_3\text{O}_6\text{S}$ (981.10 г/моль). Вычислено (%): С, 59.80; Н, 7.11. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2060 оч.с, 1516 с, 1430 с, 1416 с, 1360 ср, 1341 ср, 1330 ср, 1320 ср, 1277 сл, 1248 с, 1185 с, 1111 с, 1070 с, 1059 с, 1018 сл, 980 сл, 940 сл, 860 с, 850 с, 840 с, 820 с, 804 сл, 800 сл, 788 сл, 766 ср, 750 ср.

Приложение

Таблица 6. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	1×C ₇ H ₈	2×0.5C ₇ H ₈	3×1.5Et ₂ O	4	5
Формула	C ₅₁ H ₆₈ EuN ₂ O ₄	C _{47.50} H ₄₈ EuN ₂ O ₄	C ₈₂ H ₁₀₅ EuN ₄ O _{2.84}	C ₆₄ H ₇₀ Eu ₂ N ₂ O ₁₀	C ₄₆ H ₆₂ EuN ₂ O ₄
Мол. масса	925.03	862.84	1344.02	1331.14	858.93
Кристаллическая система	Орторомбическая	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	Pbca	P2(1)/c	P-1	C 2/c	P2(1)2(1)2(1)
Температура [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
a [Å]	21.7278(7)	14.9906(7)	11.8677(4)	29.662(3)	10.9844(10)
b [Å]	18.1487(6)	17.1477(8)	13.2625(5)	14.2419(13)	17.8596(16)
c [Å]	24.1760(8)	16.6584(7)	25.7065(10)	14.5714(13)	20.8129(18)
α [°]	90	90	96.5210(10)	90	90
β [°]	90	116.5280(10)	99.6060(10)	117.4128(15)	90
γ [°]	90	90	114.3320(10)	90	90
V [Å ³]	9533.4(5)	3831.3(3)	3559.4(2)	5464.3(8)	2083.0(6)
Z	8	4	2	4	4
ρ [г/см ³]	1.289	1.496	1.254	1.618	1.397
μ [мм ⁻¹]	1.359	1.686	0.932	2.338	1.581
F(000)	3864	1768	1421	2696	1788
Размер кристалла [мм]	0.30 × 0.15 × 0.15	0.25 × 0.25 × 0.04	0.28 × 0.25 × 0.06	0.325 × 0.138 × 0.133	
Область измерений, θ [°]	1.93 - 26.00	2.463 - 29.998	1.94 - 28.00	2.499 - 27.994	1.502 - 24.999
Индексы областей	-26 ≤ h ≤ 26 -22 ≤ k ≤ 22 -29 ≤ l ≤ 29	-21 ≤ h ≤ 21 -24 ≤ k ≤ 24 -23 ≤ l ≤ 23	-15 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 17 -33 ≤ l ≤ 33	-39 ≤ h ≤ 34 0 ≤ k ≤ 18 0 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 13 -21 ≤ k ≤ 21 -24 ≤ l ≤ 24
Отражения набл.	78822	55337	35208	11863	35311
Независим. отражений	9351 [R _{int.} = 0.0382]	11118 [R _{int.} = 0.0711]	16904 [R _{int.} = 0.0399]	11863	7149 [R _{int.} = 0.0427]
Поправка на поглощение	SADABS (max/min 0.8221 / 0.6859)	SADABS (max/min 0.800 / 0.561)	SADABS (max/min 0.9462 / 0.7804)	SADABS (max/min 0.712389 / 0.523404)	
Данные / огранич. / парам.	9351 / 90 / 484	11118 / 6 / 501	16904 / 193 / 966	11863 / 0 / 361	7149 / 477 / 509
Добротность (F ²)	1.020	1.013	1.024	1.055	1.046
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0402 / 0.0967	0.0442 / 0.0858	0.0414 / 0.0749	0.0276 / 0.0715	0.0876 / 0.2046
R ₁ / wR ₂ (по всем парам.)	0.0524 / 0.1025	0.0697 / 0.0918	0.0658 / 0.0794	0.0318 / 0.0743	0.0974 / 0.2224
Макс./ мин. рефлекс [e/Å ³]	1.345 / -0.936	1.861 / -0.771	1.329 / -1.269	1.351 / -1.303	4.141 / -4.104

Таблица 6. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений (продолжение)

Соединение	6	7×2C ₆ H ₆	7×2C ₆ H ₆	8×2C ₆ H ₆	8×2C ₆ H ₆
Формула	C ₅₀ H ₆₆ YbN ₂ O ₃	C ₉₂ H ₁₁₂ Cl ₂ Eu ₂ N ₄ O ₄	C ₉₂ H ₁₁₂ Cl ₂ Eu ₂ N ₄ O ₄	C ₉₂ H ₁₁₂ Br ₂ Eu ₂ N ₄ O ₄	C ₉₂ H ₁₁₂ Br ₂ Eu ₂ N ₄ O ₄
Мол. масса	916.08	1712.67	1712.67	1801.60	1801.60
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	P2(1)/c	P-1	P-1	P-1	P-1
Температура [K]	100(2)	120(2)	298(2)	120(2)	170(2)
a [Å]	12.5522(3)	12.1878(2)	12.1722(3)	12.1266(10)	12.1387(9)
b [Å]	19.1574(3)	14.0814(3)	14.3368(3)	14.1253(12)	14.1641(10)
c [Å]	18.6409(5)	14.8548(3)	15.1936(3)	14.8549(13)	14.9142(11)
α [°]	90	63.0289(18)	61.9737(19)	64.0510(10)	63.9310(10)
β [°]	102.341(3)	83.0457(15)	82.4528(16)	83.462(2)	83.3640(10)
γ [°]	90	71.3756(16)	72.2260(18)	71.344(2)	71.4390(10)
V [Å ³]	4379.0(2)	2152.28(8)	2228.57(9)	2166.8(3)	2182.7(3)
Z	4	1	1	1	1
ρ [г/см ³]	1.390	1.321	1.276	1.381	1.371
μ [мм ⁻¹]	2.179	1.556	1.503	2.406	2.389
F(000)	1896	884	884	920	920
Размер кристалла [мм]	0.40 × 0.20 × 0.10	0.30 × 0.30 × 0.20	0.80 × 0.40 × 0.30	0.38 × 0.28 × 0.09	0.38 × 0.28 × 0.09
Область измерений, θ [°]	3.054 - 26.00	2.956 - 26.997	2.984 - 26.997	1.77 - 28.00	1.77 - 28.00
Индексы областей	-15 ≤ h ≤ 15 -23 ≤ k ≤ 23 -22 ≤ l ≤ 22	-15 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 18	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19
Отражения набл.	66942	36742	35962	21494	21720
Независим. отражений	8591 [R _{int} = 0.1060]	9373 [R _{int} = 0.0261]	9672 [R _{int} = 0.0277]	10317 [R _{int} = 0.0135]	10407 [R _{int} = 0.0143]
Поправка на поглощение	SADABS (max/min 1.000 / 0.524)	SADABS (max/min 1.00000 / 0.82179)	SADABS (max/min 1.00000 / 0.67165)	SADABS (max/min 0.8126 / 0.4616)	SADABS (max/min 0.8137 / 0.4638)
Данные / огранич. / парам.	8591 / 104 / 533	9373 / 98 / 552	9672 / 142 / 562	10317 / 56 / 552	10407 / 68 / 552
Добротность (F ²)	1.072	1.055	1.032	1.046	1.023
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0544 / 0.1307	0.0194 / 0.0472	0.0301 / 0.0739	0.0257 / 0.0638	0.0279 / 0.0731
R ₁ / wR ₂ (по всем парам.)	0.0713 / 0.1422	0.0231 / 0.0486	0.0421 / 0.0794	0.0305 / 0.0653	0.0341 / 0.0754
Макс./ мин. рефлекс [e/Å ³]	2.014 / -1.876	0.633 / -0.397	0.616 / -1.018	1.802 / -0.498	1.828 / -0.535

Таблица 6. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений (продолжение)

Соединение	9×Et ₂ O	10×0.5C ₄ H ₁₀ O	11×3thf	12	13×2C ₆ H ₆
Формула	C ₉₂ H ₁₂₂ Eu ₂ I ₂ N ₄ O ₅	C ₅₈ H ₈₀ EuN ₂ O _{4.5}	C ₉₈ H ₁₃₂ Eu ₂ N ₆ O ₅ S ₄	C ₄₇ H ₅₇ MgN ₂ O ₄	C ₉₂ H ₁₁₂ I ₂ Eu _{1.25} Yb _{0.75} N ₄ O ₄
Мол. масса	1921.65	1029.20	1906.25	706.25	1911.38
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/n	P-1
Температура [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
a [Å]	12.0593(2)	14.0694(8)	17.0556(5)	13.7584(9)	11.9193(9)
b [Å]	18.4238(2)	20.5044(11)	13.5739(4)	17.3639(12)	14.3084(11)
c [Å]	21.5360(3)	19.6151(11)	20.4234(7)	17.0061(11)	15.1413(11)
α [°]	90	90	90	90	63.3860(10)
β [°]	99.3990(10)	107.4574(10)	103.6392(15)	91.9100(10)	84.1640(10)
γ [°]	90	90	90	90	72.3760(10)
V [Å ³]	4720.59(12)	5398.0(5)	4594.9(2)	7060.5(5)	2198.6(3)
Z	2	4	2	4	1
ρ [г/см ³]	1.352	1.266	1.378	1.155	1.444
μ [мм ⁻¹]	2.018	1.208	1.498	0.083	2.428
F(000)	1948	2164	1984	1524	961
Размер кристалла [мм]	0.50 × 0.50 × 0.10	0.31 × 0.240 × 0.100	0.39 × 0.29 × 0.05	0.26 × 0.20 × 0.17	0.33 × 0.22 × 0.06
Область измерений, θ [°]	2.984 - 25.999	2.393 - 28.000	2.326 - 28.00	2.634 - 28.00	1.505 - 26.998
Индексы областей	-14 ≤ h ≤ 14 -22 ≤ k ≤ 22 -26 ≤ l ≤ 26	-18 ≤ h ≤ 18 -27 ≤ k ≤ 27 -25 ≤ l ≤ 25	-22 ≤ h ≤ 22 -17 ≤ k ≤ 17 -26 ≤ l ≤ 26	-18 ≤ h ≤ 15 -22 ≤ k ≤ 22 -18 ≤ l ≤ 22	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19
Отражения набл.	71685	64543	91697	30329	19438
Независим. отражений	9190 [R _{int} = 0.0379]	12986 [R _{int} = 0.0375]	11058 [R _{int} = 0.0688]	9754 [R _{int} = 0.0496]	9470 [R _{int} = 0.0299]
Поправка на поглощение		SADABS (max/min 0.8240 / 0.6432)	SADABS (max/min 0.7678 / 0.5484)	SADABS (max/min 0.9875 / 0.8900)	
Данные / огранич. / парам.	9190 / 38 / 506	12986 / 99 / 676	11058 / 3 / 526	9754 / 0 / 480	9470 / 142 / 527
Добротность (F ²)	1.068	1.048	1.033	1.032	1.061
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0320 / 0.0774	0.0265 / 0.0613	0.0301 / 0.0669	0.0473 / 0.1093	0.0582 / 0.1426
R ₁ / wR ₂ (по всем парам.)	0.0386 / 0.0809	0.0361 / 0.0639	0.0437 / 0.0706	0.0775 / 0.1186	0.0844 / 0.1561
Макс./ мин. рефлекс [e/Å ³]	1.586 / -1.008	1.129 / -0.470	1.419 / -0.560	0.330 / -0.262	1.912 / -1.575

Таблица 6. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений (продолжение)

Соединение	14×C ₇ H ₈	15	16×C ₄ H ₁₀ O ₂	17	[(dpp-bian)Eu(dme)(μ-Br) ₂ Yb(dme)(dpp-bian)]	18×C ₄ H ₁₀ O ₂
Формула	C ₆₃ H ₆₄ EuN ₆	C ₆₀ H ₇₄ EuN ₄ O ₂	C ₅₆ H ₇₆ EuN ₂ O ₆	C ₅₄ H ₇₆ EuN ₂ O ₅	C ₉₈ H ₁₁₈ Br ₂ EuYbN ₄ O ₄	C ₄₉ H ₇₀ EuN ₃ O ₆ S
Мол. масса	1057.16	1035.19	1025.14	985.12	1900.78	981.10
Кристаллическая система	Тригональная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	R-3	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/n	P-1	Pca2(1)
Температура [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
a [Å]	34.1488(3)	12.3792(9)	12.4058(19)	13.5842(4)	12.0228(5)	23.5165(18)
b [Å]	34.1488(3)	23.7452(17)	25.243(4)	21.3943(4)	14.2482(6)	12.5527(10)
c [Å]	24.1302(2)	19.1167(14)	17.735(3)	17.8091(3)	15.0657(7)	16.3764(13)
α [°]	90	90	90	90	62.5090(10)	90
β [°]	90	108.3570(10)	110.258(3)	102.143(2)	83.4940(10)	90
γ [°]	120	90	90	90	72.7570(10)	90
V [Å ³]	24369.3(5)	5333.3(7)	5210.4(14)	5060.0(2)	2185.65(17)	4834.2(7)
Z	18	4	4	4	1	4
ρ [г/см ³]	1.297	1.289	1.307	1.293	1.444	1.348
μ [мм ⁻¹]	1.203	1.221	1.253	1.286	2.741	1.390
F(000)	9846	2164	2148	2068	969	2048
Размер кристалла [мм]	0.40 × 0.40 × 0.20	0.45 × 0.15 × 0.10	0.40 × 0.10 × 0.10	0.65 × 0.12 × 0.11	0.34 × 0.27 × 0.19	0.37 × 0.21 × 0.05
Область измерений, θ [°]	3.003 - 29.997	2.40 - 28.000	1.931 - 28.00	3.017 - 27.484	1.524 - 27.000	2.220 - 25.998
Индексы областей	-47 ≤ h ≤ 48 -48 ≤ k ≤ 48 -33 ≤ l ≤ 33	-16 ≤ h ≤ 16 -31 ≤ k ≤ 31 -25 ≤ l ≤ 25	-16 ≤ h ≤ 16 -33 ≤ k ≤ 33 -23 ≤ l ≤ 23	-17 ≤ h ≤ 17 -27 ≤ k ≤ 27 -23 ≤ l ≤ 22	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19	-29 ≤ h ≤ 29 -15 ≤ k ≤ 15 -20 ≤ l ≤ 20
Отражения набл.	172081	64583	48963	80339	39612	44163
Независим. отражений	15749 [R _{int} = 0.0609]	12866 [R _{int} = 0.0301]	12565 [R _{int} = 0.0399]	11526 [R _{int} = 0.0630]	18906 [R _{int} = 0.0178]	9468 [R _{int} = 0.0670]
Поправка на поглощение	SADABS (max/min 1.00000 / 0.83829)	SADABS (max/min 0.8876 / 0.6095)	SADABS (max/min 0.7457 / 0.4217)	SADABS (max/min 0.892 / 0.523)	SADABS (max/min 0.5917 / 0.4428)	SADABS (max/min 0.8017 / 0.6223)
Данные / огранич. / парам.	15749 / 54 / 671	12986 / 0 / 626	12565 / 107 / 628	11526 / 60 / 616	18906 / 300 / 999	9468 / 19 / 556
Добротность (F ²)	1.038	1.023	1.063	1.021	1.017	1.056
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0406 / 0.1039	0.0240 / 0.0580	0.0282 / 0.0628	0.0439 / 0.0913	0.0312 / 0.0782	0.0422 / 0.0914
R ₁ / wR ₂ (по всем парам.)	0.0589 / 0.1117	0.0287 / 0.0597	0.0386 / 0.0660	0.0698 / 0.1000	0.0403 / 0.0826	0.0505 / 0.0940
Макс./ мин. рефлекс [ε/Å ³]	1.517 / -1.011	1.158 / -0.377	1.432 / -0.863	0.954 / -0.620	1.414 / -0.462	2.498 / -1.175

Таблица 7. Некоторые длины связей (Å) и углы (град) в соединениях **1 – 18**

Связь	Соединение				
	1	2	3	4	5
C(1)–C(2)	1.404(5)	1.393(3)	1.443(3)	1.4029(1)	1.3963(1)
N(1)–C(1)	1.395(4)	1.380(3)	1.328(2)	1.3893(1)	1.4096(1)
N(2)–C(2)	1.378(4)	1.383(3)	1.336(2)	–	1.3718(1)
N(3)–C(37)	–	–	1.3355(19)	–	–
N(3)–C(41)	–	–	–	–	–
N(4)–C(42)	–	–	–	–	–
N(4)–C(38)	–	–	1.337(2)	–	–
M(1)–N(1)*	2.475(3)	2.5180(18)	2.6257(14)	2.5861(2)	2.4271(1)
M(1)–N(2)	2.445(3)	2.5304(18)	2.5747(15)	–	2.4291(1)
M(1)–N(3)	–	–	2.5824(14)	–	–
M(1)–N(4)	–	–	2.5777(13)	–	–
M(1)–N(5)	–	–	–	–	–
M(1)–N(6)	–	–	–	–	–
M(1)–O(1)	–	–	–	2.5380(1)	–
M(1)–O(2)	–	–	–	–	–
M(1)–S(1)	–	–	–	–	–
M(1)–S(2)	–	–	–	–	–
M(1)–X(1)	–	–	–	–	–
M(1)–X(1)'	–	–	–	–	–
M(1)...H	–	–	–	–	–
M(1)–C(37)	–	–	–	–	–
C(37)–C(38)	–	–	1.4497(0)	–	–
C(41)–C(42)	–	–	–	–	–
C(37)–O(1)	–	–	–	–	–
C(38)–O(2)	–	–	–	–	–
C(37)–C(42)	–	–	–	–	–
C(38)–C(39)	–	–	–	–	–
C(2)–O(1)	–	–	–	1.3293(1)	–
Угол					
N(1)–M(1)–N(2)	72.68(9)	69.21(6)	66.65(5)	–	65.678(3)
N(3)–M(1)–N(4)	–	–	67.75(4)	–	–
N(1)–M(1)–C(37)	–	–	–	–	–
N(2)–M(1)–C(37)	–	–	–	–	–
M(1)–C(37)–C(38)	–	–	–	–	–
M(1)–O(1)–C(37)	–	–	–	–	–
N(1)–M(1)–O(1)	–	–	–	70.602(2)	–
C(37)–C(38)–C(39)	–	–	–	–	–

*M = Eu для **1-5, 7-11, 14-17**; M = Yb для **6**; M = Mg для **12**; M = Eu, Yb для **13**

Таблица 7. Некоторые длины связей (Å) и углы (град) в соединениях **1 – 18** (продолжение)

Связь	Соединение				
	6	7	8	9	10
C(1)–C(2)	1.4104(0)	1.4476(15)	1.4546(18)	1.4501(0)	1.4426(1)
N(1)–C(1)	1.4049(0)	1.3398(14)	1.3290(18)	1.3324(0)	1.3259(1)
N(2)–C(2)	1.3821(0)	1.3298(14)	1.3264(18)	1.3195(0)	1.3223(0)
N(3)–C(37)	–	–	–	–	–
N(3)–C(41)	–	–	–	–	–
N(4)–C(42)	–	–	–	–	–
N(4)–C(38)	–	–	–	–	–
M(1)–N(1)*	2.3407(0)	2.5704(9)	2.5658(12)	2.5735(0)	2.5820(1)
M(1)–N(2)	2.3309(0)	2.5894(9)	2.5683(12)	2.5940(0)	2.5652(1)
M(1)–N(3)	–	–	–	–	–
M(1)–N(4)	–	–	–	–	–
M(1)–N(5)	–	–	–	–	–
M(1)–N(6)	–	–	–	–	–
M(1)–O(1)	–	–	–	–	2.7241(1)
M(1)–O(2)	–	–	–	–	2.3077(1)
M(1)–S(1)	–	–	–	–	–
M(1)–S(2)	–	–	–	–	–
M(1)–X(1)	–	2.8704(3)	3.0485(3)	3.2507(0)	–
M(1)–X(1)'	–	2.8890(3)	3.0695(3)	3.2869(0)	–
M(1)...H	–	–	–	–	–
M(1)–C(37)	–	–	–	–	–
C(37)–C(38)	–	–	–	–	1.4144(1)
C(37)–O(1)	–	–	–	–	1.4087(1)
C(38)–O(2)	–	–	–	–	1.3104(1)
C(37)–C(42)	–	–	–	–	–
C(41)–C(42)	–	–	–	–	–
C(38)–C(39)	–	–	–	–	–
C(2)–O(1)	–	–	–	–	–
Угол					
N(1)–M(1)–N(2)	71.027(1)	66.60(3)	66.92(4)	67.413(0)	66.998(2)
N(3)–M(1)–N(4)	–	–	–	–	–
N(1)–M(1)–C(37)	–	–	–	–	–
N(2)–M(1)–C(37)	–	–	–	–	–
M(1)–C(37)–C(38)	–	–	–	–	–
M(1)–O(1)–C(37)	–	–	–	–	–
N(1)–M(1)–O(1)	–	–	–	–	–
C(37)–C(38)–C(39)	–	–	–	–	–

*M = Eu для **1-5, 7-11, 14-17**; M = Yb для **6**; M = Mg для **12**; M = Eu, Yb для **13**

Таблица 7. Некоторые длины связей (Å) и углы (град) в соединениях **1 – 18** (продолжение)

Связь	Соединение				
	11	12	13	14	15
C(1)–C(2)	1.4455(0)	1.4353(1)	1.3920(1)	1.4048(0)	1.4484(1)
N(1)–C(1)	1.3304(0)	1.3260(1)	1.3764(1)	1.3759(0)	1.3287(1)
N(2)–C(2)	1.3350(0)	1.3243(1)	1.3480(1)	1.3901(0)	1.3339(1)
N(3)–C(41)	–	–	1.3283(1)	1.3497(0)	–
N(4)–C(42)	–	–	1.2701(1)	1.3394(0)	–
N(3)–C(37)	–	–	–	–	1.3232(1)
N(4)–C(38)	–	–	–	–	1.3307(1)
M(1)–N(1)*	2.6047(1)	2.1706(1)	2.6350(2)	2.4542(0)	2.6124(12)
M(1)–N(2)	2.5819(1)	2.1358(1)	2.3349(1)	2.4723(0)	2.6162(12)
M(1)–N(3)	–	–	2.6634(1)	2.7024(0)	2.5801(13)
M(1)–N(4)	–	–	2.4309(2)	2.6759(17)	2.5834(12)
M(1)–N(5)	–	–	–	2.7414(17)	–
M(1)–N(6)	–	–	–	2.6543(18)	–
M(1)–O(1)	–	–	–	–	–
M(1)–O(2)	–	–	–	–	–
M(1)–S(1)	3.0570(1)	–	–	–	–
M(1)–S(2)	3.0648(1)	–	–	–	–
M(1)–X(1)	–	–	3.1588(2) 3.1802(2)	–	–
M(1)–X(1)′	–	–	3.2406(2) 3.1880(2)	–	–
M(1)...H	–	–	–	–	–
M(1)–C(37)	–	2.1446(1)	–	–	–
C(37)–C(38)	–	–	–	–	1.3972(1)
C(37)–O(1)	–	–	–	–	–
C(38)–O(2)	–	–	–	–	–
C(37)–C(42)	–	–	–	–	–
C(41)–C(42)	–	–	–	–	–
C(38)–C(39)	–	–	–	1.4931(0)	–
C(2)–O(1)	–	–	–	–	–
Угол					
N(1)–M(1)–N(2)	66.368(1)	79.338(2)	69.526(4)	72.32(5)	66.05(4)
N(3)–M(1)–N(4)	–	–	66.582(2)	61.529(1)	67.028(2)
N(1)–M(1)–C(37)	–	113.901(3)	–	–	–
N(2)–M(1)–C(37)	–	116.208(3)	–	–	–
M(1)–C(37)–C(38)	–	–	–	–	–
M(1)–O(1)–C(37)	–	–	–	–	–
N(1)–M(1)–O(1)	–	–	–	–	–
C(37)–C(38)–C(39)	–	–	–	–	–

*M = Eu для **1-5, 7-11, 14-17**; M = Yb для **6**; M = Mg для **12**; M = Eu, Yb для **13**

Таблица 7. Некоторые длины связей (Å) и углы (град) в соединениях **1 – 18** (продолжение)

Связь	Соединение		
	16	17	18
C(1)–C(2)	1.3991(2)	1.3914(0)	1.443(9)
N(1)–C(1)	1.3422(2)	1.3370(0)	1.340(9)
N(2)–C(2)	1.4323(2)	1.4381(0)	1.331(9)
N(3)–C(37)	–	–	1.154(9)
N(3)–C(41)	–	–	–
N(4)–C(42)	–	–	–
N(4)–C(38)	–	–	–
M(1)–N(1)*	2.5379(3)	2.606(2)	2.602(6)
M(1)–N(2)	2.8682(4)	2.787(2)	2.601(6)
M(1)–N(3)	–	–	2.545(7)
M(1)–N(4)	–	–	–
M(1)–N(5)	–	–	–
M(1)–N(6)	–	–	–
M(1)–O(1)	–	2.2765(1)	2.591(6)
M(1)–O(2)	–	–	2.649(5)
M(1)–S(1)	–	–	–
M(1)–S(2)	–	–	–
M(1)–X(1)	–	–	–
M(1)–X(1)'	–	–	–
M(1)...H	2.7904(3)	2.77(3)	–
M(1)–C(37)	–	–	–
C(37)–C(38)	1.202(3)	1.520(7)	–
C(37)–O(1)	–	1.3438(1)	–
C(38)–O(2)	–	–	–
C(37)–C(42)	–	1.331(8)	–
C(41)–C(42)	–	–	–
C(38)–C(39)	–	–	–
C(2)–O(1)	–	–	–
Угол			–
N(1)–M(1)–N(2)	64.922(4)	65.305(1)	83.3(2)
N(3)–M(1)–N(4)	–	–	–
N(1)–M(1)–C(37)	98.872(6)	–	–
N(2)–M(1)–C(37)	73.004(5)	–	–
M(1)–C(37)–C(38)	156.25(18)	–	–
M(1)–O(1)–C(37)	–	143.5(4)	–
N(1)–M(1)–O(1)	–	100.89(13)	–
C(37)–C(38)–C(39)	175.881(13)	–	–

*M = Eu для **1-5, 7-11, 14-18**; M = Yb для **6**; M = Mg для **12**; M = Eu, Yb для **13**

Таблица 8. Данные электрохимического эксперимента для dpp-bian и 2,2'-бипиридила в ацетонитриле и тетрагидрофуране (электрод сравнения Fc/Fc⁺)

	E _p ^{1red} , В	
	CH ₃ CN	thf
dpp-bian	-1.82	-2.00
2,2'-bpy	-2.63	-2.69
ΔE _p ^{bian-bpy}	0.81 В	0.69 В

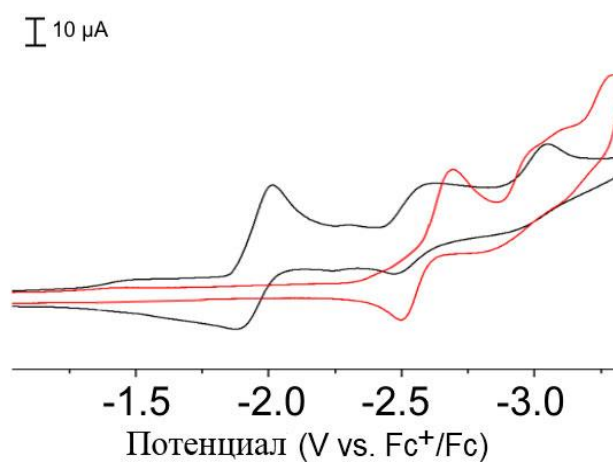


Рисунок 49. Данные циклической вольтамперометрии для dpp-bian и bpy.

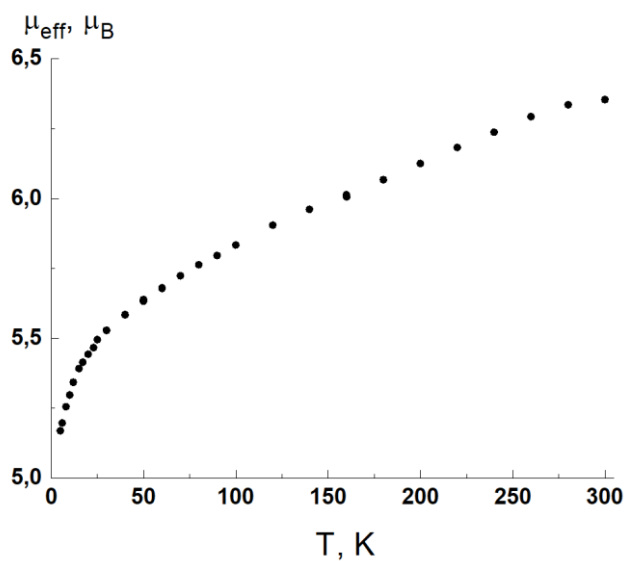


Рисунок 50. Магнетохимические измерения для комплекса [(dpp-bian)Eu(dme)₂(SCN)].

Выводы

1. Прямым синтезом получен комплекс европия $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (**1**), в котором аценафтен-1,2-дииминовый лиганд является дианионом.
2. Установлено, что действие одноэлектронных окислителей на комплекс **1** приводит к образованию соединений двухвалентного европия с анион-радикальным dpp-bian . Ни в одном из полученных соединений не реализуется внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд.
3. Синтезированы и охарактеризованы соединения европия(II), содержащие два различных редокс-активных лиганда. В соединениях, содержащих два парамагнитных анион-радикальных лиганда наблюдается антиферромагнитный обмен между ними.
4. Обнаружен процесс переноса протона между dpp-bian лигандом и органическим субстратом в продуктах реакции соединения **1** с фенилацетиленом и камфорой в растворе. В кристаллическом состоянии в продуктах этих реакций атом водорода локализован в основном на атоме азота dpp-bian , тогда как в растворе присутствуют таутомерные формы с недепротонированными субстратами.
5. Синтезирован и структурно охарактеризован первый гетеролантаноидный комплекс с редокс-активным лигандом, а именно димер, содержащий одновременно атомы европия и иттербия.

Список сокращений и обозначений

РЗЭ – редкоземельные элементы;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

ЭСП – электронный спектр поглощения;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

XANES-спектроскопия - (X-ray absorption Near Edge Structure, ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения);

ICP MS – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry);

MALDI TOF MS – времяпролётная масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry);

Me – метил;

Ср – цикlopентадиен;

bian – 1,2-бис(имино)аценафтен;

dpp-bian – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен;

thf – тетрагидрофуран;

dme – 1,2-диметоксиэтан;

dad – 1,4-диаза-1,3-бутадиен;

^tBu-dad – 1,4-ди-*трет.*-бутил-1,4-диаза-1,3-бутадиен;

dpp-dad – 1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-1,3-бутадиен;

C₆F₅-dad – 1,4-бисперфторфенил-1,4-диаза-1,3-бутадиен

mes – 2,4,6-триметилфенил;

Cr^* – пентаметилциклопентадиенил (C_5Me_5);
 bpy – 2,2'-бипиридил;
 phen – 1,10-фенантролин;
 p-MeO – пара-метилоксифенил;
 tip – тетракис(имино)пирацен;
 dpp-tip – 1,2,3,4-тетракис[(2,6-диизопропилфенил)имино]тетракисиминопирацен;
 p-F парафторофенил;
 p-F-bian – 1,2-бис[парафторофенилимино]аценафтен;
 tms – триметилсилил;
 tms-bian – 1,2-бис[триметилсилилимино]аценафтен;
 Hal – галоген;
 ТМТД – тетраметилтиурамдисульфид, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_2$;
 Cat – 3,5-ди-*трет.*-бутил-1,2-катехолат;
 SQ – 3,5-ди-*трет.*-бутил-1,2-семихинолят;
 3,6-DBSQ – 3,6-ди-третбутил-о-бензосемихинолят;
 pda - N,N-бис(пентафлуорофенил)-о-фенилендиамид
 dph-bian - 1,2-бис[(2-дифенил)имино]аценафтен;
 dpp-biphen - 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]фенантрен;
 TEMPO - (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил;
 dph-mian - 2-(1,1'-бифенил-2-имино)аценафтилен-1-он;
 к.ч. – координационное число;
 моль. экв. – мольный эквивалент;
 1 – $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$;
 2 – $[(\text{dph-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$;
 3 – $[(\text{dpp-bian})_2\text{Eu}(\text{Et}_2\text{O})]$;

- 4** – [(dph-mian)Eu(dme)₂]₂;
5 – [(dpp-biphen)Eu(dme)₂];
6 – [(dpp-biphen)Yb(thf)₃];
7 – [(dpp-bian)Eu(μ-Cl)(dme)]₂;
8 – [(dpp-bian)Eu(μ-Br)(dme)]₂;
9 – [(dpp-bian)Eu(μ-I)(thf)₂]₂;
10 – [(dpp-bian)Eu(OC₆H₂-3,6-Bu^t₂-2-OEt)(dme)];
11 – [(dpp-bian)Eu[SC(S)NMe₂](thf)]₂;
12 – [(dpp-bian)MgTol(dme)];
13 – [(dpp-bian)Eu(dme)(μ-I)₂Yb(dme)(dpp-bian)];
14 – [(dpp-bian)Eu(bpy)₂];
15 – [(dpp-bian)Eu(mes-dad)(dme)];
16 – [H(dpp-bian)Eu(C≡CPh)(dme)₂];
17 – [H(dpp-bian)Eu(camphore)(dme)₂];
18 – [(dpp-bian)Eu(SCN)(dme)₂]

Список литературы

1. Wilkinson, G. Cyclopentadienyl compounds of Sc, Y, La, Ce and some lanthanide elements / G. Wilkinson, J. M. Birmingham // *Journal of the American Chemical Society*. – 1954. – Т. 76. – № 23. – С. 6210-6210.
2. Edelmann, F. T. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 6: Lanthanides and Actinides* / F. T. Edelmann; Под ред. W. A. Herrmann. – Stuttgart: George Thieme, 1997. – 226 с.
3. Kelly, R. P. *Catalytic Sigma-Bond Metathesis and the Polymerization of 1,3-Dienes by Rare-Earth Metal Complexes* / R. P. Kelly, P. W. Roesky; Под ред. D. M. P. Mingos. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – 85-117 с.
4. Rodriguez-Ruiz, V. Recent developments in alkene hydro-functionalisation promoted by homogeneous catalysts based on earth abundant elements: formation of C-N, C-O and C-P bond / V. Rodriguez-Ruiz, R. Carlino, S. Bezzenine-Lafollee, R. Gil, D. Prim, E. Schulz, J. Hannedouche // *Dalton Transactions*. – 2015. – Т. 44. – № 27. – С. 12029-12059.
5. Jende, L. N. Rare-Earth-Metal Allyl Complexes Supported by the [2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]tetramethylcyclopentadienyl Ligand: Structural Characterization, Reactivity, and Isoprene Polymerization / L. N. Jende, C. O. Hollfelder, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender // *Organometallics*. – 2015. – Т. 34. – № 1. – С. 32-41.
6. Bonnet, F. Bis(phenolate)amine-supported lanthanide borohydride complexes for styrene and trans-1,4-isoprene (co-)polymerisations / F. Bonnet, H. E. Dyer, Y. El Kinani, C. Dietz, P. Roussel, M. Bria, M. Visseaux, P. Zinck, P. Mountford // *Dalton Transactions*. – 2015. – Т. 44. – № 27. – С. 12312-12325.
7. Basalov, I. V. Divalent Heteroleptic Ytterbium Complexes – Effective Catalysts for Intermolecular Styrene Hydrophosphination and Hydroamination / I. V. Basalov, S. C. Roşca, D. M. Lyubov, A. N. Selikhov, G. K. Fukin, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, A. A. Trifonov // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Т. 53. – № 3. – С. 1654-1661.
8. Bennett, S. D. Chiral lanthanide complexes: coordination chemistry, spectroscopy, and catalysis / S. D. Bennett, B. A. Core, M. P. Blake, S. J. A. Pope, P. Mountford, B. D. Ward // *Dalton Transactions*. – 2014. – Т. 43. – № 15. – С. 5871-5885.
9. Chai, Z. Rare-earth metal complexes with tridentate linked amido-indenyl ligand: Synthesis, characterization, and catalytic properties for intramolecular hydroamination / Z. Chai, D. Hua, K. Li, S. Zhou, J. Chu, G. Yang // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – Т. 768. – С. 136-139.
10. Lyubov, D. M. Metal-to-Ligand Alkyl Migration Inducing Carbon–Sulfur Bond Cleavage in Dialkyl Yttrium Complexes Supported by Thiazole-Containing Amidopyridinate Ligands: Synthesis,

- Characterization, and Catalytic Activity in the Intramolecular Hydroamination Reaction / D. M. Lyubov, L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, G. Giambastiani, A. A. Trifonov // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – T. 20. – № 12. – C. 3487-3499.
11. Martins, N. Highly efficient cis-1,4 polymerisation of isoprene using simple homoleptic amido rare earth-based catalysts / N. Martins, F. Bonnet, M. Visseaux // *Polymer*. – 2014. – T. 55. – № 20. – C. 5013-5016.
12. Luconi, L. Organolanthanide Complexes Supported by Thiazole-Containing Amidopyridinate Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Isoprene Polymerization / L. Luconi, D. M. Lyubov, A. Rossin, T. A. Glukhova, A. V. Cherkasov, G. Tuci, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, G. Giambastiani // *Organometallics*. – 2014. – T. 33. – № 24. – C. 7125-7134.
13. Valente, A. Isoprene–Styrene Chain Shuttling Copolymerization Mediated by a Lanthanide Half-Sandwich Complex and a Lanthanidocene: Straightforward Access to a New Type of Thermoplastic Elastomers / A. Valente, G. Stoclet, F. Bonnet, A. Mortreux, M. Visseaux, P. Zinck // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53. – № 18. – C. 4638-4641.
14. Trifonov, A. A. Use of organolanthanides in the catalytic intermolecular hydrophosphination and hydroamination of multiple C-C bonds / A. A. Trifonov, I. V. Basalov, A. A. Kissel // *Dalton Trans.* – 2016. – T. 45. – № 48. – C. 19172-19193.
15. Basalov, I. V. Amido Ln(II) Complexes Coordinated by Bi- and Tridentate Amidinate Ligands: Nonconventional Coordination Modes of Amidinate Ligands and Catalytic Activity in Intermolecular Hydrophosphination of Styrenes and Tolane / I. V. Basalov, O. S. Yurova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov // *Inorg. Chem.* – 2016. – T. 55. – № 3. – C. 1236-1244.
16. Kobayashi, S. Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis Topics in Organometallic Chemistry / S. Kobayashi – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999. Topics in Organometallic Chemistry. – 311 c.
17. Lin, C. C. Introduction to the Basic Properties of Luminescent Materials / C. C. Lin, R.-S. Liu; Под ред. R.-S. Liu. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. – 1-29 c.
18. Giovanella, U. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Working Principles and Device Technology / U. Giovanella, M. Pasini, C. Botta; Под ред. G. Bergamini, S. Silvi. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – 145-196 c.
19. Petrov, B. I. Study of thermochemical properties of lanthanides pentafluorophenolates with coordination ligands / B. I. Petrov, N. M. Lazarev, A. A. Maleev, A. A. Fagin, M. N. Bochkarev // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2016. – T. 86. – № 6. – C. 1319-1321.
20. Bochkarev, L. N. Electroluminescent lanthanide-containing polymers / L. N. Bochkarev, A. V. Rozhkov, M. N. Bochkarev // *Polymer Science Series C*. – 2014. – T. 56. – № 1. – C. 59-71.

21. Fischer, E. O. Über dicyclopentadienyleuropium und dicyclopentadienylterbium und tricyclopentadienyle des terbiums, holmiums, thuliums und lutetiums / E. O. Fischer, H. Fischer // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1965. – T. 3. – № 3. – С. 181-187.
22. Meyer, G. Reduced halides of the rare-earth elements / G. Meyer // *Chemical Reviews*. – 1988. – Т. 88. – № 1. – С. 93-107.
23. Bochkarev, M. N. Organoderivatives of rare earth elements / M. N. Bochkarev; Под ред. L. N. Zakharov, G. S. Kalinina. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. – 540 с.
24. Girard, P. Divalent lanthanide derivatives in organic synthesis. Mild preparation of samarium iodide and ytterbium iodide and their use as reducing or coupling agents / P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan // *Journal of the American Chemical Society*. – 1980. – Т. 102. – № 8. – С. 2693-2698.
25. Molander, G. A. Reductions with Samarium(II) Iodide Organic Reactions / G. A. Molander: John Wiley & Sons, Inc., 2004. Organic Reactions.
26. Junji, I. A Mild and Convenient Method for the Reduction of Organic Halides by Using a SmI₂-THF Solution in the Presence of Hexamethylphosphoric Triamide (HMPA) / I. Junji, I. Mitsuhiro, Y. Masaru // *Chemistry Letters*. – 1987. – Т. 16. – № 7. – С. 1485-1486.
27. McDonald, C. E. Tripyrrolidinophosphoric Acid Triamide as an Activator in Samarium Diiodide Reductions / C. E. McDonald, J. D. Ramsey, D. G. Sampsell, J. A. Butler, M. R. Cecchini // *Organic Letters*. – 2010. – Т. 12. – № 22. – С. 5178-5181.
28. Künzer, H. Reductive desulfonylation of phenyl sulfones by samarium(II) iodide-hexamethylphosphoric triamide / H. Künzer, M. Stahnke, G. Sauer, R. Wiechert // *Tetrahedron Letters*. – 1991. – Т. 32. – № 17. – С. 1949-1952.
29. Molander, G. A. Lanthanides in organic synthesis. 2. Reduction of .alpha.-heterosubstituted ketones / G. A. Molander, G. Hahn // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1986. – Т. 51. – № 7. – С. 1135-1138.
30. Kende, A. S. Controlled reduction of nitroalkanes to alkyl hydroxylamines or amines by samarium diiodide / A. S. Kende, J. S. Mendoza // *Tetrahedron Letters*. – 1991. – Т. 32. – № 14. – С. 1699-1702.
31. Zinnen, H. A. X-Ray crystallographic determination of the structure of bis(methylcyclopentadienyl)ytterbium tetrahydrofuranate and its ready formation by four new routes / H. A. Zinnen, J. J. Pluth, W. J. Evans // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1980. – № 17. – С. 810-812.
32. Cotton, S. The Lanthanides - Principles and Energetics Lanthanide and Actinide Chemistry / S. Cotton: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Lanthanide and Actinide Chemistry. – 9-22 с.
33. MacDonald, M. R. Completing the series of +2 ions for the lanthanide elements: synthesis of molecular complexes of Pr²⁺, Gd²⁺, Tb²⁺, and Lu²⁺ / M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans // *J Am Chem Soc*. – 2013. – Т. 135. – № 26. – С. 9857-68.

34. Fedushkin, I. L. Four-Step Reduction of dpp-bian with Sodium Metal: Crystal Structures of the Sodium Salts of the Mono-, Di-, Tri- and Tetraanions of dpp-bian / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – T. 42. – № 28. – C. 3294-3298.
35. Fedushkin, I. L. Reduction of 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene (dpp-bian) with Alkali Metals – A Study of the Solution Behaviour of $(\text{dpp-bian})^{n-}[\text{M}^+]_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; n = 1-4$) with UV/Vis, ESR and ^1H NMR Spectroscopy / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, M. A. Lopatin // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2004. – T. 2004. – № 2. – C. 388-393.
36. Fedushkin, I. L. New acenaphthene-1,2-diimine and its reduction to the tetraanion. Molecular structures of 1,2-bis[(trimethylsilyl)imino]acenaphthene and its lithium derivatives / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoinova, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, M. Hummert, H. Schumann // *Russian Chemical Bulletin*. – 2006. – T. 55. – № 4. – C. 722-730.
37. Fedushkin, I. L. Reactions of $(\text{dpp-BIAN})\text{Mg}(\text{thf})_3$ complex (dpp-BIAN is 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) with halogen-containing reagents / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, V. A. Chudakova, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann // *Russian Chemical Bulletin*. – 2004. – T. 53. – № 12. – C. 2751-2762.
38. Fedushkin, I. L. Reduction of aromatic ketones with the $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{Et}_2\text{O})$ complex / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, M. Hummert, H. Schumann // *Russian Chemical Bulletin*. – 2006. – T. 55. – № 7. – C. 1177-1183.
39. Fedushkin, I. L. Reduction of Disulfides with Magnesium(II) and Gallium(II) Complexes of a Redox-Active Diimine Ligand / I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. A. Skatova, O. V. Maslova, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – T. 2009. – № 25. – C. 3742-3749.
40. Paulovicova, A. Mixed-Ligand Copper(II) Complexes with the Rigid Bidentate Bis(N-arylimino)acenaphthene Ligand: Synthesis, Spectroscopic-, and X-ray Structural Characterization / A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Shibayama, T. Morita, Y. Fukuda // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2001. – T. 2001. – № 10. – C. 2641-2646.
41. Coventry, D. N. Synthesis and molecular structures of α -diimines and their zinc and palladium dichloride complexes / D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder // *Polyhedron*. – 2004. – T. 23. – № 17. – C. 2789-2795.
42. Vasudevan, K. V. Synthesis and reactivity of tetrakis(imino)pyracene (TIP) ligands; bifunctional analogues of the BIAN ligand class / K. V. Vasudevan, M. Findlater, A. H. Cowley // *Chemical Communications*. – 2008. – № 16. – C. 1918-1919.

43. Fedushkin, I. L. 1,2-Bis(imino)acenaphthene complexes of molybdenum and nickel / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, N. M. Khvoinova, A. V. Piskunov, A. S. Nikipelov, G. K. Fukin, K. A. Lysenko, E. Irran, H. Schumann // Dalton Transactions. – 2009. – № 24. – C. 4689-4694.
44. Kern, T. Synthesis, crystal structure and charge transfer spectra of dinuclear copper(I) complexes bearing 1,2-bis(arylimino)acenaphthene acceptor ligands / T. Kern, U. Monkowius, M. Zabel, G. Knör // Inorganica Chimica Acta. – 2011. – T. 374. – № 1. – C. 632-636.
45. Fedushkin, I. L. New high-spin iron complexes based on bis(imino)acenaphthenes (BIAN): synthesis, structure, and magnetic properties / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, N. M. Khvoinova, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, S. Y. Ketkov, M. O. Maslov, A. S. Bogomyakov, V. M. Makarov // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – T. 62. – № 10. – C. 2122-2131.
46. Gomes, C. S. B. α -Diimine transition-metal complexes: Mechanochemistry – A new synthetic approach / C. S. B. Gomes, P. T. Gomes, M. T. Duarte // Journal of Organometallic Chemistry. – 2014. – T. 760. – C. 101-107.
47. Fedushkin, I. L. Compounds of chromium, titanium, and zirconium with different reduced forms of acenaphthene-1,2-diimine / I. L. Fedushkin, V. M. Makarov, V. G. Sokolov, G. K. Fukin, M. O. Maslov, S. Y. Ketkov // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – T. 63. – № 4. – C. 870-882.
48. Hicks, J. Preparation of Low Oxidation State Group 12 Metal Complexes Stabilised by Bulky Amide Ligands / J. Hicks – Singapore: Springer Singapore, 2017. – 87-130 c.
49. Chen, C. Palladium-Catalyzed Dimerization of Vinyl Ethers to Acetals / C. Chen, R. F. Jordan // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – T. 132. – № 30. – C. 10254-10255.
50. Li, L. Synthesis and structural characterisation of (aryl-BIAN)copper(I) complexes and their application as catalysts for the cycloaddition of azides and alkynes / L. Li, P. S. Lopes, V. Rosa, C. A. Figueira, M. A. N. D. A. Lemos, M. T. Duarte, T. Aviles, P. T. Gomes // Dalton Transactions. – 2012. – T. 41. – № 17. – C. 5144-5154.
51. Li, L. Cationic and Neutral (Ar-BIAN)Copper(I) Complexes Containing Phosphane and Arsane Ancillary Ligands: Synthesis, Molecular Structure and Catalytic Behaviour in Cycloaddition Reactions of Azides and Alkynes / L. Li, P. S. Lopes, C. A. Figueira, C. S. B. Gomes, M. T. Duarte, V. Rosa, C. Flidel, T. Avilés, P. T. Gomes // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – T. 2013. – № 9. – C. 1404-1417.
52. Flidel, C. Copper(II) complexes of bis(aryl-imino)acenaphthene ligands: synthesis, structure, DFT studies and evaluation in reverse ATRP of styrene / C. Flidel, V. Rosa, C. I. M. Santos, P. J. Gonzalez, R. M. Almeida, C. S. B. Gomes, P. T. Gomes, M. A. Lemos, G. Aullon, R. Welter, T. Aviles // Dalton Transactions. – 2014. – T. 43. – № 34. – C. 13041-13054.

53. Gao, W. The ligand redox behavior and role in 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-acenaphthene nickel-TMA(MAO) systems for ethylene polymerization / W. Gao, L. Xin, Z. Hao, G. Li, J.-H. Su, L. Zhou, Y. Mu // *Chemical Communications*. – 2015. – T. 51. – № 32. – C. 7004-7007.
54. Schumann, H. Calcium and Neodymium Complexes Containing the dpp-BIAN Ligand System: Synthesis and Molecular Structure of [(dpp-BIAN)CaI(THF)₂]₂ and [(dpp-BIAN)NdCl(THF)₂]₂ / H. Schumann, M. Hummert, A. N. Lukoyanov, V. A. Chudakova, I. L. Fedushkin // *Z. Naturforsch.* – 2007. – T. 62. – № 9. – C. 1107-1111.
55. Vasudevan, K. Synthesis and structures of 1,2-bis(imino)acenaphthene (BIAN) lanthanide complexes that involve the transfer of zero, one, or two electrons / K. Vasudevan, A. H. Cowley // *Chemical Communications*. – 2007. – № 33. – C. 3464-3466.
56. Fedushkin, I. L. Redox Isomerism in the Lanthanide Complex [(dpp-Bian)Yb(DME)(μ-Br)]₂ (dpp-Bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) / I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, E. V. Baranov, A. S. Shavyrin // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – T. 48. – № 6. – C. 2355-2357.
57. Hill, N. J. Recent developments in the coordination chemistry of bis(imino)acenaphthene (BIAN) ligands with s- and p-block elements / N. J. Hill, I. Vargas-Baca, A. H. Cowley // *Dalton Transactions*. – 2009. – № 2. – C. 240-253.
58. Fedushkin, I. L. Anionic and neutral bis(diimine)lanthanide complexes / I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin // *Comptes Rendus Chimie*. – 2010. – T. 13. – № 6–7. – C. 584-592.
59. Fedushkin, I. L. One- and Two-Electron-Transfer Reactions of (dpp-Bian)Sm(dme)₃ / I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, M. Hummert, H. Schumann // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – T. 49. – № 6. – C. 2901-2910.
60. Fedushkin, I. L. Genuine Redox Isomerism in a Rare-Earth-Metal Complex / I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51. – № 42. – C. 10584-10587.
61. Fedushkin, I. L. Syntheses and structures of magnesium, calcium, europium, gallium, and zinc complexes with bis(imino)acenaphthene ligands / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, N. L. Bazyakina, V. A. Chudakova, N. M. Khvoinova, A. S. Nikipelov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, K. A. Lyssenko // *Russian Chemical Bulletin*. – 2013. – T. 62. – № 8. – C. 1815-1828.
62. Bally, T. Isomerism: The same but different / T. Bally // *Nat Chem*. – 2010. – T. 2. – № 3. – C. 165-166.
63. Buchanan, R. M. Tautomeric catecholate-semiquinone interconversion via metal-ligand electron transfer. Structural, spectral, and magnetic properties of (3,5-di-tert-butylcatecholato)(3,5-di-tert-butylsemiquinone)(bipyridyl)cobalt(III), a complex containing mixed-valence organic ligands / R. M.

- Buchanan, C. G. Pierpont // *Journal of the American Chemical Society*. – 1980. – T. 102. – № 15. – C. 4951-4957.
64. Abakumov, G. A. Metal-ligand reversible intramolecular electron transfer in o-semiquinone complexes of rhodium. Redox isomerism phenomenon in paramagnetic complexes of metals / G. A. Abakumov, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. – 1984. – T. 278. – № 3. – C. 641-645
65. Sato, O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties / O. Sato // *Nat Chem*. – 2016. – T. 8. – № 7. – C. 644-656.
66. Tezgerevska, T. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands / T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – T. 268. – C. 23-40.
67. Gao, T. Syntheses, structure and near-infrared (NIR) luminescence of Er₂, Yb₂, ErYb of homodinuclear and heterodinuclear lanthanide(III) complexes based on salen ligand / T. Gao, Y. Yang, W.-B. Sun, G.-M. Li, G.-F. Hou, P.-F. Yan, J.-T. Li, D.-D. Ding // *CrystEngComm*. – 2013. – T. 15. – № 31. – C. 6213-6220.
68. Xu, H.-B. Structural and Photophysical Studies on Geometric (Er₂Yb₂/Yb₂Er₂) and Configurational (EuTb₃/Eu₃Tb) Isomers of Heterotetranuclear Lanthanide(III) Complexes / H.-B. Xu, J.-G. Deng, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – T. 13. – № 2. – C. 849-857.
69. Wei, Y. First Eu(II)/Ln(III) Mixed Complex with High Oxidative Stability / Y. Wei, G. Wang, K. Wu // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – T. 15. – № 11. – C. 5288-5292.
70. Bezzubov, S. I. l-Alanine/Nickel-Induced Size Sorting of Lanthanide(III) Ions in 4f–4f' Heterometallic Complexes / S. I. Bezzubov, A. V. Churakov, Y. A. Belousov, A. A. Bilyalova, M. A. Lavrova, I. S. Zharinova, Y. M. Kiselev, V. D. Dolzhenko // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – T. 17. – № 3. – C. 1166-1172.
71. Weng, Z. A Detailed Assessment of Global Rare Earth Element Resources: Opportunities and Challenges / Z. Weng, S. M. Jowitt, G. M. Mudd, N. Haque // *Economic Geology*. – 2015. – T. 110. – № 8. – C. 1925-1952.
72. Adachi, G.-y. Research trends in rare earths: A preliminary analysis / G.-y. Adachi, N. Imanaka, S. Tamura // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – T. 28. – № 6. – C. 843-846.
73. Koten, G. V. 1,4-Diaza-1,3-butadiene (α -Diimine) Ligands: Their Coordination Modes and the Reactivity of Their Metal Complexes / G. V. Koten, K. Vrieze; Под ред. F. G. A. Stone, W. Robert. Academic Press, 1982. – 151-239 c.
74. Vrieze, K. Advances in the chemistry of heterodiene metal complexes / K. Vrieze // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1986. – T. 300. – № 1. – C. 307-326.

75. Muresan, N. Neutral bis(1,4-diaza-1,3-butadiene)nickel complexes and their corresponding monocations: molecular and electronic structures. A combined experimental and density functional theoretical study / N. Muresan, T. Weyhermuller, K. Wieghardt // Dalton Transactions. – 2007. – № 39. – C. 4390-4398.
76. Mealli, C. A Critical Review of Electronic Effects in Enediamido and α -Diimino Complexes of the Group 4 Metals / C. Mealli, A. Ienco, A. D. Phillips, A. Galindo // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2007. – T. 2007. – № 18. – C. 2556-2568.
77. Ghosh, M. (α -Diimine)chromium Complexes: Molecular and Electronic Structures; A Combined Experimental and Density Functional Theoretical Study / M. Ghosh, S. Sproules, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // Inorganic Chemistry. – 2008. – T. 47. – № 13. – C. 5963-5970.
78. Tsurugi, H. Carbon Radical Generation by d^0 Tantalum Complexes with α -Diimine Ligands through Ligand-Centered Redox Processes / H. Tsurugi, T. Saito, H. Tanahashi, J. Arnold, K. Mashima // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133. – № 46. – C. 18673-18683.
79. Panda, T. K. Dianion and Monoanion Ligation of 1,4-Diaza-1,3-butadiene to Barium, Strontium, and Calcium / T. K. Panda, H. Kaneko, O. Michel, K. Pal, H. Tsurugi, K. W. Törnroos, R. Anwender, K. Mashima // Organometallics. – 2012. – T. 31. – № 8. – C. 3178-3184.
80. Li, J. Synthesis and Reactions of a Redox-Active α -Diimine Aluminum Complex / J. Li, K. Zhang, H. Huang, A. Yu, H. Hu, H. Cui, C. Cui // Organometallics. – 2013. – T. 32. – № 6. – C. 1630-1635.
81. Pott, T. Reactivity of “GaI” Toward N-Substituted 1,4-Diazabuta-1,3-dienes: Synthesis and Characterization of Gallium Heterocycles Containing Paramagnetic Diazabutadiene Monoanions / T. Pott, P. Jutzi, W. Kaim, W. W. Schoeller, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, M. Wanner // Organometallics. – 2002. – T. 21. – № 15. – C. 3169-3172.
82. Trifonov, A. A. Ytterbocenes as One- and Two-Electron Reductants in their Reactions with Diazadienes: Yb^{III} Mixed-Ligand Bent-Sandwich Complexes Containing a Dianion of Diazabutadiene / A. A. Trifonov, I. A. Borovkov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, J. Larionova, N. O. Druzhkov, V. K. Cherkasov // Chemistry – A European Journal. – 2007. – T. 13. – № 17. – C. 4981-4987.
83. Fedushkin, I. L. Stable Germylenes Derived from 1,2-Bis(arylimino)acenaphthenes / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoinova, A. Y. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann // Organometallics. – 2004. – T. 23. – № 15. – C. 3714-3718.
84. Fedushkin, I. L. Divalent Germanium Compound with a Radical-Anionic Ligand: Molecular Structures of (dpp-BIAN)[•]GeCl and Its Hydrochloration Products [(dpp-BIAN)(H)₂]^{•+}[GeCl₃]⁻ and [{(dpp-BIAN)(H)₂^{•+}}]₂(Cl⁻)⁺[GeCl₃]⁻ (dpp-BIAN = 1,2-Bis{(2,6-diisopropylphenyl)imino}acenaphthene) / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoinova, A. Y. Baurin, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov // Inorganic Chemistry. – 2004. – T. 43. – № 24. – C. 7807-7815.

85. Fedushkin, I. L. [(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)] and [(dpp-bian)Zn-Ga(dpp-bian)]: Synthesis, Molecular Structures, and DFT Studies of These Novel Bimetallic Molecular Compounds / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, S. Y. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann // *Chemistry – A European Journal*. – 2007. – T. 13. – № 25. – C. 7050-7056.
86. Fedushkin, I. L. [(dpp-bian)Zn-Zn(dpp-bian)]: A Zinc–Zinc-Bonded Compound Supported by Radical-Anionic Ligands / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – T. 46. – № 23. – C. 4302-4305.
87. Fedushkin, I. L. Compounds with Direct Gallium–Lanthanum and Gallium–Zinc Bonds / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, M. O. Maslov, S. Y. Ketkov, M. Hummert // *Organometallics*. – 2011. – T. 30. – № 13. – C. 3628-3636.
88. Fedushkin, I. L. Dialane with a Redox-Active Bis-amido Ligand: Unique Reactivity towards Alkynes / I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, E. V. Baranov, G. A. Abakumov // *Chemistry – A European Journal*. – 2012. – T. 18. – № 36. – C. 11264-11276.
89. Fedushkin, I. L. Addition of Alkynes to a Gallium Bis-Amido Complex: Imitation of Transition-Metal-Based Catalytic Systems / I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. G. Morozov, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Chemistry – A European Journal*. – 2012. – T. 18. – № 1. – C. 255-266.
90. Moskalev, M. V. Hydroamination of alkynes with aromatic amines catalyzed by digallane (dpp-bian)Ga—Ga(dpp-bian) / M. V. Moskalev, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoinova, N. L. Bazyakina, A. G. Morozov, O. V. Kazarina, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov, I. L. Fedushkin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2015. – T. 64. – № 12. – C. 2830-2840.
91. Fedushkin, I. L. Monomeric Magnesium and Calcium Complexes Containing the Bidentate, Dianionic 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene Ligand / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, S. Dechert, H. Schumann // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2003. – T. 2003. – № 18. – C. 3336-3346.
92. Bochkarev, M. N. Synthesis, magnetic susceptibility and X-ray crystal structure of (^tBuNCHCHN^tBu)₃Yb / M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, C. I. Dalby, P. T. Matsunaga, R. A. Andersen, H. Schumann, J. Loebel, H. Hemling // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1995. – T. 486. – № 1. – C. 177-182.
93. Trifonov, A. A. Synthesis, properties, and the crystal structure of the complex Cp₂Yb(DAD) / A. A. Trifonov, E. N. Kirillov, M. N. Bochkarev, H. Schumann, S. Muehle // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – T. 48. – № 2. – C. 382-384.
94. Schumann, H. Synthesis, Structure, and Reactivity of Organometallic π -Complexes of the Rare Earths in the Oxidation State Ln³⁺ with Aromatic Ligands / H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser // *Chemical Reviews*. – 1995. – T. 95. – № 4. – C. 865-986.

95. Trifonov, A. A. Diazabutadiene derivatives of ytterbocenes. Syntheses, properties, and crystal structures of the $(C_5Me_5)_2Yb(Bu^tNCHCHNBu^t)$ and $[CpYb(\mu^2-OC_{13}H_8-C_{13}H_8O)(THF)]_2$ complexes / A. A. Trifonov, Y. A. Kurskii, M. N. Bochkarev, S. Muehle, S. Dechert, H. Schumann // Russian Chemical Bulletin. – 2003. – T. 52. – № 3. – C. 601-606.
96. Trifonov, A. A. Solvent-Mediated Redox Transformations of Ytterbium Bis(indenyl)diazabutadiene Complexes / A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, V. N. Ikorskii, S. Dechert, H. Schumann, M. N. Bochkarev // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2005. – T. 2005. – № 14. – C. 2812-2818.
97. Trifonov, A. A. Fluorenyl and ansa-Dimethylsilylbis(fluorenyl) Derivatives of Divalent Ytterbium and Samarium – Synthesis and Structure of the First Mixed-Ligand LnII Classic Sandwich Complex $(C_{13}H_9)(C_5Me_5)Yb(DME)$ / A. A. Trifonov, E. N. Kirillov, S. Dechert, H. Schumann, M. N. Bochkarev // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – T. 2001. – № 10. – C. 2509-2514.
98. Trifonov, A. A. C-C Coupling and C-H Bond Activation—Unexpected Pathways in the Reactions of $[Yb(\eta^5-C_{13}H_9)_2(thf)_2]$ with Diazadienes / A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, N. O. Druzhkov, M. N. Bochkarev // Angewandte Chemie. – 2004. – T. 116. – № 38. – C. 5155-5158.
99. Trifonov, A. A. Bridging $\mu-\eta^5:\eta^4$ -Coordination of an Indenyl Ligand and Reductive Coupling of Diazabutadienes in the Assembly of Di- and Tetranuclear Mixed-Valent Ytterbium Indenyldiazabutadiene Complexes / A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, N. O. Druzhkov, M. N. Bochkarev // Chemistry – A European Journal. – 2006. – T. 12. – № 10. – C. 2752-2757.
100. Walter, M. D. Coordination of 1,4-Diazabutadiene Ligands to Decamethylytterbocene: Additional Examples of Spin Coupling in Ytterbocene Complexes / M. D. Walter, D. J. Berg, R. A. Andersen // Organometallics. – 2007. – T. 26. – № 9. – C. 2296-2307.
101. Trifonov, A. A. Steric Manipulation of the Reductive Reactivity of Ytterbocenes toward 2-(((2,6-Diisopropylphenyl)imino)methyl)pyridine: Insertion of the N=C Bond into the Yb–Indenyl Bond or Oxidative Cleavage of the η^5 Yb–Cp (Cp = $C_{13}H_9$, Cp*) Bond / A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, I. A. Borovkov, G. K. Fukin, E. V. Baranov, J. Larionova, N. O. Druzhkov // Organometallics. – 2007. – T. 26. – № 10. – C. 2488-2491.
102. Trifonov, A. A. Reactions of ytterbium(II) bis(indenyl) complex $(C_9H_7)_2Yb(thf)_2$ with 2,2'-bipyridine and 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabuta-1,3-diene. Structures and properties of $(C_9H_7)_2Yb(bipy)$ and $(C_9H_7)_2Yb(2,6-Pr^iC_6H_3NCHCHNC_6H_3Pr^i-2,6)$ complexes / A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, V. N. Ikorskii, Y. A. Kurskii, S. Dechert, H. Schumann, M. N. Bochkarev // Russian Chemical Bulletin. – 2004. – T. 53. – № 12. – C. 2736-2743.
103. Edelmann, F. T. Cyclooctatetraenyl complexes of the early transition metals and lanthanides IX. (Cyclooctatetraenyl)lanthanide diazadiene complexes / P. Poremba, F. T. Edelmann // Journal of Organometallic Chemistry. – 1997. – T. 549. – № 1. – C. 101-104.

104. Trifonov, A. A. Reactions of Ytterbocenes with Diimines: Steric Manipulation of Reductive Reactivity / A. A. Trifonov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2007. – T. 2007. – № 20. – C. 3151-3167.
105. Müller, M. A. Wealth Effects of Rare Earth Prices and China's Rare Earth Elements Policy / M. A. Müller, D. Schweizer, V. Seiler // *Journal of Business Ethics*. – 2016. – T. 138. – № 4. – C. 627-648.
106. Moore, J. A. Mediating Oxidation States in Decamethyleuropocene Complexes. The Role of the Diazabutadiene Fragment / J. A. Moore, A. H. Cowley, J. C. Gordon // *Organometallics*. – 2006. – T. 25. – № 22. – C. 5207-5209.
107. Anderson, L. B. The formal reduction potential of the europium(III)—europium(II) system / L. B. Anderson, D. J. Macero // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1963. – T. 67. – № 9. – C. 1942-1942.
108. Petrovskaya, T. V. Synthesis and molecular structure of the complex $\text{YbI}(\text{bipy})(\text{DME})_2$ / T. V. Petrovskaya, I. L. Fedyushkin, V. I. Nevodchikov, M. N. Bochkarev, N. V. Borodina, I. L. Eremenko, S. E. Nefedov // *Russian Chemical Bulletin*. – 1998. – T. 47. – № 11. – C. 2271-2273.
109. Fedushkin, I. L. Synthesis and properties of homoleptic 2,2'-bipyridyl complexes of rare-earth elements. Crystal and molecular structures of the complexes $\text{Ln}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_4$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{or Lu}$) and the ionic complex $[\text{Lu}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_4][\text{Li}(\text{THF})_4]$ / I. L. Fedushkin, T. V. Petrovskaya, F. Girgsdies, V. I. Nevodchikov, R. Weimann, H. Schumann, M. N. Bochkarev // *Russian Chemical Bulletin*. – 2000. – T. 49. – № 11. – C. 1869-1876.
110. Schultz, M. Coordination of 2,2'-Bipyridyl and 1,10-Phenanthroline to Substituted Ytterbocenes: An Experimental Investigation of Spin Coupling in Lanthanide Complexes / M. Schultz, J. M. Boncella, D. J. Berg, T. D. Tilley, R. A. Andersen // *Organometallics*. – 2002. – T. 21. – № 3. – C. 460-472.
111. Sun, L.-N. Syntheses, Structures and Near-IR Luminescent Studies on Ternary Lanthanide (Er^{III} , Ho^{III} , Yb^{III} , Nd^{III}) Complexes Containing 4,4,5,5,6,6,6-Heptafluoro-1-(2-thienyl)hexane-1,3-dionate / L.-N. Sun, J.-B. Yu, G.-L. Zheng, H.-J. Zhang, Q.-G. Meng, C.-Y. Peng, L.-S. Fu, F.-Y. Liu, Y.-N. Yu // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. – T. 2006. – № 19. – C. 3962-3973.
112. Booth, C. H. Decamethylytterbocene Complexes of Bipyridines and Diazabutadienes: Multiconfigurational Ground States and Open-Shell Singlet Formation / C. H. Booth, M. D. Walter, D. Kazhdan, Y.-J. Hu, W. W. Lukens, E. D. Bauer, L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131. – № 18. – C. 6480-6491.
113. Booth, C. H. Intermediate-Valence Tautomerism in Decamethylytterbocene Complexes of Methyl-Substituted Bipyridines / C. H. Booth, D. Kazhdan, E. L. Werkema, M. D. Walter, W. W. Lukens, E. D. Bauer, Y.-J. Hu, L. Maron, O. Eisenstein, M. Head-Gordon, R. A. Andersen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132. – № 49. – C. 17537-17549.

114. Nocton, G. Influence of the Torsion Angle in 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridine on the Intermediate Valence of Yb in $(C_5Me_5)_2Yb(3,3'-Me_2-bipy)$ / G. Nocton, C. H. Booth, L. Maron, R. A. Andersen // *Organometallics*. – 2013. – T. 32. – № 19. – C. 5305-5312.
115. Fedushkin, I. L. C-O Bond Cleavage of Diethyl Ether and Tetrahydrofuran by $[(dpp-BIAN)AlI(Et_2O)]$ [dpp-BIAN = 1,2-bis[(2,6-di-iso-propylphenyl)-imino]acenaphthene] / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, M. Hummert, H. Schumann // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2008. – T. 634. – № 2. – C. 357-361.
116. Schumann, H. Monomeric Alkylaluminum Complexes $(dpp-BIAN)AlR_2$ (R = Me, Et, iBu) Supported by the Rigid Chelating Radical-Anionic 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene Ligand (dpp-BIAN) / H. Schumann, M. Hummert, A. N. Lukoyanov, I. L. Fedushkin // *Organometallics*. – 2005. – T. 24. – № 16. – C. 3891-3896.
117. Vasudevan, K. V. Naphthalene-Mediated Electronic Communication in Tetrakis(imino)pyracene Complexes / K. V. Vasudevan, I. Vargas-Baca, A. H. Cowley // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – T. 48. – № 44. – C. 8369-8371.
118. Synthesis and reactivity of tetrakis(imino)pyracene (TIP) ligands; bifunctional analogues of the BIAN ligand class / K. V. Vasudevan, M. Findlater, A. H. Cowley // *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*. – 2008.10.1039/b719251g – № 16. – C. 1918-1919.
119. Vasudevan, K. V. Tetrakis(imino)pyracene Complexes Exhibiting Multielectron Redox Processes / K. V. Vasudevan, M. Findlater, I. Vargas-Baca, A. H. Cowley // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – T. 134. – № 1. – C. 176-178.
120. Vasudevan, K. V. New bimetallic complexes supported by a tetrakis(imino)pyracene (TIP) ligand / K. V. Vasudevan, A. H. Cowley // *New J. Chem.* – 2011. – T. 35. – № 10. – C. 2043-2046.
121. Anastas, P. T. *Green Chemistry: Theory and Practice* / P. T. Anastas, J. C. Warner: Oxford University Press, 1998.
122. Tilley, T. D. Pentamethylcyclopentadienyl derivatives of the trivalent lanthanide elements neodymium, samarium, and ytterbium / T. D. Tilley, R. A. Andersen // *Inorg. Chem.* – 1981. – T. 20. – № 10. – C. 3267-70.
123. Watson, P. L. (Pentamethylcyclopentadienyl)ytterbium and -lutetium complexes by metal oxidation and metathesis / P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow // *Inorg. Chem.* – 1981. – T. 20. – № 10. – C. 3271-8.
124. Wayda, A. L. Synthesis of a bis(pentamethylcyclopentadienyl) derivative of neodymium / A. L. Wayda, W. J. Evans // *Inorg. Chem.* – 1980. – T. 19. – № 7. – C. 2190-1.
125. Albrecht, I. Some novel halide and alkyl derivatives of pentamethylcyclopentadienyllanthanum, -praseodymium, -ytterbium and -lutetium / I. Albrecht, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schumann // *Inorg. Chim. Acta*. – 1985. – T. 110. – № 2. – C. 145-7.

126. Razuvaev, G. A. VIII Intern. Conf. Organometal. Chem., Kyoto, Japan / G. A. Razuvaev, G. S. Kalinina, E. A. Fedorova, M. N. Bocharev, S. P. Markelov // – 1977. – С. 64.
127. Schumann, H. Organometallic lanthanide compounds. III. Dicyclopentadienyllanthanide triphenylgermanes and -stannanes / H. Schumann, M. Cygon // J. Organomet. Chem. – 1978. – Т. 144. – № 2. – С. C43-C45.
128. Razuvaev, G. A. A new germylmercury complex of praseodymium with germanium-praseodymium bond / G. A. Razuvaev, L. N. Bochkarev, G. S. Kalinina, M. N. Bochkarev // Inorg. Chim. Acta. – 1977. – Т. 24. – № 2. – С. 40-42.
129. Schumann, H. Synthesis and x-ray crystallographic characterization of the first organolanthanide derivative with a lanthanide-silicon bond / H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn, M. J. Heeg // Organometallics. – 1985. – Т. 4. – № 4. – С. 800-801.
130. Suleimanov, G. Z. Synthesis of carboranyl derivatives of di- and tri-valent lanthanides / G. Z. Suleimanov, V. I. Bregadze, N. A. Koval'chuk, I. P. Beletskaya // J. Organomet. Chem. – 1982. – Т. 235. – № 3. – С. 17-18.
131. Бочкарёв, Л. Н. Реакции германийорганических бромидов с самарием и иттербием / Л. Н. Бочкарёв, И. Л. Федюшкин, М. Н. Холодилова // Изв. АН СССР. Сер. Хим. . – 1987. – Т. 3. – С. 658-659.
132. Gamer, M. T. Al-Eu and Al-Yb Donor–Acceptor Bonds / M. T. Gamer, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – Т. 45. – № 27. – С. 4447-4451.
133. Wiecko, M. Gallium(I)–Lanthanide(II) Donor–Acceptor Bonds / M. Wiecko, P. W. Roesky // Organometallics. – 2007. – Т. 26. – № 19. – С. 4846-4848.
134. Sanden, T. Synthesis of Unsupported Ln–Ga Bonds by Salt Metathesis and Ga–Ga Bond Reduction / T. Sanden, M. T. Gamer, A. A. Fagin, V. A. Chudakova, S. N. Konchenko, I. L. Fedushkin, P. W. Roesky // Organometallics. – 2012. – Т. 31. – № 11. – С. 4331-4339.
135. Marianelli, R. S. Tris(tetracarbonylcobalt)tetrakis(tetrahydrofuran)erbium / R. S. Marianelli, M. T. Durney // J. Organometal. Chem. – 1971. – Т. 32. – № 2. – С. 41-43.
136. Pasynskii, A. A. Synthesis and molecular structure of lanthanum tris[cyclopentadienylmolybdenotricarbonylate] tetrahydrofuranate, (THF)₅La[CpMo(CO)₃]₃.THF / A. A. Pasynskii, I. L. Eremenko, G. Z. Suleimanov, Y. A. Nuriev, I. P. Beletskaya, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov // J. Organomet. Chem. – 1984. – Т. 266. – № 1. – С. 45-52.
137. Tilley, T. D. Preparation and crystal structure of μ -carbonyl-OC-bis(pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)ytterbium(III)tricarbonylcobalt(I); a Yb-OC-Co linkage / T. D. Tilley, R. A. Andersen // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1981. – № 19. – С. 985-6.

138. Boncella, J. M. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)ytterbium(II) as a Lewis acid and electron-transfer ligand. Preparation and crystal structures of $[\text{Yb}(\text{Me}_5\text{C}_5)_2(\mu\text{-CO})_x\text{Mn}(\text{CO})_{5-x}]_y$ ($x, y = 2; x = 3, y = \infty$) / J. M. Boncella, R. A. Andersen // *Inorg. Chem.* – 1984. – T. 23. – № 4. – C. 432-437.
139. Richardson, P. 'All three-in-one': ferromagnetic interactions, single-molecule magnetism and magnetocaloric properties in a new family of $[\text{Cu}_4\text{Ln}]$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) clusters / P. Richardson, D. I. Alexandropoulos, L. Cunha-Silva, G. Lorusso, M. Evangelisti, J. Tang, T. C. Stamatatos // *Inorganic Chemistry Frontiers.* – 2015. – T. 2. – № 10. – C. 945-948.
140. Car, P.-E. Single molecule magnet behaviour in a rare trinuclear $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{Dy}_2^{\text{III}}\}$ methoxo-bridged complex / P.-E. Car, A. Favre, A. Caneschi, R. Sessoli // *Dalton Transactions.* – 2015. – T. 44. – № 36. – C. 15769-15773.
141. Haase, W. Oliver Kahn: Molecular magnetism. / W. Haase: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1994. – T. 9– 1208-1208 c.
142. Kahn, O. Zweikernkomplexe mit vorhersagbaren magnetischen Eigenschaften / O. Kahn // *Angewandte Chemie.* – 1985. – T. 97. – № 10. – C. 837-853.
143. Benelli, C. Magnetism of Lanthanides in Molecular Materials with Transition-Metal Ions and Organic Radicals / C. Benelli, D. Gatteschi // *Chemical Reviews.* – 2002. – T. 102. – № 6. – C. 2369-2388.
144. Stewart, M. Oxidation sizing experiments on neodymium-iron-boron magnet powders Concerted European Action on Magnets (CEAM) / M. Stewart, M. G. Gee, B. Roebuck – Dordrecht: Springer Netherlands, 1989. Concerted European Action on Magnets (CEAM). – 532-542 c.
145. Binns, K. J. The Role of Neodymium-Iron-Boron in Relation to Other Materials for Permanent Magnet Machines with Embedded Rotor Magnets Concerted European Action on Magnets (CEAM) / K. J. Binns – Dordrecht: Springer Netherlands, 1989. Concerted European Action on Magnets (CEAM). – 785-801 c.
146. Yoon, H.-S. Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid from E-scrap of NdFeB permanent magnet / H.-S. Yoon, C.-J. Kim, K. W. Chung, S.-J. Lee, A.-R. Joe, Y.-H. Shin, S.-I. Lee, S.-J. Yoo, J.-G. Kim // *Korean Journal of Chemical Engineering.* – 2014. – T. 31. – № 4. – C. 706-711.
147. Smith, B. J. Multifaceted Material Substitution: The Case of NdFeB Magnets, 2010–2015 / B. J. Smith, R. G. Eggert // *JOM.* – 2016. – T. 68. – № 7. – C. 1964-1971.
148. Bencini, A. Crystal and molecular structure of and magnetic coupling in two complexes containing gadolinium(III) and copper(II) ions / A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R. L. Carlin, A. Dei, D. Gatteschi // *Journal of the American Chemical Society.* – 1985. – T. 107. – № 26. – C. 8128-8136.
149. Bertaut, E. Etude des propri  t  s magn  tostatiques et des structures magn  tiques des chromites des terres rares et d'yttrium / E. Bertaut, J. Mareschal, G. D. Vries, R. Aleonard, R. Pauthenet, J. Rebouillat, V. Zarubicka // *IEEE Transactions on Magnetism.* – 1966. – T. 2. – № 3. – C. 453-458.

150. Spedding, F. H. Progress in the Science and Technology of the Rare Earths. vol. 1 Science / F. H. Spedding; Под ред. L. Eyring. – New York, 1964. Science.
151. Kahn, M. L. Nature of the Interaction between Ln^{III} and Cu^{II} Ions in the Ladder-Type Compounds $\{\text{Ln}_2[\text{Cu}(\text{opba})_3]\cdot\text{S}\}$ (Ln = Lanthanide Element; opba = ortho-Phenylenebis(oxamato), S = Solvent Molecules) / M. L. Kahn, C. Mathonière, O. Kahn // Inorganic Chemistry. – 1999. – T. 38. – № 16. – C. 3692-3697.
152. Chelebaeva, E. N. Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties of the coordination polymer $\{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_\infty$ containing bridging cyanide ligands / E. N. Chelebaeva, A. A. Trifonov, J. E. Larionova, Y. Guari, R. A. Sa Fereira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, C. Guérin // Russian Chemical Bulletin. – 2010. – T. 59. – № 2. – C. 476-479.
153. Estrader, M. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Studies of One-Dimensional Cyano-Bridged $\text{Ln}^{3+}\text{--Cr}^{3+}$ Complexes with bpy as a Blocking Ligand / M. Estrader, J. Ribas, V. Tangoulis, X. Solans, M. Font-Bardía, M. Maestro, C. Diaz // Inorganic Chemistry. – 2006. – T. 45. – № 20. – C. 8239-8250.
154. Herrera, J.-M. Photophysical and Structural Properties of Cyanoruthenate Complexes of Hexaazatriphenylene / J.-M. Herrera, S. J. A. Pope, A. J. H. M. Meijer, T. L. Easun, H. Adams, W. Z. Alsindi, X.-Z. Sun, M. W. George, S. Faulkner, M. D. Ward // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – T. 129. – № 37. – C. 11491-11504.
155. Ma, S.-L. A Novel Bimetallic Chain Based on $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ and Yb^{3+} Ions as Building Blocks in Which Containing Many Intriguing Structural Features / S.-L. Ma, S. Ren, Y. Ma, D.-Z. Liao, S.-P. Yan // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2010. – T. 20. – № 2. – C. 229-234.
156. Stojanovic, M. Reduction of structural dimensionality through incorporation of auxiliary ligands in lanthanide tetracyanoplatinates / M. Stojanovic, N. J. Robinson, X. Chen, R. E. Sykora // Inorganica Chimica Acta. – 2011. – T. 370. – № 1. – C. 513-518.
157. Tang, M. Y. A novel bimetallic chain based on $[\text{Mo}(\text{Cn})_8]^{3-}$ and Eu^{3+} ions as building blocks / M. Y. Tang, S. Ren, G. F. Xu, S. L. Ma // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2011. – T. 37. – № 9. – C. 708.
158. Faulkner, S. Lanthanide-Sensitized Lanthanide Luminescence: Terbium-Sensitized Ytterbium Luminescence in a Trinuclear Complex / S. Faulkner, S. J. A. Pope // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – T. 125. – № 35. – C. 10526-10527.
159. Comby, S. Dual Emission from Luminescent Nonalanthanide Clusters / S. Comby, R. Scopelliti, D. Imbert, L. Charbonnière, R. Ziessel, J.-C. G. Bünzli // Inorganic Chemistry. – 2006. – T. 45. – № 8. – C. 3158-3160.

160. Xia, H.-T. Tetrakis($[\mu]$ -naphthalene-1-acetato-1:2 $[\kappa]$ 2O:O')bis(naphthalene-1-acetato)-1 $[\kappa]$ 2O,O';2 $[\kappa]$ 2O,O'-bis(1,10-phenanthroline)-1 $[\kappa]$ 2N,N';2 $[\kappa]$ 2N,N'-europium(III)samarium(III) / H.-T. Xia, Y.-F. Liu, L. Chen, D.-Q. Wang // *Acta Crystallographica Section E*. – 2008. – T. 64. – № 11. – C. 1419-1420.
161. Biju, S. Dual emission from stoichiometrically mixed lanthanide complexes of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolonate and 2,2'-bipyridine / S. Biju, D. B. Ambili Raj, M. L. P. Reddy, C. K. Jayasankar, A. H. Cowley, M. Findlater // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – T. 19. – № 10. – C. 1425-1432.
162. Katkova, M. A. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes / M. A. Katkova, G. V. Alexey, N. B. Mikhail // *Russian Chemical Reviews*. – 2005. – T. 74. – № 12. – C. 1089.
163. Katkova, M. A. New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs / M. A. Katkova, M. N. Bochkarev // *Dalton Transactions*. – 2010. – T. 39. – № 29. – C. 6599-6612.
164. Pushkarev, A. P. Organic electroluminescent materials and devices emitting in UV and NIR regions / A. P. Pushkarev, M. N. Bochkarev // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – T. 85. – № 12. – C. 1338.
165. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids / F. Auzel // *Chemical Reviews*. – 2004. – T. 104. – № 1. – C. 139-174.
166. Güdel, H.-U. New Light-Emitting Inorganic Materials / H.-U. Güdel // *CHIMIA International Journal for Chemistry*. – 1998. – T. 52. – № 10. – C. 561-565.
167. Zeng, J. H. Synthesis and Upconversion Luminescence of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb, Er³⁺ Phosphors of Controlled Size and Morphology / J. H. Zeng, J. Su, Z. H. Li, R. X. Yan, Y. D. Li // *Advanced Materials*. – 2005. – T. 17. – № 17. – C. 2119-2123.
168. Yang, J. Controllable Red, Green, Blue (RGB) and Bright White Upconversion Luminescence of Lu₂O₃:Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ Nanocrystals through Single Laser Excitation at 980 nm / J. Yang, C. Zhang, C. Peng, C. Li, L. Wang, R. Chai, J. Lin // *Chemistry – A European Journal*. – 2009. – T. 15. – № 18. – C. 4649-4655.
169. Jaouën, Y. High power cladding-pumped Er³⁺/Yb³⁺ fiber amplifiers: technologies, performances and impact of nonlinear effects / Y. Jaouën, S. Bordaïs, E. Olmedo, G. Kulcsar, J.-Y. Allain // *Annales Des Télécommunications*. – 2003. – T. 58. – № 11. – C. 1640-1666.
170. Grebenik, E. A. . Upconversion nanoparticles and their hybrid assemblies for biomedical applications / E. A. Grebenik, A. B. Kostyuk, S. M. Deyev // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – T. 85. – № 12. – C. 1277.
171. Lin, M. Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications / M. Lin, Y. Zhao, S. Wang, M. Liu, Z. Duan, Y. Chen, F. Li, F. Xu, T. Lu // *Biotechnology Advances*. – 2012. – T. 30. – № 6. – C. 1551-1561.

172. Wang, M. Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications / M. Wang, G. Abbineni, A. Clevenger, C. Mao, S. Xu // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2011. – T. 7. – № 6. – C. 710-729.
173. Zhang, C. Rare earth upconversion nanophosphors: synthesis, functionalization and application as biolabels and energy transfer donors / C. Zhang, L. Sun, Y. Zhang, C. Yan // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – T. 28. – № 6. – C. 807-819.
174. Song, Z. Background free imaging of upconversion nanoparticle distribution in human skin / Z. Song, Y. G. Anissimov, J. Zhao, A. V. Nechaev, A. Nadort, D. Jin, T. W. Prow, M. S. Roberts, A. V. Zvyagin // *Journal of Biomedical Optics*. – 2012. – T. 18. – № 6. – C. 061215-061215.
175. Aboshyan-Sorgho, L. Near-Infrared→Visible Light Upconversion in a Molecular Trinuclear d–f–d Complex / L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kittilstved, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, A. Hauser, C. Piguet // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50. – № 18. – C. 4108-4112.
176. Güthlich, P. Recent Advances of Spin Crossover Research / P. Güthlich, P. J. van Koningsbruggen Koningsbruggen, F. Renz; Под ред. T. Schönherr. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. – 27-75 с.
177. Létard, J.-F. Towards Spin Crossover Applications Spin Crossover in Transition Metal Compounds III / J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. Spin Crossover in Transition Metal Compounds III. – 221-249 с.
178. Newton, G. N. Cyanide-Bridged Molecular Squares – The Building Units of Prussian Blue / G. N. Newton, M. Nihei, H. Oshio // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – T. 2011. – № 20. – C. 3031-3031.
179. Evangelio, E. Valence Tautomerism: New Challenges for Electroactive Ligands (*Eur. J. Inorg. Chem.* 15/2005) / E. Evangelio, D. Ruiz-Molina // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2005. – T. 2005. – № 15. – C. 2945-2945.
180. Adams, D. M. Controlling Valence Tautomerism of Cobalt Complexes Containing the Benzosemiquinone Anion as Ligand / D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1993. – T. 32. – № 6. – C. 880-882.
181. Adams, D. M. Bistability in the [Co^{II}(semiquinonate)₂] to [Co^{III}(catecholate)(semiquinonate)] valence-tautomeric conversion / D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – T. 115. – № 18. – C. 8221-9.
182. Abakumov, G. A. Magnetic Properties and Redox Isomerism for 4,4'-Bis(semiquinone) Complexes of Copper / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, V. A. Kuropatov, G. T. Yee, C. G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 2001. – T. 40. – № 10. – C. 2434-2436.

183. Abakumov, G. A. Solid-phase redox isomerism of paramagnetic o-semiquinonic cobalt complexes. Study of $\text{Co}(\text{SQ})_2(\text{bpy})$ by x-ray, magnetochemical, ESR and scanning calorimetry methods / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, O. G. Ellert, Z. V. Dobrokhotova, L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov // Dokl. Akad. Nauk. – 1993. – T. 328. – № 3. – C. 332-335
184. Lange, C. W. Photomechanical properties of rhodium(I)-semiquinone complexes. The structure, spectroscopy, and magnetism of (3,6-di-tert-butyl-1,2-semiquinonato)dicarbonylrhodium(I) / C. W. Lange, M. Foldeaki, V. I. Nevodchikov, K. Cherkasov, G. A. Abakumov, C. G. Pierpont // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – T. 114. – № 11. – C. 4220-4222.
185. Abakumov, G. A. Synthesis of redox-isomeric diazabutadiene copper complexes with o-benzoquinone derivatives / G. A. Abakumov, V. A. Garnov, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1989. – T. 304. – № 1. – C. 107-111.
186. Abakumov, G. A. An EPR investigation of the thermodynamics and kinetics of a reversible intramolecular metal-ligand electron transfer in rhodium complexes / G. A. Abakumov, G. A. Razuvaev, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov // J. Organomet. Chem. – 1988. – T. 341. – № 1-3. – C. 485-494.
187. Abakumov, G. A. o-Semiquinone iridium complexes and their reactions with n-donor ligands / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, M. P. Bubnov // Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. – 1987. – № 8. – C. 1861-1864.
188. Abakumov, G. A. ESR studies of reversible intramolecular metal-ligand electron transfer in the reaction of cyclooctadiene-o-semiquinone rhodium(I) complexes with triethylarsine / G. A. Abakumov, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov // Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. – 1986. – № 1. – C. 65-71.
189. Abakumov, G. A. Intramolecular electron transfer in copper complexes induced by ligand substitution / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, A. V. Lobanov // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1982. – T. 266. – № 2. – C. 361-363.
190. Markevtsev, I. N. Field-induced spin phase transition in a Co complex / I. N. Markevtsev, M. P. Monakhov, V. V. Platonov, A. S. Mischenko, A. K. Zvezdin, M. P. Bubnov, G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – T. 300. – № 1. – C. e407-e410.
191. Hendrickson, D. N. Valence Tautomeric Transition Metal Complexes Spin Crossover in Transition Metal Compounds II / D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. Spin Crossover in Transition Metal Compounds II. – 63-95 c.
192. Arapova, A. V. The thermodynamic properties of (2,2'-dipyridyl)bis(4-chloro-3,6-di-tert-butyl-o-benzosemiquinone)cobalt / A. V. Arapova, M. P. Bubnov, G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, N. A. Skorodumova, N. N. Smirnova // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2009. – T. 83. – № 8. – C. 1257-1261.
193. Abakumov, G. A. The thermodynamic properties of (α,α' -dipyridyl)bis(4-methoxy-3,6-di-tert-butyl-o-benzosemiquinone)cobalt over the temperature range from $T \rightarrow 0$ to 320 K / G. A. Abakumov,

- M. P. Bubnov, V. K. Cherkasov, N. A. Skorodumova, A. V. Arapova, N. N. Smirnova // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2008. – T. 82. – № 2. – C. 172-176.
194. Bubnov, M. P. Investigation of cobalt (1,10-phenanthroline)-bis-(3,6-di-tert-butyl-o-benzosemiquinolate) by X-ray diffraction, IR and ESR spectroscopy, magnetochemistry, and precision calorimetry / M. P. Bubnov, N. A. Skorodumova, A. S. Bogomyakov, G. V. Romanenko, A. V. Arapova, K. A. Kozhanov, N. N. Smirnova, G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov // Russ. Chem. Bull. – 2011. – T. 60. – № 3. – C. 449-455.
195. Arapova, A. V. Thermodynamic properties of o-semiquinonato complexes of cobalt, nickel, and copper in the range $T \rightarrow 0$ to 350 K / A. V. Arapova, M. P. Bubnov, N. A. Protasenko, A. V. Cherkasova, N. N. Smirnova, A. V. Markin, A. S. Bogomyakov, G. A. Abakumov // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2013. – T. 87. – № 4. – C. 545-551.
196. Bubnov, M. P. Novel Dinuclear Redox-isomeric Complexes with a Tetrapodal Pyridine-based Ligand / M. P. Bubnov, N. A. Skorodumova, A. A. Zolotukhin, A. V. Arapova, E. V. Baranov, A. Stritt, A. Uenal, A. Grohmann, F. W. Heinemann, A. S. Bogomyakov, N. a. N. Smirnova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2014. – T. 640. – № 11. – C. 2177-2182.
197. Bubnov, M. P. Lattice-Modulated Phase Transition Coupled with Redox-Isomeric Interconversion of o-Semiquinone-Catecholato into Bis(o-semiquinonato) Cobalt Complexes / M. P. Bubnov, N. A. Skorodumova, A. V. Arapova, M. A. Samsonov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, M. P. Bubnov, N. N. Smirnova, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Inorg Chem. – 2015. – T. 54. – № 16. – C. 7767-73.
198. Bubnov, M. New bis-o-semiquinonato cobalt complexes with 1,10-phenanthroline ligands / M. Bubnov, N. Skorodumova, A. Arapova, N. Smirnova, A. Bogomyakov, M. Samsonov, V. Cherkasov, G. Abakumov // Polyhedron. – 2015. – T. 85. – C. 165-171.
199. Arapova, A. V. Thermodynamic properties of o-semiquinone complex of Co with Di-(2-pyridyl)amine in the temperature range $T \rightarrow 0$ to 370 K / A. V. Arapova, M. P. Bubnov, N. N. Smirnova, A. V. Markin, I. A. Letyanina, N. A. Skorodumova, A. S. Bogomyakov, G. A. Abakumov // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2014. – T. 88. – № 1. – C. 1-6.
200. Ye, S. Mixed-Ligand Copper Complexes with 8-Methylthioquinoline and Triphenylphosphane or the o-Semiquinone/Catecholato Redox System / S. Ye, B. Sarkar, M. Niemeyer, W. Kaim // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2005. – T. 2005. – № 23. – C. 4735-4738.
201. Kaim, W. Copper complexes with non-innocent ligands: probing $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{catecholato-Cu}^{\text{I}}/\text{o-semiquinonato}$ redox isomer equilibria with EPR spectroscopy / W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Záliš // Inorganica Chimica Acta. – 2002. – T. 337. – C. 163-172.
202. Speier, G. Valence Tautomerism and Metal-Mediated Catechol Oxidation for Complexes of Copper Prepared with 9,10-Phenanthrenequinone / G. Speier, Z. Tyeklár, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A.

- Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – T. 40. – № 22. – C. 5653-5659.
203. Rall, J. Sensitive Valence Tautomer Equilibrium of Paramagnetic Complexes $[(L)Cu_n^+(Q_n^-)]$ ($n=1$ or 2 ; Q =Quinones) Related to Amine Oxidase Enzymes / J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim // *Chemistry – A European Journal*. – 1999. – T. 5. – № 10. – C. 2802-2809.
204. Kiriya, D. Polymorph-Dependent Molecular Valence Tautomerism Synchronized with Crystal-Melt Phase Transitions / D. Kiriya, H.-C. Chang, K. Nakamura, D. Tanaka, K. Yoneda, S. Kitagawa // *Chemistry of Materials*. – 2009. – T. 21. – № 9. – C. 1980-1988.
205. Kiriya, D. Molecule-Based Valence Tautomeric Bistability Synchronized with a Macroscopic Crystal-Melt Phase Transition / D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130. – № 16. – C. 5515-5522.
206. Kiriya, D. Polytypic phase transition in alkyl chain-functionalized valence tautomeric complexes / D. Kiriya, H.-C. Chang, A. Kamata, S. Kitagawa // *Dalton Transactions*. – 2006. – № 11. – C. 1377-1382.
207. Jung, O.-S. Chelate-Ring-Dependent Shifts in Redox Isomerism for the $Co(Me_2N(CH_2)_nNMe_2)(3,6-DBQ)_2$ ($n = 1-3$) Series, Where 3,6-DBQ Is the Semiquinone or Catecholate Ligand Derived from 3,6-Di-tert-butyl-1,2-benzoquinone / O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, Y. S. Sohn, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – T. 37. – № 22. – C. 5875-5880.
208. Jung, O.-S. Bistability and Molecular Switching for Semiquinone and Catechol Complexes of Cobalt. Studies on Redox Isomerism for the Bis(pyridine) Ether Series $Co(py_2X)(3,6-DBQ)_2$, $X = O, S, Se, \text{ and } Te$ / O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, B. J. Conklin, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. – 1997. – T. 36. – № 1. – C. 19-24.
209. Adams, D. M. Density Functional Study of the Valence-Tautomeric Interconversion Low-Spin $[Co^{III}(SQ)(Cat)(phen)] \rightleftharpoons$ High-Spin $[Co^{II}(SQ)_2(phen)]$ / D. M. Adams, L. Noodleman, D. N. Hendrickson // *Inorganic Chemistry*. – 1997. – T. 36. – № 18. – C. 3966-3984.
210. Adams, D. M. Pulsed Laser Photolysis and Thermodynamics Studies of Intramolecular Electron Transfer in Valence Tautomeric Cobalt o-Quinone Complexes / D. M. Adams, D. N. Hendrickson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – T. 118. – № 46. – C. 11515-11528.
211. Jung, O.-S. Bistability and Low-Energy Electron Transfer in Cobalt Complexes Containing Catecholate and Semiquinone Ligands / O.-S. Jung, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. – 1994. – T. 33. – № 10. – C. 2227-2235.
212. Attia, A. S. Valence tautomerism for catechol/semiquinone complexes of the *trans*- $M(Bupy)_2(3,6-DBQ)_2$ ($M = Mn, Fe, Co$) series / A. S. Attia, O.-S. Jung, C. G. Pierpont // *Inorganica Chimica Acta*. – 1994. – T. 226. – № 1. – C. 91-98.

213. Londergan, C. H. Solvent Dynamical Control of Electron-Transfer Rates in Mixed-Valence Complexes Observed by Infrared Spectral Line Shape Coalescence / C. H. Londergan, J. C. Salsman, S. Ronco, L. M. Dolkas, C. P. Kubiak // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – T. 124. – № 22. – C. 6236-6237.
214. Churchill, M. R. Linkage and Redox Isomerism in Ruthenium Complexes of Catecholate, Semiquinone, and o-Acylphenolate Ligands Derived from Tri- and Tetrahydroxy-9,10-anthracenediones / M. R. Churchill, K. M. Keil, B. P. Gilmartin, J. J. Schuster, J. B. Keister, T. S. Janik // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – T. 40. – № 17. – C. 4361-4367.
215. Churchill, M. R. . Linkage and Redox Isomerism in Ruthenium Complexes of Catecholate, Semiquinone, and o-Acylphenolate Ligands Derived from 1,2-Dihydroxy-9,10-anthracenedione (Alizarin) and Related Species: Syntheses, Characterizations, and Photophysics / M. R. Churchill, K. M. Keil, F. V. Bright, S. Pandey, G. A. Baker, J. B. Keister // *Inorganic Chemistry*. – 2000. – T. 39. – № 25. – C. 5807-5816.
216. Curtis, J. C. Solvent-induced and polyether-ligand-induced redox isomerization within an asymmetrically coordinated mixed-valence ion: $\text{trans}(\text{py})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Cl}^{4+}$ / J. C. Curtis, J. A. Roberts, R. L. Blackburn, Y. Dong, M. Massum, C. S. Johnson, J. T. Hupp // *Inorganic Chemistry*. – 1991. – T. 30. – № 20. – C. 3856-3860.
217. Pierpont, C. G. Redox Isomerism for Quinone Complexes of Chromium and Chromium Oxidation State Assignment from X-ray Absorption Spectroscopy / C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – T. 40. – № 22. – C. 5727-5728.
218. Shimazaki, Y. Syntheses and Electronic Structures of One-Electron-Oxidized Group 10 Metal(II)–(Disalicylidene)diamine Complexes (Metal = Ni, Pd, Pt) / Y. Shimazaki, T. Yajima, F. Tani, S. Karasawa, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – T. 129. – № 9. – C. 2559-2568.
219. Ohtsu, H. Electronic Structural Changes between Nickel(II)–Semiquinonato and Nickel(III)–Catecholato States Driven by Chemical and Physical Perturbation / H. Ohtsu, K. Tanaka // *Chemistry – A European Journal*. – 2005. – T. 11. – № 11. – C. 3420-3426.
220. Ohtsu, H. Chemical Control of Valence Tautomerism of Nickel(II) Semiquinone and Nickel(III) Catecholate States / H. Ohtsu, K. Tanaka // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – T. 43. – № 46. – C. 6301-6303.
221. Shimazaki, Y. One-Electron Oxidized Nickel(II)–(Disalicylidene)diamine Complex: Temperature-Dependent Tautomerism between Ni(III)–Phenolate and Ni(II)–Phenoxy Radical States / Y. Shimazaki, F. Tani, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – T. 125. – № 35. – C. 10512-10513.

222. Kiriya, D. Bimodal three-membered valence tautomerism of an alkyl chain-functionalized manganese dioxolene complex / D. Kiriya, K. Nakamura, H.-C. Chang, S. Kitagawa // *Chemical Communications*. – 2009. – № 27. – C. 4085-4087.
223. Caneschi, A. Valence Tautomerism in a o-Benzoquinone Adduct of a Tetraazamacrocyclic Complex of Manganese / A. Caneschi, A. Dei // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – T. 37. – № 21. – C. 3005-3007.
224. Pierpont, C. G. New Semiquinone/Catecholate Complexes That Exhibit Valence Tautomerism. Synthesis and Characterization of $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{thf})_2(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat})$ and Observations on the $\text{Mn}^{\text{IV}}(3,6\text{-DBSQ})_2(3,6\text{-DBCat})/\text{Mn}^{\text{III}}(3,6\text{-DBSQ})_3$ Equilibrium in the Solid State / C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – T. 37. – № 12. – C. 3051-3056.
225. Pierpont, C. G. Valence Tautomerism within a Linear Polymer Consisting of Pyrazine-Bridged Manganese–Quinone Subunits. Synthesis and Characterization of $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-pyz})(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat})]_n$ / C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. – 1997. – T. 36. – № 27. – C. 6184-6187.
226. Attia, A. S. Valence Tautomerism for Quinone Complexes of Manganese: Members of the $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{N-N})(\text{Cat})_2\text{-Mn}^{\text{III}}(\text{N-N})(\text{SQ})(\text{Cat})\text{-Mn}^{\text{II}}(\text{N-N})(\text{SQ})_2$ Series / A. S. Attia, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. – 1995. – T. 34. – № 5. – C. 1172-1179.
227. Lynch, M. W. Ligand-induced valence tautomerism in manganese-quinone complexes / M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont // *Journal of the American Chemical Society*. – 1981. – T. 103. – № 13. – C. 3961-3963.
228. Khusniyarov, M. M. Reversible Electron Transfer Coupled to Spin Crossover in an Iron Coordination Salt in the Solid State / M. M. Khusniyarov, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt // *Angewandte Chemie*. – 2008. – T. 120. – № 7. – C. 1248-1251.
229. Shaikh, N. New Route to the Mixed Valence Semiquinone-Catecholate Based Mononuclear Fe^{III} and Catecholate Based Dinuclear Mn^{III} Complexes: First Experimental Evidence of Valence Tautomerism in an Iron Complex / N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R. J. Butcher, P. Banerjee // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – T. 43. – № 19. – C. 5908-5918.
230. Ratera, I. A New Valence Tautomerism Example in an Electroactive Ferrocene Substituted Triphenylmethyl Radical / I. Ratera, D. Ruiz-Molina, F. Renz, J. Ensling, K. Wurst, C. Rovira, P. Gütllich, J. Veciana // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – T. 125. – № 6. – C. 1462-1463.
231. Mitsumi, M. A Neutral Mixed-Valent Conducting Polymer Formed by Electron Transfer between Metal d and Ligand π Orbitals / M. Mitsumi, H. Goto, S. Umebayashi, Y. Ozawa, M. Kobayashi, T. Yokoyama, H. Tanaka, S.-i. Kuroda, K. Toriumi // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – T. 44. – № 27. – C. 4164-4168.

232. Pierpont, C. G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands / C. G. Pierpont // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2001. – T. 216–217. – С. 99-125.
233. Morii, K. Solid-state high-resolution NMR studies on spin fluctuation associated with valence tautomerism of metal–benzoquinone system: Cobalt complex in the stable and meta-stable phases / K. Morii, G. Maruta, S. Takeda // *Polyhedron*. – 2005. – T. 24. – № 16–17. – С. 2607-2613.
234. LaBute, M. X. Strong electron correlations in cobalt valence tautomers / M. X. LaBute, R. V. Kulkarni, R. G. Endres // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – T. 116. – № 9. – С. 3681-3689.
235. Roux, C. Pressure-Induced Valence Tautomerism in Cobalt o-Quinone Complexes: An X-ray Absorption Study of the Low-Spin [Co^{III}(3,5-DTBSQ)(3,5-DTBCat)(phen)] to High-Spin [Co^{II}(3,5-DTBSQ)₂(phen)] Interconversion / C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson, M. Verdaguer // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – T. 35. – № 10. – С. 2846-2852.
236. Ruiz-Molina, D. A Thermally and Electrochemically Switchable Molecular Array Based on a Manganese Schiff Base Complex / D. Ruiz-Molina, K. Wurst, D. N. Hendrickson, C. Rovira, J. Veciana // *Advanced Functional Materials*. – 2002. – T. 12. – № 5. – С. 347-351.
237. Ruiz-Molina, D. Redox-Tunable Valence Tautomerism in a Cobalt Schiff Base Complex / D. Ruiz-Molina, J. Veciana, K. Wurst, D. N. Hendrickson, C. Rovira // *Inorganic Chemistry*. – 2000. – T. 39. – № 3. – С. 617-619.
238. Ruiz, D. Valence tautomeric cobalt o-quinone complexes in a dual-mode switching array / D. Ruiz, J. Yoo, D. N. Hendrickson, I. A. Guzei, A. L. Rheingold // *Chemical Communications*. – 1998. – № 19. – С. 2089-2090.
239. Chen, J. *Molecular Electronic Devices* / J. Chen, M. A. Reed, S. M. Dirk, D. W. Price, A. M. Rawlett, J. M. Tour, D. S. Grubisha, D. W. Bennett; Под ред. L. Barsanti и др. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. – 59-195 с.
240. Anitha, N. Spectral and electrochemical studies of bis(diimine)copper(II) complexes in anionic, cationic and nonionic micelles / N. Anitha, R. Balamurugan, M. Palaniandavar // *J. Colloid Interface Sci*. – 2011. – T. 362. – № 2. – С. 243-252.
241. Schelter, E. J. Actinide Redox-Active Ligand Complexes: Reversible Intramolecular Electron-Transfer in U(dpp-BIAN)₂/U(dpp-BIAN)₂(THF) / E. J. Schelter, R. Wu, B. L. Scott, J. D. Thompson, T. Cantat, K. D. John, E. R. Batista, D. E. Morris, J. L. Kiplinger // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – T. 49. – № 3. – С. 924-933.
242. Bunzli, J. C. . Benefiting from the unique properties of lanthanide ions / J. C. Bunzli // *Acc Chem Res*. – 2006. – T. 39. – № 1. – С. 53-61.
243. Du, Z. 2-[(5'-Chloro-1,1':3',1"-terphenyl-4'-yl)imino]acenaphthylen-1(2H)-one / Z. Du, F. Che, Y. Yan, W. Liu // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*. – 2013. – T. 69. – № 5. – С. 624-625.

244. Gasperini, M. Synthesis of Ar-BIAN Ligands (Ar-BIAN = Bis(aryl)acenaphthenequinonediimine) Having Strong Electron-Withdrawing Substituents on the Aryl Rings and Their Relative Coordination Strength toward Palladium(0) and -(II) Complexes / M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini // *Organometallics*. – 2002. – T. 21. – № 14. – C. 2950-2957.
245. Fedushkin, I. L. Monomeric Magnesium and Calcium Complexes containing the Rigid, Dianionic 1, 2-Bis[(2, 5-di-tert-butylphenyl)imino]acenaphthene (dtb-BIAN) and 1, 2-Bis[(2-biphenyl)imino]acenaphthene (bph-BIAN) Ligands / I. L. Fedushkin, V. A. Chudakova, A. A. Skatova, N. M. Khvoinova, Y. A. Kurskii, T. A. Glukhova, G. K. Fukin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2004. – T. 630. – № 4. – C. 501-507.
246. Cherkasov, V. K. N,N'-Disubstituted phenanthrene-9,10-diimines: synthesis and NMR spectroscopic study / V. K. Cherkasov, N. O. Druzhkov, T. N. Kocherova, A. S. Shavyrin, G. K. Fukin // *Tetrahedron*. – 2012. – T. 68. – № 5. – C. 1422-1426.
247. Asselt, R. Synthesis and characterization of rigid bidentate nitrogen ligands and some examples of coordination to divalent palladium. X-ray crystal structures of bis (p-tolylimino) acenaphthene and methylchloro [bis(o,o'-diisopropylphenyl-imino) acenaphthene] palladium (II) / R. Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1994. – T. 113. – № 2. – C. 88-98.
248. Comuzzi, C. Affinity of lanthanide(III) ions for oxygen- and mixed oxygen–nitrogen-donor ligands in dimethylsulfoxide: a thermodynamic and spectroscopic investigation / C. Comuzzi, P. Di Bernardo, R. Portanova, M. Tolazzi, P. Zanonato // *Polyhedron*. – 2002. – T. 21. – № 14–15. – C. 1385-1391.
249. Molycorp, inc. The lanthanides (rare earths) and affinity for sulfur and oxygen / i. Molycorp // *Chemical & Engineering News Archive*. – 1982. – T. 60. – № 42. – C. 23.
250. Razborov, D. A. Addition of phenylacetylene to a magnesium complex of monoiminoacenaphtheneone (dpp-mian) / D. A. Razborov, A. N. Lukoyanov, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin // *Dalton Transactions*. – 2015. – T. 44. – № 47. – C. 20532-20541.
251. Ketterer, N. A. Imido and Organometallic-Amido Titanium(IV) Complexes of a Chelating Phenanthrenediamide Ligand / N. A. Ketterer, J. W. Ziller, A. L. Rheingold, A. F. Heyduk // *Organometallics*. – 2007. – T. 26. – № 22. – C. 5330-5338.
252. Gao, B. Chromium complexes supported by phenanthrene-imine derivative ligands: synthesis, characterization and catalysis on isoprenecis-1,4 polymerization / B. Gao, X. Luo, W. Gao, L. Huang, S.-m. Gao, X. Liu, Q. Wu, Y. Mu // *Dalton Transactions*. – 2012. – T. 41. – № 9. – C. 2755-2763.
253. Abakumov, G. A. The oxidation of 2-alkoxy-3,6-di-tert-butylphenols. The reversible dimerization of 2-alkoxy-3,6-di-tert-butylphenoxy radicals / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, N. O. Druzhkov, G. K. Fukin, Y. A. Kursky, A. V. Piskunov // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – T. 46. – № 23. – C. 4095-4097.

254. Abakumov, G. A. New lead(II) catecholate and o-semiquinone complexes / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, A. V. Piskunov, A. V. Lado, G. K. Fukin, L. G. Abakumova // *Russ. Chem. Bull.* – 2006. – T. 55. – № 7. – C. 1146-1154.
255. Piskunov, A. V. New paramagnetic N-heterocyclic stannylenes: An EPR study / A. V. Piskunov, I. A. Aivaz'yan, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – T. 691. – № 8. – C. 1531-1534.
256. Chegerev, M. G. Multiple Reactivity of Sn^{II} Complexes Bearing Catecholate and o-Amidophenolate Ligands / M. G. Chegerev, A. V. Piskunov, A. V. Maleeva, G. K. Fukin, G. A. Abakumov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – T. 2016. – № 23. – C. 3813-3821.
257. Savard, D. Synthesis, structure and light scattering properties of tetraalkylammonium metal isothiocyanate salts / D. Savard, D. B. Leznoff // *Dalton Transactions.* – 2013. – T. 42. – № 42. – C. 14982-14991.
258. Bakker, J. M. A Structural Investigation of Trivalent and Divalent Rare Earth Thiocyanate Complexes Synthesised by Redox Transmetallation / J. M. Bakker, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, M. Wiecko // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2010. – T. 2010. – № 18. – C. 2813-2825.
259. Bomibieri, G. Synthesis, characterization, and x-ray crystal structure of tris-isothiocyanato complexes of the yttrium(III) and europium(III) ions with a six-nitrogen-donor macrocyclic ligand / G. Bomibieri, F. Benetollo, A. Polo, L. De Cola, W. T. Hawkins, L. M. Vallarino // *Polyhedron.* – 1989. – T. 8. – № 17. – C. 2157-2167.
260. Baer, C. Infrared Spectroscopic Analysis of Linkage Isomerism in Metal–Thiocyanate Complexes / C. Baer, J. Pike // *Journal of Chemical Education.* – 2010. – T. 87. – № 7. – C. 724-726.
261. Fedushkin, I. L. Reductive Isopropyl Radical Elimination from (dpp-bian) $\text{Mg-iPr}(\text{Et}_2\text{O})$ / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, M. Hummert, H. Schumann // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2005. – T. 2005. – № 8. – C. 1601-1608.
262. Batsanov, S. S. Van der Waals Radii of Elements / S. S. Batsanov // *Inorganic Materials.* – 2001. – T. 37. – № 9. – C. 871-885.
263. Guo, Y.-C. . Syntheses, crystal structures and anticancer activities of dithiocarbamate bismuth (III) complexes / Y.-C. Guo, Q.-G. Ma, S.-Y. Chen, Y.-Q. Feng, R.-Z. Sun // *Chin. J. Struct. Chem.* – 2015. – T. 34. – № 7. – C. 1028-1034.
264. Liu, G.-Y. Dynamic random access memory devices based on bismuth sulfide nanoplates prepared from a single source precursor / G.-Y. Liu, L.-Y. Xu, F. Zhou, Y. Zhang, H. Li, Q. F. Xu, J. M. Lu // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2013. – T. 15. – № 27. – C. 11554-11558.
265. Sivasekar, S. Synthesis, structural, Continuous Shape Measure and bond valence sum characterization of bismuth(III) complexes of substituted dithiocarbamates and their solvothermal

- decomposition / S. Sivasekar, K. Ramalingam, C. Rizzoli, N. Alexander // *Inorganica Chimica Acta*. – 2014. – T. 419. – C. 82-88.
266. Goh, L. Y. Synthetic and Structural Study of Cyclopentadienylchromium Dithiocarbamate Complexes and Their Thermolytic Derivatives / L. Y. Goh, Z. Weng, W. K. Leong, P. H. Leung // *Organometallics*. – 2002. – T. 21. – № 21. – C. 4398-4407.
267. Okubo, T. Crystal structure and carrier transport properties of a new 3D mixed-valence Cu(I)-Cu(II) coordination polymer including pyrrolidine dithiocarbamate ligand / T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Anma, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa // *Dalton Transactions*. – 2011. – T. 40. – № 10. – C. 2218-2224.
268. Langer, R. Kupferchalkogenid-Clusterverbindungen mit Brom-funktionalisierter Ligandenhülle (Copper Chalcogenide Cluster Compounds with Bromo-functionalized Ligand Shell) / R. Langer, L. Wünsche, D. Fenske, O. Fuhr // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2009. – T. 635. – № 15. – C. 2488-2494.
269. Bino, A. Preparation and characterization of di- μ -sulfido binuclear compounds of tungsten(IV) and -(V). Unambiguous examples of formal single and double bonds between tungsten atoms / A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, J. C. Sekutowski // *Inorganic Chemistry*. – 1978. – T. 17. – № 10. – C. 2946-2950.
270. Egold, H. Octacarbonyl- μ -dicyclohexylphosphido- μ -N,N-diethyldithiocarbamato-dirhenium / H. Egold, U. Flörke, S. Klose // *Acta Crystallographica Section E*. – 2002. – T. 58. – № 3. – C. m116-m117.
271. Mallick, S. Synthesis, structure and spectral properties of dithiocarbamate bridged dirhenium(III,II) complexes: A combined experimental and theoretical study / S. Mallick, M. K. Ghosh, M. Mohapatra, S. Mohapatra, S. Chattopadhyay // *Inorganica Chimica Acta*. – 2015. – T. 424. – C. 129-135.
272. Lei, X. A novel polynuclear molybdenum-copper cluster from tetrathiomolybdate: preparation and structure of $(Et_4N)_2[Mo_2Cu_5S_8(S_2CNMe_2)_3]\cdot 2H_2O$ / X. Lei, Z. Huang, Q. Liu, M. Hong, H. Liu // *Inorganic Chemistry*. – 1989. – T. 28. – № 23. – C. 4302-4304.
273. Brayton, D. F. Oxygenation of Zinc Dialkyldithiocarbamate Complexes: Isolation, Characterization, and Reactivity of the Stoichiometric Oxygenates / D. F. Brayton, K. Tanabe, M. Khiterer, K. Kolahi, J. Ziller, J. Greaves, P. J. Farmer // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – T. 45. – № 15. – C. 6064-6072.
274. Ramalingam, K. Mono and trivalent thallium-sulfur interactions and their influence on the formation of nano thallium sulphide: single crystal X-ray structural and spectral studies on thallium(I)/(III)-cyclohexylpiperazine dithiocarbamates / K. Ramalingam, C. Rizzoli, G. S. Sivagurunathan // *New Journal of Chemistry*. – 2016. – T. 40. – № 3. – C. 2489-2500.

275. Melman, J. H. Chalcogen-Rich Lanthanide Clusters from Lanthanide Halide Starting Materials: A New Approach to the Low-Temperature Synthesis of LnS_x Solids from Molecular Precursors / J. H. Melman, M. Fitzgerald, D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – T. 121. – № 43. – C. 10247-10248.
276. Fitzgerald, M. Chalcogen-Rich Lanthanide Clusters with Fluorinated Thiolate Ligands / M. Fitzgerald, T. J. Emge, J. G. Brennan // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – T. 41. – № 13. – C. 3528-3532.
277. Zhang, Z. Activation of Bis(guanidinate)lanthanide Alkyl and Aryl Complexes on Elemental Sulfur: Synthesis and Characterization of Bis(guanidinate)lanthanide Thiolates and Disulfides / Z. Zhang, L. Zhang, Y. Li, L. Hong, Z. Chen, X. Zhou // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – T. 49. – № 12. – C. 5715-5722.
278. Li, J. Reactivity of ytterbium(II) silylamide supported by a pyrrolyl-cyclopentadienyl ligand / J. Li, J. Hao, C. Cui // *Dalton Transactions*. – 2015. – T. 44. – № 2. – C. 767-772.
279. Fagin, A. A. $\text{Ln}_3\text{I}_5(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{S}_2)(\text{THF})_{10}$ - a new type of molecular compounds / A. A. Fagin, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. F. Shestakov, A. P. Pushkarev, T. V. Balashova, A. A. Maleev, M. N. Bochkarev // *Dalton Transactions*. – 2016. – T. 45. – № 11. – C. 4558-4562.
280. Mahato, M. Lanthanide(III) morpholine 4-dithiocarbamate complexes: Pr(III) derivative shows first example of polymeric lanthanide(III) dithiocarbamate / M. Mahato, P. P. Jana, K. Harms, H. P. Nayek // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5. – № 76. – C. 62167-62172.
281. Fedushkin, I. L. Europium complexes with 1,2-bis(arylimino)acenaphthenes: a search for redox isomers / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, D. S. Yambulatov, A. V. Cherkasov, S. V. Demeshko // *Russian Chemical Bulletin*. – 2015. – T. 64. – № 1. – C. 38-43.
282. Fedushkin, I. L. Protonation of magnesium and sodium complexes containing dianionic diimine ligands. Molecular structures of 1,2-bis{(2,6-diisopropylphenyl)imino}acenaphthene (dpp-BIAN), $[(\text{dpp-BIAN})\text{H}_2(\text{Et}_2\text{O})]$, and $[(\text{dpp-BIAN})\text{HNa}(\text{Et}_2\text{O})]$ / I. L. Fedushkin, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann // *Russian Chemical Bulletin*. – 2004. – T. 53. – № 12. – C. 2744-2750.
283. Thames, A. T. Tris(thiocyanato- κN)tris(triphenylphosphine oxide- κO)europium(III)-(nitrate- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)bis(thiocyanato- κN)tris(triphenylphosphine oxide- κO)europium(III) (1/1) / A. T. Thames, F. D. White, L. N. Pham, K. R. Xiang, R. E. Sykora // *Acta Crystallographica Section E*. – 2012. – T. 68. – № 12. – C. m1530.
284. Hariharan, A. V. Vaporization thermodynamics of europium iodide / A. V. Hariharan, H. A. Eick // *High Temp. Sci.* – 1972. – T. 4. – № 5. – C. 379-385.
285. Haschke, J. M. Vaporization thermodynamics of europium dibromide / J. M. Haschke, H. A. Eick // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1970. – T. 74. – № 8. – C. 1806-1808.

286. Hastie, J. W. Mass spectrometric studies at high temperatures XXV. Vapor composition over LaCl_3 , EuCl_3 and LuCl_3 and stabilities of the trichloride dimers / J. W. Hastie, P. Ficalora, J. L. Margrave // *Journal of the Less Common Metals*. – 1968. – T. 14. – № 1. – C. 83-91.
287. Fedushkin, I. L. Ytterbium and Europium Complexes of Redox-Active Ligands: Searching for Redox Isomerism / I. L. Fedushkin, D. S. Yambulato, A. A. Skatova, E. V. Baranov, S. Demeshko, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, E. M. Zueva // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – T. 56. – № 16. – C. 9825-9833.
288. Bochkarev, M. N. Synthesis and ESR-characterization of radical anion complexes of lanthanum. X-ray crystal structure of the mixed bipy, bipy^{-1} complex of lanthanum(III) [$\text{LaI}_2(\text{bipy})(\text{bipy})(\text{DME})$]: evidence for an inter-ligand charge transfer / M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, H. Schumann, H. Hemling, R. Weimann // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1996. – T. 524. – № 1–2. – C. 125-131.
289. Cummings, S. D. Tuning the Excited-State Properties of Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes / S. D. Cummings, R. Eisenberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – T. 118. – № 8. – C. 1949-60.
290. Weinstein, J. A. Probing the Electronic Structure of Platinum(II) Chromophores: Crystal Structures, NMR Structures, and Photophysical Properties of Six New Bis- and Di- Phenolate/Thiolate Pt(II)Diimine Chromophores / J. A. Weinstein, M. T. Tierney, E. S. Davies, K. Base, A. A. Robeiro, M. W. Grinstaff // *Inorg. Chem.* – 2006. – T. 45. – № 11. – C. 4544-4555.
291. Best, J. Structure and Ultrafast Dynamics of the Charge-Transfer Excited State and Redox Activity of the Ground State of Mono- and Binuclear Platinum(II) Diimine Catecholate and Bis-catecholate Complexes: A Transient Absorption, TRIR, DFT, and Electrochemical Study / J. Best, I. V. Sazanovich, H. Adams, R. D. Bennett, E. S. Davies, A. J. H. M. Meijer, M. Towrie, S. A. Tikhomirov, O. V. Bouganov, M. D. Ward, J. A. Weinstein // *Inorg. Chem.* – 2010. – T. 49. – № 21. – C. 10041-10056.
292. Yang, J. Ligand Control of Donor-Acceptor Excited-State Lifetimes / J. Yang, D. K. Kersi, L. J. Giles, B. W. Stein, C. Feng, C. R. Tichnell, D. A. Shultz, M. L. Kirk // *Inorg. Chem.* – 2014. – T. 53. – № 10. – C. 4791-4793.
293. Cameron, L. A. Near-IR absorbing donor-acceptor ligand-to-ligand charge-transfer complexes of nickel(II) / L. A. Cameron, J. W. Ziller, A. F. Heyduk // *Chemical Science*. – 2016. – T. 7. – № 3. – C. 1807-1814.
294. Kramer, W. W. Donor–Acceptor Ligand-to-Ligand Charge-Transfer Coordination Complexes of Nickel(II) / W. W. Kramer, L. A. Cameron, R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – T. 53. – № 16. – C. 8825-8837.

295. Petrovskaya, T. V. Synthesis and crystal structure of the $\text{Sm}(\text{Bu}^t\text{NCHCHNBu}^t)_2(\text{bpy})$ complex / T. V. Petrovskaya, I. L. Fedyushkin, M. N. Bochkarev, G. Shumann, R. Veimann // *Russ. Chem. Bull.* – 1997. – T. 46. – № 10. – С. 1766-1768.
296. Gayathri, P. Electrochemical Behavior of the 1,10-Phenanthroline Ligand on a Multiwalled Carbon Nanotube Surface and Its Relevant Electrochemistry for Selective Recognition of Copper Ion and Hydrogen Peroxide Sensing / P. Gayathri, A. Senthil Kumar // *Langmuir*. – 2014. – T. 30. – № 34. – С. 10513-10521.
297. Mirífico, M. V. Partial electrooxidation of nitrogenated heterocycles: novel synthesis of 1,10-phenanthroline-5,6-quinone by electrooxidation of 1,10-phenanthroline / M. V. Mirífico, E. L. Svartman, J. A. Caram, E. J. Vasini // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2004. – T. 566. – № 1. – С. 7-13.
298. Chisholm, M. H. Bis(2,2'-bipyridyl)diisopropoxymolybdenum(II). Structural and spectroscopic evidence for molybdenum-to-bipyridyl π^* bonding / M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff // *Journal of the American Chemical Society*. – 1981. – T. 103. – № 16. – С. 4945-4947.
299. Panda, T. 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 / T. K. Panda, H. Kaneko, K. Pal, H. Tsurugi, K. Mashima // *Organometallics*. – 2010. – T. 29. – № 11. – С. 2610-2615.
300. Fedushkin, I. L. Oxidative addition of phenylacetylene through C-H bond cleavage to form the MgII-dpp-bian complex: Molecular structure of $[\text{Mg}\{\text{dpp-bian(H)}\}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{thf})_2]$ and its diphenylketone insertion product $[\text{Mg}(\text{dpp-bian})^+\{\text{OC(Ph}_2\text{)C}\equiv\text{CPh}\}(\text{thf})]$ / I. L. Fedushkin, N. M. Khvoinova, A. A. Skatova, G. K. Fukin // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – T. 42. – № 42. – С. 5223-5226.
301. Fedushkin, I. L. Addition of Nitriles to Alkaline Earth Metal Complexes of 1,2-Bis[(phenyl)imino]acenaphthenes / I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, O. V. Rassadin, G. K. Fukin // *Chemistry – A European Journal*. – 2005. – T. 11. – № 19. – С. 5749-5757.
302. Fedushkin, I. L. Addition of Enolisable Ketones to $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{THF})_3$ [$\text{dpp-bian} = 1,2\text{-Bis}\{(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imino}\}\text{acenaphthene}$] / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, G. K. Fukin, M. Hummert, H. Schumann // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2005. – T. 2005. – № 12. – С. 2332-2338.
303. Fedushkin, I. L. Binuclear Zinc Complexes with Radical-Anionic Diimine Ligands / I. L. Fedushkin, O. V. Eremenko, A. A. Skatova, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, S. Y. Ketkov, E. Irran, H. Schumann // *Organometallics*. – 2009. – T. 28. – № 13. – С. 3863-3868.
304. Ямбулатов, Д. С. Присоединение фенилацетилена и камфоры к комплексу $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ (dpp-bian - дианион 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена) / Д. С.

- Ямбулатов, А. А. Скатова, А. В. Черкасов, И. Л. Федюшкин // Изв. АН. Сер. хим. – 2017. – № 1. – С. 1187-1195.
305. Boncella, J. M. Reaction of $M(C_5Me_5)_2(OEt_2)$, $M = Eu$ or Yb , with phenylacetylene; formation of mixed-valence $Yb_3(C_5Me_5)_4(CCPH)_4$ and $Eu_2(C_5Me_5)_2(CCPH)_2(thf)_4$ / J. M. Boncella, T. D. Tilley, R. A. Andersen // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1984. – № 11. – С. 710-712.
306. Bochkarev, L. N. Syntheses and Crystal Structures of Cuprate Complexes of Europium and Ytterbium, $\{[(PhC\equiv C)_3Cu][Eu(Py)(THF)_2]\}_2$ and $\{[(PhC\equiv C)_3Cu][Yb(THF)_2]\}_2$ / L. N. Bochkarev, O. N. Druzhkova, S. F. Zhiltsov, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, S. Y. Khorshev, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov // Organometallics. – 1997. – Т. 16. – № 4. – С. 500-502.
307. Harada, T. Nona-Coordinated Chiral Eu(III) Complexes with Stereoselective Ligand–Ligand Noncovalent Interactions for Enhanced Circularly Polarized Luminescence / T. Harada, H. Tsumatori, K. Nishiyama, J. Yuasa, Y. Hasegawa, T. Kawai // Inorganic Chemistry. – 2012. – Т. 51. – № 12. – С. 6476-6485.
308. Antonova, A. B. Vinylidene complexes of transition metals. II. A new method of synthesis of vinylidene complexes. Cymantrene derivatives containing phenylvinylidene ligands / A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovskii, B. V. Lokshin, N. S. Obezyuk // J. Organomet. Chem. – 1977. – Т. 137. – № 1. – С. 55-67.
309. Bruneau, C. Metal Vinylidenes in Catalysis / C. Bruneau, P. H. Dixneuf // Accounts of Chemical Research. – 1999. – Т. 32. – № 4. – С. 311-323.
310. Katayama, H. Effect of Substituents on the Formation of Vinylideneruthenium(II) Complexes. X-ray Structures of $RuCl_2\{CC(Z)Ph\}(dcpmp)$ ($Z = H, SiMe_3$; $dcpmp = C_5H_3N(CH_2PCy_2)_2$) / H. Katayama, C. Wada, K. Taniguchi, F. Ozawa // Organometallics. – 2002. – Т. 21. – № 15. – С. 3285-3291.
311. de los Ríos, I. Alternative Mechanisms of the Alkyne to Vinylidene Isomerization Promoted by Half-Sandwich Ruthenium Complexes. X-ray Crystal Structures of $[Cp^*RuCCHCOOMe(dippe)][BPh_4]$ and $[Cp^*RuH(C\equiv CCOOMe)(dippe)][BPh_4]$ ($dippe = 1,2$ -bis(diisopropylphosphino)ethane; $Cp^* = C_5Me_5$) / I. de los Ríos, M. J. Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Т. 119. – № 28. – С. 6529-6538.
312. G. M. Sheldrick. SADABS Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data // Book SADABS Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data / Editor. – Universität Göttingen, 1996.
313. G. M. Sheldrick. SHELXS-97 Program for the Solution of Crystal Structures // Book SHELXS-97 Program for the Solution of Crystal Structures / Editor. – Universität Göttingen, 1990.
314. G. M. Sheldrick. Program for the Refinement of Crystal Structures // Book Program for the Refinement of Crystal Structures / Editor. – Universität Göttingen, 1997.

315. Arduengo III, A. J. Imidazolyliidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines / A. J. Arduengo III , R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt // Tetrahedron. – 1999. – T. 55. – № 51. – C. 14523-14534.