

На правах рукописи



Лукина Дарья Алексеевна

**КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С
ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В РАЗЛИЧНЫХ
РЕДОКС-СОСТОЯНИЯХ**

1.4.8 – химия элементоорганических соединений
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород – 2022

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

Научный руководитель: **Федюшкин Игорь Леонидович**
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Официальные оппоненты: **Конченко Сергей Николаевич**
доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Николаевский Станислав Александрович
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Защита диссертации состоится «18» апреля 2022 года в 14:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, д. 23, копр. 2.

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

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

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 Гущин А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Большие ионные радиусы и заполняющаяся 4f валентная оболочка ионов лантаноидов обуславливают уникальные свойства производных f-элементов, которые находят применение в магнитных и люминесцентных материалах, а также в катализе. Производные лантаноидов, имеющих переменную степень окисления металла ($\text{Ce}^{\text{III/IV}}$, $\text{Pr}^{\text{III/IV}}$, $\text{Sm}^{\text{II/III}}$, $\text{Yb}^{\text{II/III}}$, $\text{Tm}^{\text{II/III}}$ и др.), находят применение в качестве окислителей и восстановителей, а также для активации малых молекул (например, CO_2 и CS_2). Такие производные могут стать прекурсорами материалов, свойства которых регулируются путем внешнего воздействия и которые могут найти применение в молекулярных устройствах электроники и спинтроники, а также различного рода сенсорах. К таким прекурсорам относятся координационные соединения лантаноидов, в которых реализуется обратимый внутримолекулярный перенос электрона между двумя редокс-активными центрами – металлом и органическим лигандом (валентная таутомерия или редокс-изомерия). К настоящему времени редокс-изомерные превращения и в кристаллическом состоянии, и в растворе описаны в основном для комплексов переходных металлов. Среди производных редкоземельных и непереходных металлов известны лишь единичные примеры таких систем. В отличие от органических таутомеров, переходы между редокс-изомерами в металлокомплексах сопровождаются изменением не только геометрических и спектральных параметров, но и магнитных характеристик. Изучение явления редокс-изомерии в химии редкоземельных металлов позволит расширить существующие представления о процессах внутримолекулярного переноса электрона, об устойчивости и динамике молекулярных систем.

В последнее время редокс-активные аценафтен-1,2-дииминовые лиганды (Ar-bian) вызывают всё больший интерес благодаря их конформационной жесткости и способности эффективно экранировать атом металла заместителями при атомах азота, а также наличию π -системы, способной принять до четырёх электронов с образованием соответствующих анионных форм. Комплексы переходных металлов на основе Ar-bianлигандов являются эффективными катализаторами реакций органического синтеза, в том числе полимеризации олефинов. В 2009-2012 годах в комплексе иттербия с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном (dpp-bian) был обнаружен термоиндуцированный внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд как в растворе, так и в кристаллическом состоянии. Недавно были синтезированы и структурно охарактеризованы бессольватные комплексы двухвалентных лантаноидов на основе пространственно более загруженного 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтена (Ar^{BIG} -bian). Таким образом, Ar-bianлиганды в химии редкоземельных элементов позволяют создавать

молекулярные системы с необычными свойствами. В связи с этим, получение и исследование свойств комплексов редкоземельных элементов с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами в различных состояниях восстановления является актуальной задачей.

Поэтому **цель работы** заключалась в синтезе комплексов РЗЭ (иттербия, тулия и диспрозия) с редокс-активными аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами в различных редокс-состояниях, исследовании их строения и свойств в растворе и твердом состоянии.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка методов синтеза комплексов редкоземельных элементов с биан-лигандами в различных состояниях восстановления;
2. Получение комплексов редкоземельных элементов с моно-, ди-, три- и тетраанионами аценафтен-1,2-дииминов;
3. Установление строения полученных соединений в кристаллическом состоянии и растворе современными физико-химическими методами;
4. Изучение магнитных свойств полученных комплексов;
5. Реализация на полученных соединениях редокс-изомерных превращений.

Степень разработанности темы. В настоящее время термоиндуцированные редокс-изомерные переходы реализованы для производных многих переходных металлов, в то время как для редкоземельных элементов известен лишь один такой пример. Кроме того, к настоящему времени синтезированы только два комплекса лантаноидов с полианионными дииминовыми лигандами. Таким образом, эти области химии редкоземельных элементов являются малоизученными и требуют дальнейшей разработки.

Научная новизна заключается в следующем:

Синтезированы и детально охарактеризованы гомо- и гетерометаллические комплексы РЗЭ (иттербия, тулия и диспрозия) с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами в различных восстановленных формах (моно-, ди-, три- и тетраанион). Обнаружена взаимосвязь строения и магнитных свойств полученных соединений: редокс-изомерные превращения и молекулярный магнетизм.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные результаты вносят вклад в развитие химии координационных соединений лантаноидов, а также расширяют теоретические представления о динамических процессах в координационной сфере металла. Редокс-изомерные системы представляют как фундаментальный, так и практический интерес. На их основе могут быть созданы различные молекулярные устройства. Комплексы РЗЭ с тетраанионом дииминового лиганда могут быть использованы как многоэлектронные восстановители в органическом синтезе или как предшественники

стехиометрических смешанных оксидов металлов при получении неорганических покрытий и материалов.

Методология и методы исследования. Для получения металлокомплексов дианионными лигандами был использован подход, состоящий в прямом восстановлении дииминов редкоземельными металлами, а для получения полианионных комплексов – в восстановлении дианионных производных щелочными металлами. Все полученные в работе комплексы чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому манипуляции, связанные с их синтезом, выделением и идентификацией выполнялись с использованием вакуумной системы, стандартной техники Шленка и азотного главбокса (MBraun). Состав и строение новых соединений устанавливали спектральными (ЯМР, ЭПР, ИК, УФ), дифракционными (РСА) и магнетохимическими методами, а также элементным анализом.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы получения новых комплексов иттербия, тулия и диспрозия на основе редокс-активных аценафтен-1,2-дииминовых лигандов в разных состояниях восстановления и экспериментальные данные об их строении;
2. Результаты исследования магнитных свойств комплексов иттербия и диспрозия на основе дииминовых лигандов;
3. Данные о термоиндуцированном обратимом внутримолекулярном переносе электрона металл–лиганд в аценафтен-1,2-дииминовом комплексе иттербия в растворе и кристаллическом состоянии.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в анализе и систематизации литературных данных, синтезе, выделении и идентификации новых соединений, подготовке образцов для анализа методами ЯМР, ЭПР, ИК и УФ-спектроскопии. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов по результатам работы и их обобщении в виде научных статей и тезисов докладов. Рентгеноструктурные эксперименты проведены к.х.н. Румянцевым Р.В. (ИМХ РАН), к.х.н. Барановым Е.В. (ИМХ РАН), Черкасовым А.В. (ИМХ РАН), Козловой Е.А. (ИМХ РАН) и Никсдорф П. (Институт химии Технического университета Берлина, Германия). ИК спектры записаны д.х.н. Кузнецовой О.В. (ИМХ РАН) и к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), спектры ЭПР получены д.х.н. Пискуновым А.В. (ИМХ РАН), к.х.н. Кожановым К.А. (ИМХ РАН), а спектры ЯМР – к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН), к.х.н. Лукояновым А.Н. (ИМХ РАН) и к.х.н. Базякиной Н.Л. (ИМХ РАН). Элементный анализ выполнен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН). Температурная зависимость электронных спектров поглощения записана д.х.н. Мартыновым А.Г. (ИФХЭ РАН). Магнетохимические измерения проведены доктором Демешко С.В. (Университет

им. Георга-Августа, Геттинген, Германия). Автор выражает благодарность всем людям, принимавшим участие в экспериментальной работе и обсуждении результатов, особенно чл.-корр. РАН Федюшкину И.Л. и профессору РАН Скатовой А.А.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты исследований представлены на региональных, всероссийских и международных конференциях: «27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry» (Н.Новгород, 2017), «Нижегородская сессия молодых ученых (естественные и математические науки)» (Н. Новгород, 2017, 2018 (диплом за высокий уровень доклада), 2019), IV Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2018, диплом III степени), V Всероссийская конференция с международным участием «V Российский день редких земель» (Н. Новгород, 2019), научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2018, 2020), International conference «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Н. Новгород, 2019), MolMag-2021: IX International conference «High-spin molecules and molecular magnets» and IV Russian-Japanese workshop «Open shell compounds and molecular spin devices» (Н. Новгород, 2021), V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Туапсе, 2021).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы отражено в 5 статьях, опубликованных в журналах Chemical Communications, Dalton Transaction и Известия Академии Наук. Серия химическая, рекомендованных ВАК.

Структура диссертации. Диссертация включает введение, обзор литературы по выбранной тематике, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (202 наименования). Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, включает 13 таблиц, 41 схем и 53 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.8 – «химия элементоорганических соединений» в п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство» и п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-03-00946_a и №19-03-00740_a).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез, строение и свойства комплексов иттербия с анион-радикалом и дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$

Нагревание диимина $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ с избытком металлического иттербия в 1,2-диметоксиэтаноле в присутствии каталитического количества йода в течение 3 ч при 80 °С с дальнейшей перекристаллизацией из толуола приводит к образованию темных, почти черных кристаллов комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^{2-}\text{Yb}^{2+}(\text{dme})]$ (**1**, 79 %) (Схема 1).

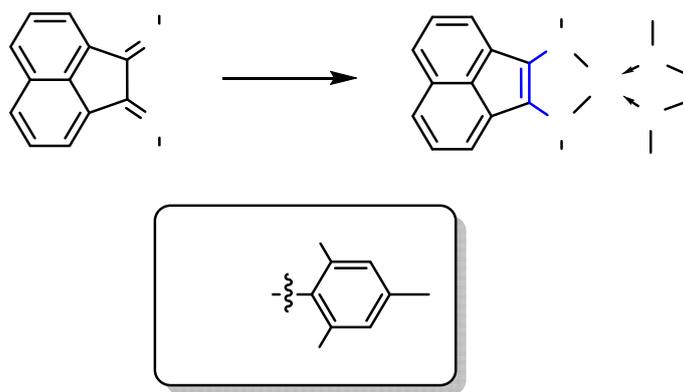


Схема 1. Синтез комплекса иттербия **1**

Согласно данным РСА, а также DFT-расчетов самариевого аналога $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^{2-}\text{Sm}^{2+}]$, в комплексе **1** имеет место электростатическое взаимодействие атома металла с одним фенильным кольцом бензгидрильного заместителя. (Рис. 1) Расстояние $\text{Yb}-\text{Ar}_{\text{centr}}$ равно 2.58 Å.

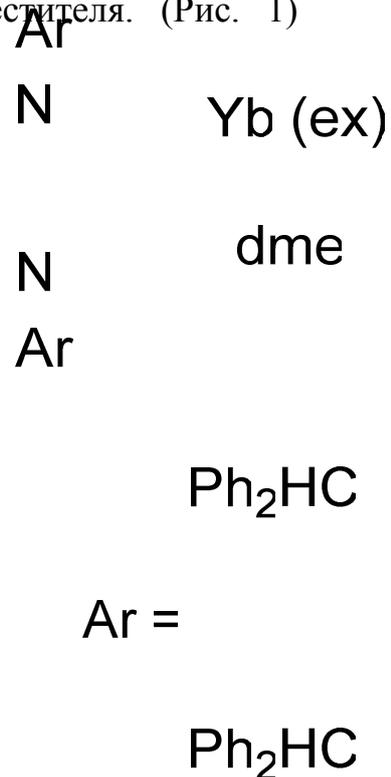
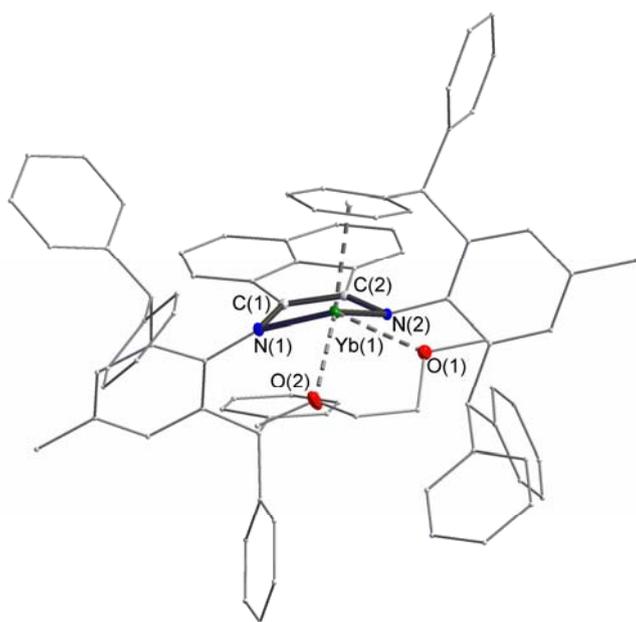


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **1**. Тепловые эллипсоиды представлены с 30 % вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Нагревание раствора комплекса **1** с 0.5 мольного эквивалента йода в толуоле (Схема 2) в течение 2 часов приводит к окислению лиганда до анион-радикального состояния и образованию мономерного комплекса $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^{\cdot-}Yb^{2+}I(dme)]$ (**2**) с выходом 54 %. Аналогично протекает окисление **1** хлоридом меди(I), приводящее к димеру $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^{\cdot-}Yb^{2+}Cl]_2$ (**3**, 66 %) (Схема 2).

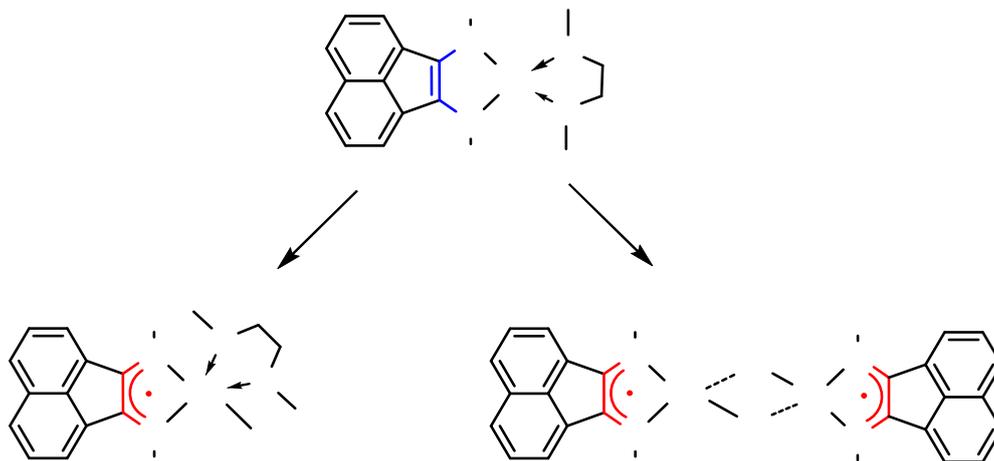
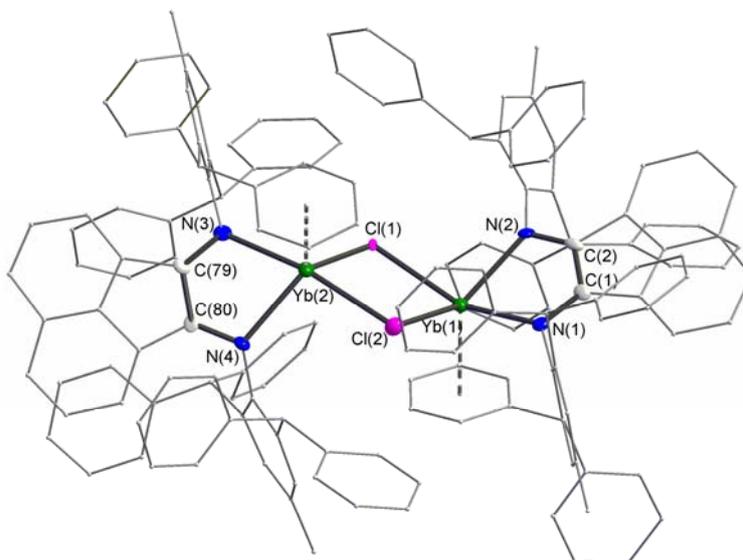


Схема 2. Синтез производных **2** и **3**

Соединение **3** не содержит координационного растворителя (Рис. 2) из-за занасыщения координационной сферы атома металла за счёт невалентных взаимодействий иттербия сфенильными кольцами лиганда. Расстояния $Yb(1)-Ar_{centr}$ и $Yb(2)-Ar_{centr}$ составляют 2.54 и 2.64 Å, соответственно.



2

Ar

N

N

Ar

1

1/2

1/2 I₂

Рисунок 2. Молекулярная структура комплекса **3**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50 % вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таким образом, в реакциях $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^{2-}Yb^{2+}(\text{dme})]$ с галогенсодержащими реагентами происходит окисление дииминового лиганда. Как и в случае производных dpp-bian степень окисления металла остается неизменной.

Реакция эквимольных количеств комплекса **2** с 2,2'-бипиридилем в толуоле сопровождается переносом электрона с металла на лиганд и образованием производного $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^{2-}Yb^{3+}I(\text{bipy})]$ (**4**) (67 %), в состав которого входит нейтральный 2,2'-бипиридил (Схема 3).

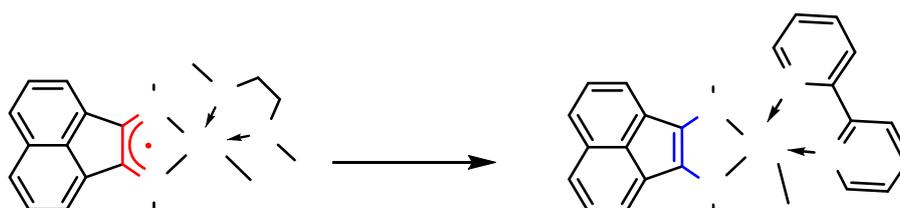


Схема 3. Синтез соединения **4**

В растворах соединений **1-4** термоиндуцированный молекулярный перенос электрона металл–лиганд не наблюдается. Об этом косвенно свидетельствует отсутствие изменения цвета растворов при изменении температуры.

2. Редокс-изомерные превращения в дитиокарбаматном комплексе иттербия с $Ar^{BIG}\text{-bian}$ лигандом

Реакция комплекса **1** с 0.5 мольного эквивалента тетраметилтиурамдисульфида в dme приводит к образованию соединения $[(Ar^{BIG}\text{-bian})Yb\{SC(S)NMe_2\}(\text{dme})]$ (**5**) (60 %) (Схема 4). По данным рентгеноструктурного анализа элементарная ячейка соединения **5** содержит два редокс-изомера, $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^{2-}Yb^{3+}\{SC(S)NMe_2\}(\text{dme})]$ (**5a**) и $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^{1-}Yb^{2+}\{SC(S)NMe_2\}(\text{dme})]$ (**5b**), которые различаются параметрами молекулярной структуры.

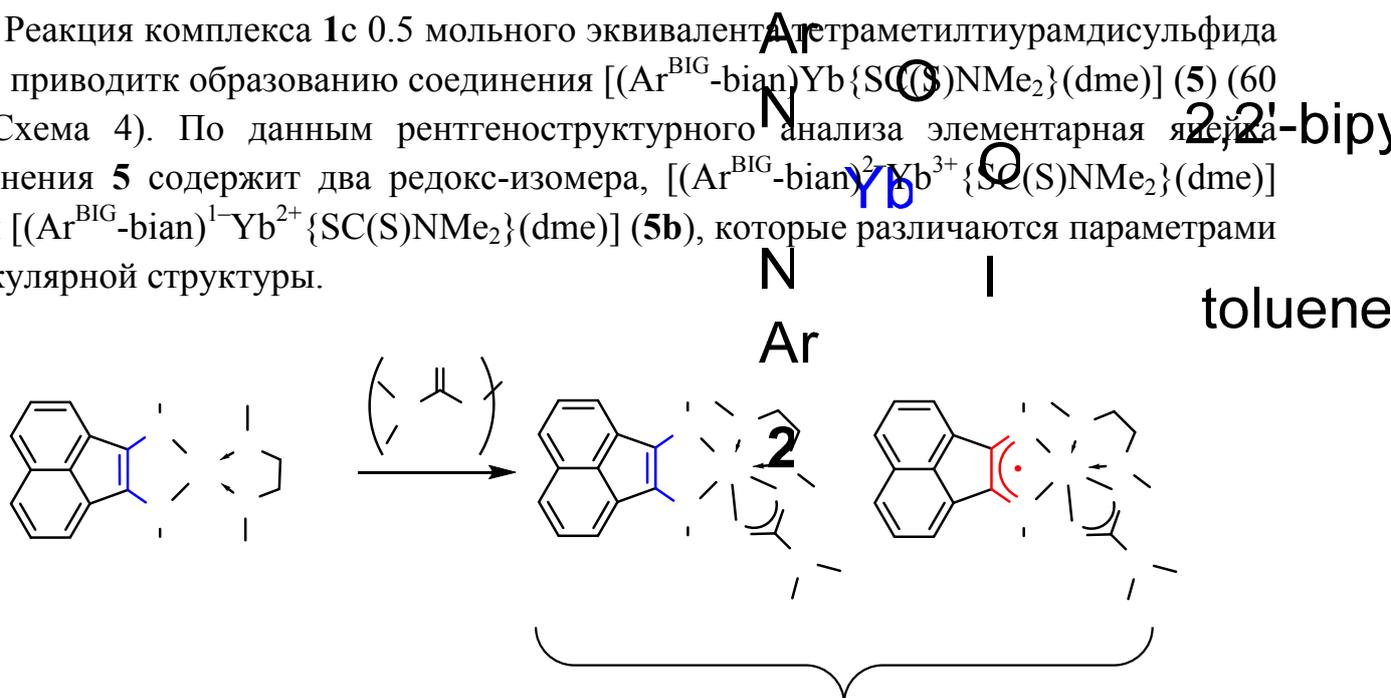


Схема 4. Окисление комплекса иттербия тетраметилтиурамдисульфидом

Согласно данным РСА параметры элементарной ячейки и соотношение редокс-изомеров в кристаллах соединения **5** изменяются в зависимости от температуры. Рентгеноструктурные эксперименты были выполнены при 40, 100, 190 и 350 К. При температуре 100 К в кристаллической ячейке комплекса **5** находятся четыре независимых молекулы. Три из них являются редокс-изомером **5a**, содержащим дианион $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ и Yb(III) , а одна молекула представляет собой редокс-изомер **5b**, который содержит анион-радикал $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ и Yb(II) . Таким образом, соотношение изомеров **5a** и **5b** равно 3 к 1. При повышении температуры в редокс-изомере **5a** происходит перенос электрона с дииминового лиганда на металл. При этом соотношение редокс-изомеров **5a** и **5b** постепенно изменяется и при 350 К становится равным 1:1. Таким образом, доля изомера **5b** в кристаллической ячейке увеличивается. Изменение соотношения редокс-изомеров в зависимости от температуры подтверждается также магнетохимическими исследованиями (Рис. 3, слева). На рисунке 3 справа показано изменение доли редокс-изомера **5b** в зависимости от температуры. Отсутствие линейности кривой на рисунке 3 справа при понижении температуры от 150 до 2 К обусловлено, по-видимому, различием зависимостей магнитных восприимчивостей редокс-изомера **5a** и соединения **4**. Зависимость магнитной восприимчивости последнего была использована в качестве стандарта изменения магнитной восприимчивости иона Yb(III) в изомере **5a**.

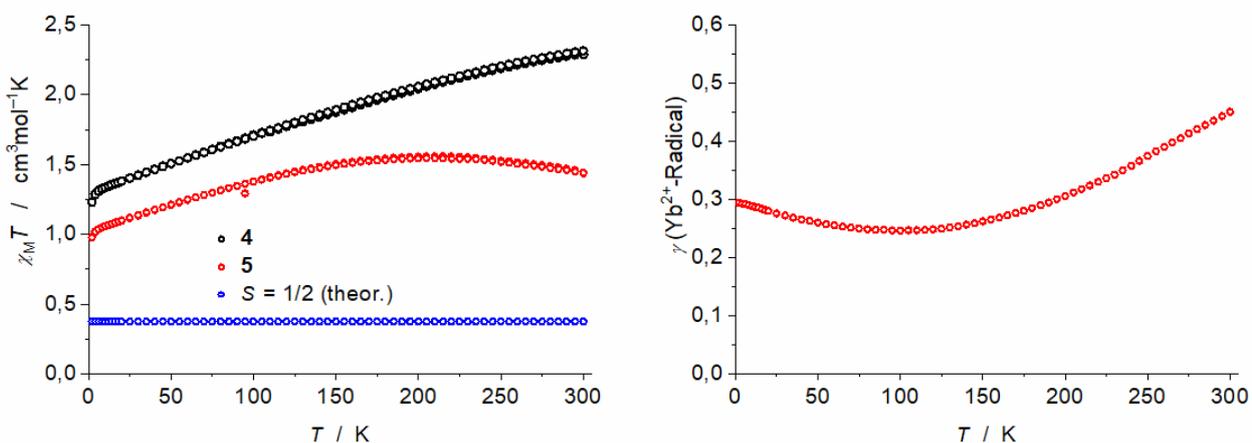


Рисунок 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для комплексов **4** и **5** (слева) и температурная зависимость доли изомера **5b** в соединении **5** (справа).

Растворы соединения **5** в сольватирующих и несольватирующих растворителях при изменении температуры обратимо меняют цвет. Согласно данным электронной спектроскопии поглощения в интервале температур 298–348 К в тетрагидрофуране имеет место перенос электрона металл–лиганд, что проявляется в плавном

уменьшением интенсивности полосы с максимумом поглощения при 616 нм (**5a**, дианион $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$) и одновременным росте интенсивности полосы с максимумом поглощения 517 нм (**5b**, анион-радикал $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$).

Таким образом, дитиокарбаматное соединение **5**, содержащее редкоземельный элемент, демонстрирует термоиндуцированную редокс-изомерию. Соединение **5** представлено двумя изомерами: **5a** содержит дианион $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ и трехвалентный иттербий, а **5b** – анион-радикал $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ и двухвалентный иттербий. Из данных электронной спектроскопии поглощения, PCA и SQUID измерений следует, что при увеличении температуры изомер **5a** постепенно превращается в **5b** за счёт переноса электрона с лиганда металл, как в растворе, так и в твердом состоянии. Как и в комплексах d-переходных металлов, низкотемпературный изомер в комплексе иттербия с $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лигандом имеет более окисленный металлический центр.

3. Синтез, строение и магнитные свойства циклопентадиенильного комплекса диспрозия с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$

В реакции избытка металлического диспрозия с 0.5 мольных эквивалента йода при 80 °С в 1,2-диметоксиэтаноле в течение 2 часов образуется $\text{DyI}_3(\text{dme})_n$. Добавление к полученной смеси 1.0 мольного эквивалента $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ и нагревание в течение 3 дней при 100 °С приводит к раствору соединения $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^{2-}\text{Dy}^{3+}\text{I}]$. Добавление к полученному раствору (после отделения от металла) 1.0 мольного эквивалента Cp^*K ($\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5$ -пентаметилциклопентадиенил) приводит к образованию комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^{2-}\text{Dy}^{3+}\text{I}(\text{Cp}^*)][\text{K}(\text{dme})_4]$ (**6**, Схема 5), который кристаллизуется из раствора dme с выходом 44 %.

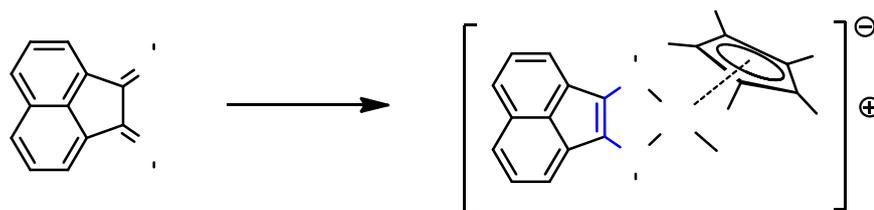


Схема 5. Синтез комплекса **6**

Согласно данным магнетохимических измерений в температурном интервале 1.8-3.0 Кв комплексе **6** (Рис. 4) наблюдается магнитный гистерезис (скорость развертки поля 9.7 мТл/с), что однозначно указывает на то, что комплекс проявляет свойства молекулярного магнита. Петля гистерезиса исчезает при 3К, что является температурой блокировки (T_B) молекулярного магнита. Температурная зависимость полученных расчетных времен релаксации τ изображена на рисунке 5. Полученные точки отклоняются от линейного закона Аррениуса, что говорит о

необходимости учёта дополнительных релаксационных процессов. В случае **6** весь температурный диапазон соответствует релаксационным процессам Рамана и Орбаха.

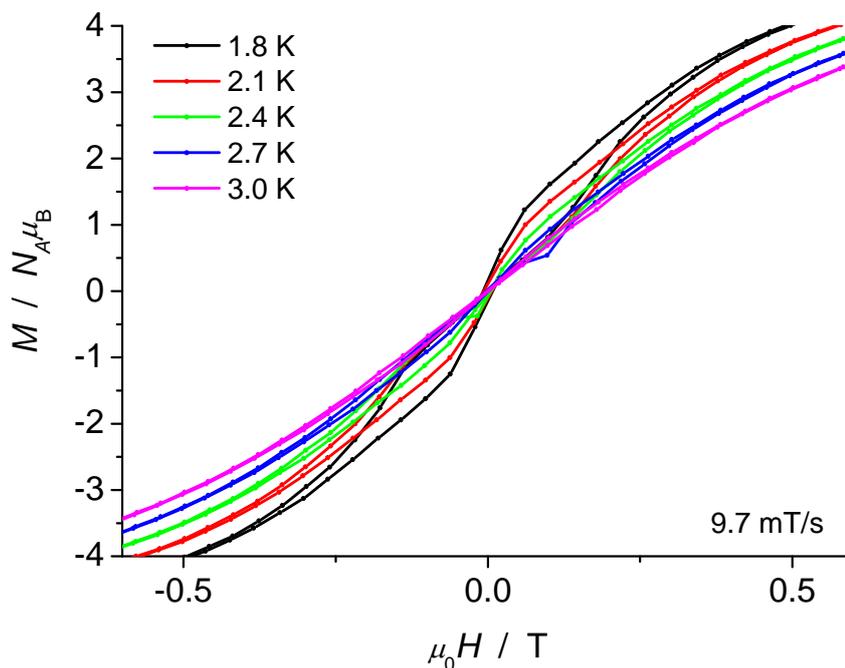


Рисунок 4. Петли магнитного гистерезиса в соединении **6** в интервале температур 1.8-3.0 К.

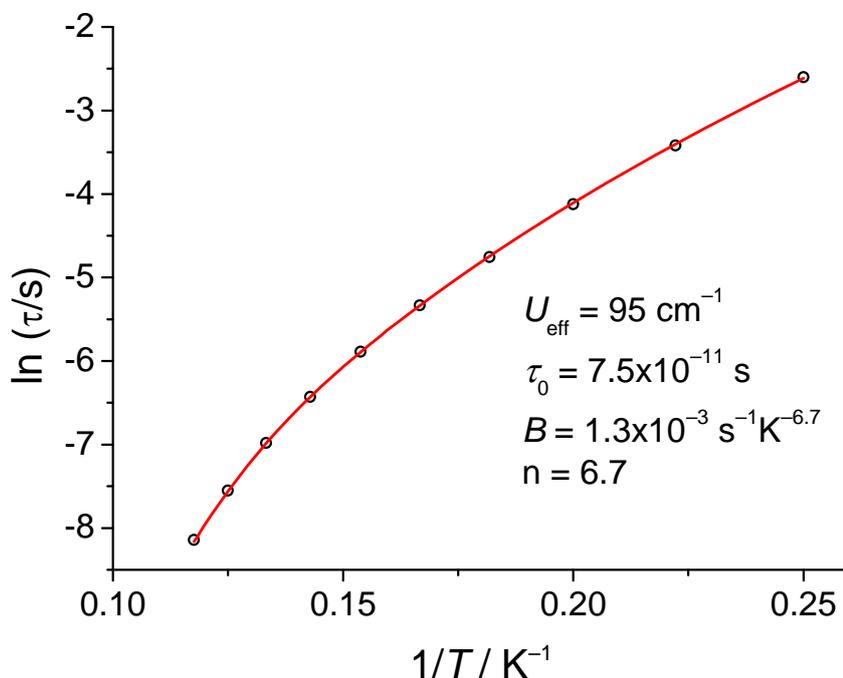


Рисунок 5. График Аррениуса температурной зависимости τ в соединении **6** при $H_{dc} = 1000$ Э.

Таким образом, комплекс диспрозия **6** проявляет свойства молекулярного магнита с параметрами наилучшего соответствия: $B = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{К}^{-6.7}$, $n = 6.7$, $U_{\text{eff}} = 95 \text{ см}^{-1}$, $\tau_0 = 7.5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$, $T_B = 3 \text{ К}$ (9.7 мТл/с).

4. Синтез, строение и свойства гетеробиметаллических комплексов иттербия и кальция с трианионом dpp-bian

Для получения гетеробиметаллических комплексов с три- и тетраанионом dpp-bian мы проводили восстановление комплексов РЗЭ, содержащих дианион dpp-bian, 1.0 мольных эквивалентом или избытком щелочного металла соответственно. Восстановление комплекса *in situ* металлическим калием (1.0 моль.экв.) протекает с образованием комплекса $[(\text{dpp-bian})^{3-} \text{Yb}^{2+} \text{K}^+(\text{thf})_2]$ (**9**, 27 %), содержащим трианион dpp-bian (Схема 6). Поскольку комплексы кальция(II) и иттербия(II) изоструктурны из-за близости их ионных радиусов (1.00 и 1.02 Å, соответственно) было проведено аналогичное восстановление комплекса $[(\text{dpp-bian})^{2-} \text{Ca}^{2+}(\text{thf})_4]$ (**8**). Аналог комплекса **9** соединение $[(\text{dpp-bian})^{3-} \text{Ca}^{2+} \text{K}(\text{thf})_2]$ (**10**) было получено с выходом 19 % (Схема 6).

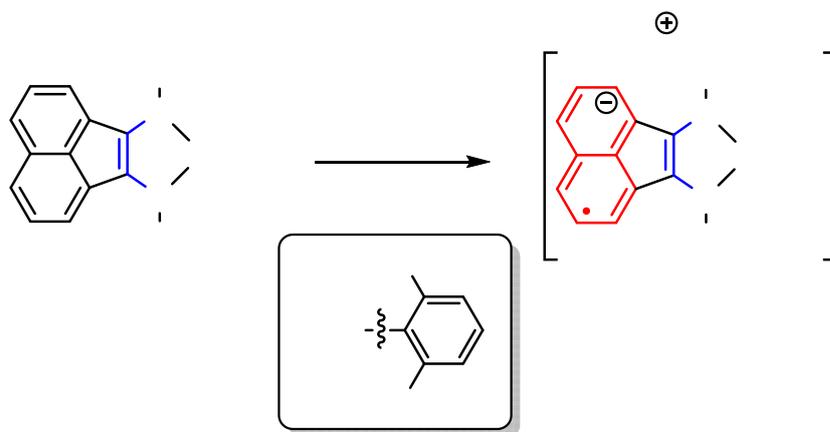


Схема 6. Синтез комплексов **9** и **10**

Присутствие в комплексах **9** и **10** парамагнитного трианиона dpp-bian позволило охарактеризовать соединения спектроскопией ЭПР (Рис. 6). Константы сверхтонкого взаимодействия (СТС) указывают на взаимодействие неспаренного электрона с шестью протонами нафталиновой части лиганда, а также с двумя ядрами азота ^{14}N . Более высокие константы СТС ^1H по сравнению с константами ^{14}N указывают на делокализацию спиновой плотности преимущественно по нафталиновому фрагменту, подтверждая наличие dpp-bian трианиона в комплексах **9** и **10**. В спектре комплекса **9** также наблюдается расщепление сигнала на ядрах изотопов иттербия.

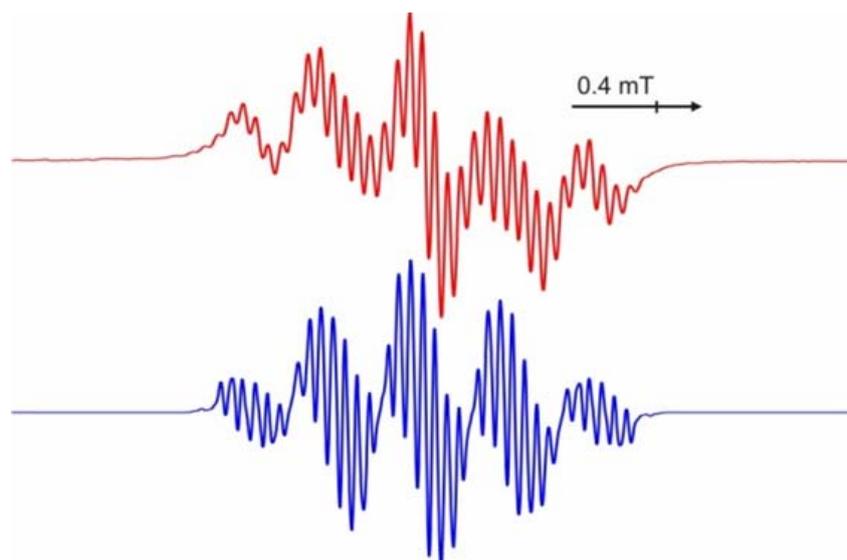


Рисунок 6. ЭПР спектр комплекса **9** (thf, 298 К); красный - экспериментальный; синий - рассчитанный: $g_i = 2.00406$; $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.482$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.427$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.376$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.362$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.060$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.036$, $a_i(2 \times ^{14}\text{N}) = 0.005$, $a_i(1 \times ^{173}\text{Yb}) = 0.05$, $a_i(1 \times ^{171}\text{Yb}) = 0.18$ мТл.

5. Синтез, строение и свойства гетеробиметаллических комплексов иттербия и тулия с тетраанионом dpp-bian

Восстановление комплекса иттербия $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Yb}^{2+}(\text{thf})_n]$ (**7**) *in situ* избытком металлического калия в тетрагидрофуране проходит с образованием гетеробиметаллического комплекса $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{Yb}^{2+}\text{K}_2^+(\text{thf})_4]_2$ (**11**, 64 %, Схема 7), содержащего тетраанион dpp-bian. Восстановление комплекса $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Ca}^{2+}(\text{thf})_4]$ (**8**) *in situ* избытком металлического лития в тетрагидрофуране приводит к образованию комплекса $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{Ca}^{2+}\text{Li}_2(\text{thf})_4]_2$ (**12**, 44 %). С использованием в качестве восстановителей металлических натрия и калия получены соединения $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{Ca}^{2+}\text{Na}_2(\text{thf})_4]_2$ (**13**, 46 %) и $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{Ca}^{2+}\text{K}_2(\text{thf})_4]_2$ (**14**, 62 %) соответственно (Схема 8).

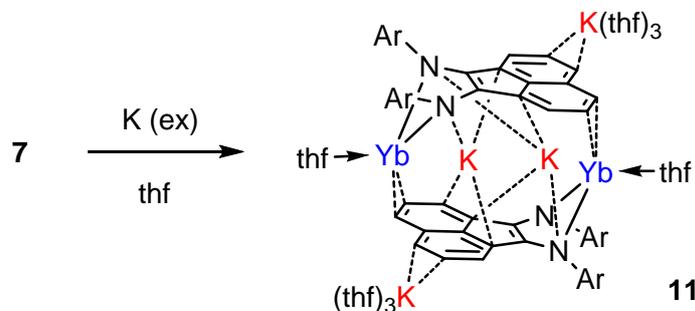


Схема 7. Синтез комплекса **11**

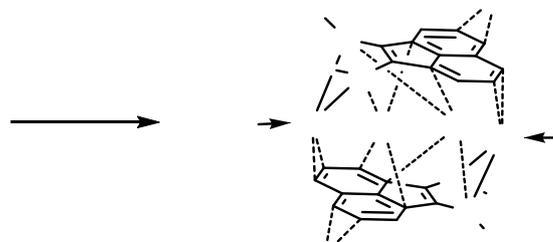


Схема 8. Получение комплексов **12-14** $M(ex)$

Реакция смеси $(dpp-bian)Yb + 0.5YbI_2$ (*insitu* восстановлением $dpp-bian$ избытком металлического иттербия в тетрагидрофуране в присутствии 0.5 мольного эквивалента йода) с избытком металлического калия (Схема 9) приводит к образованию соединения $[(dpp-bian)^{4-}_2Yb_3^{2+}K_2^+(thf)_8]$ (**15**, 65 %).

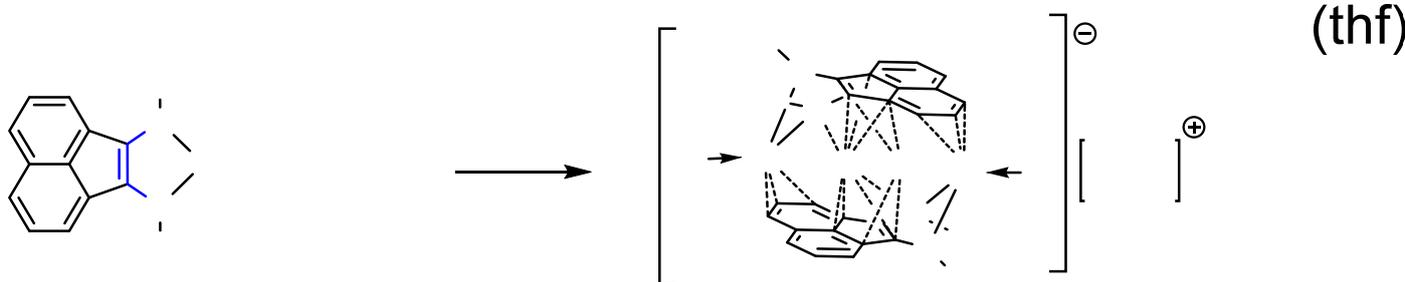


Схема 9. Синтез комплекса **15**

Восстановление $dpp-bian$ избытком металлического тулия в присутствии 0.5 мольного эквивалента 1,2-дибромстильбена при кипячении в тетрагидрофуране в течение нескольких часов приводит к образованию $[(dpp-bian)TmBr(thf)_n]$ *insitu*. Перемешивание полученного раствора с избытком металлического натрия в течение восьми часов приводит к комплексу $[(dpp-bian)^{4-}Tm^{3+}Na^+(thf)]_2$ (**16**, 46 %, Схема 10).

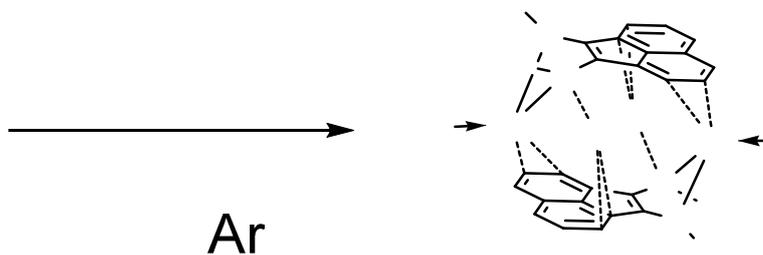


Схема 10. Образование комплекса **16** $K(ex), thf$

По данным РСА комплексы **15** и **16** имеют следующую структуру: тетраанионы $dpp-bian$ расположены параллельно друг другу с ориентацией «голова к хвосту». Находящиеся между ними катионы щелочных металлов не координируют молекулы растворителя. То же относится и к атому $Yb(2)$ в комплексе **15**. Таким образом, восстановлением щелочными металлами комплексов иттербия, кальция и

тулия, содержащих дианион dpp-bian, были синтезированы гетеробиметаллические комплексы с три- и тетраанионом лиганда. При этом восстановлению подвергается нафталиновый фрагмент лиганда. В комплексах с тетраанионом происходит сборка двух dpp-bianлигандов в сэндвичевую структуру благодаря многочисленным атрактивным взаимодействиям ионов металла с лигандами. Заполняемость пространства между лигандами катионами металлов зависит от природы металла, либо, как в случае в комплексах иттербия – от соотношения реагентов.

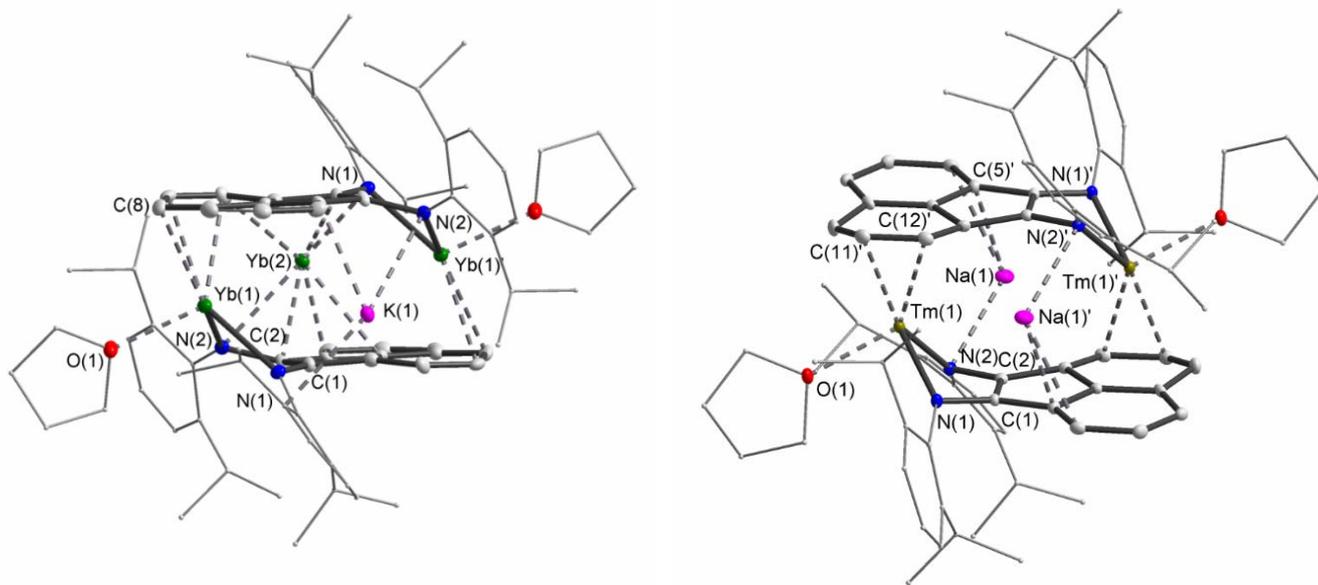


Рисунок 7. Молекулярные структуры аниона **15** (слева) и комплекса **16** (справа).
Тепловые эллипсоиды 30 %. Атомы водорода не показаны.

Нами было показано, что элементы 14 группы (германий, бор) тоже способны образовывать соединения, содержащие трианион $[(\text{H-dpp-bian})^{3-}\text{Ge}]$ **(17)** (Рис. 8, слева) и тетраанион $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{BBrLi}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ **(18)** (Рис. 8, справа) dpp-bian.

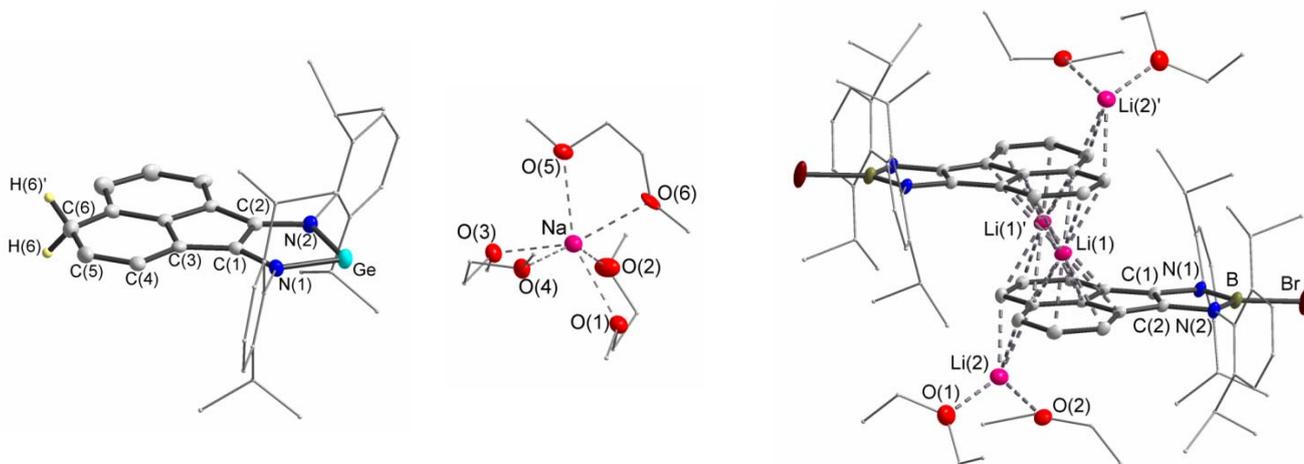


Рисунок 8. Молекулярные структуры комплексов **17** (слева) и **18** (справа).
Тепловые эллипсоиды 30 %. Атомы водорода не показаны.

Важно отметить, что трианион комплексов лантаноидов отличается от трианиона соединений бора и германия. В первом случае происходит одноэлектронное восстановление нафталинового фрагмента лиганда до образования комплекса с трианиономлиганда. В случае комплексов бора и германия происходит двухэлектронное восстановление нафталиновой части лиганда до тетраанионного состояния с последующим протонированием и образованием комплекса с «протонированным» трианиономлиганда.

С целью получения нового лиганда на основе аценафтен-1,2-диимина, а именно содержащего одногидрированное шестичленное кольцо, был проведен гидролиз натриевой соли тетрааниона $dpp\text{-bian}^{4-}$. Добавление 4.0 мольных эквивалентов воды к замороженному раствору $[(dpp\text{-bian})^{4-}Na_4(dme)_n]_2$ (*insitu* из $dpp\text{-bian}$ и избытка металлического натрия в 1,2-диметоксиэтаноле) приводит к N-(2,6-диизопропилфенил)-2-[(2,6-диизопропилфенил)имино]-6,7,8-тригидроаценафтилен-1-амину (1,6,7,8- H_4 - $dpp\text{-bian}$ (**19**), 60 %, Схема 11).

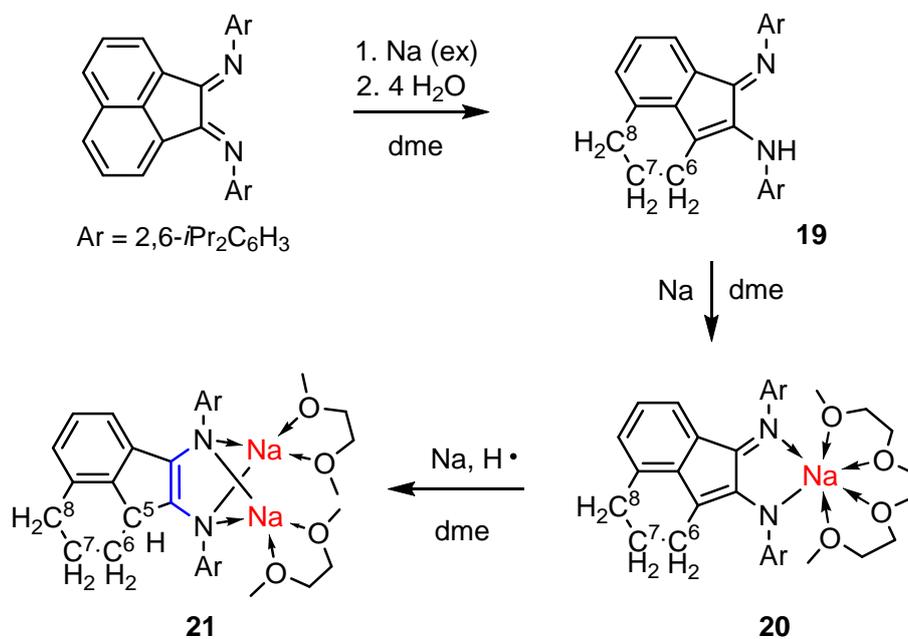


Схема 11. Синтез комплексов 19-21

Показано, что аминокимин **19** может быть восстановлен металлическим натрием до моноаниона $[(6,7,8\text{-}H_3\text{-}dpp\text{-}bian)Na(dme)_2]$ (**20**) и дианиона $[(5,6,7,8\text{-}H_4\text{-}dpp\text{-}bian)Na_2(dme)_2]$ (**21**) (Схема 11). Полученные соли охарактеризованы спектрально и методом РСА и могут быть использованы для получения комплексов лантаноидов по обменным реакциям.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Восстановление аценафтен-1,2-диимина $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ металлическим иттербием в 1,2-диметоксиэтаноле дает комплекс иттербия(II) с дианионным $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}(\text{dme})]$. За счет электростатического взаимодействия одно из ароматических колец бензгидрильного заместителя эффективно экранирует катион иттербия, препятствуя координации второй молекулы растворителя;
2. Установлено, что действие галогенсодержащих окислителей на комплекс $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}(\text{dme})]$ приводит к образованию производных двухвалентного иттербия с анион-радикалом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, а не комплексов трехвалентного иттербия с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$;
3. В дитиокарбаматном комплексе иттербия $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}\{\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2\}(\text{dme})]$, полученном окислением $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}(\text{dme})]$ тиурамдисульфидом, как в растворе, так и в кристалле обнаружена термически-индуцируемая редокс-изомерия. В кристалле смесь изомеров может рассматриваться как твердый раствор одного изомера в другом. Понижение температуры приводит к преобладанию изомера, содержащего атом металла в более высокой степени окисления: при 100 К соотношение изомеров Yb(III)/Yb(II) равно 3 к 1, при 350 К - 1 к 1;
4. Циклопентадиенильный комплекс диспрозия $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{DyICp}^*][\text{K}(\text{dme})_4]$, проявляет свойства молекулярного магнита: $U_{\text{eff}} = 95 \text{ см}^{-1}$, $\tau_0 = 7.5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ и $T_B = 3 \text{ К}$ (9.7 мТл/с);
5. Восстановление комплексов иттербия, тулия и кальция, содержащих дианион dpp-bian , щелочными металлами приводит к гетеробиметаллическим производным с три- и тетраанионом dpp-bian . В кристалле все полученные соединения имеют сэндвичевую структуру, в которой катионы щелочных металлов связывают два расположенных параллельно dpp-bian лиганда;
6. Восстановлением щелочными металлами производных бора и германия с дианионным dpp-bian получены комплексы, содержащие протонированный трианион, а также тетраанион dpp-bian лиганда;
7. Гидролиз натриевой соли $[(\text{dpp-bian})\text{Na}_4(\text{dme})_n]_2$ дает новое органическое соединение N-(2,6-диизопропилфенил)-2-[(2,6-диизопропилфенил)имино]-6,7,8-тригидроаценафтилен-1-амин (1,6,7,8- $\text{H}_4\text{-dpp-bian}$), которое может быть восстановлено натрием до моно- и дианиона и использовано в качестве лиганда в координационной химии.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Fedushkin I. L. Ca(II), Yb(II) and Tm(III) complexes with tri- and tetra-anions of 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene / I. L. Fedushkin, **D. A. Lukina**, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, A. V. Cherkasov // *Chemical Communication*. – 2018. – Т. 54, № 92. – С. 12950–12953.
2. **Lukina D. A.** Alkali metal reduction of 1,3,2-diazaborol and 1,3,2-diazagermol derivatives based on 1,2-bis-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene / D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, E. A. Kozlova, I. L. Fedushkin // *Dalton Transaction*. – 2020. – Т. 49, № 9. – С. 2941–2946.
3. **Lukina D. A.** Low-Coordinate Sm(II) and Yb(II) Complexes Derived from Sterically-Hindered 1,2-Bis(imino)acenaphthene (Ar^{BIG}-bian) / D. A. Lukina, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, E. V. Baranov, S. Demeshko, S. Yu. Ketkov, I. L. Fedushkin // *Dalton Transaction*. – 2020. – Т. 49, № 41. – С. 14445–14451.
4. **Lukina D. A.** 2-Imino-6,7,8-trihydroacenaphthylen-1-amine: synthesis and reduction with sodium / D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2021. – Т. 70, № 5. – С. 908–915.
5. Соколов В. Г. Комплексы самария и иттербия на основе стерически загруженного 1,2-бис(имино)аценафтена / В. Г. Соколов, **Д. А. Лукина**, А. А. Скатова, М. В. Москалев, Е. В. Баранов, И. Л. Федюшкин // *Известия Академии Наук. Серия химическая* – 2021. – № 11. – С. 2119–2129.
6. **Lukina D.** The heterometallic complexes supported with polyanionic redox-active diimine ligand / D. Lukina, A. Lukoyanov, A. Skatova, I. Fedushkin // XXVII International Chugaev conference on coordination chemistry, Нижний Новгород, 2017, С. 88.
7. **Лукина Д. А.** Полианионы на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]-аценафтена (dpp-BIAN) / Д. А. Лукина // XXII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки, Княгинино, 2017, С. 108–109.
8. **Лукина Д. А.** Гетерометаллические производные с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом / Д. А. Лукина, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // IV Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 2018, С. 38–39.
9. **Лукина Д. А.** Три- и тетраанионные комплексы с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом / Д. А. Лукина // XXIII Нижегородская

сессия молодых ученых. Естественные, математические науки, Нижний Новгород, 2018, С. 78.

10. **Лукина Д. А.** Синтез комплексов элементов 13 и 14 групп с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминным лигандом / Д.А.Лукина, А.А.Скатова, А.Н.Лукоянов, И.Л. Федюшкин // I Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», Казань, 2018, С. 131.
11. **Лукина Д. А.** Комплексы РЗЭ с полианионным dpp-bian лигандом (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) / Д.А. Лукина, А.Н.Лукоянов, А.А.Скатова, И.Л. Федюшкин / IV Всероссийская конференция с международным участием «IV Российский день редких земель» / Москва, 2018, С.98–99.
12. **Lukina D.** Ytterbium and samarium complexes with sterically hindered diimine ligands / D. Lukina, A. Skatova, V. Sokolov, I. Fedushkin. // ChemShip-2019/Topical Problems of Modern Chemistry. International conference «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)», Нижний Новгород, 2019, С. 114.
13. **Лукина Д. А.** Комплексы иттербия и самария с полианионным аценафтен-1,2-дииминным лигандом / Д.А. Лукина, А.А. Скатова, И.Л. Федюшкин // V Всероссийская конференция с международным участием «V Российский день редких земель», Нижний Новгород, 2019, С.61.
14. **Лукина Д. А.** Гомо- и гетерометаллические комплексы с полианионными аценафтен-1,2-дииминными лигандами / XXIV Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки // Нижний Новгород, 2019, С.153–154.
15. **Лукина Д. А.** Редокс-изомерные превращения в комплексе иттербия со стерически загруженным лигандом / Д. А. Лукина, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», Казань, 2020, С. 127.
16. **Lukina D. A.** Redox isomerism in the ytterbium complex with diimine ligand / D. A. Lukina, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin // MolMag-2021: IX International conference «High-spin molecules and molecular magnets» and XIV Russian-Japanese workshop «Open shell compounds and molecular spin devices», Нижний Новгород, 2021, С. 108.
17. **Лукина Д. А.** Комплексы редкоземельных элементов с дииминными лигандами в различных редокс-состояниях / Д. А. Лукина, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // V Молодежная школа-конференция «Физико-

химические методы в химии координационных соединений», Туапсе, 2021, С. 190.