

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

на правах рукописи



ЛУКИНА ДАРЬЯ АЛЕКСЕЕВНА

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

1.4.8 – химия элементоорганических соединений
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН И.Л. Федюшкин

Нижний Новгород – 2022

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор	8
1.1. Комплексы редкоземельных элементов с дииминовыми лигандами: синтез, строение и свойств.....	8
1.1.1. Редкоземельные элементы	8
1.1.2. Дииминовые лиганды	11
1.1.3. Комплексы лантаноидов с 1,4-диаза-1,3-бутадиенами (dad)	14
1.1.4. Комплексы лантаноидов с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами (bian)	16
1.2. Внутримолекулярный перенос электрона в комплексах с редкоземельными элементами.....	24
1.3. Молекулярный магнетизм комплексов с f-элементами	29
1.4. Комплексы редкоземельных элементов с органическими полианионными лигандами.....	34
Глава 2. Результаты и их обсуждение	40
2.1. Реакции комплексов РЗЭ по дииминовому фрагменту Ar^{BIG} -bian лиганда	40
2.1.1. Синтез, строение и свойства комплексов иттербия с анион-радикалом и дианионом Ar^{BIG} -bian	40
2.1.2. Редокс-изомерные превращения в дитиокарбаматном комплексе иттербия с Ar^{BIG} -bian ...	50
2.1.3. Синтез, строение и магнитные свойства циклопентадиенильного комплекса диспрозия с дианионом Ar^{BIG} -bian лиганда	62
2.2. Реакции металлокомплексов по нафталиновому фрагменту dpp-bian лиганда: получение полианионов.....	68
2.2.1. Синтез, строение и свойства гетеробиметаллических комплексов иттербия и кальция с трианионом dpp-bian лиганда	68
2.2.2 Синтез, строение и свойства гетеробиметаллических комплексов иттербия, кальция и тулия с тетраанионом dpp-bian.....	70
2.2.3. Синтез, строение и свойства комплексов бора и германия с три- и тетраанионом dpp-bian.....	77
2.2.4. Гидролиз комплекса натрия с тетраанионом dpp-bian: получение 1,6,7,8- H_4 -dpp-bian	85
Глава 3. Экспериментальная часть	94
3.1. Физико-химические методы исследования	94
3.2. Общая техника эксперимента	96
Заключение	107
Список сокращений и условных обозначений	108

Список литературы	110
Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.....	129

Введение

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. [1] 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). [2-7] Такие производные могут стать прекурсорами материалов, свойства которых регулируются путем внешнего воздействия [8] и которые могут найти применение в молекулярных устройствах электроники и спинтроники, а также различного рода сенсорах. [9-10] 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). [11-14] 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. [11-15] 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 наличие π-системы, способной принять до четырёх электронов с образованием соответствующих анионных форм. Комплексы переходных металлов на основе Ar-bian лигандов являются эффективными катализаторами реакций органического синтеза, в том числе полимеризации олефинов. [16] 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. [11, 12] 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-bian лиганды 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 bian-лигандами в различных состояниях восстановления;
2. Получение комплексов редкоземельных элементов с моно-, ди-, три- и тетра-анионами аценафтен-1,2-дииминов;
3. Установление строения полученных соединений в кристаллическом состоянии и в 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 с 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. Р. В. Румянцевым (ИМХ РАН), к.х.н. Е. В. Барановым (ИМХ РАН), А. В. Черкасовым (ИМХ РАН), Е. А. Козловой (ИМХ РАН) и П. Никсдорф (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. К. А. Кожановым (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).

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Комплексы редкоземельных элементов с дииминовыми лигандами: синтез, строение и свойства

1.1.1. Редкоземельные элементы

Группа редкоземельных элементов (РЗЭ) включает в себя скандий, иттрий и 15 элементов лантаноидов (от лантана до лютеция). Лантаноиды (Ln) имеют общую электронную конфигурацию $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ (n = от 0 (La) до 14 (Lu)), и их наиболее стабильная степень окисления, особенно в воде, равна +3 с конфигурацией $[\text{Xe}] 4f^n$, хотя химия богата и их двухвалентными состояниями в неводных растворителях. [17] Высокая компактность и экранированность 4f-орбиталей 5p- и 6s- орбиталями препятствует эффективному перекрыванию f-орбиталей лантаноидов с молекулярными орбиталями лиганда, что свидетельствует о безучастности f-уровней в образовании связей. [18] Наилучшее перекрывание орбиталей лиганда достигается с расположенными выше и более диффузными 5d-орбиталями атомов лантаноидов. Большое внимание этому вопросу уделялось в работах Цуцуи, [10-20] который считал, что несмотря на приведенные выше ограничения, f-электроны вносят существенный вклад в ковалентную составляющую связи Ln–лиганд. Однако, действительный вклад невелик.

Лантаноиды относятся к сильноэлектроположительно заряженным элементам. Величины их стандартных электродных потенциалов близки к таковым для щелочных и щелочноземельных металлов (Табл. 1). Поэтому свойства комплексов с РЗЭ описываются ионными взаимодействиями. Лантаноиды, как и d-переходные металлы, имеют достраивающуюся внутреннюю оболочку, что могло бы привести к подобию их свойств. Однако переход от достраивающегося d-уровня к f-уровню приводит к резкому изменению физико-химических свойств металлоорганических соединений. Существенным различием является то, что к производным РЗЭ не применимо правило 18 электронов, работающее в случае d-металлов. (Этот факт является косвенным подтверждением отсутствия взаимодействия f-уровней атома Ln с молекулярными орбиталями лигандов).

Первоначально в ряду лантаноидов в молекулярных комплексах в растворе были известны только три иона Ln^{2+} : с наполовину заполненной оболочкой $4f^7$ – Eu^{2+} , полностью заполненной $4f^{14}$ – Yb^{2+} и приближающейся к наполовину заполненной оболочке $4f^6$ – Sm^{2+} . [21-26] Поскольку наполовину заполненная оболочка более устойчива, чем заполненная, с точки зрения электронной конфигурации можно объяснить относительный порядок ($4f^n$ (Ln^{3+}) +

$e^- \rightarrow 4f^{n+1} (Ln^{2+})$) стандартных водных потенциалов восстановления для Eu и Yb: - 0.35 и - 1.15 В. [21-24] Наиболее устойчивыми являются производные европия(II).

Таблица 1. Физические характеристики некоторых лантаноидов. [27]

Элемент	R_i , нм	E_{red}^0 , В	$\mu_{eff}(Ln^{3+})$, мБ
La	121.6	-3.1	0
Ce	119.6	-3.2	2.3-2.5
Sm	113.2	-1.55	1.4-1.7
Eu	112.0	-0.35	3.3-3.5
Tb	109.5	-3.7	9.5-9.8
Dy	108.3	-2.5	10.4-10.6
Tm	105.2	-2.3	7.1-7.5
Yb	104.2	-1.15	4.3-4.9

R_i - Ионный радиус для Ln^{3+} с координационным числом 9; (E_{red}^0) - $Ln^{3+} + e^- \rightarrow Ln^{2+}$, расчетное значение (Sm, Eu, Yb - H_2O); μ_{eff} - эффективный магнитный момент.

Следует отметить, что условия этих стандартных восстановительных потенциалов редко совпадают с условиями реальных реакций, так что редокс-потенциалы в конкретных реакциях могут значительно отличаться от этих значений. А также экспериментальные редокс-потенциалы известны только для Eu^{2+} , Yb^{2+} и Sm^{2+} . Остальные значения, приведенные в таблице 1, оценены на основе этих трех экспериментальных значений с помощью соотношения, включающего эффективный заряд ядра, параметры Рака (Racah), а также спин-орбитального взаимодействия и f-d энергии поглощения для ионов Ln^{3+} . [21]

Длины связей в комплексах, содержащих Ln^{2+} , можно оценить по аналогичным расстояниям в соответствующих комплексах с ионами Ln^{3+} , добавив различия ионных радиусов между Ln^{2+} и Ln^{3+} . [28-30] Для Eu^{2+} , Yb^{2+} и Sm^{2+} величины радиусов ионов Ln^{2+} больше, чем для Ln^{3+} , примерно на 0.16-0.19 Å. Например, расстояния Ln – C_{centr} в $4f^6 Sm^{2+}(C_5Me_5)_2Sm(thf)_2$ [31] и его аналога, $4f^5 Sm^{3+}[(C_5Me_5)_2Sm(thf)_2]^+$, [32] равны 2.42 и 2.60 Å, соответственно, т.е. происходит удлинение связи на 0.18 Å при изменении ионного радиуса металла Sm^{2+} на Sm^{3+} . Обширные данные выявили систематическую взаимосвязь между ионным радиусом металла, длиной связи, и состоянием окисления металла.

Еще одной характеристикой ионов Ln^{2+} является то, что они обычно имеют интенсивные цвета, которые можно отнести к разрешенным по Лапорту $4f - 5d^{14}$ переходам. Атомные спектры показывают, что 5d-орбитали ионов Ln^{2+} находятся на 20000-30000 cm^{-1} выше уровней 4f, [28] и, следовательно, переходы 4f-5d могут генерировать сильно окрашенные комплексы. В

то время как в комплексах Ln^{3+} 5d-уровни слишком высоки по энергии (обычно 40000-50000 см^{-1}) чтобы можно было наблюдать такие переходы в видимой области (кроме Ce^{3+}). [38, 44, 45]

Достаточно большой размер ионов РЗЭ и наличие доступных вакантных 5d-орбиталей делает их сильными Льюисовскими кислотами. Наиболее распространенным координационным числом в металлоорганических соединениях РЗЭ является 4, но КЧ может достигать 9 и 12. [18] Высокая комплексообразующая способность соединений РЗЭ обуславливается, прежде всего наличием у металлов незаполненной $5d_{z^2}$ -орбитали. [18] Такая способность определяет каталитическую активность комплексов РЗЭ во многих процессах. В последнее время их стали использовать для активации малых молекул. [2-7]

Электронную структуру ионов лантаноидов определяют некоторые взаимодействия (Рис. 1): межэлектронное отталкивание, спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействия через электростатическое поле лиганда приводят к расщеплению $2J + 1$ (J - квантовое число полного углового момента) вырождения состояний свободных ионов с образованием состояний m_J . [8, 33] Затем состояния m_J дополнительно разделяются в присутствии магнитного поля в соответствии с зеемановским взаимодействием.

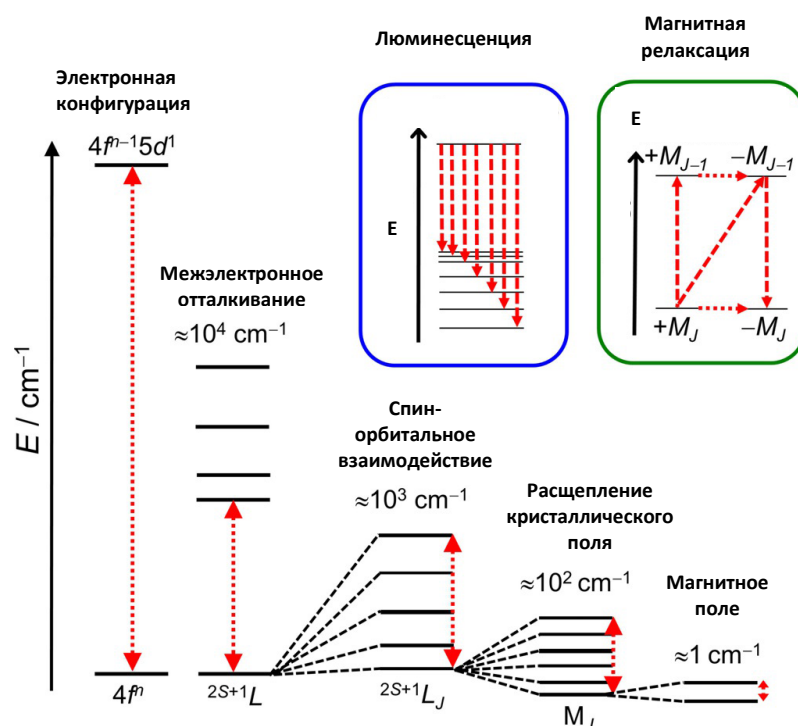


Рисунок 1. Возмущения, влияющие на электронную структуру ионов лантаноидов (показаны приблизительные величины). На вставке синим цветом показаны типичные линии излучения люминесценции из возбужденного состояния в основной мультиплет расщепленного кристаллического поля. На вставке зеленым цветом показаны пути магнитной релаксации (Орбах и квантовое туннелирование; пунктирные красные стрелки).

Большинство ионов лантаноидов обладают высоким спин-орбитальным взаимодействием, и фактически, оно представляет собой гораздо более сильное возмущение электронной структуры, чем расщепление кристаллического поля. Однако именно расщепление последнего определяет величину магнитной анизотропии, являющейся предпосылкой свойств мономолекулярного магнита. Высокая парамагнитность многих ионов лантаноидов также способствует увеличению применения последних. Например, изотропный Gd(III) ($4f^7$) широко используется в таких приложениях, как контрастные вещества для МРТ и магнитные охладители. [34, 35]

1.1.2. Дииминовые лиганды

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) (Схема 1) и аценафтен-1,2-диимины (bian) (Схема 2). Благодаря конформационной жесткости хелатирующего фрагмента 1,2-бис(арилимино)аценафтонов (Ar-bian), а также возможности варьировать арильные заместители у атомов азота дииминовой части лиганда в более широком диапазоне соединения d-элементов с лигандами Ar-bian оказались эффективными катализаторами реакции образования углерод-углеродных связей, [36] гидрирования алкенов, иминов, хинолона [37] и, особенно, олиго- и полимеризации олефинов [38-49]. А в координационной химии непереходных металлов стало возможным синтезировать N-гетероциклические силилены, [50] гермилены, [51] комплексы со связью металл–металл, [52-56] алкил и производные гидридов [57-62]. Некоторые из указанных соединений металлов основной подгруппы проявляют каталитическую активность в реакциях органического синтеза. [63]

Также, как и 1,4-диаза-1,3-бутадиены, аценафтен-1,2-диимины демонстрируют как донорные, так и акцепторные свойства. С одной стороны, координируясь на атом металла с помощью неподеленных электронных пар атомов азота, молекулы bian способны выступать как нейтральные σ -донорные лиганды. С другой стороны, способность принимать электроны за счет сопряженной дииминовой и нафталиновой π -систем характеризует аценафтен-1,2-диимины как π -акцепторы. Благодаря сочетанию нафталина и 1,4-диазадиена в своем строении молекулы аценафтен-1,2-дииминов обладают уникальными редокс-активными свойствами. По сравнению с ближайшими аналогами, dad-лигандами, способными принимать до двух электронов (Схема 1). [64-69]



Схема 1. Восстановление dad.

Диимин dpp-bian обратимо и последовательно восстанавливается щелочными металлами до моно-, ди-, три- и тетрааниона, тем самым выполняя роль электронного резервуара. [70-72] Так, при восстановлении dpp-bian [73, 74] натрием в диэтиловом эфире постадийно образуются следующие формы: $[(\text{dpp-bian})^-\text{Na}^+]_2$, $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Na}^+_2(\text{Et}_2\text{O})_3]$, $[(\text{dpp-bian})^{3-}\text{Na}^+_3(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ и $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{Na}^+_4(\text{thf})_4]_2$ (Схема 2) [70].

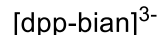


Схема 2. Восстановление drp-bian.

Однако, в случае пространственно-загруженного диимина Ar^{BIG} -bian (Ar^{BIG} -bian = 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен) [75, 76] при восстановлении щелочными и щелочноземельными металлами были выделены в индивидуальном состоянии металлокомплексы только с анион-радикалом и дианионом лиганда (Схема 3). [77, 78]

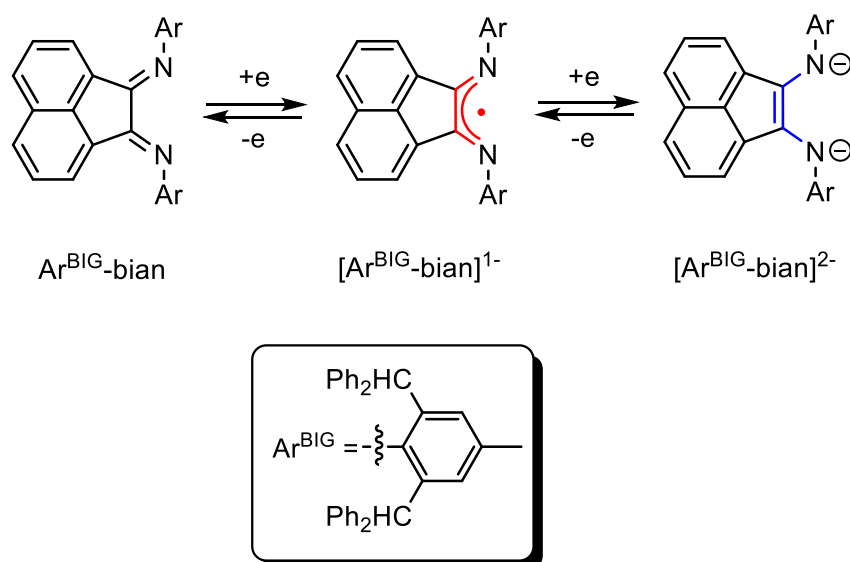


Схема 3. Восстановление $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$.

Степень восстановления лиганда в комплексе можно определить по длинам связей C–N и C–C дииминового фрагмента bian. При переходе от нейтрального bian [74, 76] к анион-радикалу $[\text{bian}]^{1-}$ и далее к дианиону $[\text{bian}]^{2-}$ расстояния C–N постепенно удлиняются, а длина связи C–C, наоборот, уменьшается (Табл. 2). В комплексах с три- и тетраанионом dpp-bian атомы натрия координируются не только на дииминовую, но и на нафталиновую части молекулы и по сравнению с дианионом кратность связи C–C в три- и тетраанионе уменьшается.

Таблица 2. Длины связей (Å) дииминового фрагмента bian в зависимости от степени восстановления лиганда.

Лиганд		C–N (ср.)	C–C
$(\text{bian})^0$	dpp-bian	1.28	1.53
	$\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$	1.28	1.53
$(\text{bian})^{1-}$	dpp-bian	1.33	1.45
	$\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$	1.33	1.45
$(\text{bian})^{2-}$	dpp-bian	1.39	1.40
	$\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$	1.40	1.39
$(\text{bian})^{3-}$	dpp-bian	1.42	1.42
$(\text{bian})^{4-}$	dpp-bian	1.43	1.44

1.1.3. Комплексы лантаноидов с 1,4-диаза-1,3-бутадиенами (dad)

Благодаря редокс-активным свойствам 1,4-диаза-1,3-бутадиеновых лигандов, на их основе были получены комплексы редкоземельных элементов с моно- (Схема 4, 5 и 6) и дианионом (Схема 7) dad лиганда.

Циклопентадиенильные комплексы иттербия и самария $[\text{Cp}_2\text{Yb}(\text{}^t\text{Bu-dad})]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, C_5Me_5 , C_9H_7 , $\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2$, C_{13}H_9 , $\text{}^t\text{Bu-dad} = \text{}^t\text{BuNCHCHN}^t\text{Bu}$) и $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{dad})]$, соответственно, с анион-радикалом 1,4-диаза-1,3-бутадиена и металла в степени окисления +3, образуются по реакции соответствующего металлоцена $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$, Sm) с диимином в несольватирующих растворителях (Схема 4, 5). [79]

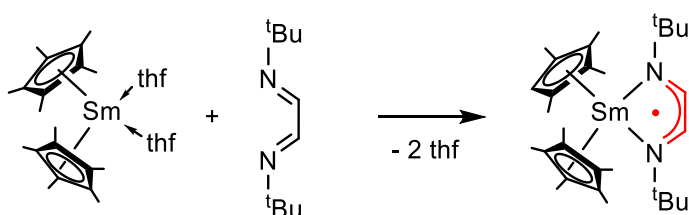


Схема 4. Синтез комплекса самария с анион-радикалом $\text{}^t\text{Bu-dad}$.

Растворение полученных комплексов иттербия с $\text{}^t\text{Bu-dad}$ в thf вызывает вытеснение анион-радикального диазидиенового лиганда молекулами thf. Этот процесс подразумевает перенос электрона от анион-радикала $\text{}^t\text{Bu-dad}$ к иону иттербия, что приводит к окислению лиганда до нейтрального $\text{}^t\text{Bu-dad}$ и восстановлению Yb^{3+} до Yb^{2+} с последующим замещением нейтрального диазидиенового лиганда молекулами thf (Схема 5).

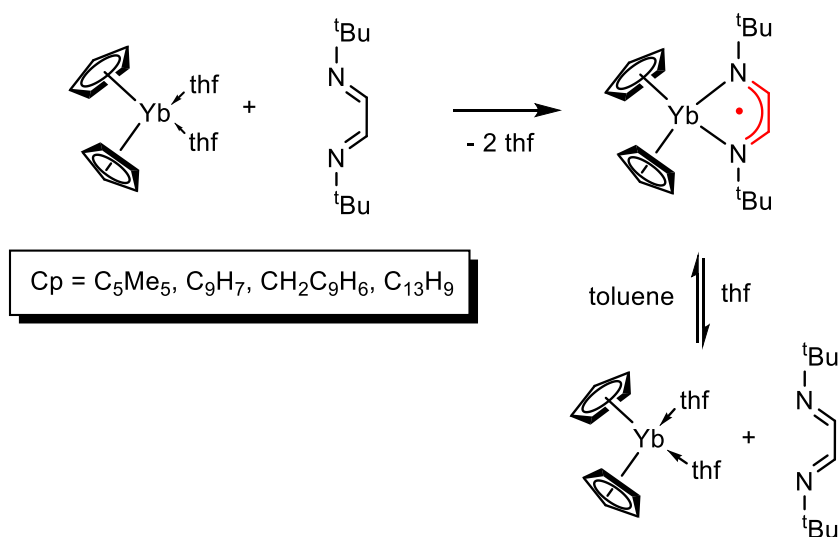


Схема 5. Синтез производных иттербия с анион-радикалом $\text{}^t\text{Bu-dad}$.

Соединения европия с dad проявляют интересную закономерность – в зависимости от заместителей у атомов азота в диазидиене европиевый металлоцентр существует в разных степенях окисления (Схема 6). В случае добавления 1,4-диаза-1,3-бутадиена к европоцену $[(C_5Me_5)_2Eu(Et_2O)]$ происходит координация tBu -dad на атом европия без окисления металла или tBu -dad лиганда. [80] А обладающий более высоким сродством к электрону, диазидиен C_6F_5 -dad (C_6F_5 -dad = $(C_6F_5)N=C(Me)C(Me)=N(C_6F_5)$) окисляет металлический центр до степени окисления +3, образуя комплекс европия $[(C_5Me_5)_2Eu(C_6F_5$ -dad)] (Схема 6). [81] Стоит добавить, что, как и в случае с иттербоценами, реакцию проводили в несольватирующем растворителе – толуоле.

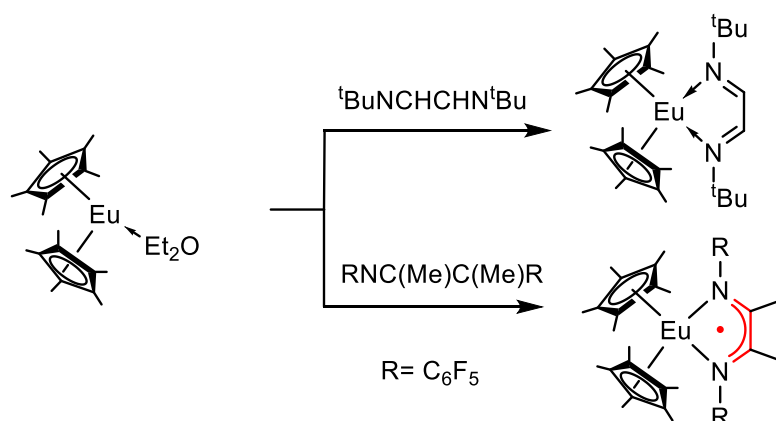


Схема 6. Синтез комплексов европия с dad.

Реакция в молярном соотношении 1:2 $[Yb(C_9H_7)_2(thf)_2]$ с 1,4-диаза-1,3-бутадиеном (Схема 7) дает двухъядерный смешанно-валентный комплекс $[Yb_2(\mu-\eta^5:\eta^4-C_9H_7)(\eta^5-C_9H_7)_2\{\mu-\eta^4:\eta^4-PhNC(Me)=C(Me)NPh\}]$ с дианионом dad, содержащий инденильный лиганд с необычной мостиковой координацией $\mu-\eta^5:\eta^4$. [82] Реакция эквимольных количеств этих соединений приводит к опосредованному органолантаноидному восстановительному связыванию лигандов dad и образованию четырехъядерного смешанно-валентного комплекса $[Yb_2(\mu-\eta^5:\eta^4-C_9H_7)-(\eta^5-C_9H_7)_2\{\mu-\eta^4:\eta^4-PhNC(CH_2)=C(Me)-NPh\}]_2$ с новым тетрадентатным тетраиминным лигандом.

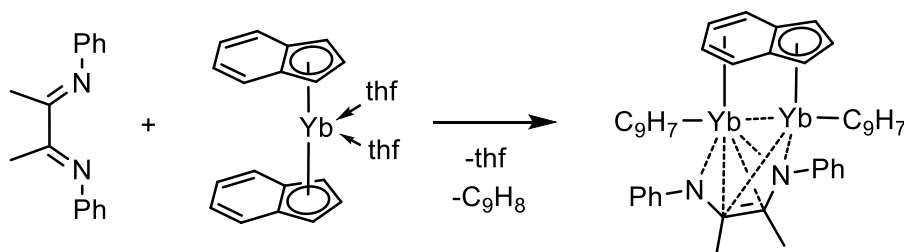


Схема 7. Реакция в молярном соотношении 1:2.

На основе dad были синтезированы комплексы, проявляющие необычные магнитные свойства. Одним из примеров является комплекс диспрозия $[Dy_2(dpp$ -dad)(μ -Cl) $_2$ (thf) $_2]$ (dpp-dad

= $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_{2-2,6}$) (Рис. 2), синтезированный обменной реакцией DyCl_3 с производным $\text{K}_2(\text{dpp-dad})(\text{thf})_n$ в thf , который проявляет свойства мономолекулярного магнита. [83]

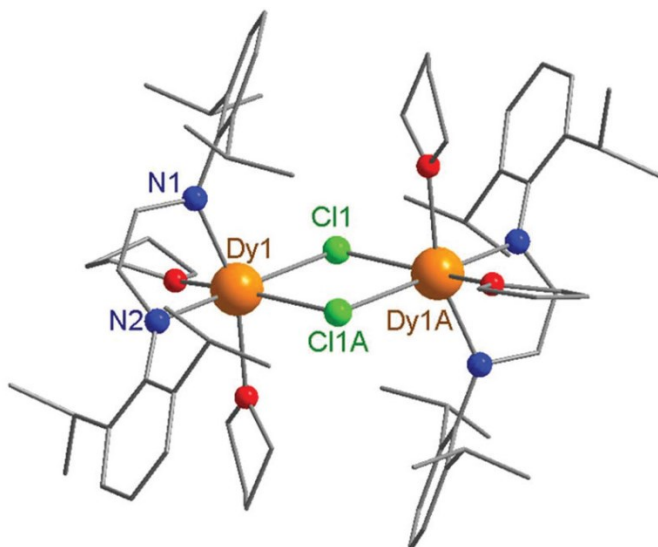


Рисунок 2. Молекулярная структура $[\text{Dy}_2(\text{dad})(\mu\text{-Cl})_2(\text{thf})_2]$.

1.1.4. Комплексы лантаноидов с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами (bian)

Наличие в dpp-bian нафталиновой системы, сконденсированной с диазобутадиеновым фрагментом, препятствует образованию *S-цис*- и *S-транс*- конформационных изомеров при комплексообразовании с металлом в отличие от комплексов с dad .

Первый комплекс редкоземельного элемента на основе dpp-bian был получен для неодима $[(\text{dpp-bian})\text{NdCl}(\text{thf})_2]_2$ в 2007 году реакцией NdCl_3 с динатриевой солью $[(\text{dpp-bian})\text{Na}_2]$ [70] в тетрагидрофуране. Он имеет димерную структуру и содержит дианион лиганда и металл в степени окисления 3+. [84] (Схема 8).

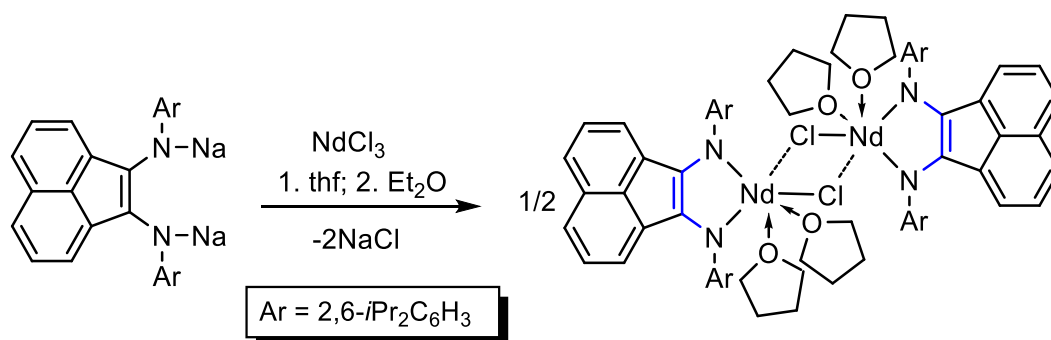


Схема 8. Синтез комплекса неодима с dpp-bian .

Недавно были получены комплексы лантана с dpp-bian в различных редокс-состояниях. Так, восстановление dpp-bian избытком металлического лантана в присутствии 0.5 мол. эквивалента йода в thf или dme происходит с образованием комплексов лантана(III) с дианионом лиганда $[(\text{dpp-bian})\text{LaI}(\text{thf})_2]_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{LaI}(\text{dme})_2]$, соответственно. (Схема 9) [85] А окисление комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{LaI}(\text{thf})_2]_2$ 0.5 мол. эквивалента йода в thf приводит к соединению $[(\text{dpp-bian})\text{LaI}_2(\text{thf})_3]$ с анион-радикалом dpp-bian. В случае добавления 18-краун-6 к смеси $[(\text{dpp-bian})\text{LaI}(\text{thf})_2]_2$ и NaCp^* ($\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5\text{-пентаметилциклопентадиенил}$) в thf образуется ионный комплекс $[(\text{dpp-bian})\text{La}(\text{Cp}^*)\text{I}][\text{Na}(18\text{-краун-6})(\text{thf})_2]$. Однако, в отсутствие краун-эфира получается комплекс без солей щелочного металла $[(\text{dpp-bian})\text{LaCp}^*(\text{thf})]$. Все комплексы содержат лантан в степени окисления 3+.

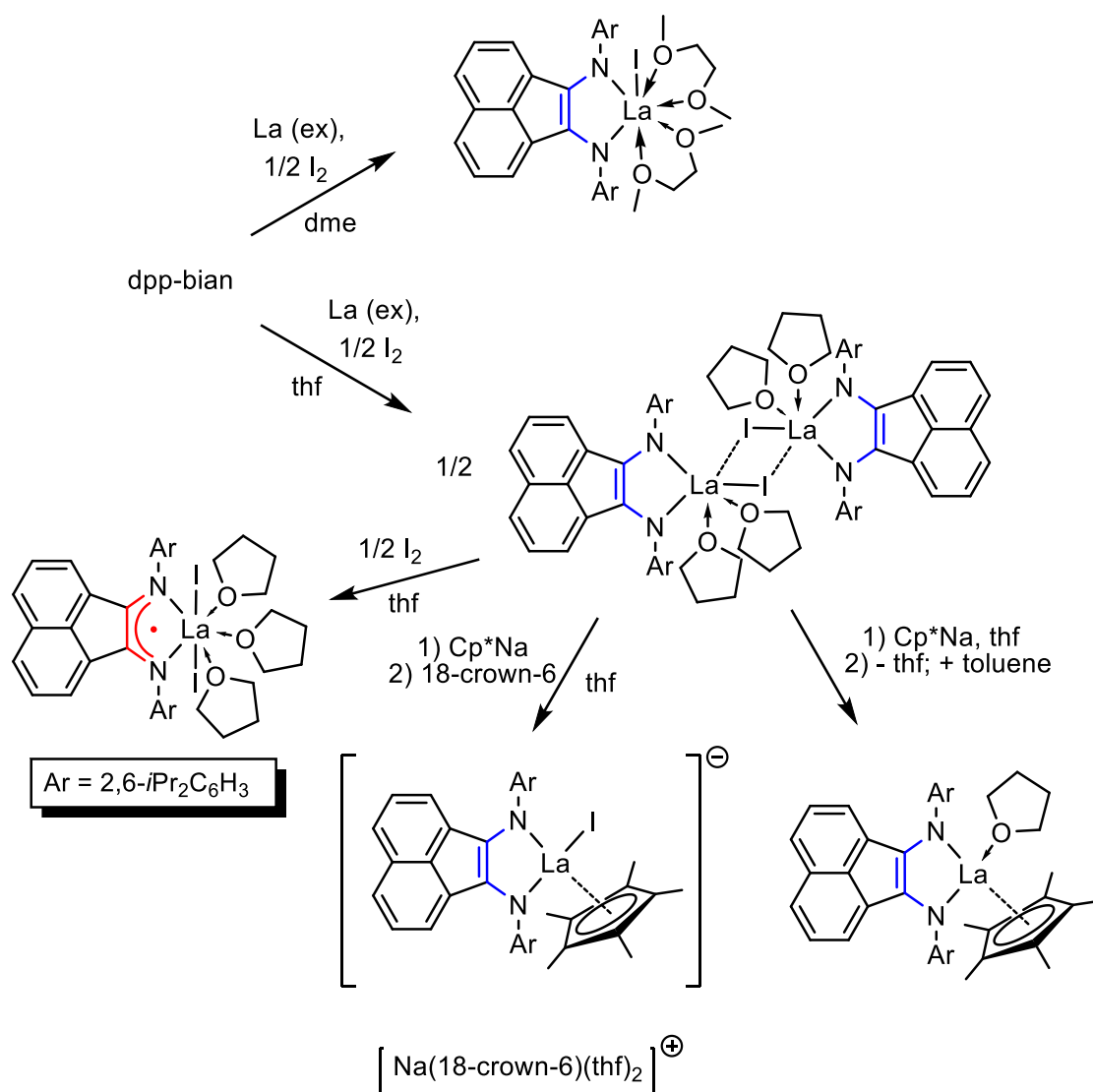


Схема 9. Комплексы лантана с dpp-bian.

Комплексы самария и европия, содержащие кроме bian цикlopentadiенильный лиганд $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{mes-bian})$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu}(\text{tBu-bian})$ и $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu}(\text{p-MeO-bian})$, [86] синтезированы

реакцией $(C_5Me_5)_2Ln(OEt_2)$ ($Ln = Sm, Eu$) с соответствующими дииминами R-bian ($R =$ мезитил, [87] трет-бутил, [88] п-метоксифенил [89]) в толуоле.

Прямым восстановлением dpp-bian металлическими иттербием, самарием и европием в dme получены соответствующие комплексы $[(dpp-bian)Ln(dme)_n]$ ($Ln = Yb, n = 2; Sm, n = 3$ и $Eu, n = 2$) [11, 90, 91] с дианионом лиганда и металлическим центром в степени окисления 2+.

(Схема 10)

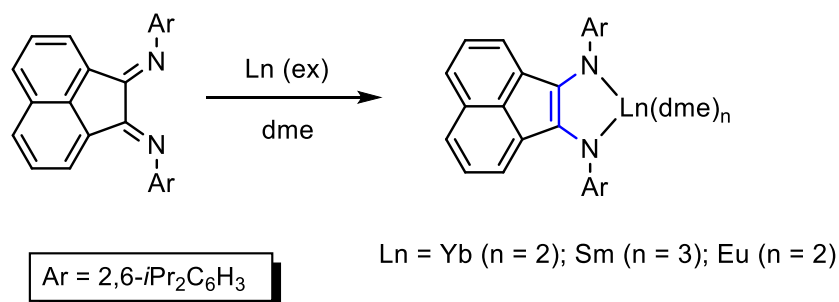


Схема 10. Получение комплексов иттербия, самария и европия с dpp-bian.

Реакция комплекса самария $[(dpp-bian)Sm(dme)_3]$ с 0.5 мол. эквивалентом 1,2-дибромстильбена или йода (Схема 11). приводит к окислению металлоцентра и образованию соответствующего димерного комплекса с дианионом лиганда и самарием(III). [90]

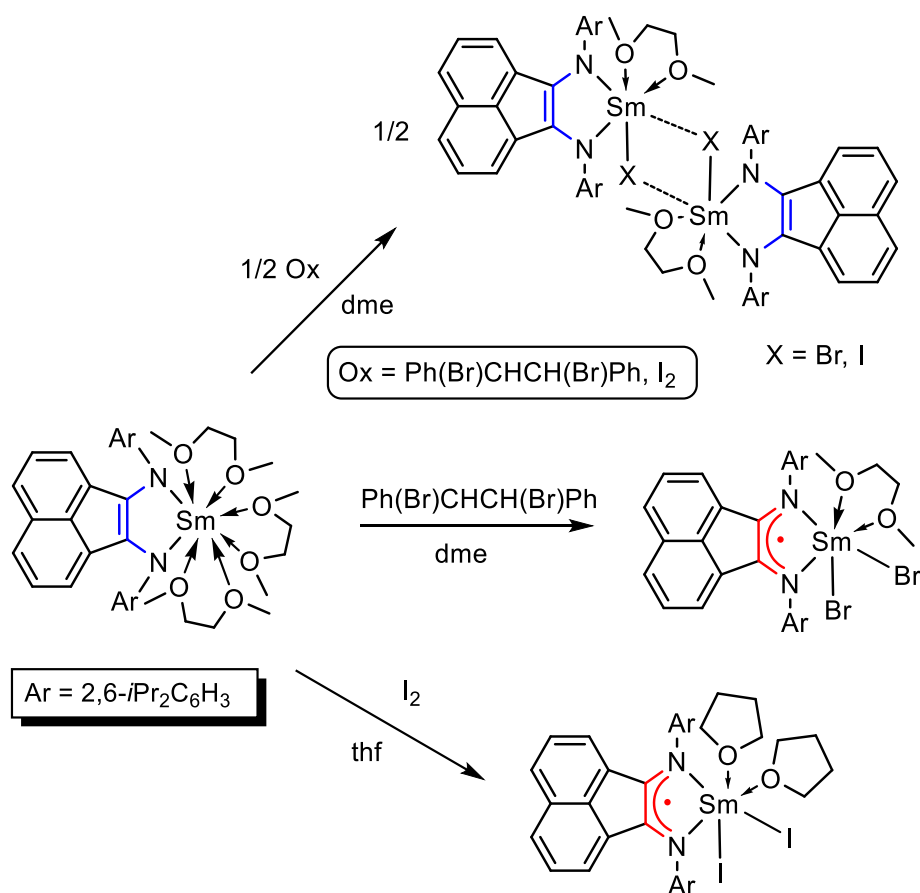


Схема 11. Окисление комплекса самария $[(dpp-bian)Sm(dme)_3]$.

А в результате взаимодействия $[(dpp-bian)Sm(dme)_3]$ с одним мол. эквивалентом 1,2-дибромстильбена или йода в dme или thf происходит окисление лиганда до моноаниона с образованием $[(dpp-bian)SmBr_2(dme)_2]$ или $[(dpp-bian)SmI_2(thf)_2]$, соответственно (Схема 11).

В свою очередь, при окислении комплекса европия $[(dpp-bian)Eu(dme)_2]$ одним эквивалентом трифенилоловохлорида или 0.5 мол. эквивалента 1,2-дибромстильбена в dme происходит окисление лиганда до моноаниона, (Схема 12) [91] а не металлического центра, как в аналогичном комплексе самария.

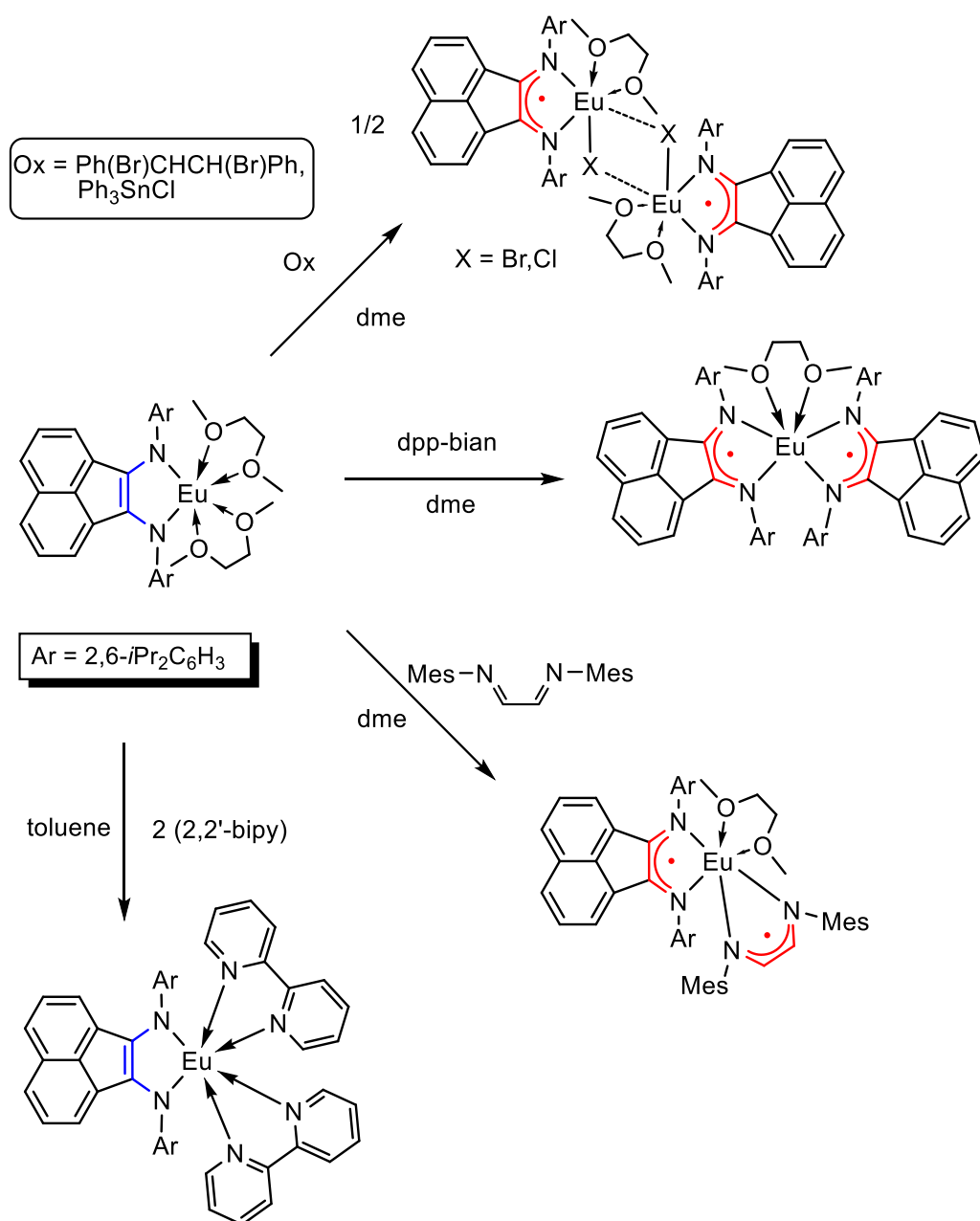


Схема 12. Окисление комплекса европия $[(dpp-bian)Eu(dme)_2]$.

Европий находится в степени окисления 2+, чему соответствуют магнитные моменты полученных комплексов $[(dpp-bian)Eu(\mu-Cl)(dme)]_2$ и $[(dpp-bian)Eu(\mu-Br)(dme)]_2$: 11.36 и 11.28

мБ, соответственно. Добавление к комплексу европия $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ дииминов dpp-bian или N,N'-бис[2,4,6-триметилфенил]-1,4-диаза-1,3-бутадиен (mes-dad) приводит к производным с двумя анион-радикальными ен-диамидными лигандами (Схема 12). [92, 93]

Реакции $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ с фенилацетиленом и камфорой приводят к протонированию дииминового лиганда и образованию мономерных аминок-амидных комплексов двухвалентного европия, $[\text{H}(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{CCPh})(\text{dme})_2]$ и $[\text{H}(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{camphor})(\text{dme})_2]$ соответственно. [94] По данным ИК-спектроскопии, терминальные лиганды в комплексах претерпевают таутомерное превращение, включающее обратный перенос протона от амидо-аминного лиганда к субстрату.

Взаимодействие $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{dme})_2]$ с 2,2'-бипиридилом (bipy) в толуоле протекает с заменой координированных молекул растворителя нейтральными bipy -лигандами (Схема 12), [92] а в аналогичной реакции комплекса иттербия $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$ происходит перенос электрона с металла на один bipy -лиганд с образованием производного $[(\text{dpp-Bian})\text{Yb}(\text{bipy})(\text{bipy}^-)]$ (Схема 13), содержащего как нейтральный, так и анион-радикальный лиганд bipy . [92] Примечательно, что в обоих случаях дианионные лиганды dpp-bian сохраняют свое состояние восстановления. Окисление $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$ α,α -дибромстильбеном дает производное Yb(II) аналогично европиевому аналогу (Схема 13), [11] в то время как окисление хлорсодержащими реагентами – соединения Yb(III) , как и в случае комплекса самария. В комплексах $[(\text{dpp-bian})\text{YbX}(\text{dme})_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) наблюдается внутримолекулярный перенос электрона, который более подробно рассмотрен в разделе 1.2. Бислигандный комплекс иттербия так же, как и европиевый, образуется в результате реакции свободного dpp-bian с комплексом иттербия с дианионом лиганда (Схема 13), только в отличие от европиевого производного, полученный бислигандный комплекс представлен в виде ионнопостроенного комплекса, содержащего катион $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]^+$ и анион $[(\text{dpp-bian})_2\text{Yb}]^-$. [93, 95] Похожий продукт образуется и в результате реакции свободного dpp-bian с избытком металлического лантана в диэтиловом эфире (Схема 14). [95]

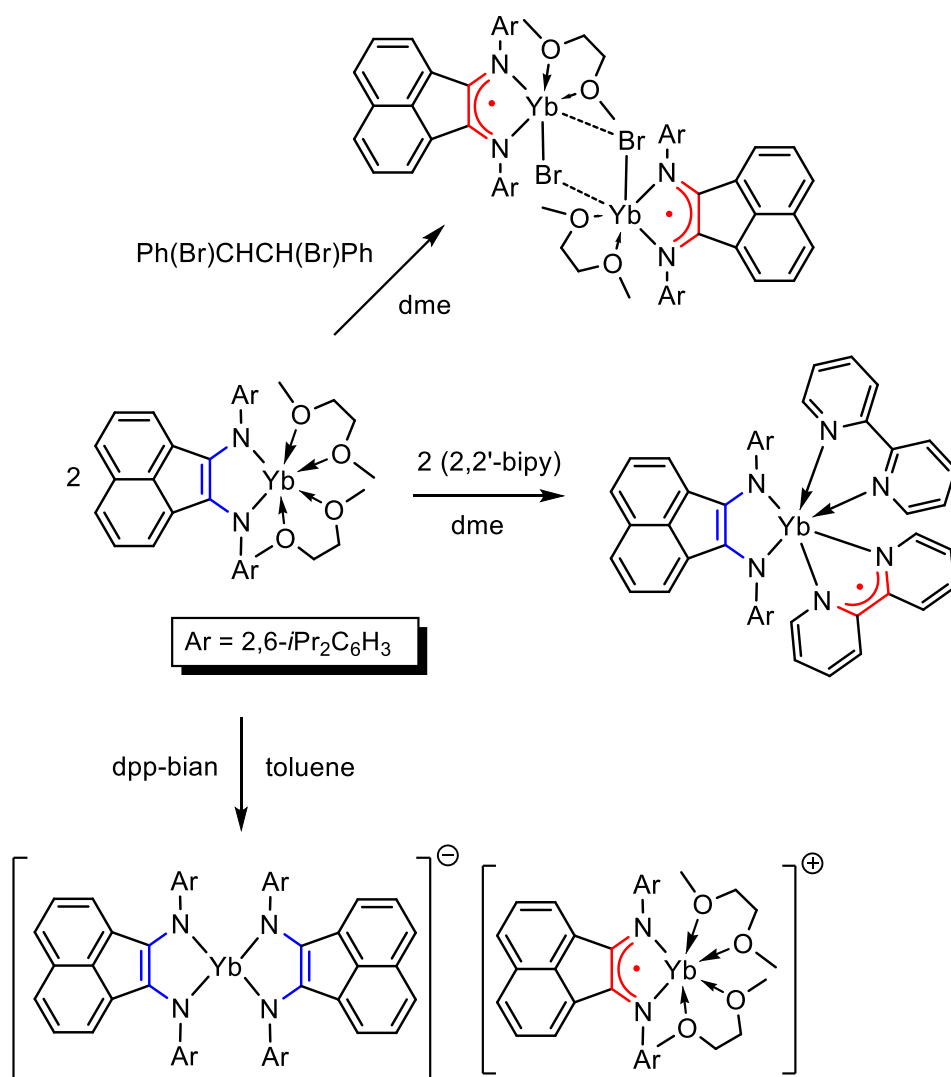


Схема 13. Комплексы иттербия с dpp-bian.

Отметим, что для галогенпроизводных лантана, неодима и самария характерно дианионное состояние лиганда, в отличие от комплексов иттербия и европия, которые содержат анион-радикал bian. Эти соединения могут выступать в качестве прекурсоров для получения по обменным реакциям других комплексов лантаноидов, например, алкильных – потенциальных катализаторов многих органических реакций.

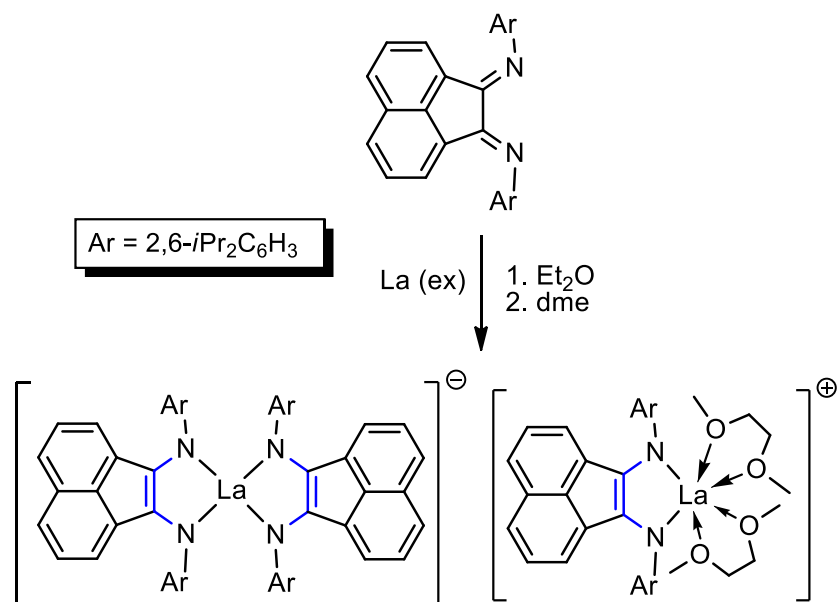


Схема 14. Синтез бислигандного комплекса лантана с dpp-bian.

Синтез гетеробиметаллического ate-комплекса самария $[(\text{dpp-bian})_2\text{Sm}]\text{K}(\text{C}_6\text{H}_6)$ приведен на схеме 15. [95] Его последующее взаимодействие с 0.5 мол. эквивалентом йода приводит к образованию бислигандного производного самария, содержащего одновременно и моноанион, и дианион dpp-bian.

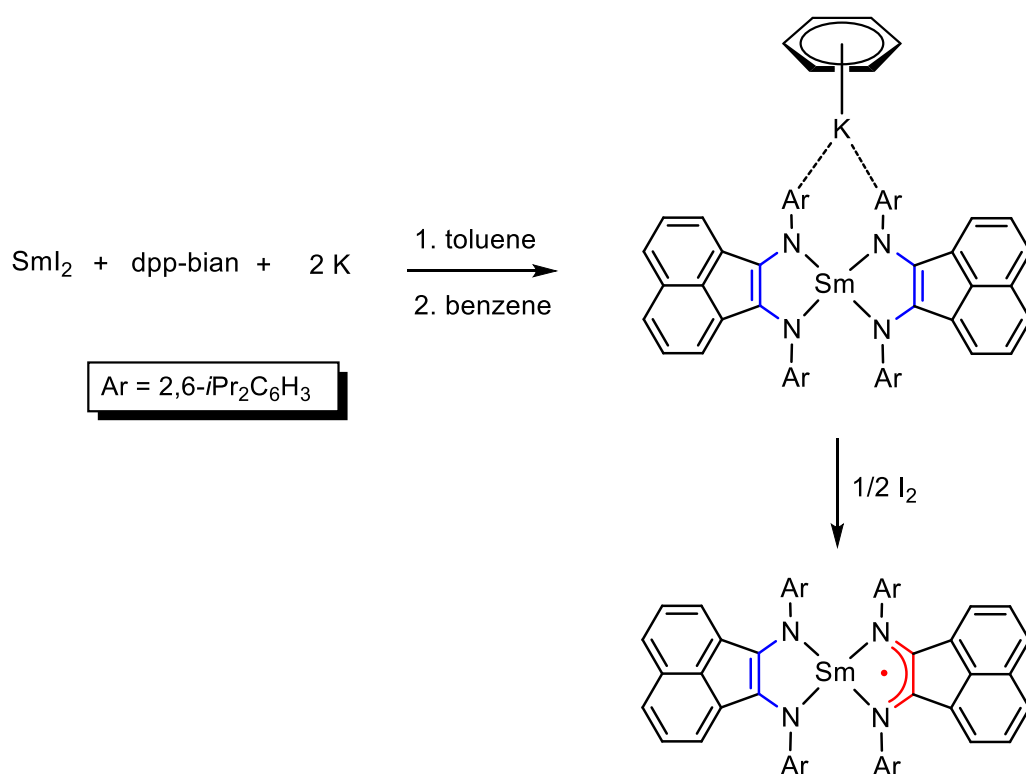


Схема 15. Синтез бислигандных комплексов самария с dpp-bian.

Недавно с более пространственно загруженным Ar^{BIG} -bian лигандом был синтезирован бессолеватный комплекс самария $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Sm}]$ (Рис. 3) реакцией восстановления диимина Ar^{BIG} -bian избытком металлического самария в сольватирующем растворителе (thf или dme). [96] Полученное соединение, как и аналогичный комплекс самария с dpp-bian, содержит дианион лиганда и Sm^{2+} ($\mu_{\text{eff}} = 3.6$ мБ). Согласно рентгеноструктурному анализу три фенильных кольца бензгидрильных заместителей лиганда ориентированы плоскостями в сторону атома самария. Расстояние $\text{Sm}-\text{Ar}_{(\text{centr.})}$ до фенильного кольца А составляет 2.76 Å, а В и С – 2.80 и 3.73 Å, соответственно. Расположение иона Sm^{2+} вдали от двух атомов азота лиганда приводит к его близости к фенильным кольцам, ориентация которых довольно ограничена. Расчеты DFT показывают, что эта близость является результатом взаимодействия катионов Sm с диполем π -системы. Параметры критической точки связывания Sm–C типичны в основном для электростатических взаимодействий, хотя орбитальный анализ указывает на ненулевой ковалентный вклад в связывание Sm–арен.

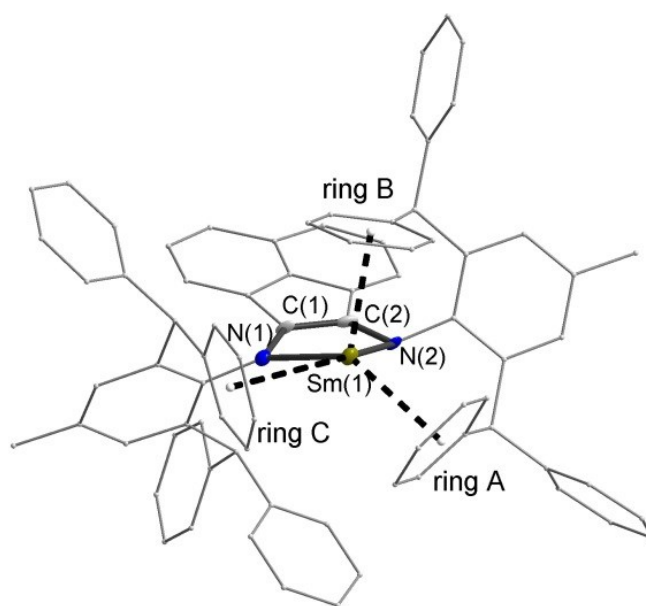


Рисунок 3. Молекулярная структура комплекса самария с Ar^{BIG} -bian.

Реакция $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Sm}]$ с галогенпроизводными (Схема 16), как и в случае комплекса самария с dpp-bian, приводит к окислению металла, а не лиганда, как в комплексах иттербия и европия с dpp-bian. [97] Благодаря пространственной загруженности Ar^{BIG} -bian, комплексы самария являются мономерами, в отличие от соответствующих димерных комплексов самария с dpp-bian лигандом.

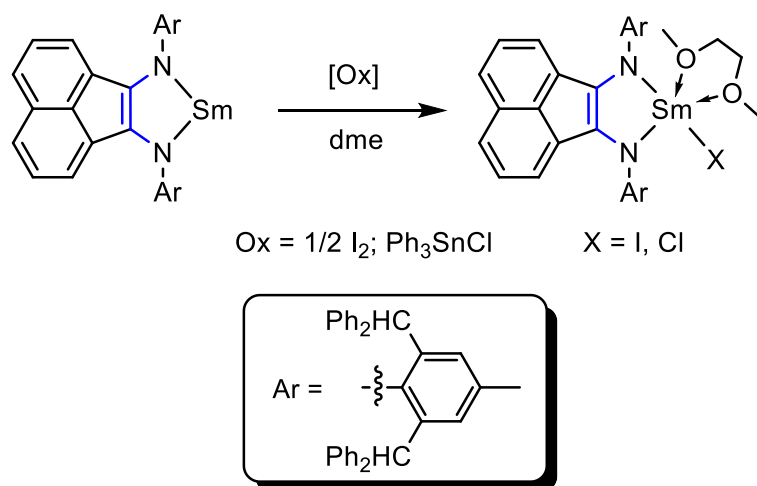


Схема 16. Окисление комплекса самария с Ar^{BIG} -bian.

Таким образом, было показано образование комплексов лантаноидов с редокс-активными аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами в анион-радикальной $[\text{bian}]^{1-}$ и дианионной формах $[\text{bian}]^{2-}$. В отличие от dad комплексов РЗЭ, которые в основном образуются в ходе обменных реакций, соединения с dpp -bian синтезируются прямым восстановлением диимина избытком металла в сольватирующих растворителях. Окисление комплексов РЗЭ с bian лигандами, в зависимости от действующего вещества, может приводить либо к окислению металла, либо лиганда.

1.2. Внутримолекулярный перенос электрона в комплексах с редкоземельными элементами.

Динамические процессы в молекулах – один из базовых разделов химии, обеспечивающий как получение нового фундаментального знания о строении и свойствах вещества, так и создающий основу для решения ряда практических задач. Внутримолекулярный обратимый перенос электрона – один из наименее изученных динамических процессов в молекулах. Явление редокс-изомерии (валентной таутомерии) возникает под действием внешнего воздействия (Рис. 4), например, температуры, высокого гидростатического давления или магнитного поля, облучения светом или рентгеновскими лучами и т.д. [98] Наблюдать изолированные редокс-изомеры (электромеры) удаётся в системах, содержащих два различных по своей природе редокс-активных центра, например, органического лиганда и иона металла. Взаимное превращение электронных изомеров в комплексах металлов связано с изменением молекулярной геометрии, что и вызывает перенос электрона между редокс-активными центрами. Оптические, магнитные и другие физические характеристики редокс-изомеров, как правило, различны. Точный контроль переноса электронов, протонов (атомов) и молекул из

одного места в другое в молекулярных кристаллах под внешним воздействием имеет важное значение для переключения физических свойств кристаллов в материалах с различными приложениями, от датчиков и устройств отображения до квантовых вычислений, молекулярной электроники и молекулярной спинтроники. [98]

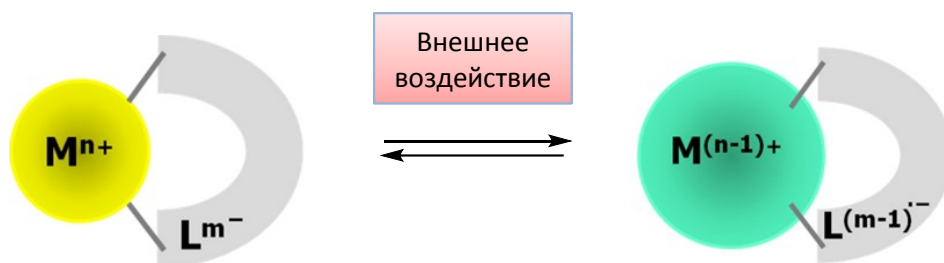


Рисунок 4. Внутримолекулярный перенос электрона.

Создание соединений, демонстрирующих динамические изменения молекулярной ориентации, в результате которых существенно изменяются физические свойства, является сложной задачей инженерии кристаллов. [99] Дизайн системы, в которой существует обратимое превращение между двумя изомерами, требует, чтобы изомеры имели почти эквивалентные энергии. Другими словами, два условия должны быть одновременно выполнены [100]: 1) низкая степень ковалентного взаимодействия между ионом металла и редокс-активным лигандом и 2) аналогичная энергия их граничных орбиталей. [101, 102] Оба требования реализуются настройкой молекулярной структуры комплекса, такой, как природа металла и лиганда, [103, 104] стерических препятствий, [105, 106] донорных/акцепторных способностей вспомогательных лигандов [107, 108] и/или объемных и кулоновских взаимодействий противоионов. [109, 110] Однако всего этого оказывается недостаточно для проектирования микро-/наноструктур с валентной таутомерией, которые должным образом интегрируются в функциональные устройства, поскольку их переключаемое взаимное преобразование зависит не только от химического состава, но и от супрамолекулярной упаковки. [100] В случае теплового переключения изомеров должен также приниматься во внимание вклад энтропии, поскольку энтропийно выгодное состояние реализуется при высокой температуре в результате термодинамики ($G = H - TS$, где G - свободная энергия Гиббса, H - энтальпия). Например, термически индуцированный спиновый кроссовер происходит только тогда, когда энтальпия предпочтительного высокоспинового состояния немного выше, чем энтальпия низкоспинового состояния. [99]

В 1980 году Пьерпонт и Буханан (Pierpont и Buchanan) впервые сообщили об обратимом переносе электрона металл–лиганд в о-бензохиноновом комплексе кобальта (Схема 17). [111] В

растворе спектральные и магнитные свойства комплекса $[\text{Co}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(t\text{-Bu})_2)_2(\text{bipy})]$ указывают на существование равновесия между частицами Co(III) и Co(II) . Восстановленная форма металла Co(II) предпочтительна при более высоких температурах. Более поздние работы показали существование явления редокс-изомерии и в твердой фазе. [98, 112-114]

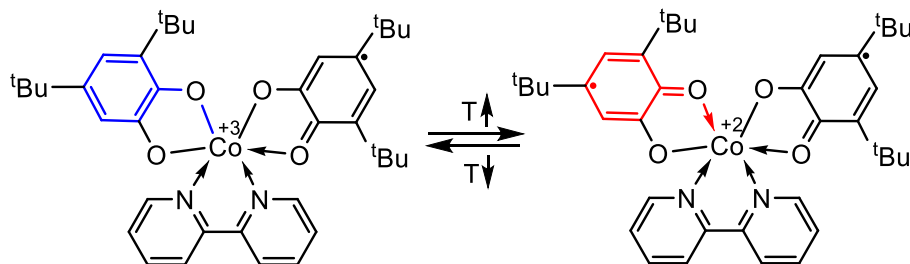


Схема 17. Редокс-изомерия в о-бензохиноновом комплексе кобальта.

Спустя 40 лет явление редокс-изомерии среди комплексов с d-переходными металлами стало известно на следующих элементах: ванадий, [115-116] хром, [117] марганец, [118-119] железо, [120-124] кобальт, [125] никель, [126-130] медь, [131, 132] рутений [133, 134] и др. [98, 99]

Первым и единственным комплексом непереходного металла, в котором был обнаружен редокс-изомерный переход, является комплекс олова с 4,6-дитрет-бутил-N-(трет-бутил)орто-аминофенолом. [15] Комплекс олова (Схема 18) существует в двух электромерных формах в неполярных растворителях: парамагнитная тетрагонально-пирамидальная структура низковалентного олова $(\text{imSQ})_2\text{Sn}^{\text{II}}$ и диамагнитная псевдотетраэдрическая структура $(\text{AP})_2\text{Sn}^{\text{IV}}$ (где imSQ и AP - дианионная и радикально-анионная формы лиганда, соответственно). Такие структурные перестройки в бис-хелатном комплексе олова реализуются только в растворе. Температурно-зависимая обратимая редокс-изомерная перегруппировка исследована с помощью магнетохимии, ЭПР-, УФ- и мессбауэровской спектроскопии. Примечательно, что в комплексе олова высокотемпературный изомер находится в более высокой степени окисления металла, а не наоборот, как в комплексах d-переходных металлов.

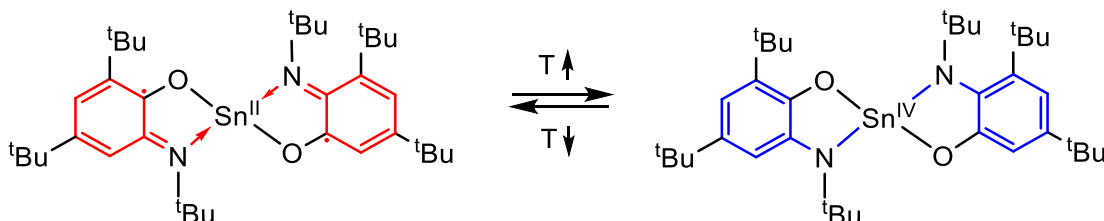


Схема 18. Валентная таутомерия в амидофенолятном комплексе олова.

Примеры редокс-активных систем, содержащих ионы редкоземельных элементов, единичны. Первым примером был комплекс иттербия на основе аценафтен-1,2-дииминового

лиганда $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ (Схема 19), [11] для которого существуют два редокс-изомера: $[(\text{dpp-bian})^1\text{Yb}^{2+}\text{Br}]$ и $[(\text{dpp-bian})^2\text{Yb}^{3+}\text{Br}]$. Взаимопревращение изомеров наблюдалось в растворе dme в диапазоне от +5 до +95 °С.

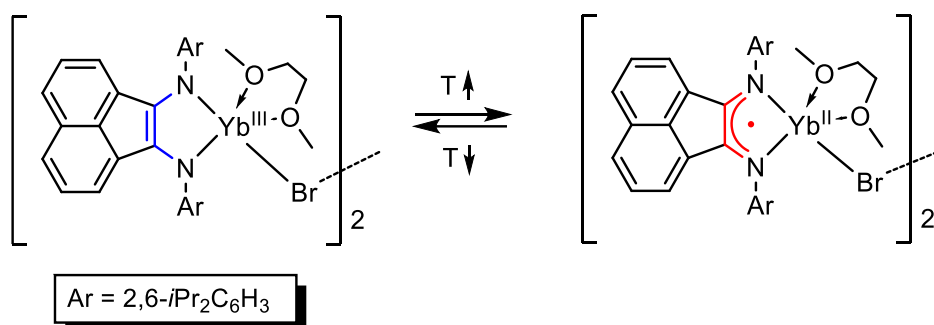


Схема 19. Внутримолекулярный перенос электрона в комплексе иттербия.

Данные магнитной восприимчивости (метод Эванса) в растворе также согласуются с таковыми для редокс-изомерного процесса. Так, в диапазоне от -40 до 0 °С, величина $1/\chi$ линейно зависит от температуры, а магнитный момент имеет значение до 4.0 мБ, что указывает на присутствие изомера $[(\text{dpp-bian})^2\text{Yb}^{3+}\text{Br}]$ в растворе. При увеличении температуры магнитный момент имеет аддитивное значение двух изомерных форм и при 60 °С равен 2.7 мБ.

Впервые термически-индуцированная валентная таутомерия в комплексе f-элемента в твердом состоянии была реализована в 2012 году в димерном комплексе иттербия $[(\text{dpp-bian})\text{YbCl}(\text{dme})]_2$ с dpp-bian лигандом (Схема 20). [12]

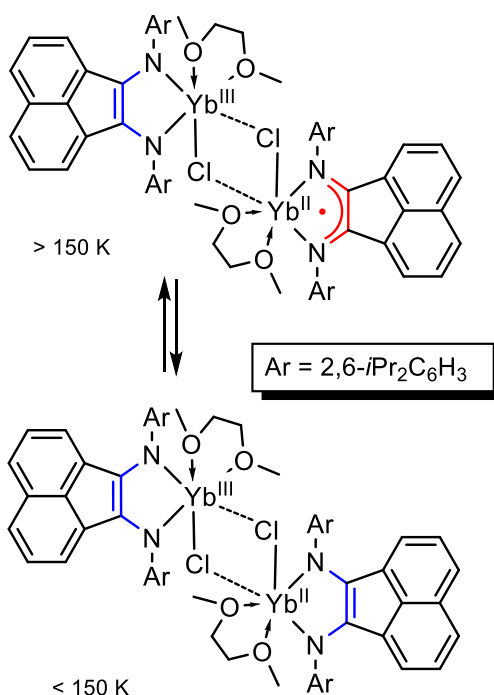


Схема 16. Явление редокс-изомерии в кристалле.

Серия рентгеноструктурных экспериментов на кристаллах соединения иттербия, выделенных из разных синтезов, показала присутствие в каждом выделенном образце трех различных модификаций, а именно **A** (моноклинная P21/n), **B** (триклинная P-1) и **C** (триклинная P-1). Присутствие различных кристаллических модификаций комплекса иттербия может свидетельствовать о присутствии редокс-изомеров. Установлено, что параметры элементарной ячейки модификации **B** существенно зависят от температуры. Строение молекул модификации **B** при двух различных температурах также достаточно сильно различаются. Прежде всего, это касается значений связей Yb–N. Наблюдаемые при разных температурах молекулы комплекса иттербия являются редокс-изомерами. Таким образом, при 170 К (и выше) модификация **B** лучше всего описывается как смешанно-валентное соединение иттербия, изомер Yb(III)/Yb(II), который при низкой температуре трансформируется в изомер Yb(III)/Yb(III) (Схема 20). Магнетохимические данные также подтверждают наличие редокс-изомерного перехода в комплексе иттербия с dpp-bian.

В 2014 году был продемонстрирован первый пример редокс-изомерии, индуцированной изменением ориентации молекул комплекса церия $\text{Ce}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ ($(15\text{C}5)_4\text{Pc}$ = тетра-(15-краун-5)-фталоцианин) на границе раздела воздух/вода при сжатии/расширении монослоя в планарных супрамолекулярных системах (Схема 21). [13]

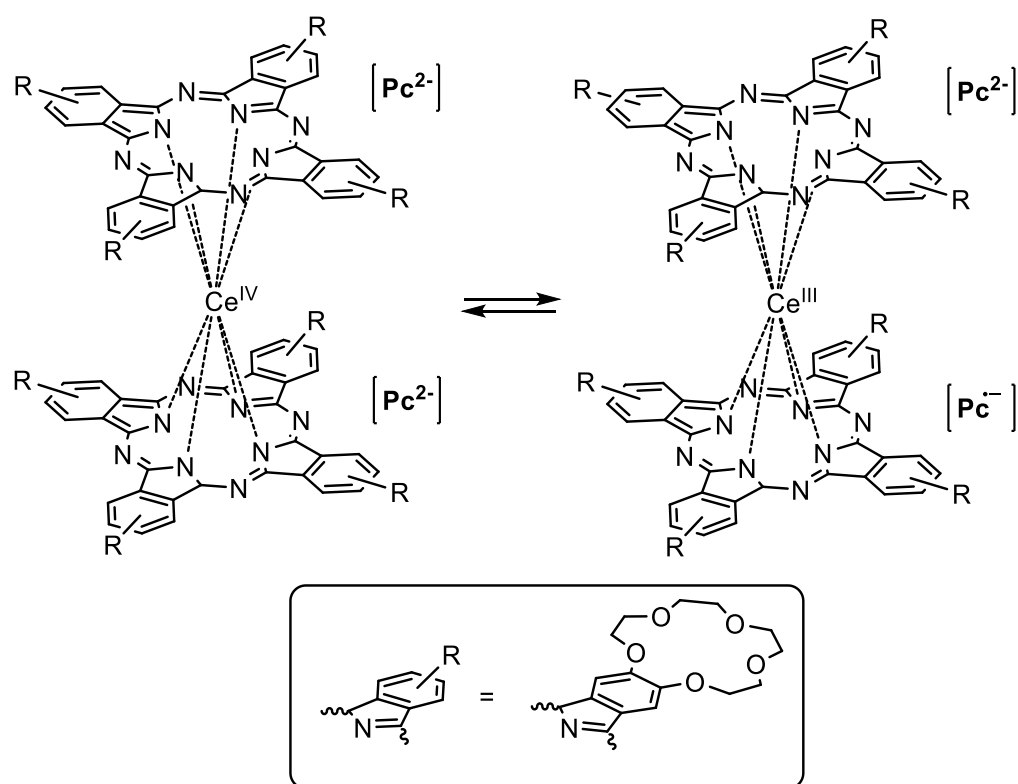


Схема 21. Редокс-изомерия в комплексе церия.

Механизм редокс-изомерных переходов был подтвержден УФ-спектроскопией на монослое и пленке Ленгмюра-Блоджетт, исследованиями атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии пленки Ленгмюра-Блоджетт при разном поверхностном давлении.

Недавно, был обнаружен еще один пример ориентационно-индуцированного внутримолекулярного переноса электрона уже на комплексе европия $\text{Eu}[(\text{BuO})_8\text{Pc}]_2$ ($(\text{BuO})_8\text{Pc}$ = окта-н-бутоксифталоцианин). [14] Переход из раствора комплекса, где катион европия трехвалентный, к границе раздела воздух/вода приводит к внутримолекулярному переносу электрона с фталоцианинового лиганда на катион металла и образованию комплекса с двухвалентным металлическим центром. Это связано с тем, что молекулы исследуемого соединения ориентированы лицевой стороной на границе раздела, что делает фталоцианиновые макроциклы не эквивалентными, так как одни из них растворены в воде из субфазы, а другие окружены воздухом. Такая ориентация обеспечивает правильные условия для формирования комплекса с двухвалентным европием за счет внутримолекулярного переноса электрона от фталоцианинового лиганда к катиону металлического центра. Боковое сжатие монослоя $\text{Eu}[(\text{BuO})_8\text{Pc}]_2$ на границе воздух/вода приводит к переориентации молекулы в положение ребра, где оба лиганда могут считаться эквивалентными. В этом случае обратное преобразование от Eu^{2+} к металлическому центру Eu^{3+} наблюдается за счет внутримолекулярного переноса электрона от катиона металла к фталоцианиновому лиганду. Редокс-активные изомеры охарактеризованы спектроскопией ближней структуры рентгеновского поглощения в ультратонких пленках, сформированных в различных условиях.

Рассмотрев известные примеры редокс-изомерных превращений в комплексах редкоземельных элементов можно заключить, что комбинация редокс-активного лиганда и f-элемента может привести к образованию новых систем, способных к редокс-изомерным переходам. Полученные соединения могут обладать необычными физическими, магнитными, оптическими и другими свойствами, которые найдут применение в различных электронных устройствах.

1.3. Молекулярный магнетизм комплексов с f-элементами

Первые исследования магнитных и электронных свойств соединений, содержащих ионы лантаноидов, относятся к началу двадцатого века. Однако подробные исследования этих систем начались только в 50-х годах и помогли создать соответствующую теоретическую основу для анализа их свойств. [33]

Одним из актуальных направлений в химии редкоземельных элементов является молекулярный магнетизм. Молекулярный магнетизм – обширная область исследований, которые направлены на получение и изучение молекулярных материалов, обладающих определенными магнитными свойствами. Широко исследуемые в последнее время магнитные материалы – молекулярные магниты. Молекулярный магнит – соединение, проявляющее свойства классического магнита на уровне отдельной молекулы. Такие магниты имеют в сотни раз большие магнитные времена релаксации, чем обычный парамагнетик. Благодаря уникальным свойствам и захватывающим перспективам потенциального применения в устройствах сверхплотного хранения и сверхбыстрой обработки информации, а также в качестве логических элементов квантового компьютера будущего, молекулярные магниты стали объектом пристального внимания исследователей по всему миру в областях химии, физики и материаловедения. Несмотря на достигнутый за последние три десятилетия прогресс в области молекулярного магнетизма, включая появление молекулярного магнита, функционирующего при температуре жидкого азота, их применение в настоящее время затруднительно ввиду низких рабочих температур мономолекулярного магнита. [135-139] К настоящему времени лишь малая доля существующих комплексов металлов протестирована в качестве потенциальных молекулярных магнитов. [140, 141]

Рабочая температура обычно определяется температурой магнитной блокировки (T_B) - температурой, при которой магнитное время релаксации τ равно 100 секундам, или максимальной температурой, при которой наблюдается магнитный гистерезис. [142] Многие из наиболее значительных достижений для увеличения T_B мономолекулярных магнитов были сделаны с использованием лантаноидов, поскольку большая анизотропия ионов 4f-элементов может быть использована для достижения непревзойденных энергетических барьеров для магнитной релаксации. Такие молекулы могут подавлять быстрые процессы магнитной релаксации, которые часто препятствуют магнитному гистерезису. [143]

Поиск электронных структур, ведущих к сильному молекулярному магнетизму f-элементов, имеет два основных принципа. [140] Во-первых, основное состояние должно быть дважды вырожденным и иметь высокую величину квантового числа $\pm m_J$. Второе требование для сильной одноионной анизотропии - большое расстояние между бистабильным основным $\pm m_J$ состоянием и первым возбужденным состоянием $\pm m_J$. Это разделение определяет энергию, необходимую для релаксации спина с температурно-зависимым механизмом релаксации. Если эти два условия выполняются, то поддержка основного магнитного состояния сильно замедляет магнитную релаксацию при температурах ниже первого возбуждения энергии.

Форма f-электронного облака из-за сильной угловой зависимости f-орбиталей бывает вытянутой (аксиально удлиненной), сплюснутой (экваториально расширенной) или изотропной

(сферической).[140] Например, орбиталь $4f_{x(x^2-3y^2)}$ сильно сплюснута (Рис. 5), поэтому ион, имеющий только f-электрон на этой орбитали, такой как Ce(III), сохраняет сплюснутую форму электронной плотности. Формы плотности 4f-электронов изображены на рисунке 6 и обеспечивают простую визуализацию вклада свободных ионов в 4f электронную структуру.

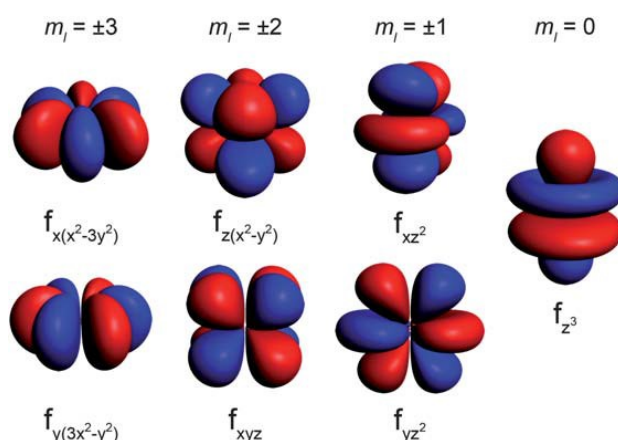


Рисунок 5. Представления 4f-орбиталей от наибольшей магнитуды m_l (наиболее сплюснутая форма) к наименьшей m_l (наиболее вытянутая форма).

Имея электронные плотности свободных ионов, можно рассмотреть тип кристаллического поля, которое приведет к высокой анизотропии основного состояния для данного f-элемента. Существуют два вида оптимального строения лигандов в зависимости от основной общей формы плотности свободных ионов - сплюснутая, как у Ce(III), Pr(III), Nd(III), Tb(III), Dy(III) и Ho(III), или вытянутая, как для Pm(III), Sm(III), Er(III), Tm(III) и Yb(III).

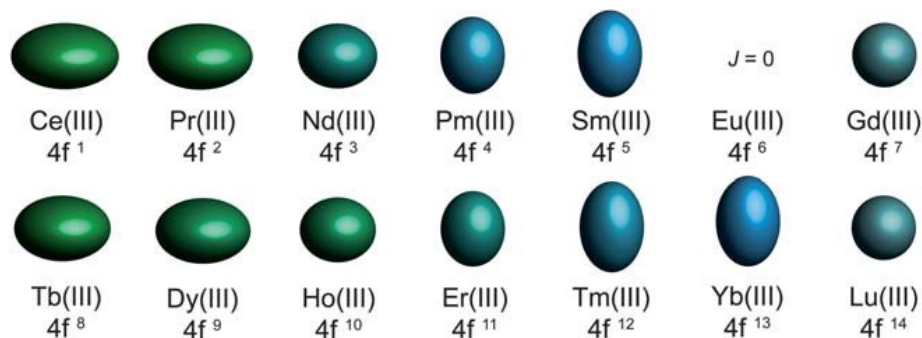


Рисунок 6. Квадрупольные приближения распределения электронов в 4f-оболочках для Ln^{3+} .

Чтобы максимизировать анизотропию сплюснутого иона, необходимо его поместить в кристаллическое поле, для которого электронная плотность лиганда сосредоточена выше и ниже плоскости xy , как, например, в случае геометрии лиганда типа «сэндвич». В таком кристаллическом поле основное состояние будет иметь бистабильные ориентации $\pm m_l$ параллельно и антипараллельно молекулярной оси (большая m_l), т.к. такие конфигурации минимизируют отталкивающие контакты между лигандом и облаками заряда f-электронов (Рис. 7, слева). И наоборот, ориентация m_l с малой величиной будет заставлять облако зарядов f-электронов непосредственно контактировать с лигандами, создающих высокоэнергетическое

состояние. Для вытянутого иона предпочтительна геометрия с координацией в экваториальном положении, для минимизирования контакта заряда с электронной плотностью f-элемента расположенной в аксиальном положении, как показано на рисунке 7 (справа).

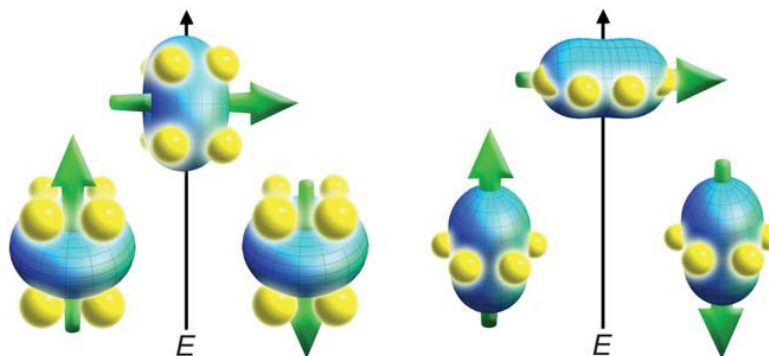


Рисунок 7. Изображения низко- и высокоэнергетических конфигураций f-орбитальной электронной плотности по отношению к окружению кристаллического поля для 4f-иона сплюснутой (слева) и вытянутой (справа) электронной плотности. Зеленая стрелка представляет ориентацию спинового углового момента, связанного с орбитальным моментом.

Фактически ион Dy(III) представляет собой идеальный ион для молекулярного магнетизма – является кримерсовым ионом, поэтому обеспечивается дважды вырожденное m_J основное состояние. Так же он сочетает большой момент $^6H_{15/2}$ основного состояния с значительной анизотропией 4f-оболочки. Ион Tb(III) обладает аналогичными свойствами с большей электронной анизотропией, однако бистабильное основное состояние требует поддержания строгой осевой симметрии. [144] Такой метод создания сильной одноионной анизотропии, описанный выше, применяется и для синтеза молекулярных магнитов с участием сильно вытянутых ионов, таких как Tm(III) и Yb(III).

Моноядерные комплексы $[LnPc_2]^- \cdot (TBA)^+$ ($Ln = Tb, Dy$; H_2Pc = фталоцианин; $(TBA)^+ = N(C_4H_9)_4^+$) с «сэндвич» структурой, были первыми идентифицированными молекулярными магнитами на основе лантаноидов. [144] Комплексы $[Pc_2Tb]^- \cdot TBA^+$ и $[Pc_2Dy]^- \cdot TBA^+$ показывают медленную магнитную релаксацию с соответствующей высотой энергетического барьера 230 и 28 cm^{-1} и с преэкспоненциальными факторами (τ_0^{-1}) 1.6×10^{-7} и $1.6 \times 10^{-5} s^{-1}$.

Недавно был получен высокотемпературный молекулярный магнит на основе редкоземельного металла. Катион диспрозия $[(Cr^{iPr5})Dy(Cr^*)]^+$ ($Cr^{iPr5} = 1,2,3,4,5$ -пента(изопропил)циклопентадиенил, $Cr^* = 1,2,3,4,5$ -пента(метил)циклопентадиенил) демонстрирует магнитный гистерезис выше температуры жидкого азота (от 2 до 85 K) при использовании относительно быстрой скорости развертки поля 20 мТл·с⁻¹, при этом петли постепенно замыкаются при повышении температуры (Рис. 8, С). [145] Эффективный энергетический барьер перемангничивания равен 1541 cm^{-1} (Рис. 8, D). Температура магнитной

блокировки (80 K) для этого катиона преодолевает существенный барьер на пути разработки устройств на основе наномагнитов, которые работают при практических температурах.

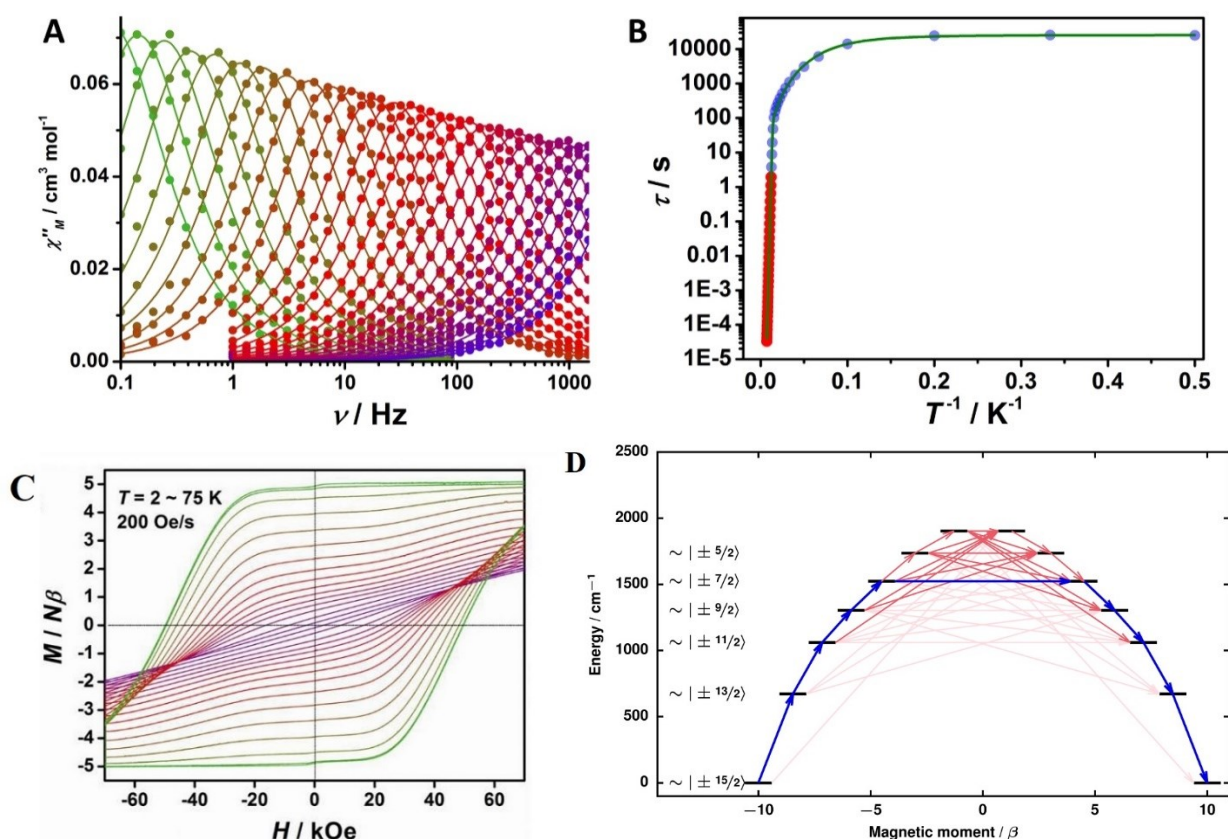


Рисунок 8. А) Частотная зависимость противофазной молярной магнитной восприимчивости в нулевом поле постоянного тока при частотах переменного тока от 0.1 до 1488 Гц от 82 К (зеленая кривая) до 138 К (фиолетовая кривая) с интервалом 2 К; В) Температурная зависимость времени релаксации. Красные точки - взяты из данных о восприимчивости к переменному току, а синие точки - из измерений времени магнитной релаксации постоянного тока; С) Магнитный гистерезис от 2 до 75 К со скоростью развертки поля 200 Э·с⁻¹; D) Механизм релаксации.

В таблице 3 приведены магнитные параметры известных молекулярных магнитов на основе редкоземельных элементов. Температура блокировки (T_B) определена при схлопывании петли гистерезиса.

Таблица 3. Релаксационный барьер и максимальная температура гистерезиса некоторых известных молекулярных магнитов.

Соединение	T_B (К)	U_{eff} (см ⁻¹)	Ссылка
$[Dy(Cp^{iPr5})(Cp^*)][B(C_6F_5)_4]$	80 (20 мТл·с ⁻¹)	1541	[145]
$[Dy(Cp^{iPr4Me})_2][B(C_6F_5)_4]$	72 (3.1 мТл·с ⁻¹)	1468	[146]
$[Dy(Cp^{iPr4Et})_2][B(C_6F_5)_4]$	66 (3.1 мТл·с ⁻¹)	1380	[146]
$[Dy(Cp^{iPr5})_2][B(C_6F_5)_4]$	66 (3.1 мТл·с ⁻¹)	1334	[146]
$[Dy(Cp^{iPr4H})_2][B(C_6F_5)_4]$	32 (3.1 мТл·с ⁻¹)	1285	[146]
$[Dy(Cp^{ttt})_2][B(C_6F_5)_4]$	60 (3.9 мТл·с ⁻¹)	1277	[145]
$Tb(Cp^{iPr5})_2$	55 (3.9 мТл·с ⁻¹)	1205	[147]
$[Dy(O^tBu)_2(py)_5][BPh_4]$	14 (1.2 мТл·с ⁻¹)	1261	[148]
$[Dy((C_6F_5C(CH_3)O)_3)_2(thf)_5][BPh_4]$	22 (2 мТл·с ⁻¹)	1469	[149]

Cp^{ttt} = 1,2,4-три(трет-бутил)циклопентадиенил, Cp^{iPr4H} = 1,2,3,4-тетра(изопропил)циклопентадиенил, Cp^{iPr4Me} = 1,2,3,4-тетра(изопропил)-5-(метил)циклопентадиенил, Cp^{iPr4Et} = 1-(этил)-2,3,4,5-тетра(изопропил)циклопентадиенил.

Таким образом, металлокомплексы, содержащие атомы f-элементов, показывают достаточно высокие значения эффективных энергетических барьеров перемагничивания мономолекулярных магнитов. Ученые полагают, что учитывая факторы, приводящие к аксиальной анизотропии в различных f-элементах, можно синтезировать новые эффективные молекулярные магниты.

1.4. Комплексы редкоземельных элементов с органическими полианионными лигандами

Еще одним актуальным направлением современной науки является получение сложных молекулярных систем (molecular complexity). В случае комплексов РЗЭ с bian лигандами «молекулярная сложность» заключается в сочетании в одной молекуле различных реакционных центров, лиганда и атомов металла, иногда различных. Кроме того, bian лиганд сам по себе имеет несколько реакционных центров: дииминный металлофрагмент способен как к реакциям переноса электрона, так и к согласованным реакциям типа циклоприсоединения [150], а

нафталиновая система проявляет восстановительные свойства, тем самым образуя металлокомплексы с полианионами (три- и тетраанион). [70]

Полианионы – молекулы, имеющие большой отрицательный заряд, в зависимости от локализации заряда могут быть разделены на две группы. Первую составляют классические катиониты, при диссоциации которых образуется отрицательно-заряженный полимерный остов. Вторая группа – органические соединения относительно небольших размеров, способные обратимо принимать несколько электронов без изменения геометрии атомного остова, так называемые электронные резервуары. Обычно образование таких полианионов сопровождается изменением длин скелетных связей из-за заселенности π^* LUMO. Примером последних может служить нафталин ($C_{10}H_8$, $M_r = 500$), который может быть восстановлен щелочными металлами до моно- и дианиона. [151] Несмотря на устойчивый интерес исследователей к молекулам, имеющим большой отрицательный заряд, в настоящее время известно всего несколько примеров надежно охарактеризованных тетраанионов. Среди них комплексы щелочных металлов с сопряженными ароматическими системами, такие как рубрен (Рис. 9с), [152] декациклен, [153] производные циклогептааценафтилена (Рис. 9b), [154] коранулен (Рис. 9a), [155-158] инденокоранулен, [159] радиален, [160] и фуллерен (C_{60}^{4-}), [161, 162] антрацен (Рис. 9d) [163] и другие. [166] Характерной чертой анионов ароматических систем является их легкое диспропорционирование на одноэлектронно-окисленные и – восстановленные формы, что не позволяет выделить некоторые промежуточные анионы.

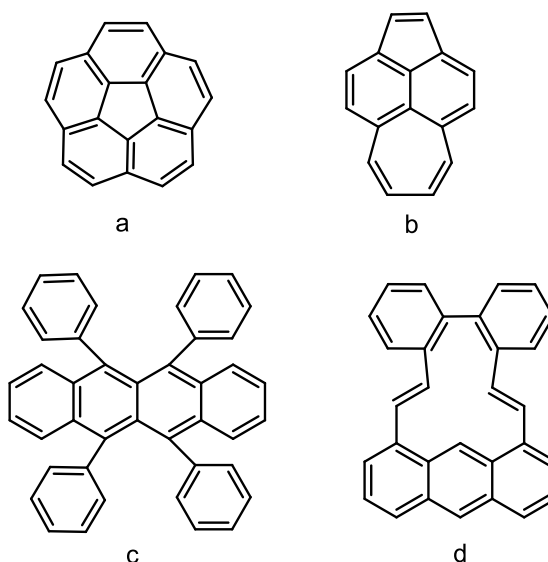


Рисунок 9. Сопряженные ароматические системы.

Среди представителей гетероциклических полианионов – тетраанионы октасилилтриметиленциклопентена, [167] силациклопентадиена, [168] фталоцианина [169] и карборанов. [170, 171]

Среди амидных производных металлов, имеющих в составе полианионный лиганд, известно всего несколько примеров. Так, восстановлением щелочными металлами аценафтен-1,2-диимина *dpp-bian* были получены и структурно охарактеризованы его три- и тетраанион, имеющие сэндвичевую структуру [70], а восстановлением дииминопиридина [α, α' -{2,6-(i Pr) $_2$ PhN=C(Me)} $_2$ (C $_5$ H $_3$ N)] металлическим литием – трианион (Схема 22). [172]

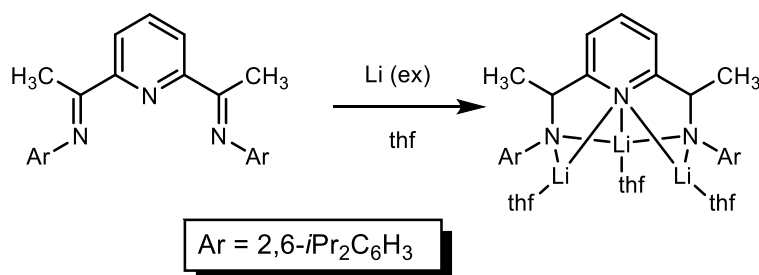


Схема 22. Синтез трианиона дииминопиридина.

Одноэлектронное восстановление комплекса урана(IV) [$(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^1\text{-UI}_3(\text{thf})$] ($(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}} = 2,6-(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{-N=CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$) с анион-радикалом редокс-активного (пиридин)дииминового лиганда графитом калия привело к ди- [$(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^2\text{-UI}_2(\text{thf})_2$], три- [$(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^3\text{-UI}$] $_2$ и тетрааниону лиганда [$(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^4\text{-U}(\text{thf})$] $_2$ (Схема 23). [173] Согласно спектроскопическим, магнетохимическим и вычислительным (DFT) данным, все комплексы серии содержат уран(IV) с $5f^2$ электронной конфигурацией. При образовании три- и тетрааниона происходит димеризация соответствующих комплексов. Энергии взаимодействия, представляющие энтальпии димеризации мономеров, равные -116.0 [$(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^3\text{-}$] и -144.4 [$(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^4\text{-}$] ккал · моль $^{-1}$ полученные с помощью DFT расчетов, показали, что большая стабилизация димеризации комплексов достигается за счет образования уран-ареновых связей.

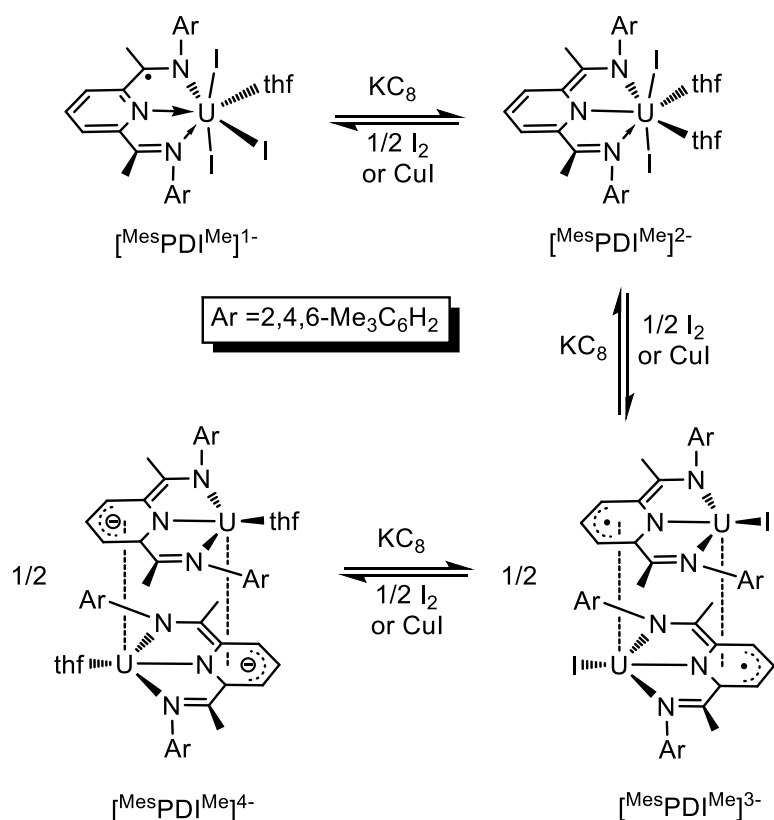


Схема 23. Получение тетрааниона пиридиндииминового лиганда.

Полученные на основе полианионных лигандов соединения, в основном, охарактеризованы спектрально, и всего несколько из них выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы структурно.

В настоящее время среди металлокомплексов с полианионом органического лиганда известно всего два примера с редкоземельными элементами. В 2018 году Федюшкин и коллеги впервые получили комплекс, содержащий тетраанион органического лиганда и редкоземельный элемент. Реакция восстановления комплекса лантана с дианионом лиганда $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{LaI}(\text{thf})_2]_2$ избытком калия в тетрагидрофуране привело к образованию аддукта с тетраанионом дииминового лиганда и La^{3+} $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{La}^{3+}\text{K}(\text{thf})_4]_2$ (Схема 24). [85] Полученное соединение представляет собой димер, в котором два лиганда расположены параллельно друг другу. Каждый атом лантана координирует дииминный фрагмент одного из лигандов dpp-bian и далее связывается с одним из нафталиновых колец другого лиганда, тем самым образуя сэндвичевую структуру, окруженную двумя сольватированными катионами калия.

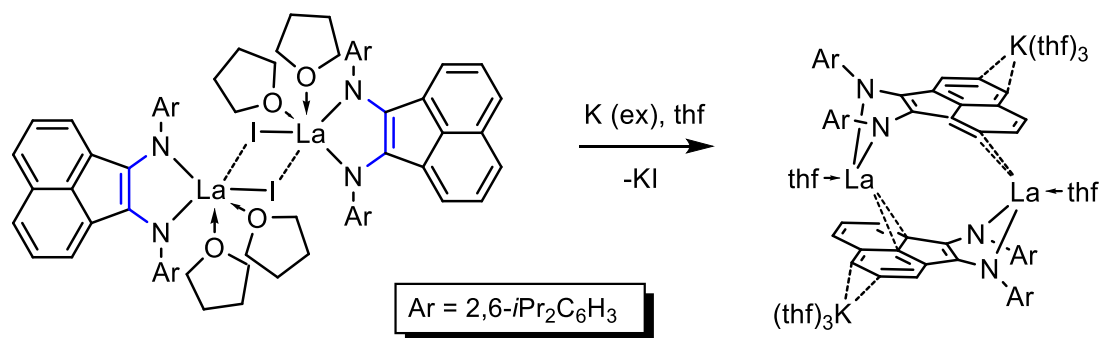


Схема 24. Синтез комплекса $[(\text{dpp-bian})^4\text{La}^{3+}\text{K}(\text{thf})_4]_2$.

Немного позднее, С. Барт с сотрудниками получили серию полианионных комплексов неодима(III) восстановлением $[(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^0\text{NdI}_3(\text{thf})]$ графитом калия в тетрагидрофуране (Схема 25). [174] В ходе последовательного восстановления происходит образование комплексов с анион-радикалом $[(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^1\text{NdI}_2(\text{thf})_2]$, дианионом $[(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^2\text{NdI}(\text{thf})_2]$ и трианионом $[(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^3\text{Nd}(\text{thf})_2]$ $^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}}$ лиганда, при этом степень окисления металлического центра остается неизменной. Комплекс с трианионом лиганда $[(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^3\text{Nd}(\text{thf})_2]$ имеет сэндвичевую структуру, состоящую из двух параллельных лигандов, схожую со структурой комплекса с тетраанионом dpp-bian $[(\text{dpp-bian})^4\text{La}^{3+}\text{K}(\text{thf})_4]_2$.

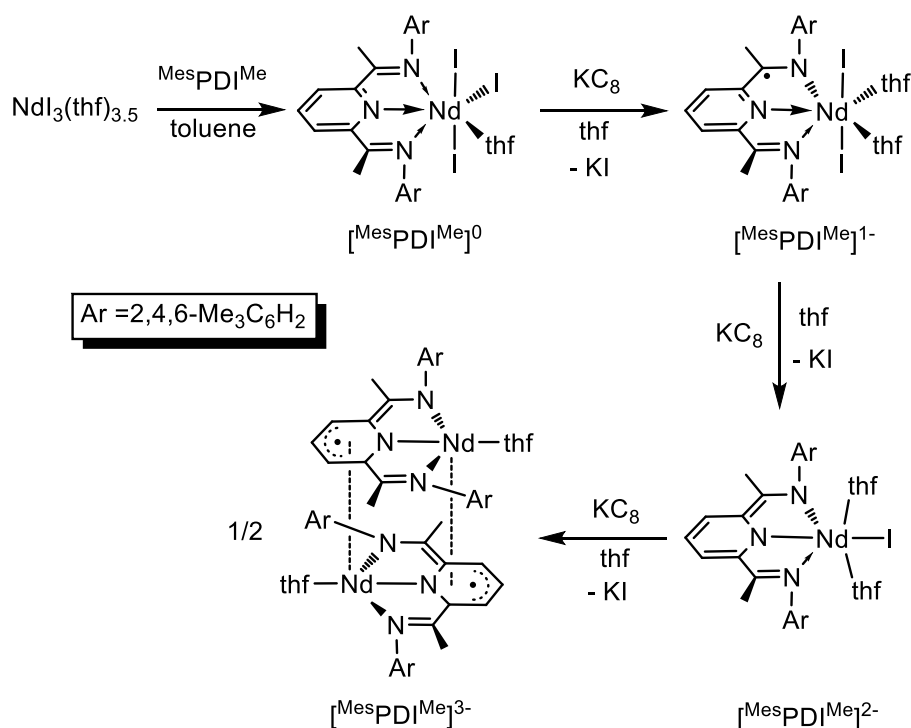


Схема 25. Получение комплекса $[(^{\text{Mes}}\text{PDI}^{\text{Me}})^3\text{Nd}(\text{thf})_2]$.

Таким образом, благодаря доступности электронов, находящихся в электронной системе полианионных органических лигандов, комплексы РЗЭ на их основе потенциально могут быть использованы как многоэлектронные восстановители в органическом синтезе [173], или как предшественники стехиометрических смешанных оксидов металлов при получении неорганических покрытий и материалов.

Глава 2. Результаты и их обсуждение

2.1. Реакции комплексов РЗЭ по дииминовому фрагменту Ar^{BIG} -bian лиганда

2.1.1 Синтез, строение и свойства комплексов иттербия с анион-радикалом и дианионом Ar^{BIG} -bian

Так как явление редокс-изомеризма в комплексах РЗЭ было открыто для хлорного производного иттербия с dpp-bian лигандом [12], для поиска новых редокс-изомерных систем было решено синтезировать комплексы иттербия на основе более стерически загруженного 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтена (Ar^{BIG} -bian). Нагревание диимина Ar^{BIG} -bian с избытком металлического иттербия в 1,2-диметоксиэтаноле в присутствии каталитического количества йода в течение 3 ч при 80 °С приводит к изменению цвета раствора с оранжевого на зелено-коричневый, характерный для дианионной формы bian лигандов. Перекристаллизацией из толуола были выделены темные кристаллы комплекса иттербия $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^{2-}\text{Yb}^{2+}(\text{dme})]$ (**1**), содержащего дианион лиганда, с выходом 79 % (Схема 1). [96]

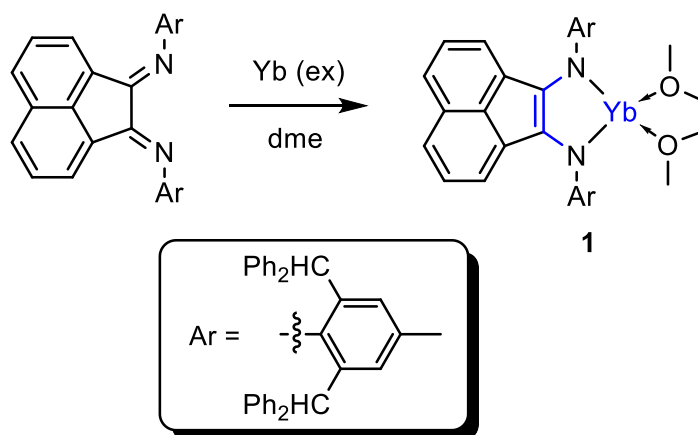


Схема 1. Синтез комплекса иттербия **1**

ИК-спектр соединения **1** подтверждает дианионный характер Ar^{BIG} -bian лиганда. В ИК-спектре свободного Ar^{BIG} -bian присутствуют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний двойной связи $\text{C}=\text{N}$ при 1661 и 1637 cm^{-1} , в то время как в спектре **1** имеются полосы поглощения колебаний одинарной связи $\text{C}-\text{N}$ при 1313 cm^{-1} .

Соединение **1** диамагнитно и охарактеризовано спектроскопией ЯМР. Спектр ^1H ЯМР комплекса **1** при 363 К (Рис. 1) содержит набор сигналов ароматических протонов нафталиновой части дииминового лиганда и арильных заместителей при атомах азота (7.3 – 6.5 м.д.). Сигналы протонов двух метильных и четырех метиновых групп Ar^{BIG} -bian лиганда в

спектре соединения **1** представляют собой синглеты при δ 2.06 (6H) и 6.27 (4H) м.д., соответственно.

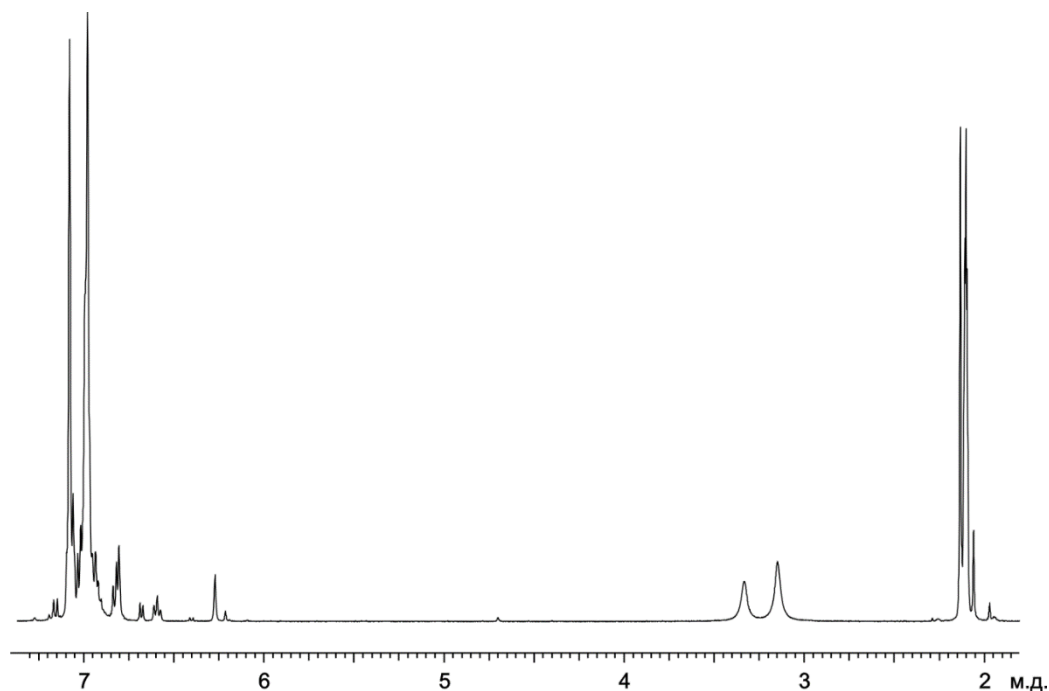


Рисунок 1. ^1H ЯМР спектр комплекса **1** (400 МГц, 363 К, толуол- d_8).

При комнатной температуре наблюдается уширение сигналов в спектре ЯМР ^1H соединения **1**, что может указывать на наличие парамагнитных частиц в растворе с неспаренными электронами, локализованными либо на металле, либо на лиганде. Спектроскопией ЭПР твердого тела комплекса **1** выявлено наличие парамагнитных примесей, интенсивности которых не изменяются в диапазоне температур от 77 до 340 К (Рис. 2). Измерения магнитной восприимчивости также показывают, что комплекс **1** слабо парамагнитен. Величина магнитного момента μ_{eff} варьируется от 0.9 до 0.6 мБ (на молекулярную единицу) в диапазоне температур от 300 до 2.0 К (Рис. 3). Можно утверждать, что низкое значение магнитного момента **1** связано с наличием парамагнитных примесей Yb^{3+} и на самом деле этот комплекс диамагнитен.

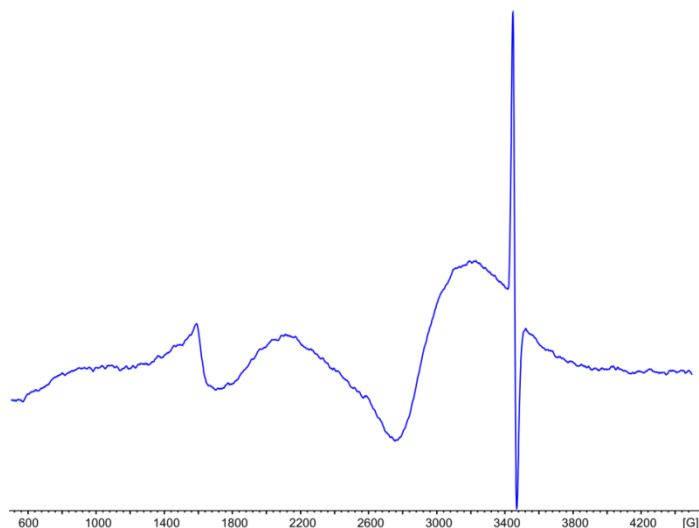


Рисунок 2. ЭПР спектр поликристаллического образца комплекса **1** при 120 К.

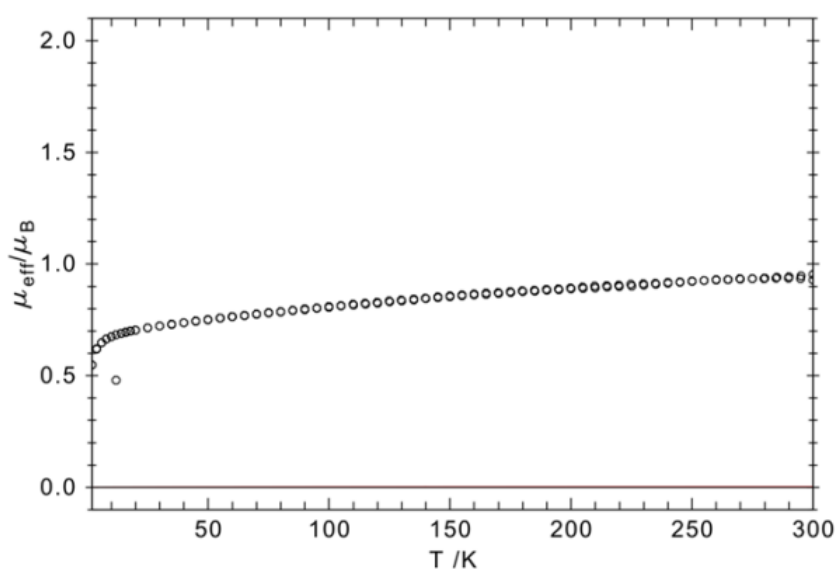


Рисунок 3. Температурная зависимость μ_{eff} поликристаллического образца комплекса **1** (300 - 2.0 К).

Нагревание раствора комплекса иттербия $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^2\text{-Yb}^{2+}(\text{dme})]$ с 0.5 мол. эквивалента йода в толуоле (Схема 2) в течение 2 часов сопровождается изменением цвета раствора с зеленого на красный и приводит к окислению лиганда до анион-радикального состояния. Из раствора выделены темно-красные кристаллы мономерного комплекса $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^1\text{-Yb}^{2+}\text{I}(\text{dme})]$ (**2**) с выходом 54 %. [97] Аналогично протекает окисление **1** хлоридом меди(I), приводящее к комплексу $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^1\text{-Yb}^{2+}\text{Cl}]_2$ (**3**) (66 %), [97] однако это соединение является димером (Схема 2).

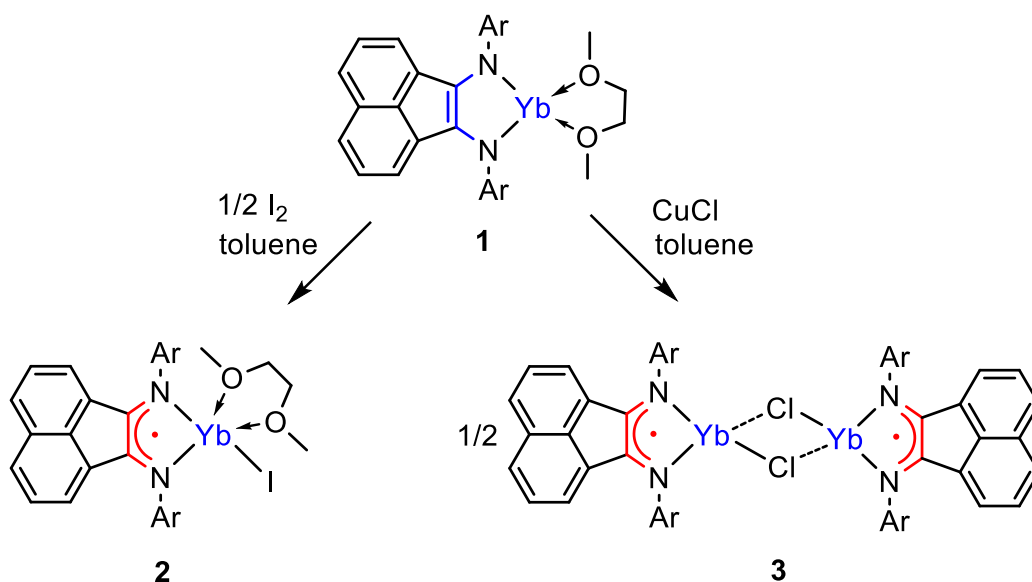


Схема 2. Синтез производных **2** и **3**.

Соединения **2** и **3** парамагнитны и охарактеризованы спектроскопией ЭПР. Спектр **2** в толуоле при 300 К (Рис. 4) представляет собой септет, сверхтонкая структура которого в растворе обусловлена сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с двумя парами протонов нафталинового фрагмента лиганда, двумя эквивалентными ядрами ^{14}N дииминового фрагмента и ядрами $^{171,173}\text{Yb}$.

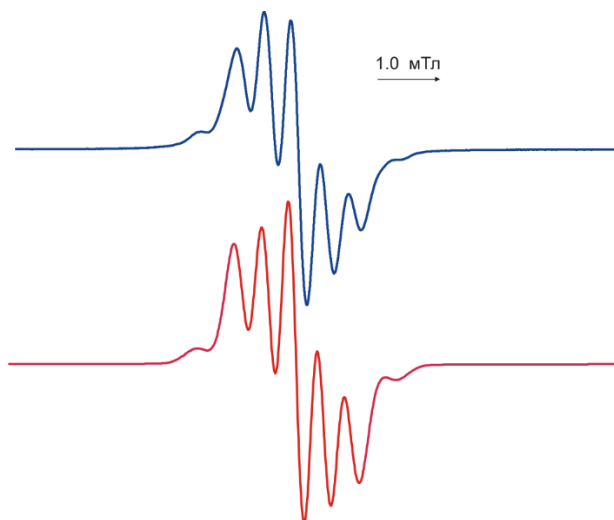


Рисунок 4. ЭПР спектр комплекса **2** (толуол, 300 К) (экспериментальный – верхний, симулированный – нижний) $g = 2.0057$, $a_i(^{171,173}\text{Yb}) = 0.333$, $a_i(2 \times ^{14}\text{N}) = 0.429$, $a_i(2 \times ^1\text{H}) = 0.119$, $a_i(2 \times ^1\text{H}) = 0.112$ мТл.

Комплекс **3** в толуоле демонстрирует сигнал как при комнатной температуре, так и более низкой (77 К) (Рис. 5). Сигнал при 77 К в половинном поле (Рис. 6), характеризующий наличие бирадикала, доказывает существование димерной формы **3** в растворе. Поскольку атом хлора

более электроотрицателен, чем атом йода, связь Yb–Cl в **3** более полярная, чем связь Yb–I в **2**, что способствует димеризации двух частиц $[(Ar^{BIG}\text{-bian})YbCl]$ и препятствует координации молекулы dme.

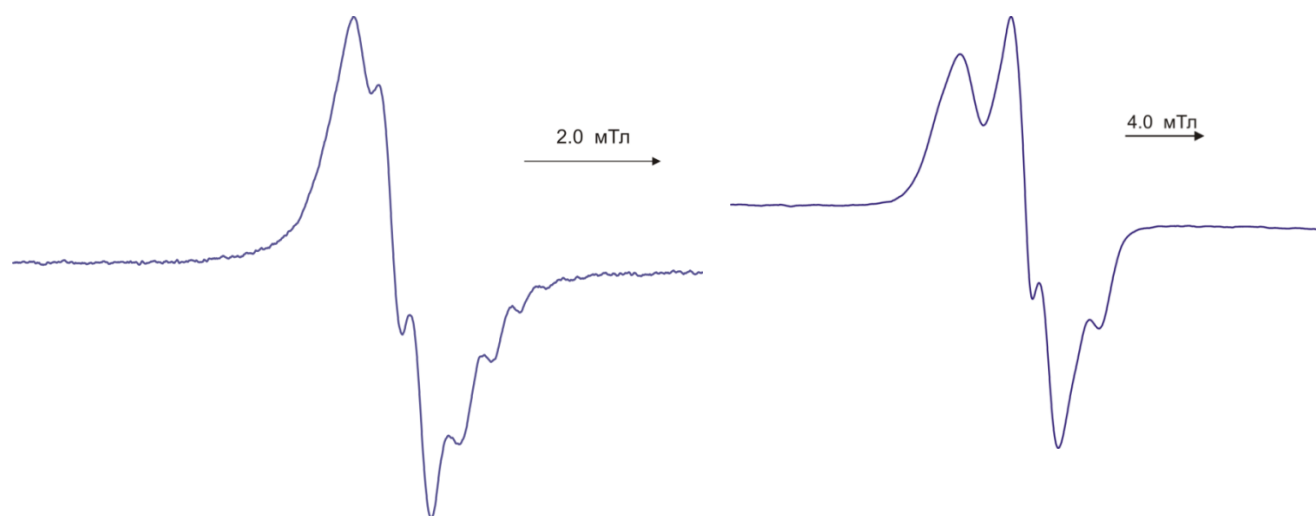


Рисунок 5. ЭПР спектр соединения **3** в толуоле при 293 К (слева) и 77 К (справа) $g = 2$, $D = 3.55$ мТл.

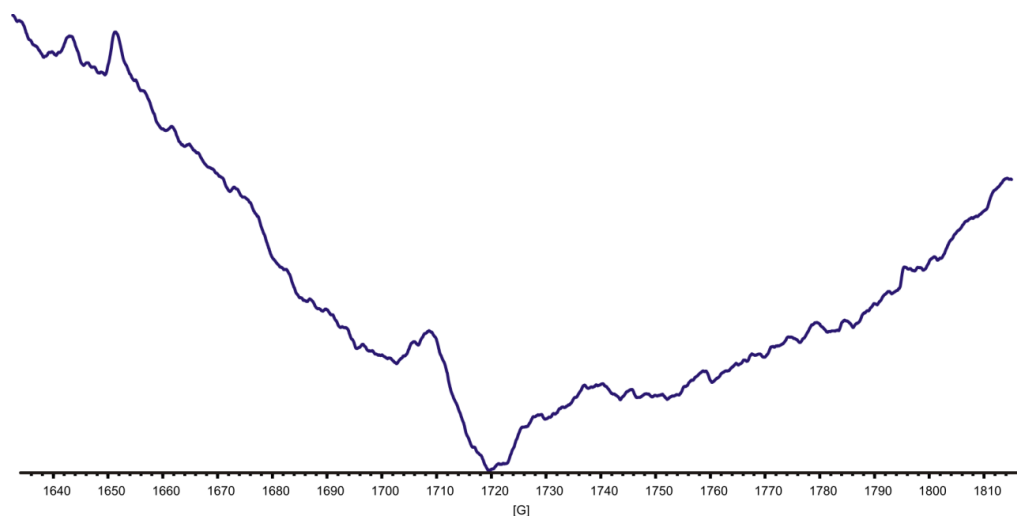


Рисунок 6. ЭПР спектр соединения **3** (толуол, 77 К) в половинном поле.

Таким образом, в случае окисления комплекса иттербия $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^2\text{-Yb}^{2+}(\text{dme})]$ галогенсодержащими реагентами окислению подвергается дииминный лиганд, степень окисления металла остается неизменной, как и в случае производных dpp-bian.

Эквимольная реакция комплекса иттербия $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^1\text{-Yb}^{2+}I(\text{dme})]$ (**2**) с 2,2'-бипиридилем в толуоле сопровождается переносом электрона с металла на лиганд и образованием производного $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^2\text{-Yb}^{3+}I(\text{bipy})]$ (**4**) (67 %), в котором молекула 2,2'-

бипиридила координирована в нейтральной форме (Схема 3). [97] Согласно магнетохимическим исследованиям, величина χ_{MT} комплекса **4** равна $2.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ (Рис. 19), которая характеризует наличие в соединении иона Yb^{3+} [33] и диамагнитного Ar^{BIG} -bian лиганда.

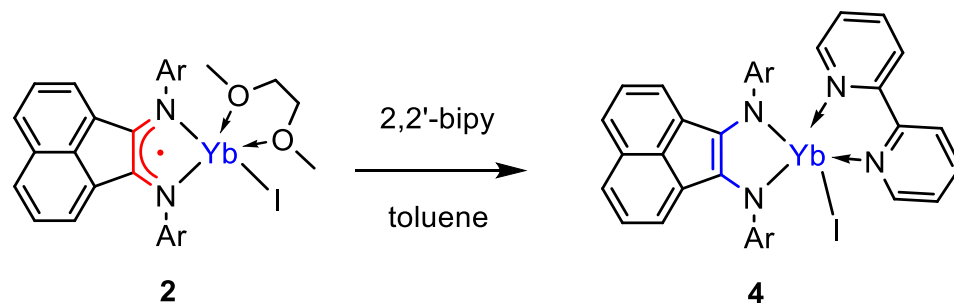


Схема 3. Синтез соединения **4**.

В растворах соединений **1-4** термоиндуцированный молекулярный перенос электрона металл–лиганд не наблюдается, о чем косвенно свидетельствует отсутствие изменения цвета раствора, характерного для анионного и дианионного состояния Ar^{BIG} -bian лиганда.

Молекулярные структуры комплексов 1-4. Молекулярные структуры комплексов **1-4** определены рентгеноструктурным анализом и показаны на рисунках 7-10. Некоторые длины связей и углы соединений **1-4** представлены в таблице 1. Комплексы **1**, **2** и **4** имеют мономерную структуру, а **3** - димерную. Соединение **1** содержит одну молекулу dme, координированную к атому иттербия, и молекулярную структуру **1** можно сравнить с родственным комплексом иттербия(II) $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$ [11], который в отличие от **1** содержит две координационные молекулы dme. По мере увеличения координационного числа при переходе от **1** к комплексу $[(\text{dpp-bian})^2\text{Yb}^{2+}(\text{dme})_2]$ (**4** и **6**, соответственно) расстояния Yb–N становятся длиннее (**1**: ср. 2.32 Å ; $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$: ср. 2.35 Å). А длины связей Yb(1)–O(dme) в **1** (Yb(1)–O(2) $2.4294(15)$ и Yb(1)–O(1) $2.5610(13) \text{ Å}$) попадают в диапазон расстояний Yb–O(dme) в комплексе $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$ ($2.418(1) - 2.610(2) \text{ Å}$). Дальнейшее сравнение молекулярной структуры **1** может быть сделано для комплекса иттербия(III) с дианионом dpp-dad $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Yb}(\text{dpp-dad})(\text{thf})]$ (C(1)–N(1) $1.424(4)$, C(2)–N(2) $1.433(4)$ и C(1)–C(2) $1.368(4) \text{ Å}$) [175]. Как и в других комплексах лантаноидов с цис-этилен-1,2-диамидо-лигандами, например $(\text{dpp-dad})^{2-}$ и $(\text{dpp-bian})^{2-}$, атом металла в **1** отклоняется от плоскости N(1)–C(1)–C(2)–N(2) на 0.96 Å .

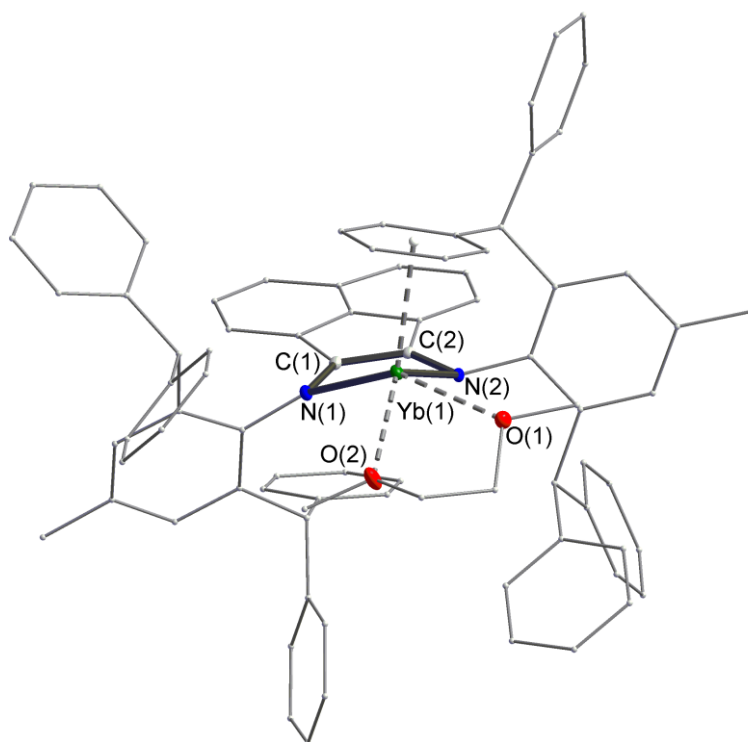


Рисунок 7. Молекулярная структура соединения **1**. Тепловые эллипсоиды представлены с 50 % вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таблица 1. Некоторые длины связей (Å) и углы [°] комплексов **1-4**.

Связь / Угол	1	2A	2B	3	4
C(1)–C(2)	1.408(2)	1.446(3)	1.446(3)	1.427(7)	1.414(10)
N(1)–C(1)	1.396(2)	1.335(3)	1.335(3)	1.353(7)	1.415(9)
N(2)–C(2)	1.377(2)	1.343(3)	1.343(3)	1.341(6)	1.390(9)
N(3)–C(79)	–	–	–	1.344(7),	–
N(4)–C(80)	–	–	–	1.336(7)	–
Yb(1)–N(1)	2.3486(15)	2.554(2)	2.366(2)	2.421(5)	2.166(6),
Yb(1)–N(2)	2.3016(15)	2.388(2)	2.430(2)	2.450(5)	2.180(6)
Yb(1)–N(3)	–	–	–	–	2.409(6)
Yb(1)–N(4)	–	–	–	–	2.477(6)
Yb(2)–N(3)	–	–	–	2.413(5)	–
Yb(2)–N(4)	–	–	–	2.460(5)	–
C(79)–C(80)	–	–	–	1.467(7)	–
N(1)–Yb(1)–N(2)	78.14(5)	69.86(7)	72.40(7)	71.61(17)	85.1(2),
C(1)–N(1)–Yb(1)	100.81(10)	112.32(16)	110.37(15)	112.1(4)	91.2(4).
N(3)–Yb–N(4)	–	–	–	71.53(17)	66.8(2)

Поскольку два атома кислорода молекулы dme и два атома азота $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда в **1** не обеспечивают достаточного насыщения координационной сферы Yb(II) , то последний взаимодействует с одним ареновым кольцом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, аналогичным образом, как в бессольватном комплексе самария $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^{2-}\text{Sm}^{2+}]$ [96] с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, который имеет взаимодействие с тремя фенильными кольцами бензгидрильных заместителей. Меньший ионный радиус Yb(II) (1.02 Å) [29] по сравнению с Sm(II) (1.22 Å) [29] приводит к более

короткому расстоянию Yb–Ar_{centr.} в **1** (2.58 Å), чем в комплексе самария – ср. 3.09 Å [96]. Аналогичное взаимодействие π -agene-Ln наблюдается в арилоксипроизводных [Yb₂(Odpp)₂(μ -Odpp)₂] и [Yb₃(Odpp)₇] (Odpp = 2,6-дифенилфенолят) (Yb–Ar_{centr.} 2.75 – 3.18 Å). [176] Так как, электронная оболочка 5d в ионах лантаноидов не заполнена, то обратное донирование на π^* орбитали органических молекул не может быть реализовано. Следовательно, согласно данным РСА, а также DFT расчётов самариевого аналога [(Ar^{BIG}-bian)²⁻Sm²⁺], в комплексе **1** имеет место электростатическое взаимодействие атома металла с одним фенильным кольцом бензгидрильного заместителя.

Анализ длин связей в комплексах **2** (N(1)–C(1) (1.335(3) Å), N(2)–C(2) (1.343(3) Å) и C(1)–C(2) (1.446(3) Å)) и **3** (C(1)–C(2) (1.427(7) Å), C(79)–C(80) (1.467(7) Å) и N(1)–C(1) (1.353(7) Å), N(2)–C(2) (1.341(6) Å), N(3)–C(79) 1.344(7) Å, N(4)–C(80) (1.336(7) Å)) указывает на анион-радикальное состояние восстановления Ar^{BIG}-bian лигандов в них. Так, например, в комплексах иттербия с анион-радикальными дииминовыми лигандами длины этих связей равны: [(dpp-bian)¹⁻Yb(μ -Br)(dme)]₂ N(1)–C(1) 1.338(10), C(2)–N(2) 1.354(10) и C(1)–C(2) 1.452(11) Å [11] и в [Cp*₂Yb(dad)¹⁻(thf)] (dad = [2-MeC₆H₄NC(Me)=C(Me)NC₆H₄Me-2]⁻) 1.352(2), 1.350(2) и 1.415(2), соответственно. [177] Длины связей Yb–N в **2** и **3** (ср. 2.43 Å) близки таковым в известном комплексе Yb(II) с аценафтендииминным лигандом [(dpp-bian)Yb(μ -Br)(dme)]₂ ср. 2.428 Å, [11] но существенно больше, чем в производных иттербия(III) [Cp*Yb(dad)(thf)]·C₇H₈ (dad = [2,6-Me₂C₆H₃NCH=CHNC₆H₃Me₂-2,6]²⁻) ср. 2.14 Å [178] и [Cp*₂Yb(dad)(thf)] (dad = [2-MeC₆H₄NC(Me)=C(Me)NC₆H₄Me-2]⁻) ср. 2.33 Å. [179]

В производном **2** наблюдается разупорядоченность атома йода и координированного dme по двум положениям, (Рис. 8) что фактически является суперпозицией двух молекул **2A** и **2B**, с заселенностями 0.465 и 0.535 соответственно. В молекуле **2A** атом йода находится практически в плоскости дииминового фрагмента, тогда как в другой молекуле **2B** – практически ортогонально. Длины связей Yb–I в молекулах **2A** и **2B** равны 3.0339(6) и 2.9800(6) Å, соответственно. Атом иттербия в молекуле **2A** отклоняется от плоскости N(1)C(1)C(2)N(2) на 0.41 Å, а в молекуле **2B** на 0.48 Å.

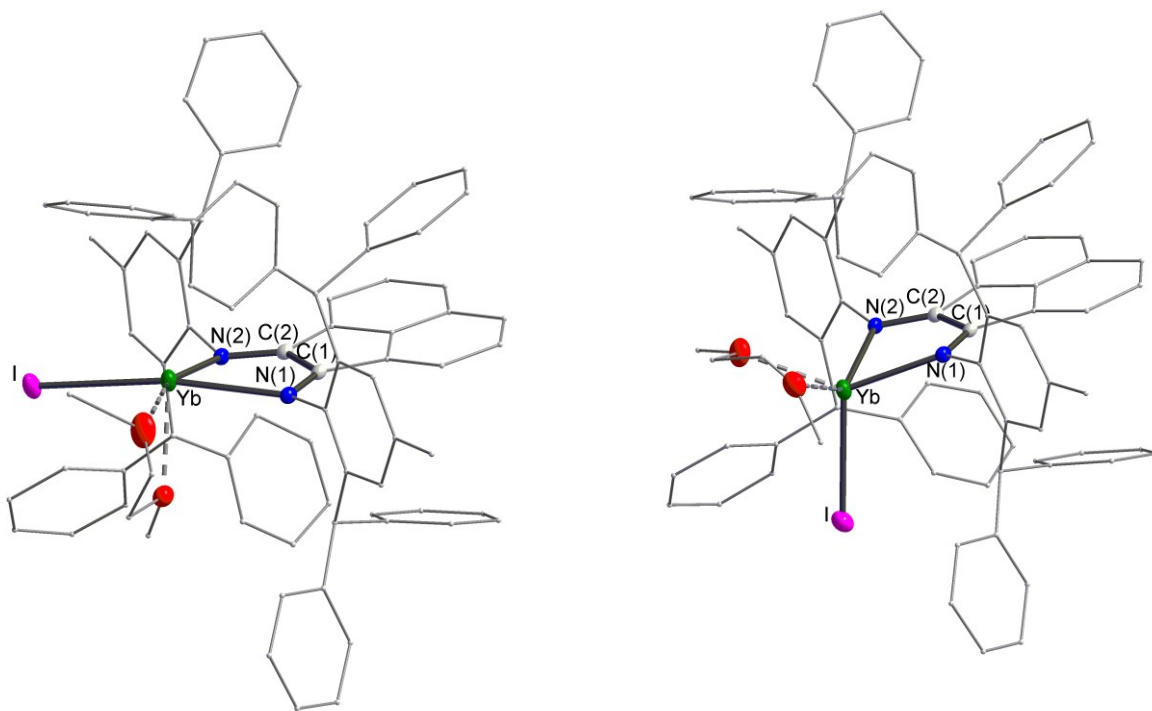


Рисунок 8. Структуры молекул **2A** (слева) и **2B** (справа) комплекса **2** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 30 % вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Комплекс **3** имеет димерное строение и состоит из двух химически эквивалентных фрагментов $(Ar^{BIG}\text{-}bian)YbCl$ (Рис. 9). Соединение **3** не содержит координационного растворителя из-за насыщения координационной сферы атома металла за счёт невалентных взаимодействий иттербия с фенильными кольцами лиганда. Расстояния $Yb(1)\text{--}Ar_{centr.}$ и $Yb(2)\text{--}Ar_{centr.}$ составляют 2.54 и 2.64 Å, соответственно. Характерное $\pi\text{-arene}\text{--}Yb$ взаимодействие в исходном комплексе **1** имеет близкую величину равную 2.58 Å. [96] Отклонение атомов $Yb(1)$ и $Yb(2)$ от соответствующих плоскостей $N(1)C(1)C(2)N(2)$ и $N(3)C(79)C(80)N(4)$ составляют 0.35 и 0.73 Å, соответственно. Согласно данным спектроскопии ЭПР параметр расщепления сигнала в нулевом поле $g = 2$ позволяет рассчитать расстояние между двумя неспаренными электронами в **3** (9.2 Å), которое близко к расстоянию между центроидами $N(1)C(1)C(2)N(2)$ и $N(3)C(79)C(80)N(4)$ в молекуле **3** по данным PCA (8.5 Å).

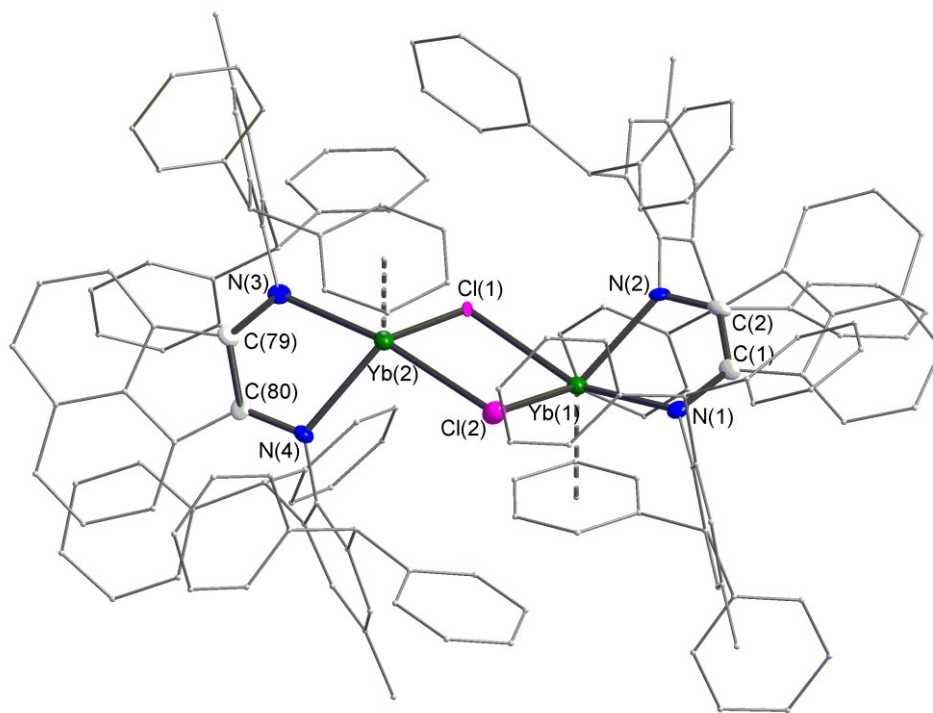


Рисунок 9. Молекулярная структура комплекса **3**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50 % вероятностью. Атомы водорода не показаны.

В соединении **4** (Рис. 10) молекула 2,2'-бипиридила координирована на атом иттербия, который связан как с атомом йода, так и с $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лигандом. $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ является дианионом, это можно заметить по величине длин связей дииминового фрагмента $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(2)$ ($\text{N}(1)\text{--C}(1)$ 1.415(9), $\text{N}(2)\text{--C}(2)$ 1.390(9), $\text{C}(1)\text{--C}(2)$ 1.414(10) Å), в сравнении с таковыми для анион-радикала комплекса **2**. Эти длины связей близки к таковым в комплексе с дианионом dpp-bian $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{bipy})_2]$ ($\text{N}(1)\text{--C}(1)$ 1.403(4), $\text{C}(2)\text{--N}(2)$ 1.398(4), $\text{C}(1)\text{--C}(2)$ 1.389(5) Å). [92] Расстояния $\text{Yb--N}(1)$ и $\text{Yb--N}(2)$ составляют 2.166(6) и 2.180(6) Å, соответственно, и характеризуют наличие Yb^{3+} . Так, например, в комплексе $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{bipy})_2]$ с $\text{Yb}(\text{III})$ таковые длины связей равны 2.215(3) и 2.239(3) Å. [92] Длина связи $\text{C}(83)\text{--C}(84)$ бипиридильного фрагмента молекулы **4** равна 1.470(10) Å и близка к таковым в свободном 2,2'-бипиридиле (1.490(3) Å) [180] и в нейтральном 2,2'-бипиридильном фрагменте комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{bipy})_2]$ (1.481(5) Å). [92] Для сравнения в анион-радикальном бипиридильном фрагменте комплекса $[\text{Cp}^{\text{Bn5}}_2\text{Sm}(\text{bipy})]$ длина центральной C--C связи равна 1.430(5) Å. [180] Атом иттербия выходит из плоскости $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(2)$ на 1.23 Å.

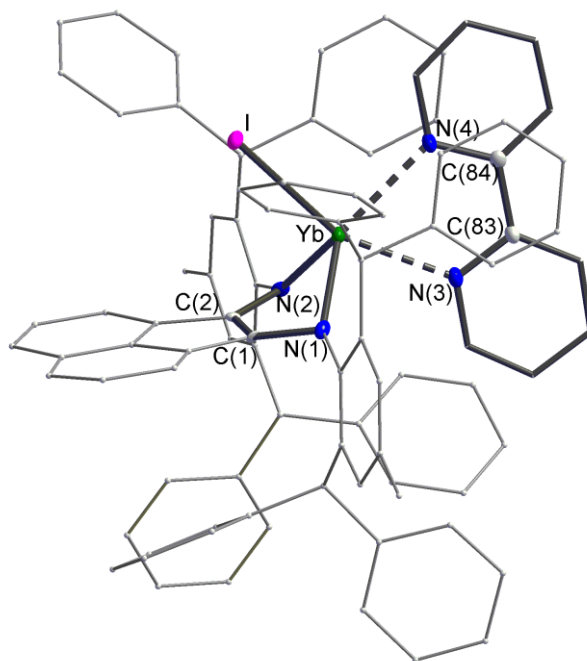


Рисунок 10. Молекулярная структура комплекса **4**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30 % вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таким образом, были синтезированы низко координационные и бессолевые комплексы иттербия с пространственно-загруженным Ar^{BIG} -bian, содержащие дииминовый лиганд в анион-радикальной или дианионной форме.

2.1.2. Редокс-изомерные превращения в дитиокарбаматном комплексе иттербия с Ar^{BIG} -bian

Взаимодействие комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}(\text{dme})]$ (**1**) с 0.5 мол. эквивалента тетраметилтиурамдисульфида в dme проходит с изменением цвета раствора с зелено-коричневого на зеленый и образованием соединения $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}\{\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2\}(\text{dme})]$ (**5**) (60 %) (Схема 4). Согласно данным PCA кристаллическая ячейка соединения **5** содержит два редокс-изомера: $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^{2-}\text{Yb}^{3+}\{\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2\}(\text{dme})]$ (**5a**) и $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^{1-}\text{Yb}^{2+}\{\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2\}(\text{dme})]$ (**5b**).

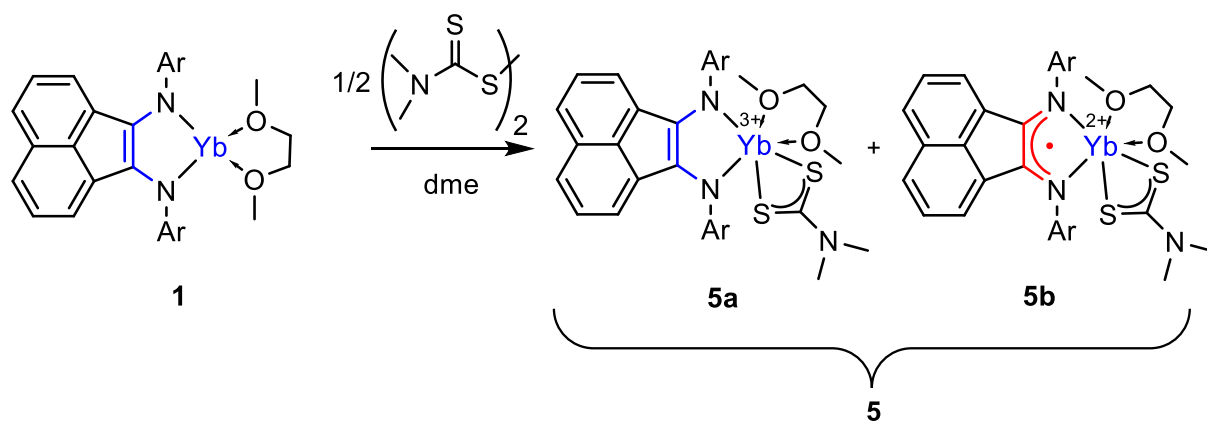


Схема 4. Окисление комплекса иттербия тетраметилтиурамдисульфидом.

Поскольку раствор **5** при изменении температуры обратимо меняет цвет, мы исследовали этот процесс с помощью электронной спектроскопии поглощения в видимой и ближней ИК-области в интервале температур 298-348 К в thf (Рис. 11). Для регистрации ЭСП была использована запаянная под вакуумом кювета с раствором **5**. При комнатной температуре раствор соединения **5** в thf имеет синий цвет (максимум пропускания 478 нм). При этом полоса поглощения в его электронном спектре имеет максимум при 616 нм, что характерно для комплексов лантаноидов(III) с дианионным аценафтендииминным лигандом dpp-bian. Так, максимум полосы поглощения для комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Sm}(\mu\text{-Br})(\text{dme})_2]$ составляет 640 нм. [90] С повышением температуры цвет раствора **5** меняется с синего на красно-коричневый (максимумы пропускания 461 и 774 нм) и интенсивность полосы с максимумом поглощения 616 нм в спектре уменьшается, и одновременно с этим возрастает интенсивность полосы с максимумом поглощения 517 нм, которая, вероятно, соответствует анион-радикальному $\text{Ar}^{\text{BIG-bian}}$.

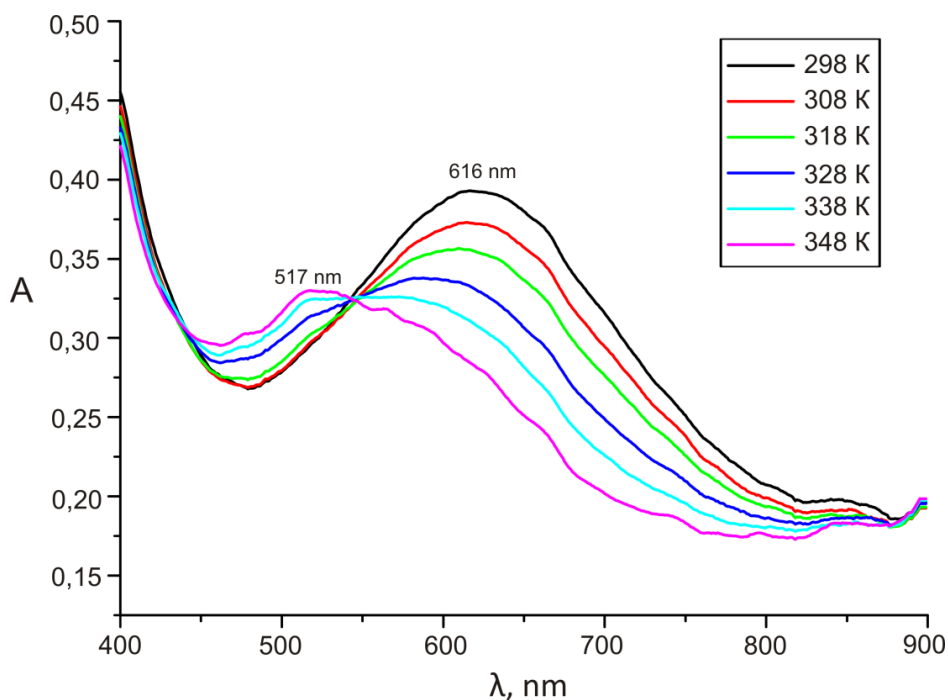


Рисунок 11. Электронные спектры поглощения для соединения **5** в ТГФ (10^{-4} моль/л) в кювете Ругех (3.5 мм).

Так, в спектре комплекса иттербия с анион-радикалом лиганда $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{YbCl}]_2$ (**3**) наблюдается полоса с соответствующим максимумом 530 нм (Рис. 12). При замене растворителя thf на бензол цвет раствора соединения **5** при комнатной температуре изменяется с синего на красный с максимумом полосы поглощения при 511 нм, что характерно для анион-радикала $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ (Рис. 13).

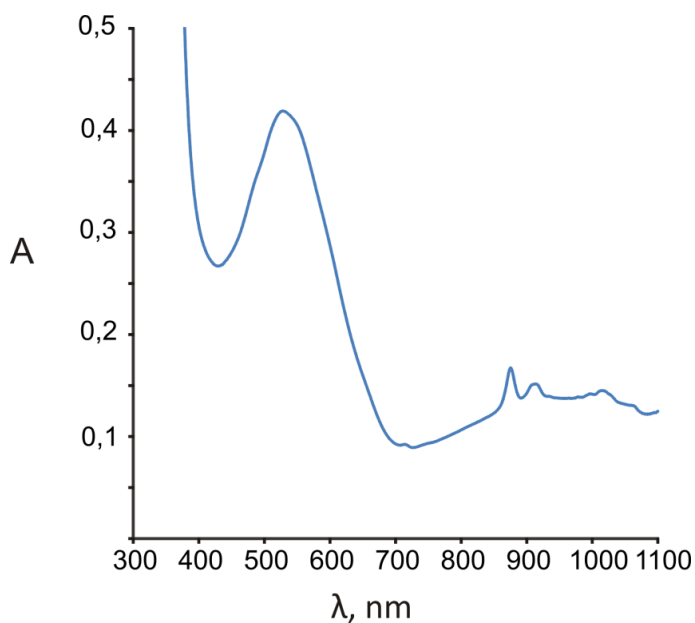


Рисунок 12. Электронные спектры поглощения для соединения **3** в ТГФ (10^{-4} моль/л) в кювете Ругех (3.5 мм).

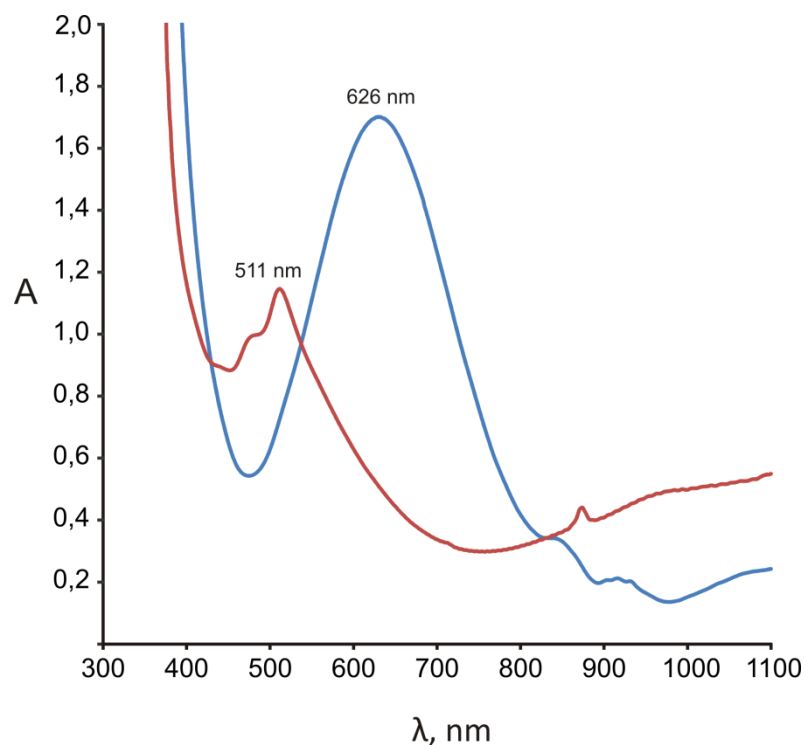


Рисунок 13. Электронные спектры поглощения для соединения **5** в thf (синий) и бензоле (красный) (10^{-4} моль/л) при 293 К в кювете Pyrex (3.5 мм).

При охлаждении до 273 К мы наблюдаем изменение цвета раствора **5** с красного на синий. Отметим, что обратимое изменение цвета раствора **5** происходит как в сольватирующих (thf, dme), так и в несольватирующих (бензол, толуол) растворителях.

Для сравнения, в электронном спектре поглощения известного комплекса иттербия $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$, в котором наблюдается внутримолекулярный перенос электрона, в dme при температуре 368 К наблюдается полоса поглощения с максимумом 510 нм [11], которая относится к анион-радикалу dpp-bian лиганда, а при понижении температуры до 278 К максимум полосы поглощения наблюдается при 683 нм, что характеризует дианион лиганда. Как и в комплексах переходных металлов, так и в соединении **5**, низкотемпературный редокс-изомер **5a** представлен молекулой с дианионным лигандом, тогда как высокотемпературный изомер **5b** содержит анион-радикал. Таким образом, изменение цвета раствора соединения **5** и, как следствие, изменение интенсивностей полос в ЭСП можно объяснить существованием в растворе двух изомерных форм, между которыми происходит термоиндуцированный внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд (Схема 5).

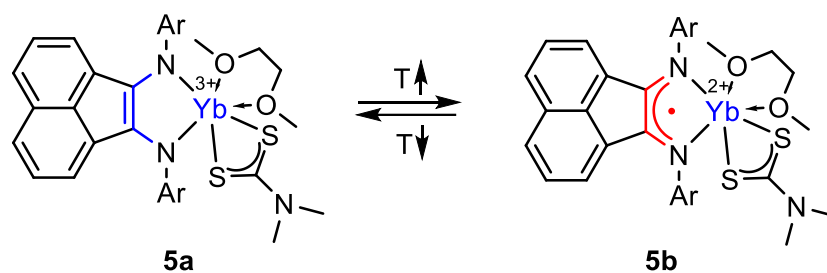


Схема 5. Внутримолекулярный перенос электрона между редокс-изомерами **5a** и **5b**

Спектроскопия ЭПР не является информативной для характеристики соединения **5** вследствие содержания парамагнитного иттербия(III). Однако для соединения **5** была получена температурная зависимость спектра ЯМР ^1H в интервале температур 293-233 К (Рис. 14). При температуре 293 К в толуольном растворе соединения **5** преобладает форма двухвалентного иттербия с парамагнитным анион-радикалом $\text{Ar}^{\text{BIG-}}$ -bian лиганда. Поэтому, информативный спектр ^1H ЯМР при данной температуре получить не удалось. При понижении температуры, увеличивается количество формы парамагнитного трехвалентного иттербия с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG-}}$ -bian лиганда, что подтверждается спектром ^1H ЯМР в толуол- d_8 в виде появления сильно уширенных сигналов, относящихся к данной изомерной форме.

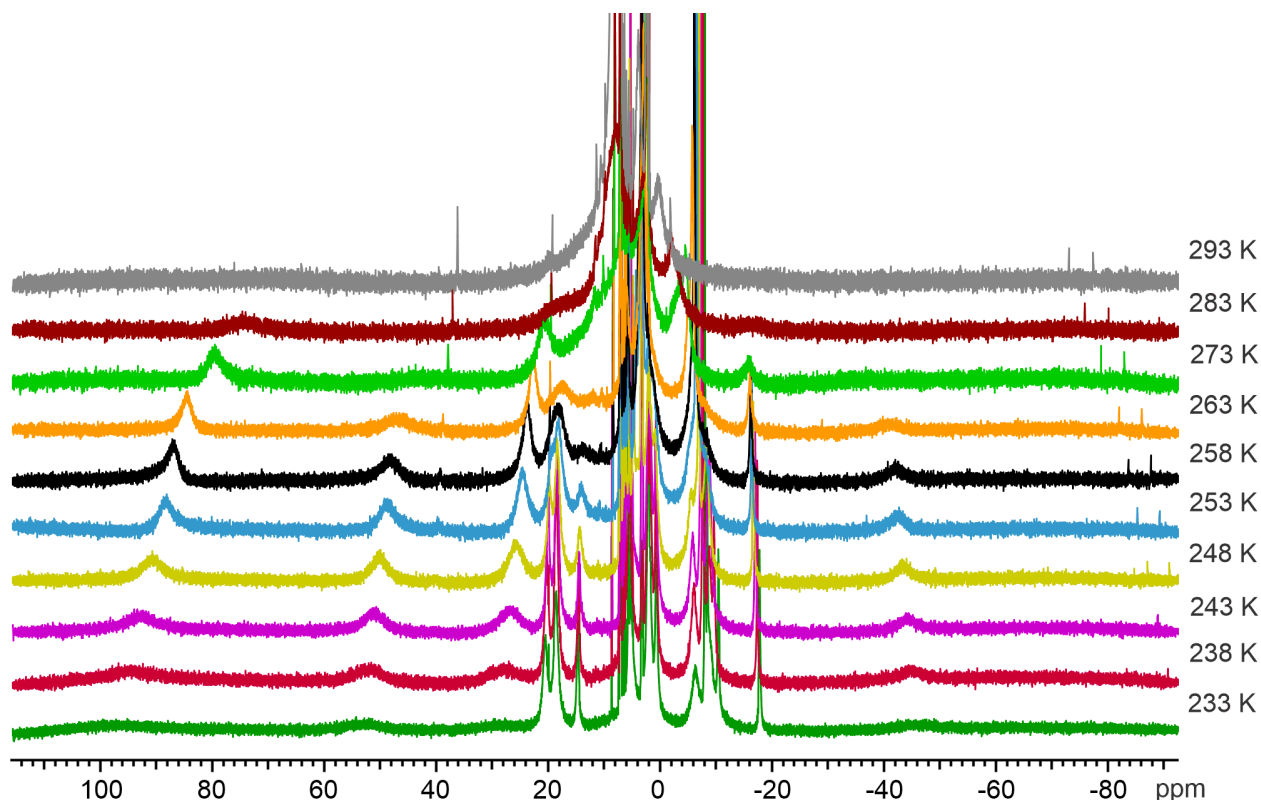


Рисунок 14. Температурная зависимость спектра ^1H ЯМР соединения **5** (400 МГц, толуол- d_8).

Молекулярная структура соединения 5. Строение соединения **5** установлено методом РСА. Поскольку внутримолекулярный перенос электрона в кристаллических образцах сопровождается изменением длин связей в молекулах и, как следствие, параметров кристаллической решетки, с целью обнаружения редокс-изомерии в соединении **5** рентгеноструктурные эксперименты были выполнены при разных температурах: 40, 100, 190 и 350 К. Установлено, что как параметры элементарных ячеек, так и молекулярные параметры соединения **5** меняются в зависимости от температуры. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов представлены в экспериментальной части, избранные длины связей и углы — в таблицах 2, 4 и 6.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа соединение **5** содержит в своем составе изомеры **5a** и **5b** (Схема 4). Изомеры имеют одинаковый состав, а отличаются только распределением заряда между металлом и Ar^{BIG} -bian лигандом. Атом иттербия в соединении **5** связан с двумя азотами дииминового фрагмента Ar^{BIG} -bian лиганда и с двумя атомами серы дитиокарбаматного лиганда (Рис. 15). Также на атом иттербия скоординирована одна молекула dme.

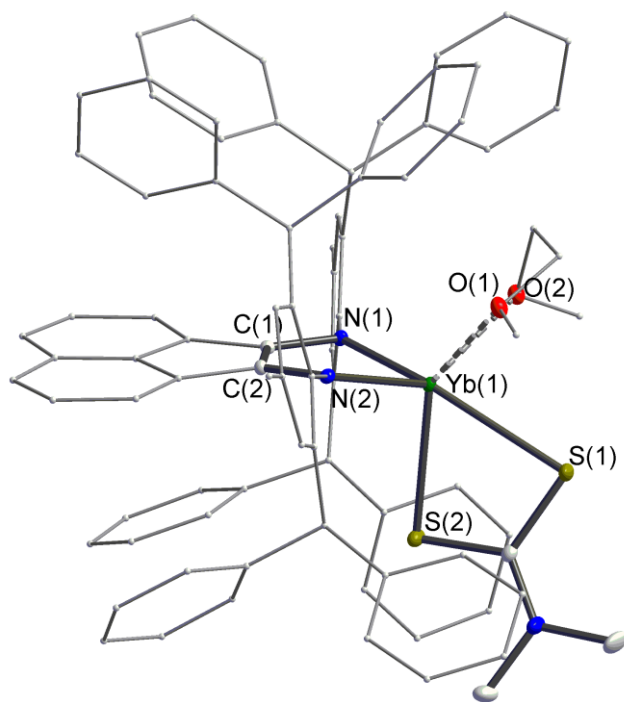


Рисунок 15. Молекулярная структура мономера **5b**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30 % вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Кристаллы соединения **5** при 40 К являются триклинными: пространственная группа $P-1$, $a = 13.54088(7) \text{ \AA}$, $b = 32.1459(3) \text{ \AA}$, $c = 32.2130(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.6344(7) \text{ град}$, $\beta = 90.8934(5) \text{ град}$, $\gamma = 90.8211(6) \text{ град}$. В ячейке находятся четыре независимые молекулы ($\mathbf{A}^{40}$, $\mathbf{B}^{40}$, $\mathbf{C}^{40}$ и $\mathbf{D}^{40}$).

Молекулы **A**⁴⁰, **B**⁴⁰ и **C**⁴⁰ имеют близкие геометрические характеристики (Табл. 2), поэтому сравнительное описание длин связей и углов будет приведено только для молекулы **A**⁴⁰. Длины связей C(1)–N(1), C(2)–N(2) и C(1)–C(2) в дииминовом фрагменте равны 1.413(6), 1.421(7) и 1.399(7) Å, соответственно, что близко к таковым в исходном комплексе иттербия **1** с дианионом Ar^{BIG}-bian лиганда (1.396(2), 1.377(2) и 1.408(2) Å, соответственно). [93] Напротив, в молекуле **D**⁴⁰ длины связей C(1)–N(1) и C(2)–N(2) в дииминовом фрагменте Ar^{BIG}-bian короче, чем в молекуле **A**⁴⁰ на 0.07 Å (1.331(6) и 1.352(7) Å, соответственно), а длина связи C(1)–C(2) (1.455(7) Å) длиннее на 0.05 Å, что соответствует анион-радикальному состоянию аценафтендииминового лиганда, как и в комплексе иттербия [(dpp-bian)Yb(μ-Br)(dme)]₂ (C(1)–N(1) 1.338(10), C(2)–N(2) 1.354(10) и C(1)–C(2) 1.452(11) Å).[11] Кроме того, расстояния Yb(1)–N(1) и Yb(1)–N(2) в молекуле **A**⁴⁰, содержащей Yb³⁺ (2.216(5) и 2.205(4) Å) на 0.2 Å меньше, чем в молекуле **D**⁴⁰, содержащей Yb²⁺ (2.462(5) и 2.431(4) Å), что соответствует более сильному связыванию металл–лиганд. Таким образом, при температуре 40 К молекулы **A**⁴⁰, **B**⁴⁰ и **C**⁴⁰ содержат дианион Ar^{BIG}-bian лиганда и трехвалентный иттербий, а молекула **D**⁴⁰ – анион-радикал лиганда и двухвалентный иттербий, соответственно соотношение изомеров **5a**:**5b** равно 3:1.

Таблица 2. Некоторые длины связей [Å] и углы [°] в соединении **5** при 40 К.

Связь / Угол	A ⁴⁰	B ⁴⁰	C ⁴⁰	D ⁴⁰
Yb(1)–N(1)	2.216(5)	2.217(5)	2.228(5)	2.462(5)
Yb(1)–N(2)	2.205(4)	2.214(4)	2.187(4)	2.431(4)
Yb(1)–S(1)	2.7818(16)	2.7989(16)	2.7814(16)	2.8720(16)
Yb(1)–S(2)	2.6787(16)	2.7057(16)	2.6904(16)	2.8195(16)
C(1)–N(1)	1.413(6)	1.421(6)	1.413(6)	1.331(6)
C(2)–N(2)	1.421(7)	1.410(7)	1.405(3)	1.352(7)
C(1)–C(2)	1.399(7)	1.394(7)	1.388(7)	1.455(7)
N(2)–Yb(1)–N(1)	80.23(17)	80.18(17)	81.41(16)	71.40(15)
O(1)–Yb(1)–O(2)	68.42(12)	68.24(13)	69.49(13)	67.95(12)
S(2)–Yb(1)–S(1)	65.60(5)	65.04(5)	65.78(5)	63.09(4)
N(2)–Yb(1)–S(2)	105.14(13)	96.27(12)	101.96(12)	98.94(11)
N(1)–Yb(1)–S(2)	94.26(12)	98.94(13)	98.78(12)	98.65(11)
N(2)–Yb(1)–S(1)	116.12(13)	130.28(12)	110.98(12)	135.61(12)
N(1)–Yb(1)–S(1)	156.17(11)	144.93(12)	161.42(12)	146.75(10)

Следует отметить, что из-за разного положения фенильных заместителей конформации молекул **A**⁴⁰, **B**⁴⁰ и **C**⁴⁰ довольно сильно различаются. Однако наибольшая разница наблюдается при сравнении этих молекул с молекулой **D**⁴⁰ (Таблица 3). Наложение независимых молекул **A**⁴⁰, **B**⁴⁰ и **C**⁴⁰ с молекулой **D**⁴⁰ при 40 К показано на рисунке 15.

Таблица 3. Среднеквадратичные отклонения атомных положений независимых молекул соединения **5** при 40 К.

Молекула	A^{40}	B^{40}	C^{40}	D^{40}
A^{40}	-	0.4537	0.5343	0.8674
B^{40}	0.4537	-	0.5630	0.7203
C^{40}	0.5343	0.5630	-	0.5753
D^{40}	0.8674	0.7203	0.5753	-

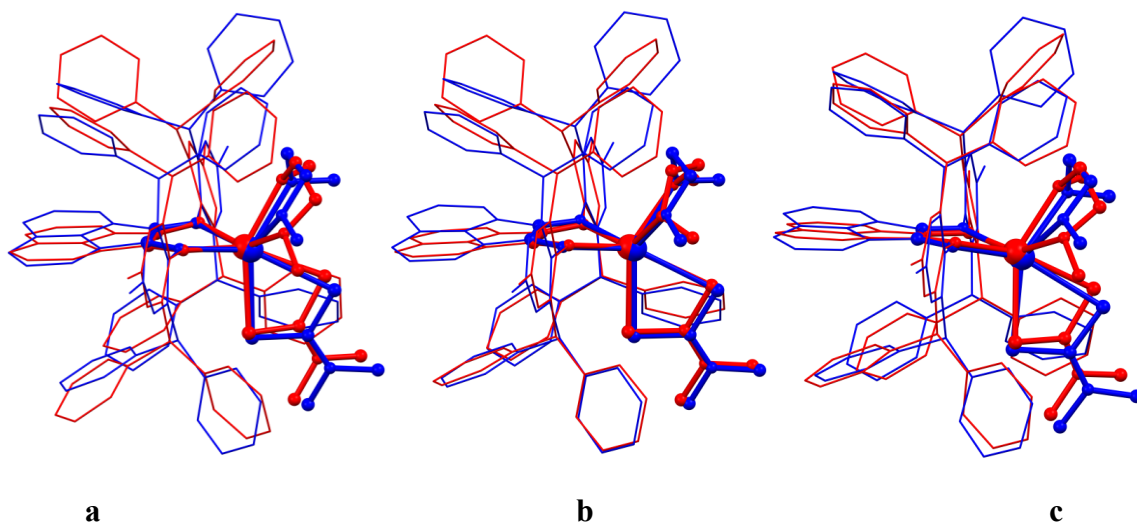


Рисунок 15. Наложение молекул A^{40} (красный) и D^{40} (синий) (а), B^{40} (красный) и D^{40} (синий) (б), C^{40} (красный) и D^{40} (синий) (с).

Также оказалось, что нет существенных различий кристаллической структуры соединения **5** при температурах 40 и 100 К. Длины связей в молекуле, соответствующей изомеру **5b** (D^{100}) при 100 К, отлично согласуются с экспериментом при 40 К (Рис. 16).

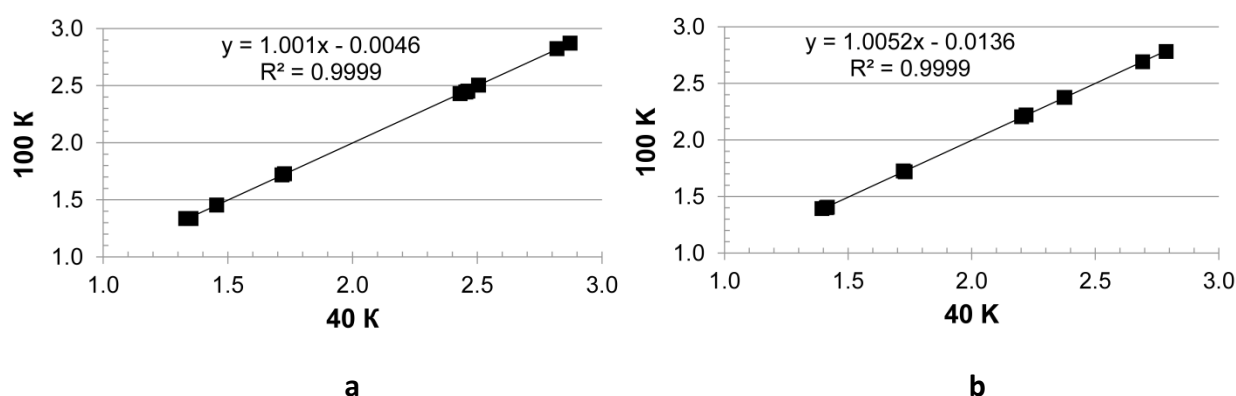


Рисунок 16. Диаграммы линейной корреляции для некоторых длин связей в молекуле **D** (а) и в молекулах $A-C_{(av.)}$ (б) при 40 и 100 К.

В свою очередь, расстояния в молекулах A^{100} , B^{100} и C^{100} также меняются незначительно (Рис. 16 б), что свидетельствует о сохранении в кристалле соотношения изомеров 3:1 при 100 К.

Среднеквадратичные отклонения позиций атомов (СКО) для 12 молекул без атомов водорода и фенильных заместителей при 40 и 100 К составляет 0.031 Å.

Повышение температуры до 190 К приводит к изменению параметров ячейки. В асимметричной элементарной ячейке при 190 К находятся всего три независимые молекулы соединения **5** (**A**¹⁹⁰, **B**¹⁹⁰ и **C**¹⁹⁰). Длины связей в координационной сфере атома иттербия и в NCCN фрагменте в молекулах **A**¹⁹⁰ и **B**¹⁹⁰ указывают на дианионную форму Ag^{BIG}-bian лиганда (Табл. 4). В свою очередь, распределение длин связей в молекуле **C**¹⁹⁰ отлично согласуется с таковыми в молекулах **D**⁴⁰ и **D**¹⁰⁰. Соответственно, молекула **C**¹⁹⁰ содержит анион-радикал Ag^{BIG}-bian лиганда и двухвалентный иттербий.

Таблица 4. Некоторые длины связей [Å] и углы [°] в соединении **5** при 190 К.

Связь / Угол	A ¹⁹⁰	B ¹⁹⁰	C ¹⁹⁰
Yb(1)–N(1)	2.198(3)	2.222(3)	2.422(3)
Yb(1)–N(2)	2.215(3)	2.242(3)	2.405(3)
Yb(1)–S(1)	2.7773(9)	2.7822(11)	2.8034(10)
Yb(1)–S(2)	2.6828(9)	2.7036(11)	2.8724(11)
C(1)–N(1)	1.407(4)	1.401(4)	1.344(4)
C(2)–N(2)	1.404(4)	1.388(4)	1.343(4)
C(1)–C(2)	1.398(4)	1.403(4)	1.445(4)
N(2)–Yb(1)–N(1)	80.71(9)	79.14(9)	72.65(9)
O(1)–Yb(1)–O(2)	68.79(9)	68.02(10)	67.81(10)
S(2)–Yb(1)–S(1)	65.58(3)	64.45(3)	63.10(3)
N(2)–Yb(1)–S(2)	96.56(7)	97.11(7)	134.92(7)
N(1)–Yb(1)–S(2)	104.84(7)	100.44(7)	145.28(7)
N(2)–Yb(1)–S(1)	158.24(7)	151.39(7)	98.84(7)
N(1)–Yb(1)–S(1)	114.81(7)	123.90(7)	96.60(7)

Таким образом, соотношение изомеров **5a:5b** в твердом состоянии при 190 К составляет 2:1. Доля изомера с Yb(II) увеличивается с ростом температуры, что согласуется с данными электронной спектроскопии поглощения. Сравнение выбранных длин связей между усредненным соотношением 2:1 при 100 К и при 190 К показано на рисунке 17. Как и при более низких температурах, наибольшие среднеквадратичные отклонения позиций атомов (СОПА) наблюдаются при сравнении молекул **A**¹⁹⁰↔**C**¹⁹⁰ и **B**¹⁹⁰↔**C**¹⁹⁰ (Табл. 5). СКО для 12 молекул без атомов водорода и фенильных заместителей составляет 0.295 Å.

Таблица 5. Среднеквадратичные отклонения атомных положений независимых молекул соединения **5** при 190 К.

Молекула	A ¹⁹⁰	B ¹⁹⁰	C ¹⁹⁰
A ¹⁹⁰	-	0.3108	0.7259
B ¹⁹⁰	0.3108	-	0.6361
C ¹⁹⁰	0.7259	0.6361	-

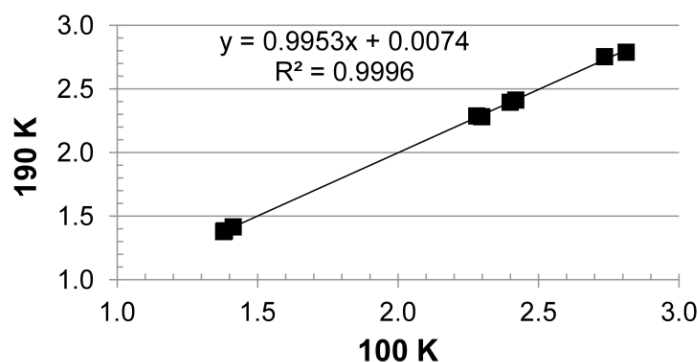


Рисунок 17. Диаграммы линейной корреляции для выбранных длин связей, соответствующих соотношению 2:1 при 100 и 190 К.

Дальнейшее повышение температуры приводит к еще одному изменению параметров элементарной ячейки. Независимая молекула A^{350} соединения **5** находится в асимметричной элементарной ячейке при 350 К. Некоторые длины связей и углы приведены в таблице 6. Все расстояния в координационной сфере атома иттербия являются промежуточными. Это указывает на присутствие в твердом состоянии при 350 К обоих изомеров **5a** и **5b**. Распределение выбранных длин связей отлично согласуется с соотношением 1:1, полученным из экспериментальных данных при 100 К (Рис. 18).

Таблица 6. Некоторые длины связей [Å] и углы [°] в соединении **5** при 350 К.

Связь / Угол	A^{350}
Yb(1)–N(1)	2.3460(19)
Yb(1)–N(2)	2.3242(19)
Yb(1)–S(1)	2.8285(10)
Yb(1)–S(2)	2.7500(10)
C(1)–N(1)	1.362(3)
C(2)–N(2)	1.367(3)
C(1)–C(2)	1.424(3)
N(2)–Yb(1)–N(1)	75.50(6)
O(1)–Yb(1)–O(2)	67.97(8)
S(2)–Yb(1)–S(1)	63.46(3)
N(2)–Yb(1)–S(2)	100.89(5)
N(1)–Yb(1)–S(2)	96.16(5)
N(2)–Yb(1)–S(1)	126.74(5)
N(1)–Yb(1)–S(1)	150.66(5)

В кристаллической упаковке наблюдается еще более сильное расхождение молекул по сравнению с 100 К. СКО для 12 молекул без атомов водорода и фенильных заместителей составляет 0.428 Å. Таким образом, при достижении температуры 350 К в твердом состоянии количество молекул с Yb^{2+} (**5b**) увеличивается и становится сопоставимым с молекулами с Yb^{3+} (**5a**).

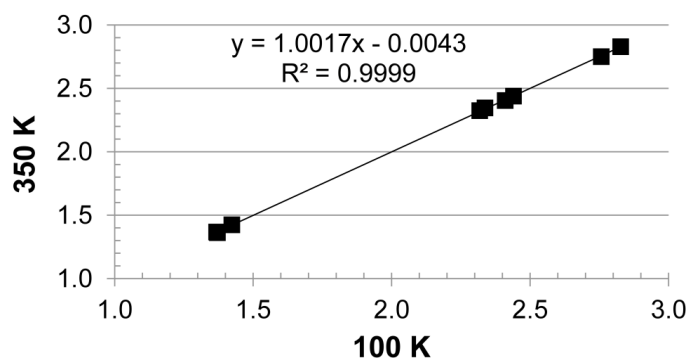


Рисунок 18. Диаграммы линейной корреляции для выбранных длин связей, соответствующих соотношению 1:1 при 100 и 350 К.

Атом иттербия значительно отклоняется от плоскости NCCN лиганда Ag^{BIG} -bian для всех молекул, независимо от температуры (0.360-0.496 Å). Связи S(1)–C(79) и S(2)–C(79) в дитиокарбаматном лиганде в соединении **5** существенно выровнены независимо от температуры, что отличается от таковых в свободном дисульфиде тетраметилтиурама (1.647(1) / 1.643(2) и 1.805(1) / 1.823(2) Å для C–S и C=S соответственно). [181]

Таким образом, редокс-изомерное превращение происходит выше температуры 100 К между металлом и дииминовым фрагментом Ag^{BIG} -bian лигандом. Одна, три или четыре независимых молекулы комплекса **5** с промежуточными длинами связей представлены в промежуточных температурных точках в асимметричной элементарной ячейке.

Магнитная восприимчивость (SQUID) соединения 5. Температурная зависимость магнитного момента для соединения **5** представлена на рисунке 19. При понижении температуры от 200 до 2.0 К значение магнитного момента соединения **5** уменьшается от 3.5 до 2.8 мБ. Такое плавное понижение магнитного момента в целом характерно для соединений, содержащих ион Yb^{3+} , [182] что согласуется с данными РСА о присутствии в ячейке соединения **5** изомера **5a**. Однако эти значения магнитного момента несколько ниже, чем для производных Yb^{3+} (4.3-4.9 мБ). [27] Это связано с присутствием в соединении **5** также изомера **5b**, содержащего диамагнитный Yb^{2+} и анион-радикал лиганда. При повышении температуры от 200 до 300 К магнитный момент плавно уменьшается от 3.5 до 3.4 мБ, что связано с увеличением доли изомера **5b** в соединении **5**.

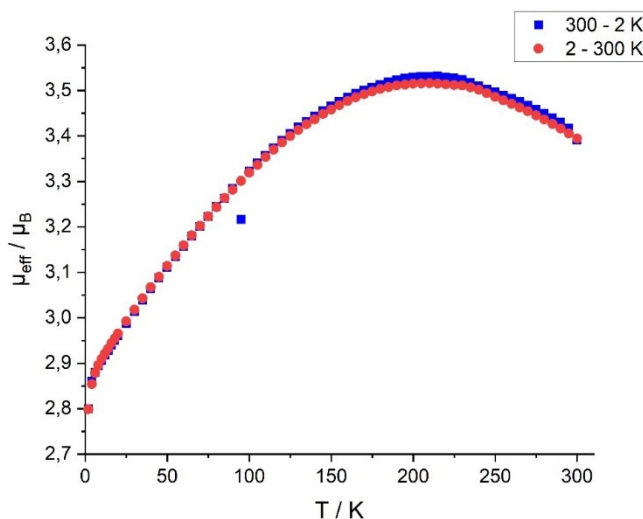


Рисунок 19. Зависимость μ_{eff} от температуры для комплекса **5**.

На основе данных о температурной зависимости магнитной восприимчивости χ_M соединения **5** и комплекса $[(Ar^{BIG}\text{-}bian)YbI(bipy)]$ (**4**), содержащего ион Yb^{3+} (Уравнение 1) [183], была построена температурная зависимость доли изомера **5b**, содержащего Yb^{2+} и анион-радикал лиганда, в составе соединения **5** (Рис. 20).

$$x = \frac{\chi T - (\chi T)_{LS}}{(\chi T)_{HS} - (\chi T)_{LS}} \quad (\text{Уравнение 1})$$

где: x - молярная доля высокотемпературного изомера **5b**;

$(1 - x)$ - молярная доля низкотемпературного изомера **5a**;

χT - магнитная восприимчивость соединения **5**;

$(\chi T)_{LS}$ - магнитная восприимчивость низкотемпературного изомера (численно равна экспериментальным значениям χT для комплекса **4**);

$(\chi T)_{HS}$ - магнитная восприимчивость высокотемпературного изомера (теоретическое значение $S = 1/2$ ($0.375 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$)).

Видно, что соотношение изомеров **5a:5b** при температуре 100 К составляет 0.75:0.25, а при увеличении температуры до 300 К соотношение меняется до 0.55:0.45. 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**. В целом, с повышением температуры увеличивается доля изомера **5b**, содержащего анион-радикал лиганда и иттербий(II), что также согласуется с данными электронной спектроскопии поглощения и рентгеноструктурного анализа.

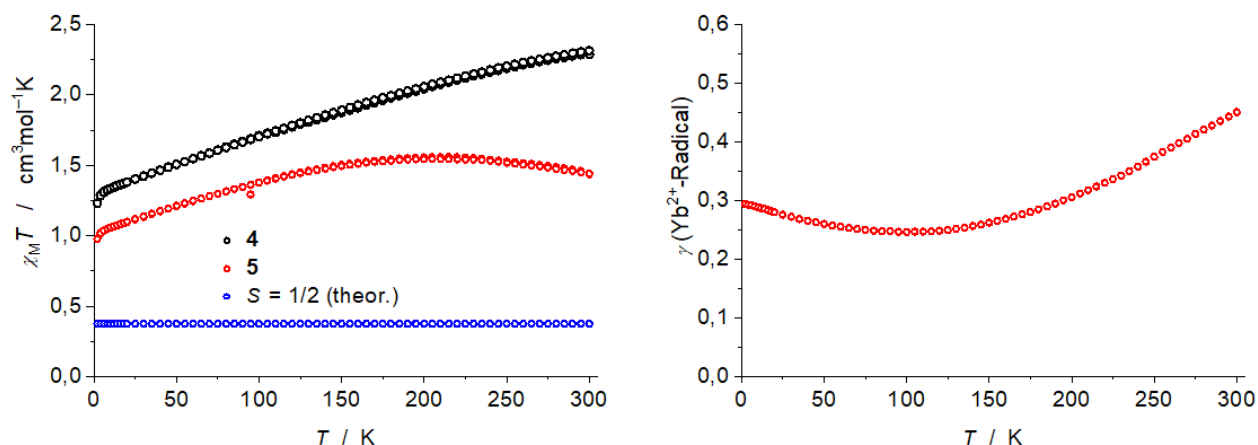


Рисунок 20. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для комплексов **4** и **5** (слева) и температурная зависимость доли изомера **5b** в соединении **5** (справа).

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, РСА и SQUID измерений следует, что при увеличении температуры изомер **5a** постепенно превращается в **5b** за счёт переноса электрона с лиганд на 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.

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

Реакция избытка металлического диспрозия в 1,2-диметоксиэтаноле с $\frac{1}{2}$ мол. эквивалента йода при 80 °C в течение двух часов приводит к образованию бесцветного раствора DyI_3 . Последующее добавление одного мол. эквивалента диимина $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ (Схема 6) к образовавшейся смеси и дальнейшее нагревание в течение трех дней при 100 °C сопровождается изменением цвета раствора с оранжевого на фиолетовый и образованием $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^2\text{-Dy}^{3+}]$. После отделения полученного раствора от металла и добавления к нему *in situ* одного мол. эквивалента Cr^*K ($\text{Cr}^* = 1,2,3,4,5\text{-пентаметилциклопентадиенил}$) цвет становится зеленым. Из раствора выделены темно-зеленые кристаллы комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})^2\text{-Dy}^{3+}]\text{ICr}^*[\text{K}(\text{dme})_4]$ (**6**) с выходом 44 %.

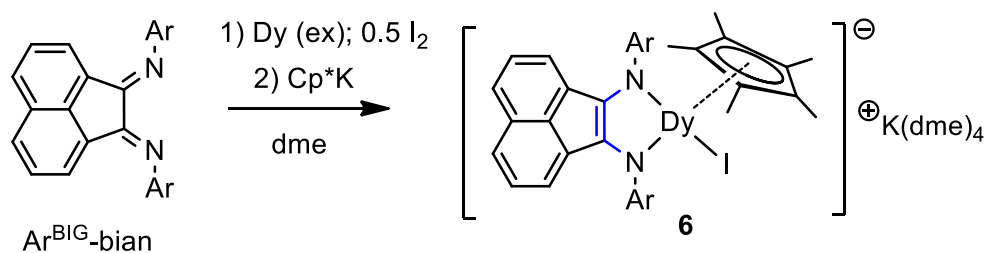


Схема 6. Синтез комплекса 6.

Молекулярная структура комплекса 6. Согласно данным рентгеноструктурного анализа комплекс 6 содержит сольватно-разделенные катион $[\text{K}(\text{dme})_4]^{1+}$ и анион $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Dy}(\text{I})\text{Cp}^*]^{1-}$ (Рис. 21). Длины связей $\text{N}(1)\text{--C}(1)$, $\text{N}(2)\text{--C}(2)$ и $\text{C}(1)\text{--C}(2)$ (1.416(3), 1.387(3) и 1.415(3) Å, соответственно) в дииминовом фрагменте подтверждают дианионное строение $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда. Расстояния Dy--N (2.2264(17) и 2.2743(17) Å) (Табл. 7) соответствуют наличию иона Dy^{3+} в комплексе и согласуются с таковыми в известных соединениях $\text{Dy}(\text{III})$ $[\text{Dy}(\text{dad})\text{Cp}^*(\text{thf})]$ и $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Dy}(\text{dad})\text{Cp}^*\text{Cl}]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{dad} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N--CMe=CMC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2\text{-2,6}$) длина связи Dy--N_{av} равна 2.2 Å. [184]

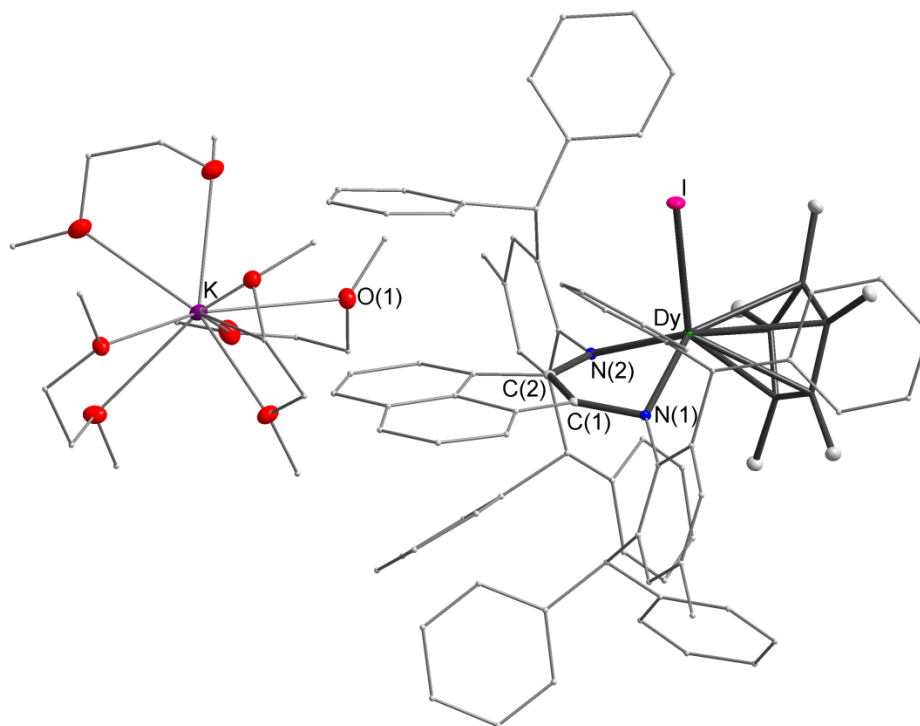


Рисунок 21. Молекулярная структура комплекса 6. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью.

Расстояния между атомом диспрозия и атомами углерода цикlopentadiенового заместителя близки между собой (ср. 2.65 Å), что свидетельствует о η^5 -координации

последнего. [185] Общая геометрия аниона может быть описана как псевдотетраэдрическая. [186]

Таблица 7. Некоторые длины связей [$\text{\AA}$] и углы [$^\circ$] в комплексе **6**.

Связь/ Угол	<i>d</i>
N(1)–C(1)	1.416(3)
N(2)–C(2)	1.387(3)
Dy–N(1)	2.2264(17)
Dy–N(2)	2.2743(17)
Dy–I	2.9960(2)
Dy–C _(Cp*, centr)	2.365
N(1)–Dy–N(2)	83.84(6)
C(1)–N(1)–Dy	96.30(11)
C(2)–N(2)–Dy	97.11(12)
N(1)–Dy–I	104.12(4)
N(2)–Dy–I	111.27(4).

Магнитные свойства комплекса 6. Магнитный момент комплекса **6** при 200 К равен 10.7 мБ (Рис. 22), что характерно для комплексов с Dy^{3+} (10.4 – 10.6 мБ). [27] Наличие магнитного гистерезиса в температурном интервале 1.8 – 3.0 К (Рис. 23, а) является доказательством того, что **6** обладает свойствами молекулярного магнита. Петля гистерезиса исчезает при 3 К, что является температурой блокировки (T_B) молекулярного магнита при скорости развертки поля – 9.7 мТл/с.

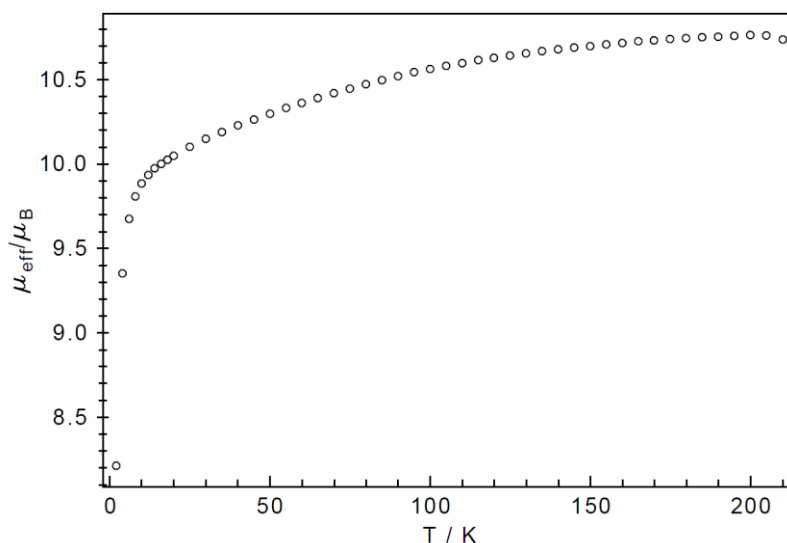
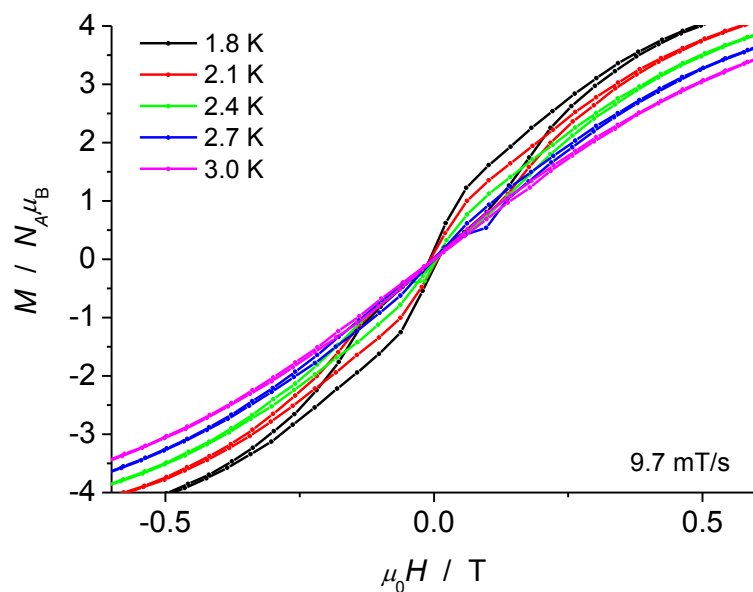
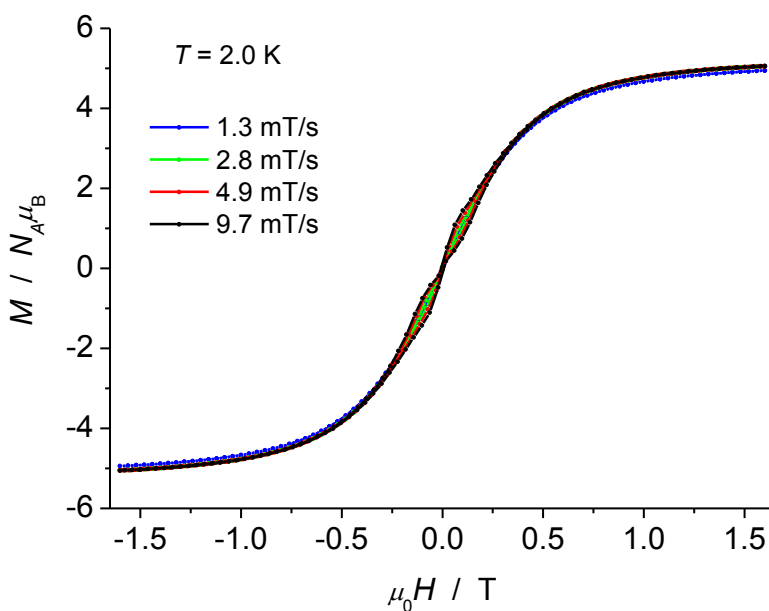


Рисунок 22. Температурная зависимость μ_{eff} при 5000 Э.



a)



б)

Рисунок 23. Петли магнитного гистерезиса в интервале температур от 1.8 до 3.0 К (а) и для различных скоростей развертки поля при 2.0 К (б).

Измерения частотно-зависимой магнитной восприимчивости комплекса **6** при различных температурах (Рис. 24) в постоянном магнитном поле были выполнены для определения релаксационного барьера U_{eff} . Полученные значения χ' и χ'' были использованы для построения диаграмм Коула-Коула (Рис. 25) и подогнаны с помощью программы CC-Fit2. [187]

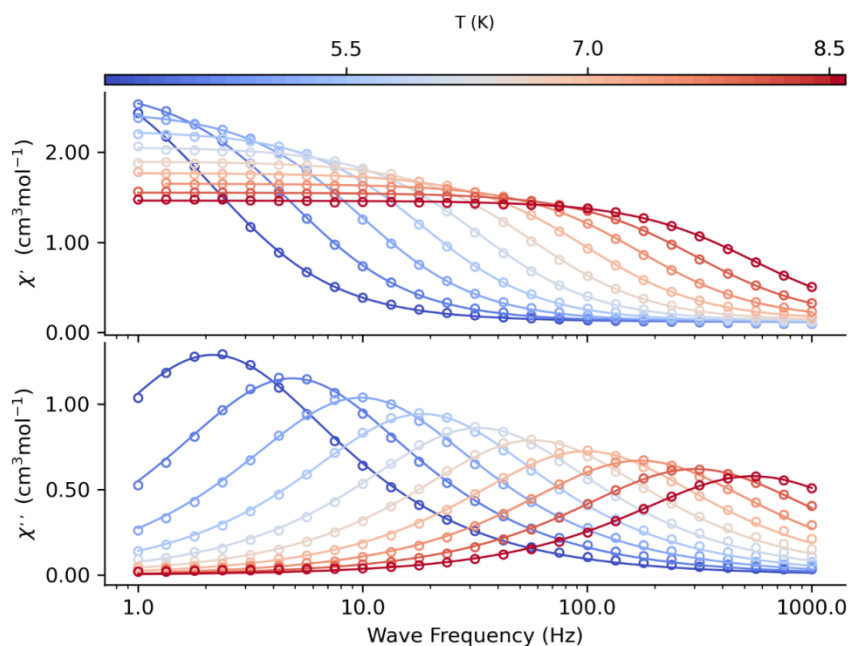


Рисунок 24. Частотная зависимость χ' (вверху) и χ'' (внизу) при различных температурах с приложенным постоянным полем $H_{dc} = 1000$ Э. Измерения проводились в диапазоне от 4.0 до 8.5 К с шагом 0.5 К.

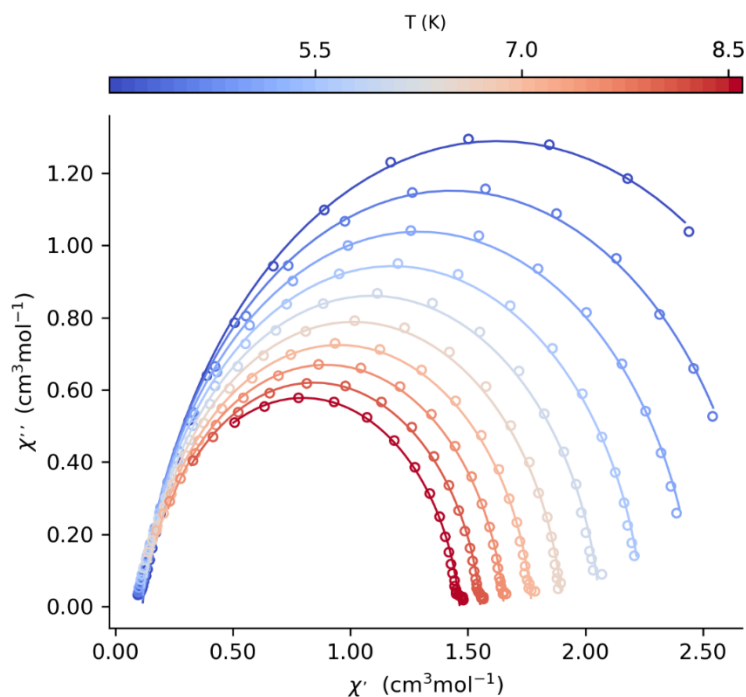


Рисунок 25. Диаграммы Коула – Коула для измерений переменного тока с приложенным постоянным полем $H_{dc} = 1000$ Э в диапазоне от 4.0 до 8.5 К с шагом 0.5 К; сплошные линии представляют собой аппроксимирующие кривые.

Температурная зависимость полученных расчетных времен релаксации τ изображена на рисунке 26. Полученные точки явно отклоняются от линейного закона Аррениуса, поэтому необходимо учитывать дополнительные релаксационные процессы. Как известно, температурная зависимость времен релаксации может быть описана тремя различными типами релаксации: прямой Рамана, процессами Орбаха и квантовым туннелированием намагниченности (QTM) [188]. В случае **6** весь температурный диапазон соответствует релаксационным процессам Рамана и Орбаха (Уравнение 2).

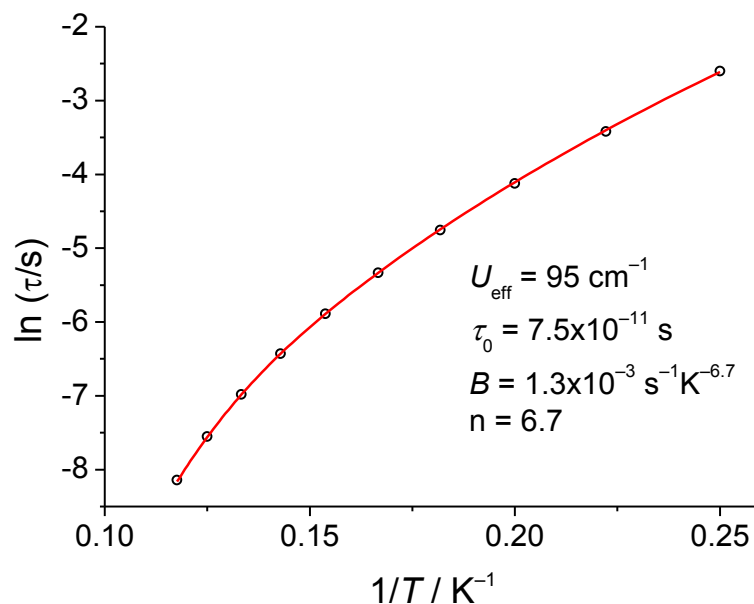


Рисунок 26. График Аррениуса температурной зависимости τ при $H_{dc} = 1000$ Э.

$$\tau^{-1} = BT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{eff}/k_B T) \quad (\text{Уравнение 2})$$

где, τ^{-1} – скорость магнитной релаксации; τ_0 – множитель, который зависит от спин-фоннового гамильтониана; U_{eff} – барьер перемагничивания; B – феноменологическая константа, связанная с вибронной структурой МММ; n – показатель, зависящий от природы парамагнитного иона; k_B – константа Больцмана.

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

2.2. Реакции металлокомплексов по нафталиновому фрагменту dpp-bian лиганда: получение полианионов

2.2.1 Синтез, строение и свойства гетеробиметаллических комплексов иттербия и кальция с трианионом dpp-bian лиганда

Для получения гетеробиметаллических комплексов с три- и тетраанионом dpp-bian лиганда мы проводили восстановление комплексов РЗЭ, содержащих дианион dpp-bian, одним мол. эквивалентом или избытком щелочного металла соответственно.

Соединение $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Yb}^{2+}(\text{thf})_n]$ (**7**), содержащее дианион dpp-bian и двухвалентный иттербий, синтезировано реакцией избытка металлического иттербия с dpp-bian в присутствии каталитического количества YbI_2 в тетрагидрофуране (thf). Восстановление комплекса **7** *in situ* одним мол. эквивалентом металлического калия протекает с образованием комплекса $[(\text{dpp-bian})^{3-}\text{Yb}^{2+}\text{K}^+(\text{thf})_2]$ (**9**), содержащего трианион дииминового лиганда (Схема 7). [189] Соединение **9** выделено в кристаллическом виде из раствора thf с выходом 27 %. Комплексы кальция(II) и иттербия(II) изоструктурны из-за сходства их ионных радиусов – 1.00 и 1.02 Å, соответственно.[196] Поэтому была проведена реакция восстановления комплекса кальция $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Ca}^{2+}(\text{thf})_4]$ (**8**) в thf одним мол. эквивалентом калия (Схема 7). [190] Реакция сопровождается изменением цвета раствора с зелено-коричневого на золотисто-коричневый и образованием комплекса $[(\text{dpp-bian})^{3-}\text{Ca}^{2+}\text{K}(\text{thf})_2]$ (**10**) с выходом 19 %. [189]

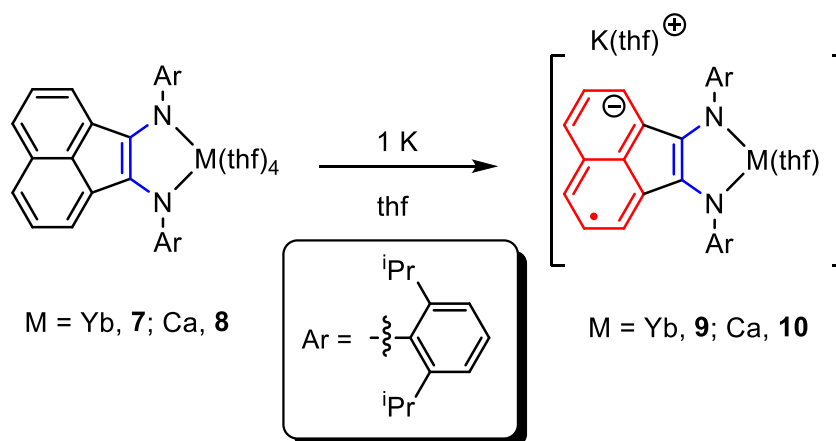


Схема 7. Синтез комплексов **9** и **10**.

Присутствие в комплексах **9** и **10** парамагнитного трианиона лиганда позволило охарактеризовать соединения спектроскопией ЭПР. (Рис. 27, 28). Комплексы **9** и **10** демонстрируют хорошо разрешенный сигнал ЭПР. 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 явно 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. Молекулярные структуры комплексов **9** и **10** не были определены вследствие плохой дифракционной картины кристаллов соединений.

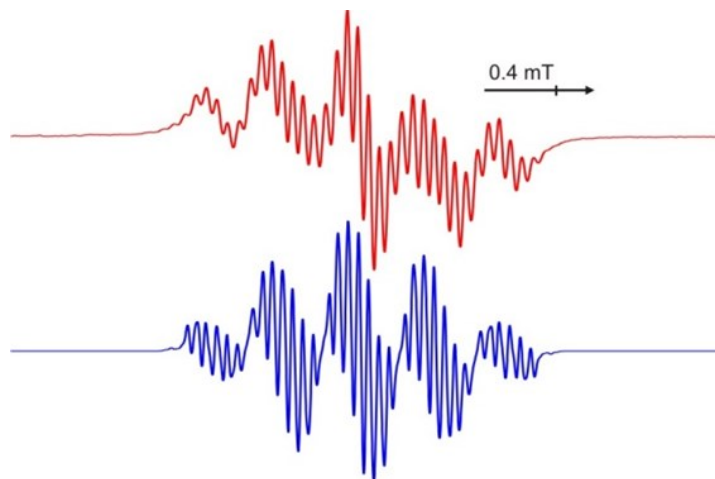


Рисунок 27. ЭПР спектр комплекса **9** (thf, 298 K); красный - экспериментальный; синий - симулированный: $g_i = 2.00406$; $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.482$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.427$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.376$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.362$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.060$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.036$, $a_i(2 \times ^{14}\text{N}) = 0.005$, $a_i(1 \times ^{173}\text{Yb}) = 0.05$, $a_i(1 \times ^{171}\text{Yb}) = 0.18$ мТл.

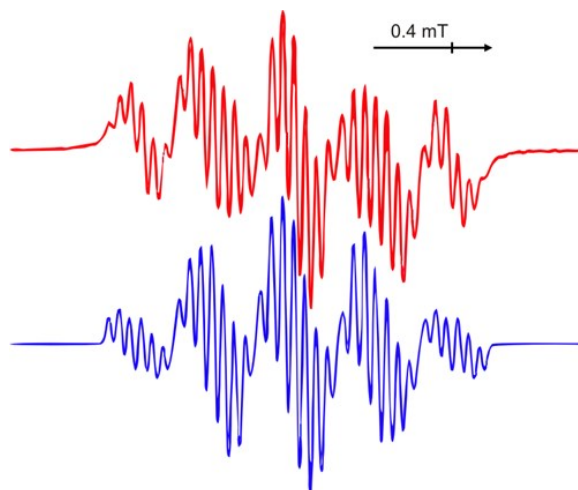


Рисунок 28. Спектр ЭПР комплекса **10** (thf, 298 K); красный - экспериментальный; синий - симулированный: $g_i = 2.0028$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.487$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.427$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.376$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.362$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.060$, $a_i(1 \times ^1\text{H}) = 0.036$, $a_i(2 \times ^{14}\text{N}) = 0.005$ мТл.

Таким образом, восстановлением дианионных комплексов иттербия и кальция щелочными металлами (1:1) получены гетеробиметаллические производные, содержащие трианионный органический лиганд dpp-bian.

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

Восстановление комплекса иттербия **7** *in situ* избытком металлического калия в thf (Схема 8) проходит с изменением цвета раствора с коричневого на золотисто-коричневый. Из образовавшегося раствора выделены кристаллы гетеробиметаллического комплекса $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{Yb}^{2+}\text{K}_2^+(\text{thf})_4]_2$ (**11**), содержащего тетраанион дииминового лиганда, с выходом 64 %.[189] Соотношение количества ионов Yb:K в **11** равно 1:2.

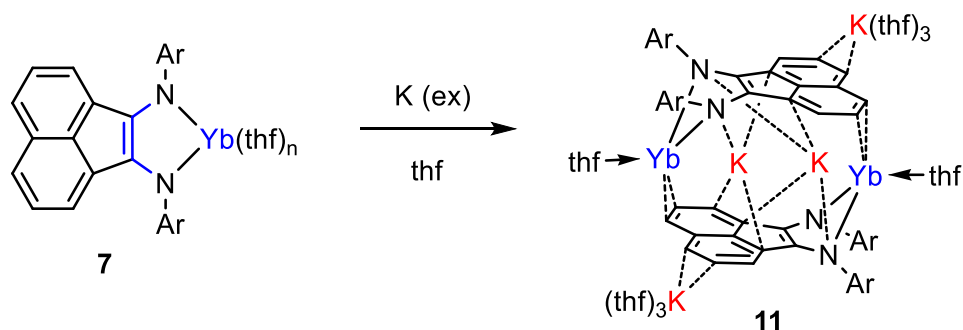


Схема 8. Синтез комплекса **11**.

Аналог комплекса **7**, соединение кальция **8** также было восстановлено *in situ* избытком металлического лития в thf. Так же, как и в случае образования комплекса кальция **10** с трианионом лиганда, реакция проходит с изменением цвета раствора с зелено-коричневого на золотисто-коричневый (Схема 9). Комплекс $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{Ca}^{2+}\text{Li}_2(\text{thf})_4]_2$ (**12**) выделен из раствора в виде темных, почти черных кристаллов с выходом 44 %. Аналогичным способом с использованием металлических натрия и калия соответственно 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 %). [189] Кристаллы соединений **11**, **12**, **14** оказались непригодными для PCA.

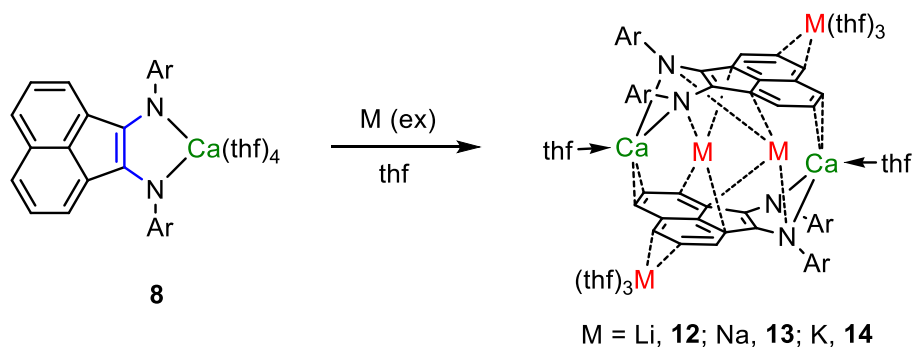


Схема 9. Получение комплексов 12-14.

С целью получения гетеробиметаллических комплексов иттербия с иным соотношением количества ионов Yb:K (не равным 1:2) была проведена реакция смеси (dpp-bian)Yb + $\frac{1}{2}$ YbI₂ в thf, полученной *in situ* восстановлением dpp-bian избытком металлического иттербия в присутствии половины мол. эквивалента йода, с избытком металлического калия (Схема 10). В результате было получено соединение [(dpp-bian)⁴⁻Yb₃²⁺K₂⁺(thf)₈] (15), в котором Yb:K равно 3:2, с выходом 65 %. [189]

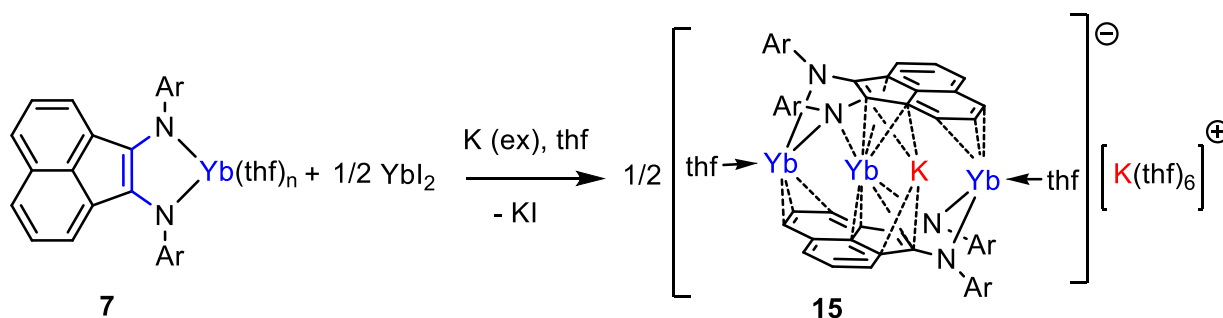


Схема 10. Синтез комплекса 15.

К сожалению, выделить гомометаллический комплекс иттербия с тетраанионом dpp-bian состава [(dpp-bian)Yb₂] из реакций {(dpp-bian)YbK₂ + YbI₂} или {(dpp-bian)Yb + YbI₂ + 2K} не удалось.

Комплексы **11-15** с тетраанионом dpp-bian диамагнитны, поэтому охарактеризованы спектроскопией ЯМР ¹H. В спектре соединения **11** (Рис. 29) к протонам нафталиновой части dpp-bian лиганда относятся сигналы: псевдотриплет при 4.77 м.д., дублет при 3.32 м.д., а также септет при 3.2-2.9 м.д., перекрывающийся с сигналами метиновых протонов изопротильной группы. Эти сигналы смещены в область более сильного поля по сравнению с исходным комплексом **7**, из-за делокализации формального заряда 2- на нафталиновой части лиганда. Три сигнала в области 7.0-5.9 м.д. (два дублета при 6.76 и 6.54 м.д. и псевдотриплет при 6.02 м.д.) относятся к *o*-, *m*- и *p*- ароматическим протонам групп C₆H₃(ⁱPr)₂. Четыре дублета при 1.56, 1.10, 1.00 и 0.74 м.д. относятся к четырем парам неэквивалентных CH₃-групп *изо*-пропильных

фрагментов. Два септета при 3.95 и в области 3.2-2.9 м.д. (перекрывается с дублетом протонов нафталиновой части) относятся к метиновым протонам *изо*-пропильных групп. Спектр ЯМР ^1H соединения **15** (Рис. 29) заметно отличается от **11**. Первый состоит из удвоенного набора сигнала. Уширение всех сигналов в спектре **15** скорее всего происходит благодаря медленной миграции катионов иттербия и калия в пространстве между двумя лигандами dpp-bian.

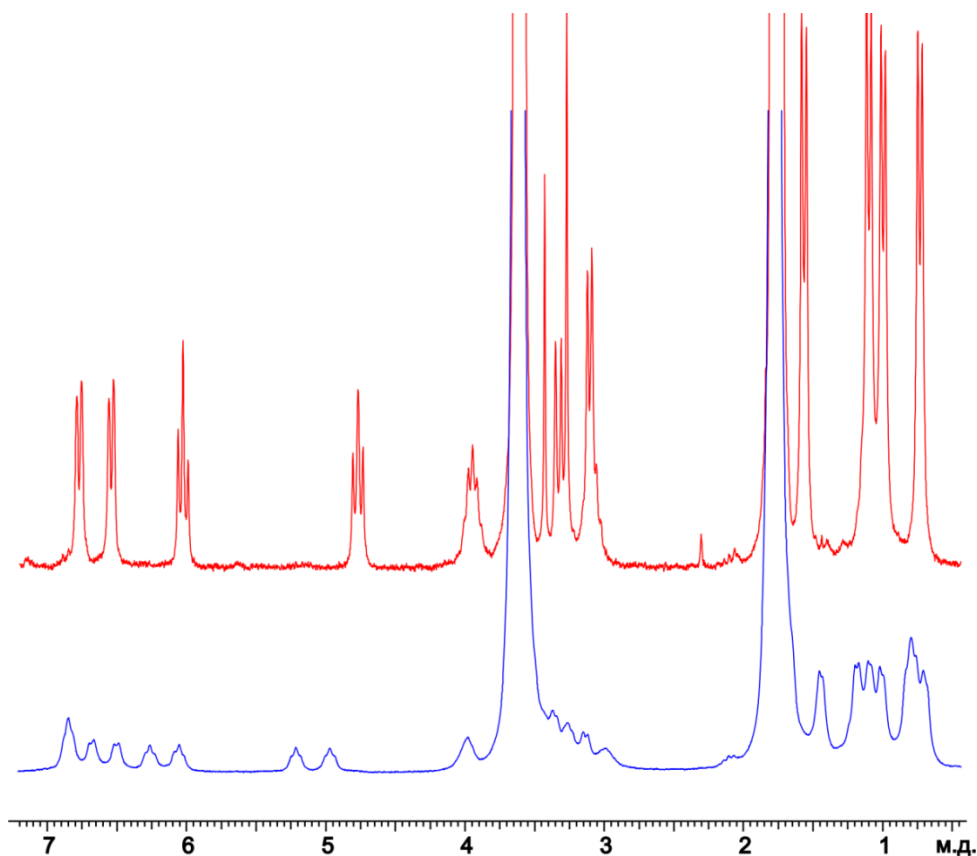


Рисунок 29. ^1H ЯМР спектры комплексов в thf- d_8 **11** (верхний) и **15** (нижний).

Спектры ЯМР ^1H соединений **12** - **14** (Рис. 30) аналогичны. Локализация добавочной электронной плотности на нафталиновой части dpp-bian, как и в комплексе **11**, вызывает сдвиг сигналов трех пар протонов нафталиновой части лиганда в сторону более сильного поля (псевдотриплет при 5.0-4.5 м.д. и два дублета при 3.8-3.4 и 3.3-3.0 м.д.) по сравнению с сигналами исходного кальциевого комплекса **8** (7.5-5.7 м.д.). [190] Три сигнала в области 7.0-5.9 м.д. (два дублета и псевдотриплет) относятся к *о*-, *м*- и *п*-ароматическим протонам групп $\text{C}_6\text{H}_3(\text{iPr})_2$, а четыре дублета в алифатической области 1.7-0.5 м.д. — к четырем парам неэквивалентных CH_3 -групп *изо*-пропильных заместителей.

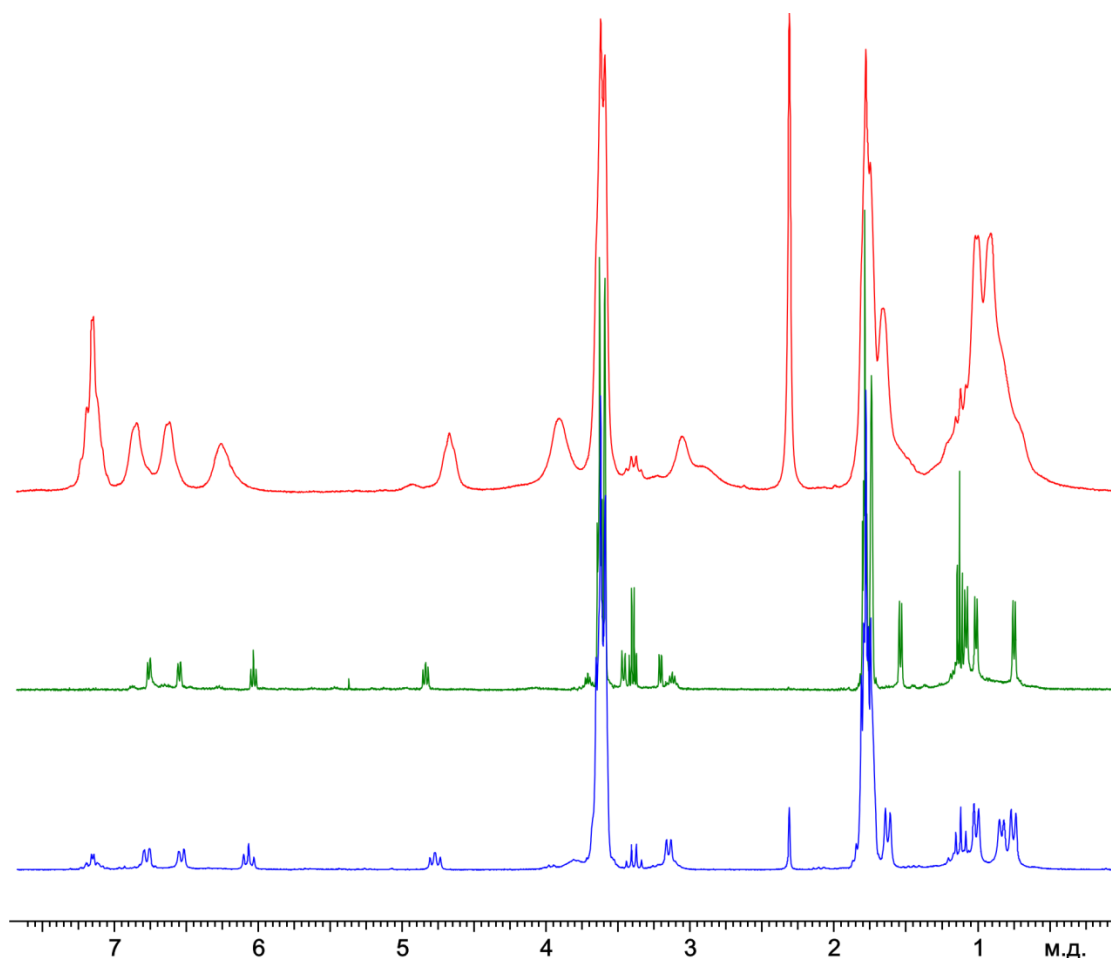


Рисунок 30. ^1H ЯМР спектры комплексов **12** (верхний), **13** (средний) и **14** (нижний) в thf-d_8 .

Реакция избытка металлического тулия с dpp-bian в присутствии $\frac{1}{2}$ мол. эквивалента 1,2-дибромстильбена в thf при кипячении в течение нескольких часов приводит к изменению цвета раствора с оранжевого на темно-синий и образованию производного $[(\text{dpp-bian})\text{TmBr}(\text{thf})_n]$ *in situ*. Перемешивание этого раствора с избытком металлического натрия в течение восьми часов сопровождается изменением цвета раствора от темно-синего через зеленый до красно-коричневого. Продукт реакции $[(\text{dpp-bian})^4-\text{Tm}^{3+}\text{Na}^+(\text{thf})_2]$ (**16**) выделен из толуола в виде темных, почти черных кристаллов с выходом 46 % (Схема 11). [189]

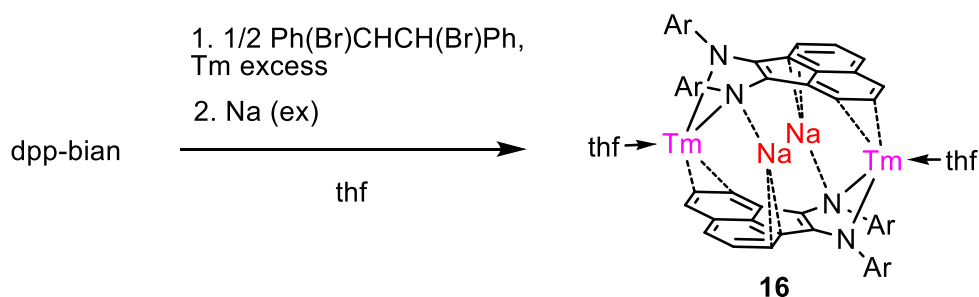


Схема 11. Образование комплекса **16**.

Наличие парамагнитного иона трехвалентного тулия препятствует характеристике комплекса **16** методами ЭПР и ЯМР-спектроскопии. Строение **16** определено рентгеноструктурно. Комплексы **11-16** демонстрируют хорошую растворимость в thf и dme. И, напротив, они практически не растворяются в гексане и диэтиловом эфире.

Молекулярные структуры комплексов 13, 15 и 16. Молекулярные структуры **13, 15** и **16** были определены рентгеноструктурным анализом монокристалла и изображены на рисунках 31, 32 и 33, соответственно. Некоторые длины связей представлены в таблице 8. Для комплексов **11, 12** и **14** молекулярные структуры получить не удалось, ввиду слабой дифракционной активности кристаллов соответствующих соединений. Однако, поскольку соединения иттербия(II) изоструктурны соединениям кальция(II), и на основании идентичности спектров ЯМР комплексов **11-14**, предположено их подобное строение.

Все три комплекса (**13, 15** и **16**) имеют схожую структуру: тетраанионы dpp-bian расположены параллельно друг другу с ориентацией голова к хвосту. Меньшие расстояния между плоскостями dpp-bian в **16** (3.5 Å) по сравнению с этими значениями в **13** (3.9 Å) и **15** (3.8 Å) отражают меньшие ионные радиусы Tm(III) (0.88 Å) по сравнению с Ca(II) (1.0 Å) и Yb(II) (1.02 Å). [29] В комплексе $[(\text{dpp-bian})^4\text{Na}_4^+(\text{thf})_4]_2$ расстояние между плоскостями лигандов dpp-bian составляет ср. 4.3 Å. [70] Молекулы **13, 15** и **16** лежат в центре кристаллографической инверсии. Расстояния Ca–N в **13** (ср. 2.357 Å) и Yb–N в **15** (ср. 2.346 Å) немного короче по сравнению с длинами связей в исходных комплексах $[(\text{dpp-bian})^2\text{Ca}(\text{thf})_4]$ [190] (ср. 2.389 Å) и $[(\text{dpp-bian})^2\text{Yb}(\text{dme})_4]$ [11] (ср. 2.355 Å).

По сравнению с комплексами щелочноземельных металлов и лантаноидов(II) с дианионом $[\text{dpp-bian}]^{2-}$ лиганда, атомы Ca(1) и Yb(1) в **13** и **16** заметно отклоняются от плоскости N(1)–C(1)–C(2)–N(2): углы между последней плоскостью и плоскостями N(1)–M–N(2) в **13** и **16** соответственно 36.66(7) и 40.8(4) ($[(\text{dpp-bian})^2\text{Ca}(\text{thf})_4]$ ср. 12.01 [190] и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]$ 13.31 [11]). Более высокая степень изгиба металлациклов в соединениях **13** и **15** по сравнению с моонуклеарными частицами $[(\text{dpp-bian})^2\text{Ca}(\text{thf})_4]$ (**8**) [190] и $[(\text{dpp-bian})^2\text{Yb}(\text{dme})_2]$ [11] могут указывать на сильное связывание катионов Ca и Yb с соседней нафталиновой частью. Напротив, соответствующие межплоскостные углы в **16** (50.0(2)°) и в соединении $[(\text{dpp-bian})^2\text{La}^{3+}(\text{thf})\text{Cp}^*]$ [85] (50.2°) практически такие же.

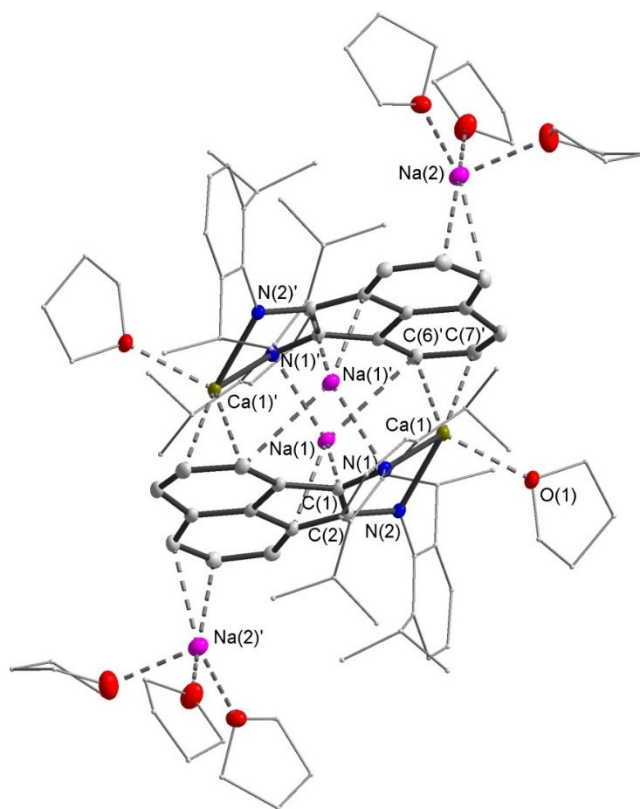


Рисунок 31. Молекулярная структура комплекса **13**. Тепловые эллипсоиды 30 %. Атомы водорода не показаны.

Таблица 8. Некоторые длины связей (Å) в соединениях **13**, **15** и **16**.

Связь	13	15	16
C(1)–C(2)	1.443(2)	1.43(2)	1.443(7)
N(1)–C(1)	1.423(2)	1.430(9)	1.429(6)
N(2)–C(2)	1.422(2)	1.416(8)	1.440(6)
M(1)*–N(1)	2.375(2)	2.332(5)	2.188(4)
M(1)*–N(2)	2.339(2)	2.357(6)	2.228(4)
M(1)*...C(6)'	2.739(2)	2.699(7)	—
M(1)*...C(7)'	2.704(2)	2.658(7)	—
M(2)*...C(11)'	—	—	2.602(5)
M(2)*...C(12)'	—	—	2.619(5)

*M = Ca (**13**), Yb (**15**), Tm (**16**).

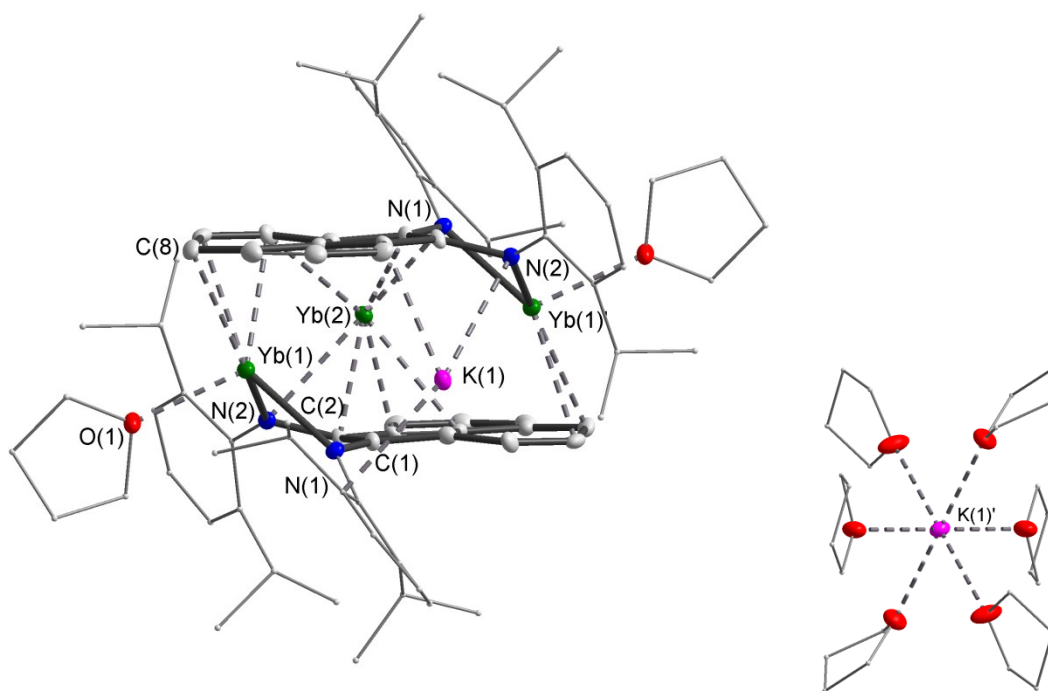


Рисунок 32. Молекулярная структура комплекса **15**. Тепловые эллипсоиды 30 %. Атомы водорода не показаны.

Комплексы **16** и $[(\text{dpp-bian})\text{LaK}(\text{thf})_4]_2$ [85] оба состоят из двух тетраанионов dpp-bian, двух ионов редкоземельных металлов и двух катионов щелочного металла, но имеют довольно разные структуры: в **16** катионы щелочного металла расположены между двумя полициклическими плоскостями, а в комплексе лантана они предпочитают внешнюю координацию выше и ниже полианионного ядра. Но при всем этом, межплоскостное расстояние в комплексе лантана намного больше ($4.33 \text{ \AA}$), чем в комплексе тулия **16** ($3.5 \text{ \AA}$). Стоит отметить, что в комплексах **13**, **15** и **16** внутренние катионы щелочных металлов не координируют молекулы растворителя. То же верно и для атома Yb(2) в комплексе **15**, который свободен от координационного растворителя. Напротив, в комплексе $[(\text{dpp-bian})^4\text{Na}_4^+(\text{thf})_4]_2$, [70] внутренние катионы натрия координируют молекулы растворителя. Низкие координационные числа наблюдаются также для катионов Yb и Ca в соединениях **13** и **15**. Каждый координирует только одну молекулу тетрагидрофурана, а в исходных комплексах **7** и **8** металлические центры окружены четырьмя донорными молекулами thf. Для достижения шести координационного числа Ca и Yb в **13** и **15** следует рассматривать одно из нафталиновых колец как донор шести электронов.

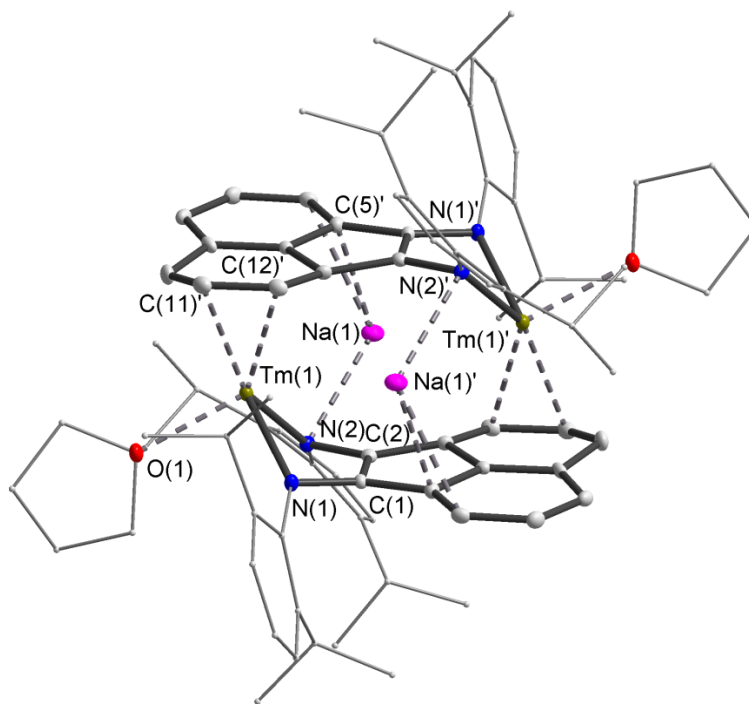


Рисунок 33. Молекулярная структура комплекса **16**. Тепловые эллипсоиды 30 %. Атомы водорода не показаны.

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-bian лигандов в сэндвичевую структуру благодаря многочисленным взаимодействиям ионов металла с лигандами. Заполняемость металлами между лигандами варьируется в зависимости от природы металла, либо как в случае в комплексах иттербия – от соотношения реагентов.

2.2.3. Синтез, строение и свойства комплексов бора и германия с три- и тетраанионом dpp-bian

Ранее в нашей группе были получены производные элементов 14 группы (германия, кремния, бора) с моно- и дианионом dpp-bian лиганда [50, 51]. Было интересно, будут ли элементы 14 группы образовывать стабильные комплексы с полианионом органического лиганда.

Обменной реакцией динатриевой соли $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Na}_2]$, полученной *in situ* с бромидом или хлоридом бора (в мольном соотношении 1:1) в толуоле, были получены бис(имино)аценафтоновые производные бора $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{BX}]$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**17**), Cl). [50] Реакция **17**

с избытком щелочного металла протекает очень медленно, в течение нескольких суток. Поэтому в качестве восстановителя было решено использовать нафталинид лития. Так, восстановление **17** в Et₂O избытком лития в присутствии одного мольного эквивалента нафталина при перемешивании в течение 4 часов привело к коричневому цвету раствора. Из концентрированного раствора был выделен комплекс [(dpp-bian)⁴⁻BBrLi₂(Et₂O)₂]₂ (**18**), содержащий тетраанион лиганда, в виде зеленых кристаллов с выходом 54 % (Схема 12). [191]

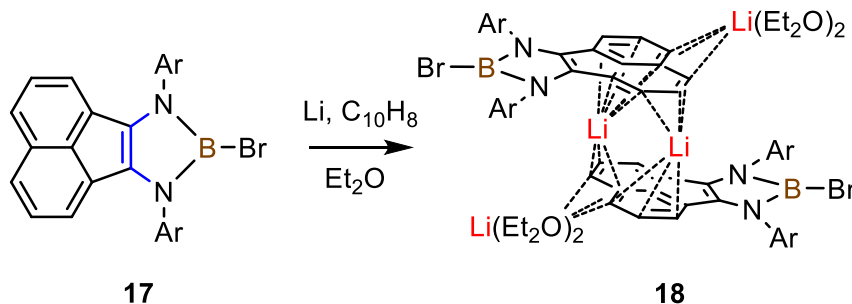


Схема 12. Получение комплекса **18**.

Комплекс **18** охарактеризован методами ЯМР ¹H и ИК-спектроскопии. Восстановление **17** литием приводит к возникновению отрицательного заряда на аценафтиленовом фрагменте лиганда dpp-bian в **18**. Как следствие, сигналы протонов аценафтилена в спектре ЯМР ¹H **18** (Рис. 34) сдвинуты в более сильное поле (δ 4.51 м.д., псевдо-т, 2H; 3.93 м.д., д, 2H; и 2.88 м.д., д, 2H), как и в комплексах с тетраанионом dpp-bian **11-15**, тогда как эти сигналы в исходном комплексе **17** расположены в диапазоне 7.55-6.50 м.д. [50] Спектры ЯМР ¹¹B и ⁷Li соединения **18** имеют сигналы ¹¹B и ⁷Li при δ = 16.5 и 1.0 м.д. соответственно.

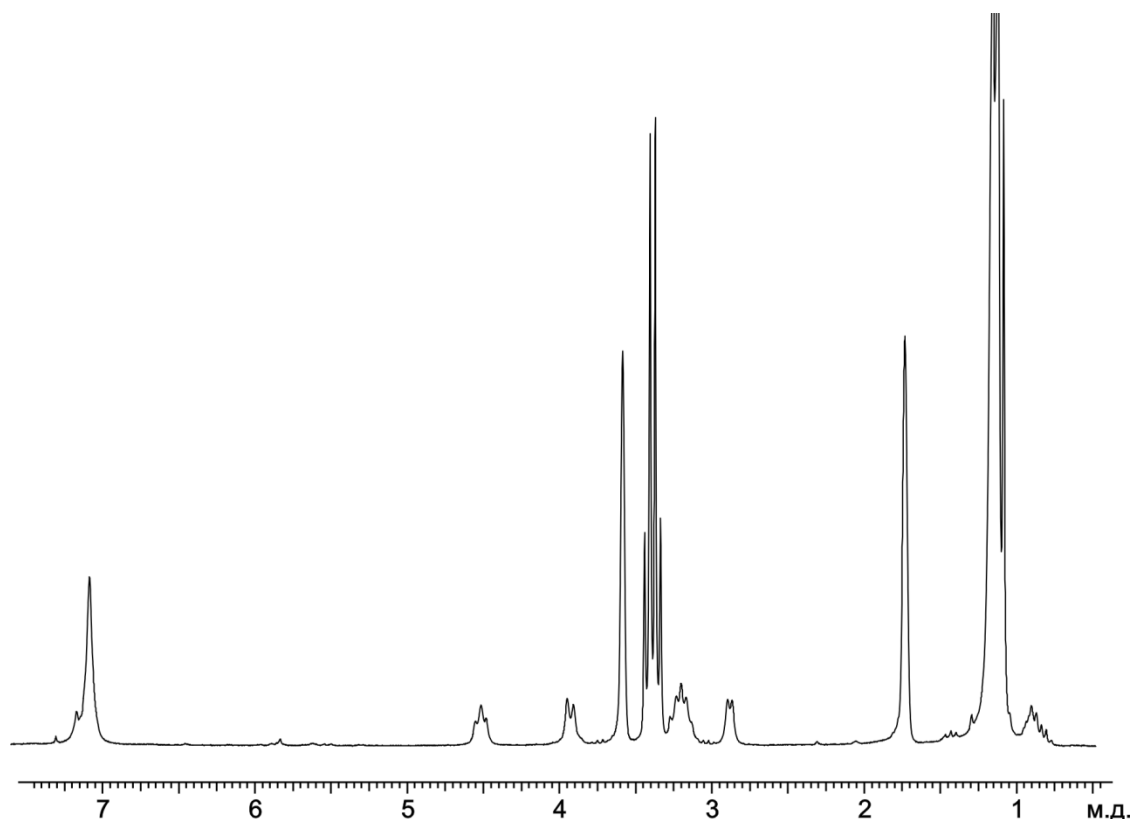


Рисунок 34. ^1H ЯМР спектр комплекса **18** в thf-d_8 (200 МГц, 300 К).

Соединение $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{BONa}]$ (**19**) получено взаимодействием $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{BCl}]$ с избытком NaOH в тетрагидрофуране. Восстановление комплекса **19**, *in situ*, избытком натрия проходило с изменением цвета раствора с синего на красно-коричневый. Замена thf на dme и последующая концентрация раствора привела к образованию красно-коричневых кристаллов соединения $[(\text{H-dpp-bian})^{3-}\text{BONa}(\text{dme})_2][\text{Na}(\text{dme})_3]$ (**20**, 83%), содержащего трианион лиганда (Схема 13). [191] Спектр ЯМР ^1H комплекса **20** (Рис. 35), как и в соединении **18**, подтверждает восстановление аценафтиленовой части dpp-bian лиганда комплекса **19**. В отличие от **18**, отрицательный заряд в **20** не делокализован на шестичленных кольцах лиганда, а расположен на атоме C-5 (Схема 13).

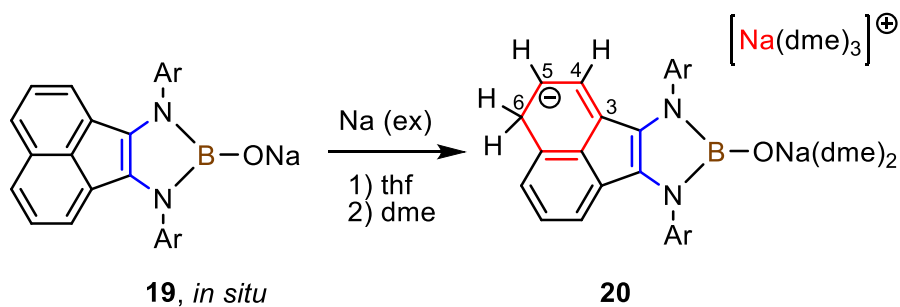


Схема 13. Синтез комплекса **20**.

Спектр ЯМР ^1H **20** также указывает на протонирование атома С-6 (Рис. 35). Протоны ароматического кольца образуют три сигнала при δ 5.76 (т, 1H), 5.59 (д, 1H) и 5.27 (д, 1H) м.д. Протоны H_2C -6 появляются в спектре в виде слегка уширенного сигнала при δ 3.75 (уш. с, 2H) м.д., в то время как протон HC -4 дает сигнал при 5.45 (д, 1H) м.д. Из-за присутствия отрицательного заряда на атоме HC -5 нафталинового фрагмента сигнал сильно сдвинут (δ 4.03 (д.т., 1H)) в область более сильного поля, по сравнению со всеми другими сигналами нафталиновой части. Сигналы метильных протонов изопропильных заместителей лежат в интервале 1.28–0.90 м.д. Таким образом, восстановление комплекса **5** натрием в thf протекает с переносом двух электронов и одного протона на dpp-bian. Можно предположить, что первоначально образовавшийся дианион 1,3,2-диазаборолы $[(\text{dpp-bian})\text{BO}]^{2-}$ расщепляет связь С–Н в растворителе с образованием комплекса **6** в качестве конечного продукта.

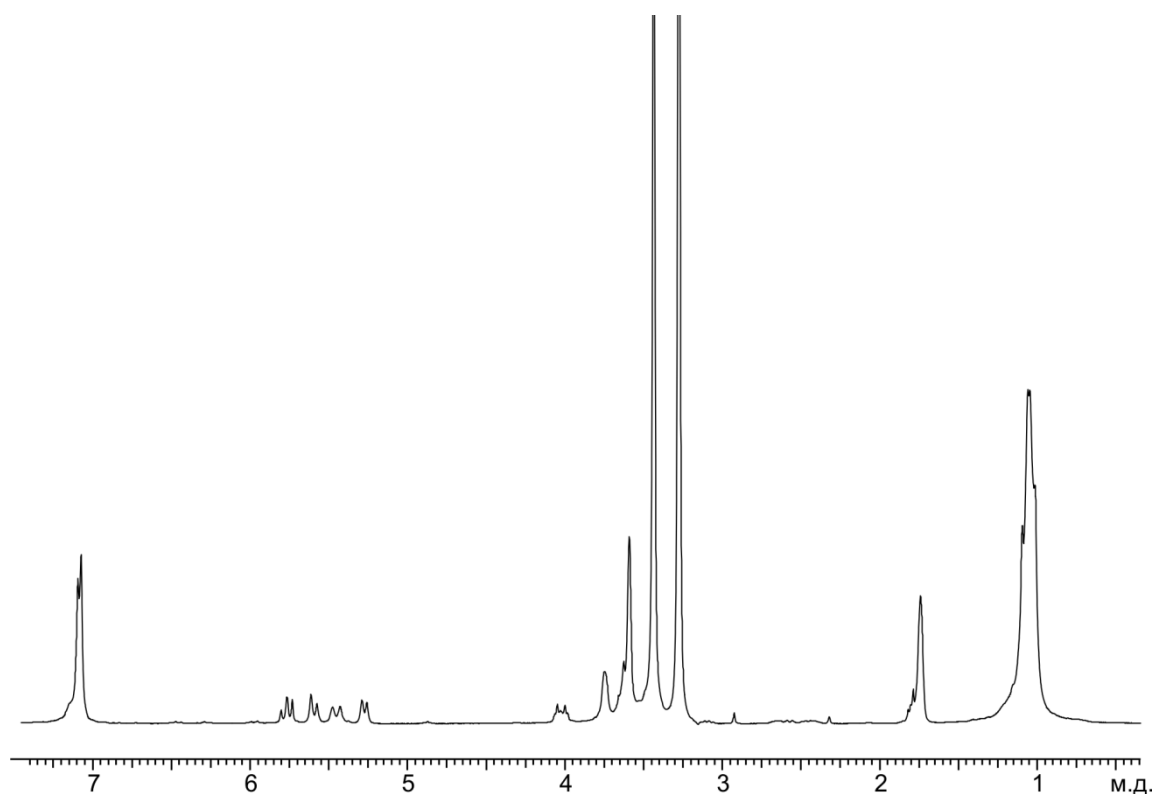


Рисунок 35. ^1H ЯМР спектр комплекса **20** в thf- d_8 (200 МГц, 298 К).

При восстановлении гермилена $[(\text{dpp-bian})^2\text{Ge}]$ (**21**) (получен *in situ* из GeCl_4 и $[(\text{dpp-bian})^4\text{Na}_4]$) [51] двумя мол. эквивалентами натрия в thf цвет реакционной смеси изменяется с красно-коричневого через зеленый на коричневый. Замена растворителя на dme с последующей концентрацией полученного раствора дает коричневые кристаллы комплекса $[(\text{H-dpp-bian})^3\text{Ge}][\text{Na}(\text{dme})_3]$ (**22**, 47%), содержащего трианион лиганда (Схема 14). [191]

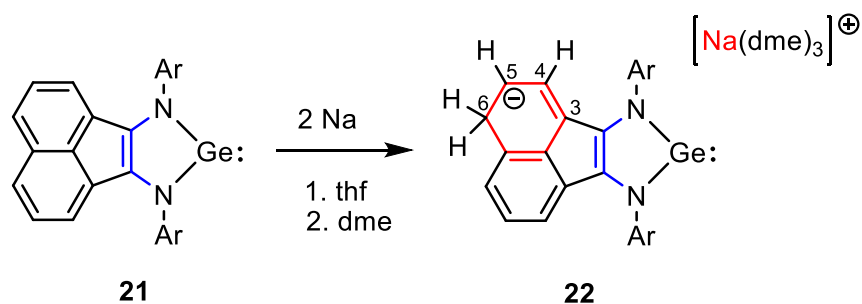


Схема 14. Синтез соединения **22**.

В отличие от исходного комплекса **21** продукт **22** не имеет зеркальной плоскости, которая делит пополам угол N–Ge–N. Следовательно, метиновые протоны изопропильных групп становятся неэквивалентными попарно. В спектре ЯМР ^1H соединения **22** (Рис. 36) эти протоны дают два септета при δ 3.58 и 3.53 м.д. Четыре перекрывающихся дублета метильных протонов от δ 1.42 до 1.21 м.д. Протоны аценафтиленового фрагмента в комплексе **22** дает набор сигналов ЯМР (δ = 6.29 (д, 1H), 6.19 (псевдо-т, 1H), 6.01 (д, 1H), 5.97 (д, 1H), 4.57 (д.т., 1H), и 4.07 (уш. с, 2H) м.д.), который очень похож на спектр соединения **20**. Это приводит к выводу, что структуры лигандов в комплексах **20** и **22** идентичны.

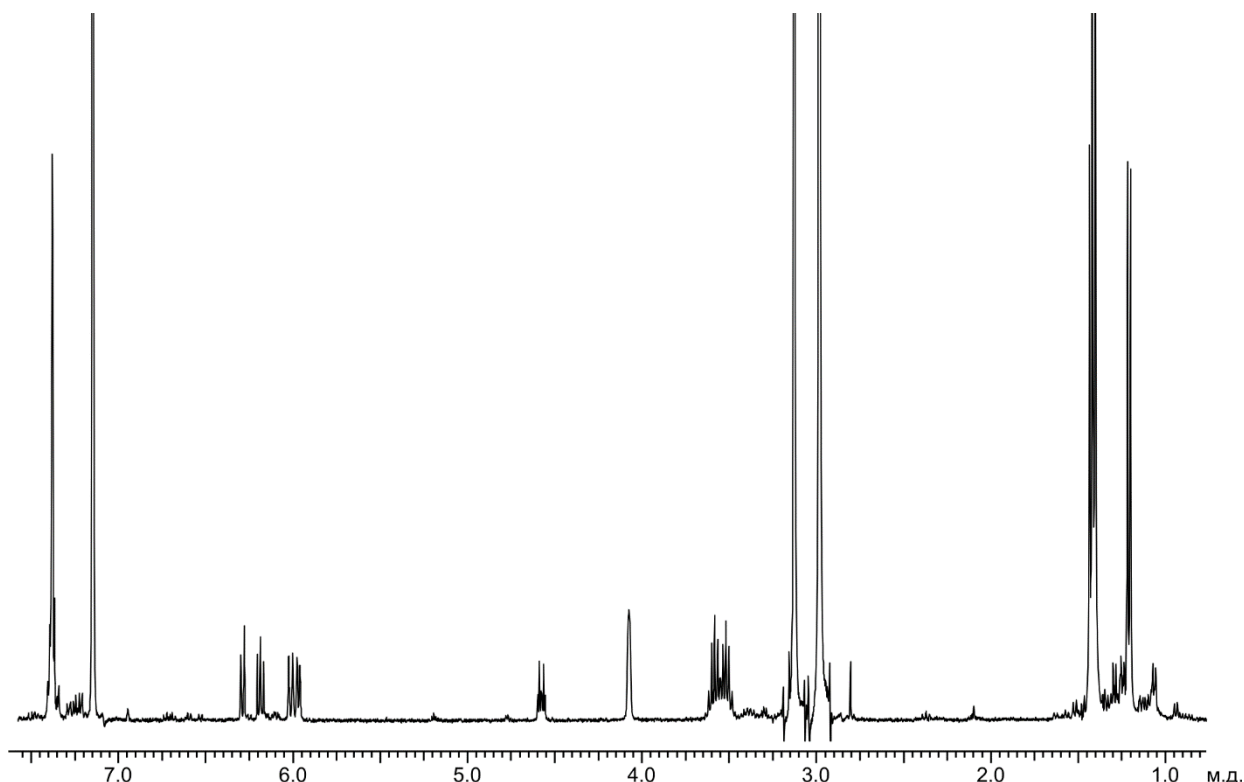


Рисунок 36. Спектр ЯМР ^1H соединения **22** в C_6D_6 (400 МГц, 296 К).

Таким образом, при восстановлении щелочным металлом наблюдалось протонирование dpp-bian в комплексах $[(\text{dpp-bian})\text{BONa}]$ (**19**) и $[(\text{dpp-bian})\text{Ge:}]$ (**21**), но не в $[(\text{dpp-bian})\text{BBr}]$ (**17**), $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{thf})_n]$ (**7**), $[(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4]$ (**8**) и $[(\text{dpp-bian})\text{LaI}(\text{thf})_2]_2$ [85]. Эта закономерность

не совсем понятна. Можно предположить, что в интермедиатах, образующихся при восстановлении **19** и **21**, отрицательный заряд локализован на атоме С-6, что делает его достаточно нуклеофильным, чтобы расщепить связь С–Н эфирного растворителя.

Молекулярные структуры комплексов 18 и 22. Молекулярные структуры **18** и **22** были определены рентгеноструктурным анализом монокристалла. Для комплекса **20** молекулярные структуры получить не удалось, ввиду слабой дифракционной активности кристаллов.. Некоторые длины связей и углы представлены в таблице 9. Элементарная ячейка соединения **18** состоит из двух кристаллографически независимых молекул, геометрические параметры которых очень близки. Каждый из них представляет собой centrosymmetric димер (Рис. 37).

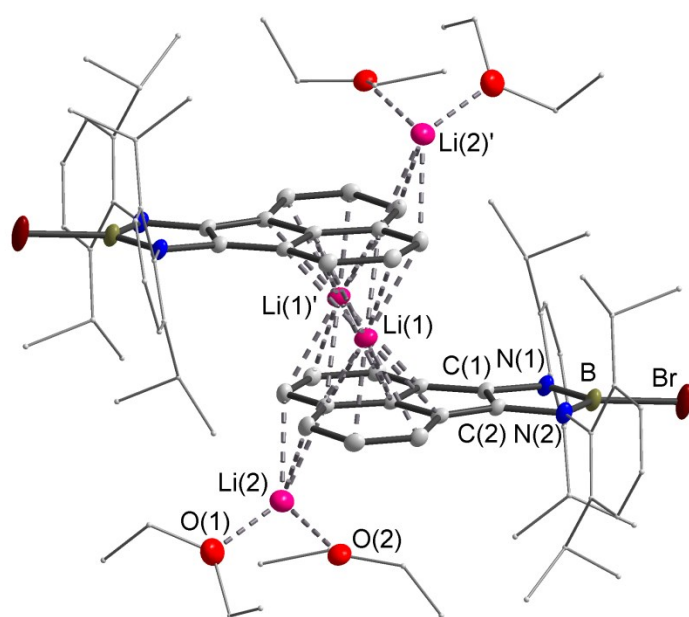


Рисунок 37. Молекулярная структура комплекса **18**. Тепловые эллипсоиды 30 %. Атомы водорода не показаны

Центр инверсии молекулы комплекса **18** расположен посередине между двумя лигандами dpp-bian, которые находятся в параллельных плоскостях и соединены двумя атомами лития, в результате чего образуется сэндвич-подобная структура. Структурный мотив **18** аналогичен мотиву в литиевой соли дианиона аценафтилена $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2\{\mu^2:\eta^3[\text{Li}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_8)]_2\}$ [192] и натриевой соли тетрааниона dpp-bian $[(\text{dpp-bian})^{4-}\text{Na}_4(\text{thf})_4]_2$. [70] Кроме того, структуру **18** можно сравнить с сэндвич-подобной структурой литиевой соли тетрааниона кораннулена $\text{C}_{20}\text{H}_{10}^{4-}$. [193, 194] Координация катионов лития на шестичленные кольца в **18** подтверждает двухэлектронное восстановление нафталиновой части в комплексе **18**. Атомы лития, находящиеся в прослойке между dpp-bian лигандами не координируют молекулы растворителя, в то время как оба катиона лития на внешней сфере имеют две молекулы координационного

диэтилового эфира. Расстояние между плоскостями лигандов в **18** составляет 3.88 Å, близкое к значениям комплексов **13** (3.9 Å), **15** (3.8 Å) и **16** (3.5 Å). Расстояния от внутренних атомов лития до нормальных плоскостей, определяемых нафталиновыми фрагментами, 1.913 и 1.963 Å. Длины связей N(1)–C(1), N(2)–C(2) и C(1)–C(2) в соединении **18** близки к таковым в комплексах бора с дианионом dpp-bian, так например, в [(dpp-bian)BBr] (**17**) [50] (N(1)–C(1) 1.395(2), N(2)–C(2) 1.399(2) и C(1)–C(2) 1.364(2) Å); [(dpp-bian)BCl] [50] (N(1)–C(1) 1.385(3), N(2)–C(2) 1.395(3) и C(1)–C(2) 1.362(4) Å); [(dpp-bian)BH] [50] (N(1)–C(1) 1.398(2), N(2)–C(2) 1.391(2) и C(1)–C(2) 1.357(3) Å); и гермилен **21** [51] (N(1)–C(1) 1.390(5), N(2)–C(2) 1.392(5) и C(1)–C(2) 1.417(6) Å).

Таблица 9. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) в соединениях **18** и **22**.

Связь / Угол	18	22
C(1)–C(2)	1.403(4)	1.417(6)
N(1)–C(1)	1.426(3)	1.390(5)
N(2)–C(2)	1.421(3)	1.392(5)
B–Br	1.939(3)	2.566(1)
B–N(1)	1.417(4)	–
B–N(2)	1.415(4)	–
Ge–N(1)	–	1.880(3)
Ge–N(2)	–	1.889(3)
N(2)–M*–N(1)	110.8(3)	84.72(15)
N(2)–B–Br	124.9(3)	–
N(1)–B–Br	124.3(2)	–
C(1)–N(1)–Ge	–	113.9(3)
C(2)–N(2)–Ge	–	113.7(3)
M* = B (18), Ge (22)		

Комплекс **22** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе P2₁2₁2₁. Соединение состоит из аниона гермилена, (Рис. 38) протонируемого по атому C(6), и сольватированного катиона [Na(dme)₃]. Металлацикл GeN₂C₂ плоский и хорошо компланарен с двумя шестичленными кольцами. Плоскости арильных заместителей при атомах азота дииминового фрагмента нормальны к этой плоскости.

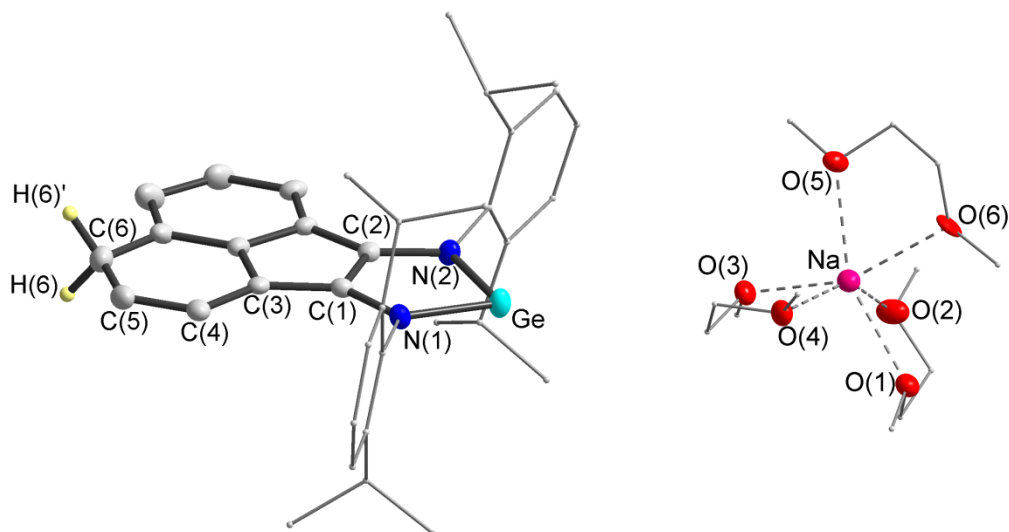


Рисунок 38. Молекулярная структура комплекса **22**. Тепловые эллипсоиды 30 %. Атомы водорода не показаны

Деароматизация одного из шестичленных колец не приводит к изменению длин связей N–Ge и N–C в диазагермольном цикле (Ge–N(1) 1.880(3), Ge–N(2) 1.889(3), C(1)–C(2) 1.417(6), N(1)–C(1) 1.390(5), и N(2)–C(2) 1.392(5) Å). Кроме того, эти расстояния почти совпадают с длинами связей в исходном комплексе **21** (Ge–N(1) 1.896(3), Ge–N(2) 1.885(3), C(1)–C(2) 1.381(5), N(1)–C(1) 1.374(4), N(2)–C(2) 1.370(4) Å).[51]

Итак, было показано, что элементы 14 группы могут образовывать соединения, содержащие три- и тетраанион dpp-bian. Но, 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 трианионом лиганда. В случае комплексов бора и германия происходит двухэлектронное восстановление нафталиновой части лиганда до тетраанионного состояния с последующим протонированием и образованием комплекса с «протонированным» трианионом лиганда. Структура комплекса бора с тетраанионом dpp-bian также отличается от таковой в аналогичных комплексах лантаноидов, хотя и образует сэндвичевую структуру за счет координации атомов лития на нафталиновую часть лиганда. Отличие заключается в отсутствии координации атомов бора, связанных с одним dpp-bian, с соседним лигандом, которое имеет место в комплексах лантаноидов.

валентных колебаний N–H (3365 см^{-1}), двойной C=N (1650 см^{-1}) и одинарной C–N (1590 см^{-1}) связей.

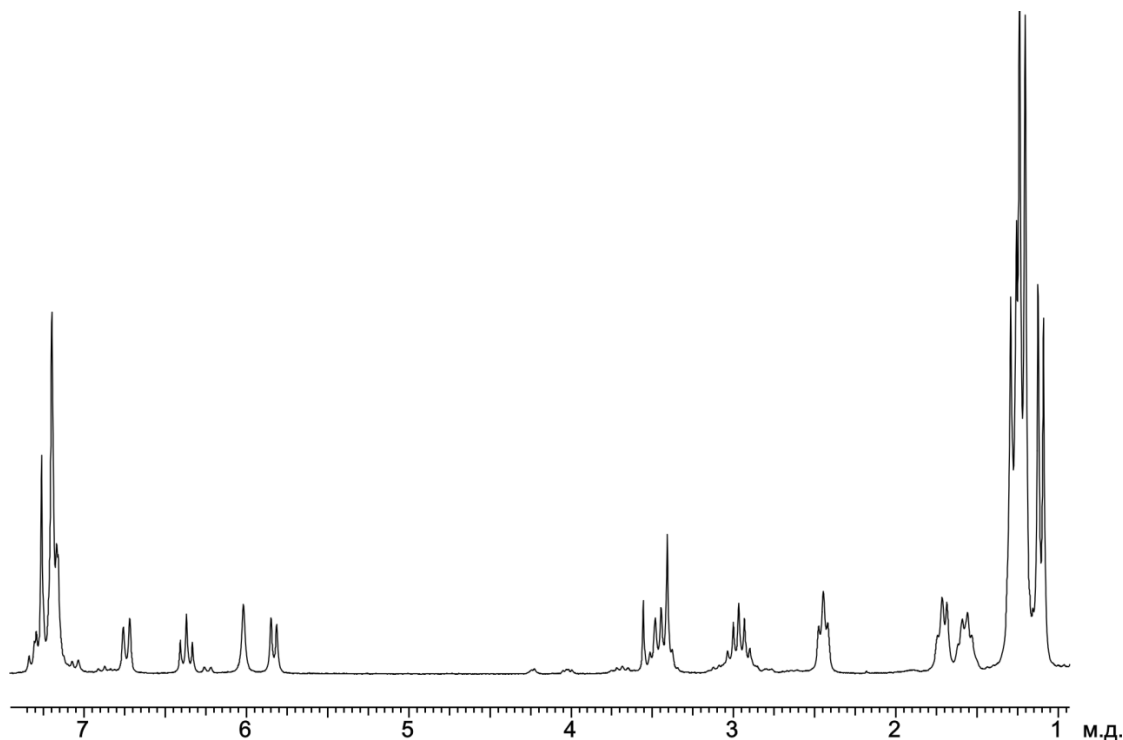


Рисунок 39. Спектр ЯМР ^1H соединения **23** в CDCl_3 (400 МГц, 299 К).

Восстановление аминимина **23** в 1,2-диметоксиэтаноле одним мольным эквивалентом натрия (Схема 16) приводит к изменению цвета раствора с красно-коричневого на зеленый при перемешивании в течение 7 часов. После замены растворителя на диэтиловый эфир, комплекс $[(6,7,8\text{-H}_3\text{-dpp-bian})\text{Na}(\text{dme})_2]$ (**24a**) был выделен из раствора в виде зеленых кристаллов призматической формы с выходом 46 %. Аналогичный моновалентный комплекс $[(6,7,8\text{-H}_3\text{-(dpp-bian)}\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**24b**), содержащий две молекулы координационного эфира, был получен в результате реакции соединения **23** с одним эквивалентом амида натрия в диэтиловом эфире. [195]

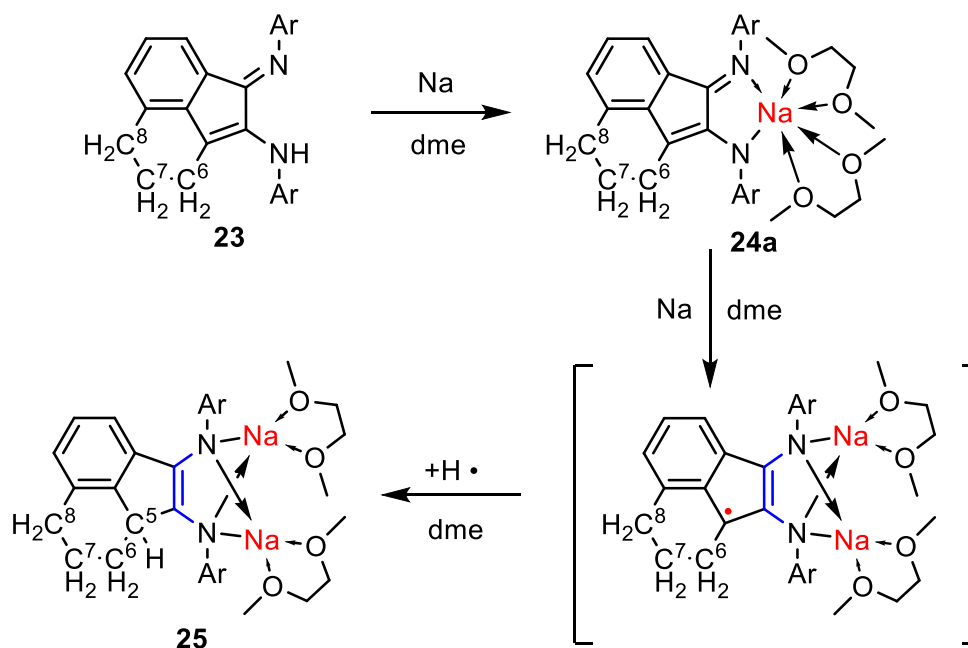


Схема 16. Восстановление **1** натрием в dme.

Комплексы **24a** и **24b** имеют одинаковое строение аниона лиганда и отличаются только молекулами координационного растворителя на атоме металла, поэтому дальнейшее обсуждение будет проводиться для одного из них. Спектр ЯМР ^1H **24b** в C_6D_6 (Рис. 40) содержит тот же набор сигналов, что и исходное соединение **23**, за исключением сигнала протона при атоме азота (6.01 м.д.). Протоны ароматического кольца нафталиновой части представлены в виде набора сигналов: два дублета (6.40 и 5.54 м.д.) и псевдо-триплет при 5.85 м.д. (по одному протону). Метиленовым протонам нафталиновой части соответствуют псевдо-триплеты при 2.19 м.д. и 1.89 м.д. (по два протона) и уширенный мультиплет в области 1.60-1.42 м.д., перекрывающийся с дублетами метильных протонов изопропильных заместителей. Изопропильные группы в спектре ЯМР ^1H представлены в виде двух септетов метиновых протонов (3.76 и 3.09 м.д.) и четырех перекрывающихся дублетов метильных протонов (в области 1.6-1.1 м.д.). ИК-спектр соединения **24b**, как и спектр **23**, содержит полосы поглощения колебаний двойной $\text{C}=\text{N}$ (1634 см^{-1}) и одинарной $\text{C}-\text{N}$ (1587 см^{-1}) связей.

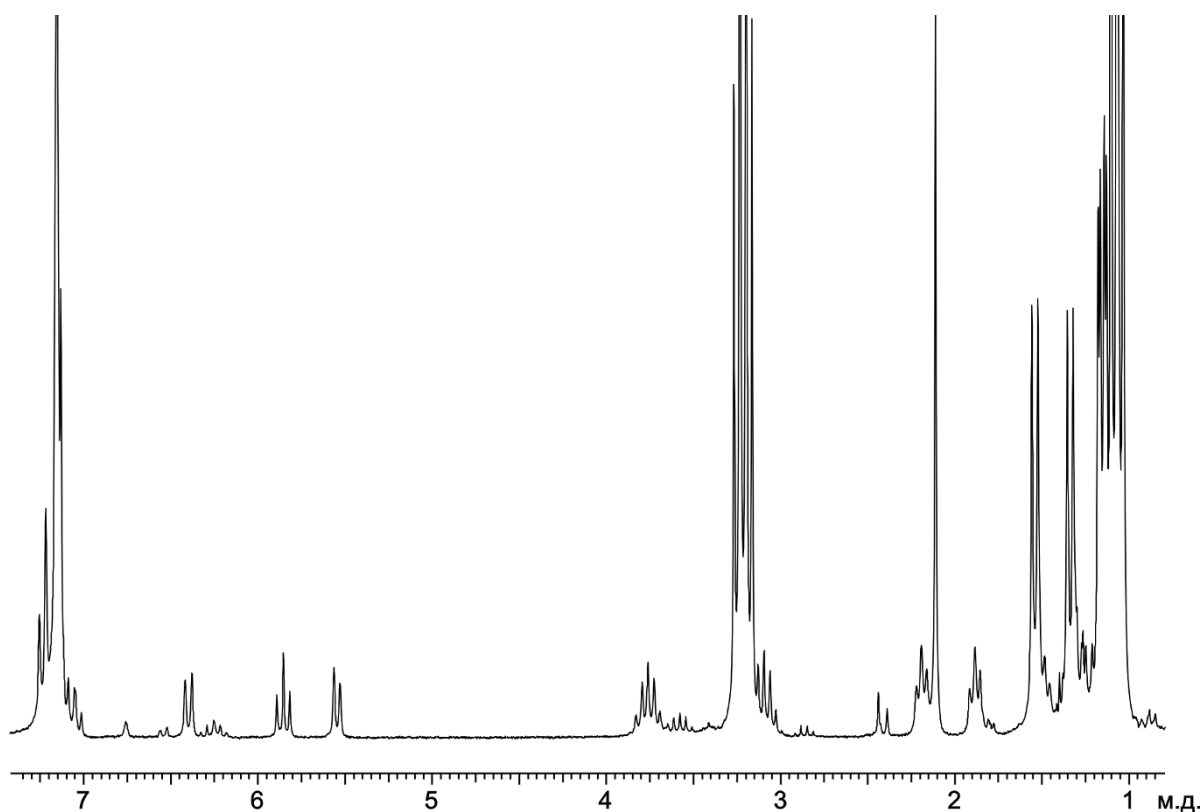


Рисунок 40. Спектр ЯМР ^1H соединения **24b** в C_6D_6 (400 МГц, 293 К).

Восстановление **23** избытком натрия в 1,2-диметоксиэтаноле (Схема 16) в течение десяти часов при комнатной температуре приводит к изменению цвета раствора с красно-фиолетового через зеленый на коричневый. В процессе восстановления в реакционной смеси наблюдается появление сигнала ЭПР, интенсивность которого сначала нарастает, а затем уменьшается, вплоть до его исчезновения. Это свидетельствует о радикальном протекании процесса, по-видимому, через промежуточное образование дианион-радикала $[(6,7,8\text{-H}_3\text{-dpp-bian})^{\cdot 2-}\text{Na}_2]$ (Схема 16). Сверхтонкая структура сигнала ЭПР (Рис. 41) обусловлена расщеплением неспаренного электрона на двух ядрах азота ^{14}N , двух ядрах натрия ^{23}Na и трех протонах ароматического кольца нафталинового фрагмента.

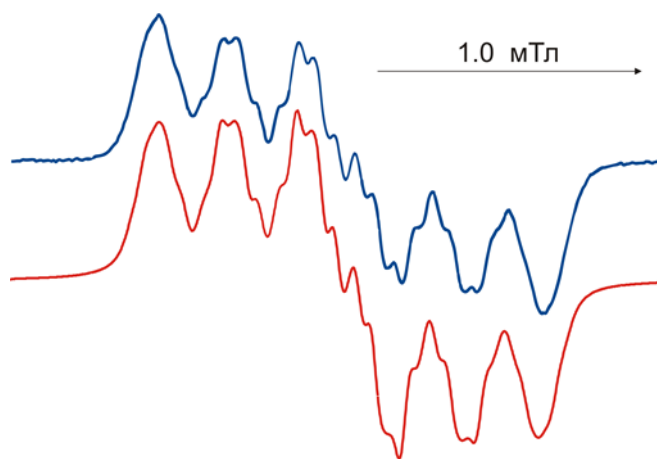


Рисунок 41. Спектр ЭПР раствора $[(6,7,8\text{-H}_3\text{-(dpp-bian)})^{\bullet 2}\text{Na}_2]$ в thf при 293 К (экспериментальный – верхний, симулированный – нижний) ($g_i = 2.0033$, $a_i(2 \times ^{14}\text{N}) = 0.5238$, $a_i(1 \times ^{23}\text{Na}) = 0.0529$, $a_i(1 \times ^{23}\text{Na}) = 0.1369$, $a_i(3 \times ^1\text{H}) = 0.0907$, мТл).

Замена растворителя с dme на бензол и последующее концентрирование раствора приводит к образованию комплекса $[(5,6,7,8\text{-H}_4\text{-dpp-bian})\text{Na}_2(\text{dme})_2]$ (**25**) в виде крупных темно-красных кристаллов с выходом 57 %. [195] Валентные колебания одинарной C–N связи в ИК-спектре комплекса **25** проявляются в виде полосы при 1584 см^{-1} . Для того чтобы определить, при каком атоме углерода локализуется атом водорода, присоединившийся к **24a** в растворе на второй стадии восстановления, и «приходит» ли он из растворителя, мы мониторировали процесс восстановления методом спектроскопии ЯМР в thf- d_8 . К сожалению, спектр ЯМР ^1H реакционной смеси, как и спектр кристаллического **25** в растворах C_6D_6 и thf- d_8 содержит сильно уширенные сигналы и поэтому не является информативным, по-видимому, из-за наличия динамических процессов в координационной сфере металла.

Молекулярное строение комплексов 23-25. Молекулярные структуры соединений **23-25** определены методом рентгеноструктурного анализа. Некоторые длины связей и углы – в таблице 10. В кристалле соединения **24b** содержится 8 % примеси комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2]$. Поскольку геометрические параметры молекул **24a** и **24b** близки между собой, структура соединения **24b** не представлена.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в соединениях **23-25** ароматичность одного кольца нафталиновой части нарушена. Группы CH_2 располагаются в положениях 6, 7 и 8 нафталинового фрагмента молекулы. Значения длин связей углерод–углерод в протонированном кольце близки к одинарным и равны ср. 1.52 Å (Рис. 42), а длины связей C–C в ароматическом кольце короче и равны ср. 1.45 Å . В кристалле, молекула **23** расположена на поворотной оси 2-го порядка, которая проходит через центр связи C(1)–C(2) и далее вдоль связи C(4)–C(9) нафталиновой части.

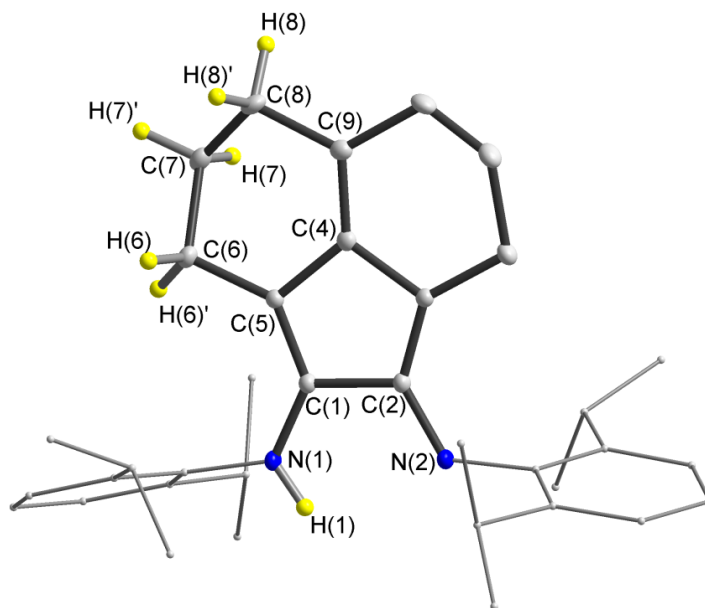


Рисунок 41. Молекулярная структура соединения **23**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30 % вероятностью. Атомы водорода, кроме H(1), H(6)-H(8) и H(6)'-H(8)', не показаны.

Соединение **23** (по данным ЯМР-спектроскопии) не симметричное. Молекулы **23** в кристалле упаковываются вдоль поворотной оси 2-го порядка, попеременно чередуясь с разворотом на 180° вокруг этой оси. Вследствие этого в молекулярной структуре **23** нафталиновый фрагмент с нарушенной ароматичностью разупорядочен по двум положениям. Аналогично разупорядочен и атом водорода H(1), чередуя свое положение при атомах N(1) и N(2). Длина связи N(1)–H(1) составляет 0.85(3) Å. Дииминовая часть молекулы **23** симметрична, связи C(1)–N(1) и C(2)–N(2) равны (1.3223(14) Å), что соответствуют промежуточному значению между расстояниями протонированной и двойной C–N связей в дииминовом фрагменте (1.397 Å ср. для dpp-bianH₂ и 1.282(4) Å для dpp-bian). [196]

Кристаллическая ячейка **24a** (Рис. 43) содержит две кристаллографически независимые молекулы натриевого комплекса **A** и **B**, отличающиеся друг от друга только типом координации одной из молекул 1,2-диметоксиэтана на металл. В молекуле **A** комплекса **24a** одна молекула растворителя координируется на атом натрия одним атомом кислорода (монодентатно), а вторая молекула dme координируется бидентатно. В другой молекуле **B** обе dme молекулы координированы на натрий двумя атомами кислорода. Молекулы **A** и **B** комплекса **24a** представляют собой натриевую соль с анионом 6,7,8-H₃-dpp-bian лиганда, из-за схожих геометрических параметров этих молекул обсуждение будет проводиться только для молекулы **A**. Расстояние N(1)–Na(1) (2.349(2) Å) короче, чем N(1)–Na(2) (2.455(2) Å), а в известном комплексе натрия с анион-радикалом лиганда [(dpp-bian)Na]₂ [70]– ср. 2.3 Å. Длины связей в дииминовом и нафталиновом фрагментах близки таковым в исходном соединении **1**. Атом

натрия отклоняется из плоскости N(1)C(1)C(2)N(2) на 0.256 Å. Пятичленный металлоцикл Na(1)N(1)C(1)C(2)N(2) практически плоский, угол перегиба по линии N(1)...N(2) незначительный и составляет 7.6°.

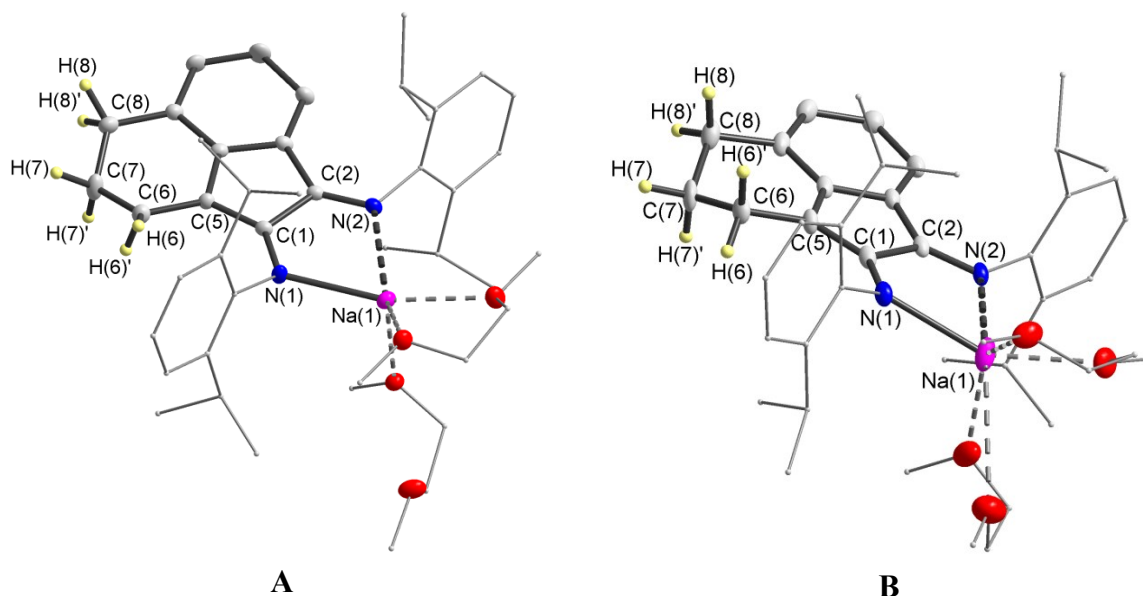


Рисунок 43. Структуры молекул **A** и **B** комплекса **24a** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 30 % вероятностью. Атомы водорода, кроме H(6)-H(8) и H(6')-H(8)', не показаны.

Таблица 10. Некоторые длины связей (Å) и углы (град) в соединениях **23-25**.

Связь	23	24a	24b	25
C(1)–N(1)	1.3223(14)	1.330(3)	1.329(2)	1.381(17)
C(2)–N(2)	1.3223(14)	1.290(3)	1.283(2)	1.414(17)
C(1)–C(2)	1.5024(19)	1.523(3)	1.524(2)	1.378(5)
C(1)–C(5)	1.36(2)	1.407(3)	1.393(2)	1.529(5)
C(6)–C(7)	1.533(9)	1.462(7)	1.533(2)	1.541(4)
C(7)–C(8)	1.535(10)	1.477(7)	1.528(2)	1.530(5)
Na(1)–N(1)	–	2.349(2)	2.3130(13)	2.399(12)
Na(1)–N(2)	–	2.455(2)	2.4561(13)	2.405(13)
Na(2)–N(1)	–	–	–	2.310(13)
Na(2)–N(2)	–	–	–	2.717(14)
C(6)–C(7)–C(8)	114.1(8)	118.0(6)	112.94(14)	115.1(4)

В молекуле **25** (Рис. 44) с дииминовым фрагментом лиганда связаны два атома натрия с координированной молекулой 1,2-диметоксиэтана на каждом. Расстояния от атома натрия Na(1) до атомов азота дииминового фрагмента (2.402 Å ср.) несколько меньше, чем от Na(2) (2.514 Å

ср.), что говорит о более сильном связывании Na(1) с дииминовым фрагментом. В комплексе [(dpp-bian)Na₂(Et₂O)₃] [70] длины связей Na–N более выровнены и равны ср. 2.4 Å. Отметим, что атом Na(1) координируется практически в плоскости дииминового фрагмента. Угол перегиба по линии N(1) и N(2) в пятичленном металлоцикле Na(1)N(1)C(1)C(2)N(2) составляет 35.9°. Атомы N(1) и N(2) выходят из плоскости металлоцикла Na(1) в сторону второго атома натрия Na(2), который координируется практически ортогонально дииминовому фрагменту, под центром линии N(1)...N(2). Двугранный угол между плоскостями N(1)C(1)C(2)N(2) и N(1)N(2)Na(2) равен 99.4°. Кроме протонированных положений C(6), C(7) и C(8), как в соединениях **23** и **24a**, в комплексе **25** происходит протонирование еще и положения C(5) (Рис. 6). Длины связей C(1)–C(2) (1.378(5) Å), C(1)–N(1) (1.381(17) Å) и C(2)–N(2) (1.414(17) Å) характеризуют дианион лиганда. Так, например, в соединении с дианионным dpp-bian [(dpp-bian)Na₂(Et₂O)₃] [70] эти длины связей равны 1.402(4), 1.387(4) и 1.386(4) Å соответственно, в комплексе магния [(dpp-bian)Mg(thf)₂] [190]: C(1)–C(2) 1.3976(13) Å, C(1)–N(1) 1.3965(13) Å и C(2)–N(2) 1.3893(13) Å, а в [(dpp-bian)Ca(thf)₃] [190]: 1.397(3), 1.384(3) и 1.384(3) Å, соответственно.

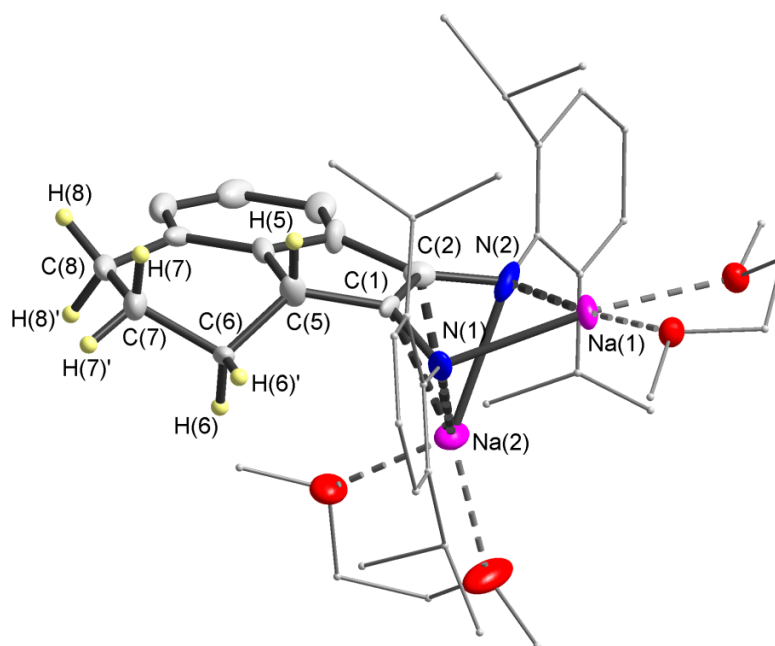


Рисунок 44. Молекулярная структура комплекса **3**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30 %-ной вероятностью. Атомы водорода, кроме H(5), H(6)-H(8) и H(6)'-H(8)', не показаны.

Таким образом, было показано, что гидролиз комплекса натрия, содержащего тетранион дииминового лиганда, приводит к новому органическому соединению. При этом протонируются три атома углерода одного нафталинового кольца и один атом азота дииминового фрагмента исходной молекулы с образованием 1,6,7,8-Н₄-(dpp-bian) (**23**). Так же

показано, что **23** может быть восстановлен металлическим натрием до моно- и дианиона. Полученные соли в перспективе могут быть использованы для получения металлокомплексов по обменным реакциям.

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. УФ-спектры зарегистрированы на спектрометрах «Termo Evolution 201» и «Perkin-Elmer λ 25 UV-vis». Растворы исследуемых образцов помещались в кварцевые вакуумированные кюветы толщиной 10 мм.

ЭПР-спектроскопия. Спектры ЭПР фиксировали на спектрометрах «Bruker ER 200 D-SRC», снабженном двойным резонатором ER 4105 DR (рабочая частота ≈ 9.5 ГГц) и термоконтроллером ER 4111 VT, а также «Freiberg Instruments MiniScope MS-5000» (рабочая частота - 9.48 ГГц). Компьютерное моделирование спектра ЭПР и расчет констант СТВ для соединений проводились с применением программы EasySpin (версия 5.2.28). [197]

Спектроскопия ЯМР. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B и ^7Li регистрировали на спектрометрах «Bruker DPX 200» (200 МГц) и «Bruker Avance III 400» (400 МГц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях и соотнесены с химическими сдвигами остаточных протонов дейтерированных растворителей.

Магнетохимические измерения. Измерения температурно-зависимой магнитной восприимчивости комплексов **4**, **5** и **6** проводились на магнитометре «Quantum-Design MPMS3 SQUID», оснащенный магнитом 7 Тл, в диапазоне от 300 до 2.0 К при магнитном поле 0.5 Тл. Порошкообразный (**4**) и кристаллический (**5**) образцы помещались в поликарбонатную капсулу и фиксировались на немагнитном держателе образцов. Каждый файл исходных данных для измеренного магнитного момента корректировался на диамагнитный вклад держателя образца и поликарбонатной капсулы. Данные молярной восприимчивости также скорректированы на диамагнитный вклад.

Поликристаллический образец комплекса **6** находился в закрытой поликарбонатной капсуле с несколькими каплями инертного масла на основе перфторполиэфира низкой вязкости Fomblin Y45 для фиксации кристаллов и фиксации в немагнитном держателе образца. Максимальная температура измерения 210 К была выбрана из-за температуры застывания масла, чтобы оно оставалось в замороженном состоянии и, следовательно, чтобы избежать

ориентации кристаллов параллельно магнитному полю. В каждый файл исходных данных для измеренного магнитного момента вносилась поправка на диамагнитный вклад капсулы и инертного масла в соответствии с $M^{\text{dia}} = \chi_g \cdot m \cdot H$, с экспериментально полученной граммовой восприимчивостью капсулы ($\chi_g = -5.76 \cdot 10^{-7}$ эме/(г·Э)) и масла ($\chi_g = -3.82 \cdot 10^{-7}$ эме/(г·Э)). Данные молярной восприимчивости были скорректированы на диамагнитный вклад в соответствии с $\chi M^{\text{dia}}(\text{образца}) = -0.5 \cdot M \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. [183]

Температуры плавления синтезированных веществ определены в вакуумированных запаянных капиллярах.

Элементный анализ. Для проведения СН-анализа использовалась оригинальная аппаратура, количество CO₂ и H₂O после сжигания образца определялось гравиметрическим методом. Для некоторых образцов элементный анализ выполнен на приборе Elementar vario El Cube.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные для **1-6, 13, 15, 16, 18, 22-25** были получены при T = 100 (2) К на дифрактометрах «Bruker D8 Quest» (**1, 6, 9, 13, 15, 18, 22, 24b и 25**) *Agilent SuperNova* (**2**) (CuK_α radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$), «Bruker Smart Apex» (**16**), *Agilent Xcalibur E* (**3, 23, 24a**). Для комплекса **5** при 40 К измерения проводились на *Oxford Cryosystems*, а при 100, 190 и 350 К - Bruker D8 Quest Photon II (MoK_α-излучение, метод ω -сканирования, $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$). Данные по интенсивности были собраны и интегрированы с помощью программ APEX2 и SMART. [198] Структуры были расшифрованы двойным пространством и прямыми методами и уточнены по F2 с помощью SHELX. [199, 200] Все неводородные атомы были найдены из дифференциальных карт Фурье и уточнены анизотропно. Все атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены изотропно в модели “наездника” с Uiso (H) = 1,2Ueq (C) (Uiso (H) = 1,5Ueq (C) для CH₃-групп). Программа SADABS [201, 202] использовалась для введения поправок на поглощение. Кристаллографические данные и детали уточнения структур для комплексов **1-6, 13, 15, 16, 18, 22-25** представлены в приложении. Структуры задепонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC- 2022603 (**1**), 2092677 (**2**), 2092678 (**3**), 2092680 (**4**), 1859896 (**13**), 1859894 (**15**), 1859895 (**16**), 1957529 (**18**), 1957530 (**22**), 2063684 (**23**), 2063685 (**24a**), 2063686 (**24b**), 2063687 (**25**) и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures (Cambridge Crystallographic Data Centre).

3.2. Общая техника эксперимента

Все синтезированные в работе комплексы чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому все манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполнялись в вакууме с использованием техники Шленка. Растворители: 1,2-диметоксиэтан (dme), тетрагидрофуран (thf), диэтиловый эфир, бензол и толуол сушили и хранили над натрийбензофеноном и отбирали конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием. Дейтерированные растворители (C_6D_6 и thf- d_8 и толуол- d_8) хранили в вакуумированных ампулах над металлическим натрием и отбирали конденсацией непосредственно перед использованием. Диимины dpp-bian [83] и Ar^{BIG} -bian [75, 76] синтезировали по известным методикам. Выходы продуктов рассчитывали на используемое для синтеза количество исходных dpp-bian (0.5 г, 1.0 ммоль) и Ar^{BIG} -bian (0.25 г, 0.25 ммоль). Тетраметилтиурамдисульфид, хлорид меди (I), 2,2'-бипиридил, 1,2,3,4,5-пента(метил)циклопентадиен, галогениды бора (в виде 1М растворов в гексане), хлорид германия(IV) были приобретены в фирме «Aldrich».

$[(Ar^{BIG}\text{-bian})Yb(dme)]$ (1)

Смесь из металлического иттербия (10 г, 57.8 ммоль) и I_2 (0.13 г, 0.5 ммоль) в dme (25 мл) перемешивали при комнатной температуре до полного исчезновения йодной окраски. Затем образовавшийся раствор декантировали и промыли металл растворителем (1×20 мл) от образовавшегося иодида иттербия (YbI_2). К активированному иттербию добавили диимин Ar -bian (0.25 g, 0.24 mmol) в dme (20 мл). Реакционную смесь грели при 80 °С 3 часа. Цвет раствора изменился с оранжевого на зелено-коричневый. Перекристаллизация твердого остатка из толуола привела к темным, почти черным кристаллам комплекса **1** (0.3 g, 79 %). Тпл > 150 °С (разлож.). Вычислено для $C_{99.50}H_{90}N_2O_2Yb$ (1518.77): С, 78.68; Н, 5.97. Найдено: С, 78.15; Н, 6.00. 1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , 363 K): δ 7.15 (d, 4H, CH аром., $J = 8.3$), 7.12-6.88 (м, CH аром.), 6.86-6.77 (м, 15H, CH аром.), 6.68 (д, 2H, нафталиновая часть, $J = 7.0$), 6.59 (pst, 4H, нафталиновая часть, $J = 7.2$), 6.27 (с, 4H, $CHPh_2$), 3.33 (уш. с, CH_2 dme), 3.15 (уш. с, CH_3 dme), 2.13 (уш. с, CH_3 , толуол), 2.10 (кв, остаточный толуол), 2.06 (с, 6H, $C_6H_2-CH_3$). ^{13}C ЯМР (100.6 МГц, толуол- d_8 , 297 K), δ : 137.39, 130.05, 129.73, 129.49, 129.28, 128.91, 128.79, 128.09, 127.94, 127.86, 127.09, 125.24, 124.19, 21.06, 20.96. УФ (293 K, dme): $\lambda_{max} = 830$ нм. ИК (вазелиновое масло) ν/cm^{-1} : 1599 с, 1578 с, 1524 с, 1493 с, 1426 о.с, 1350 с, 1313 с, 1283 с, 1260 с, 1244 с, 1209 с, 1177 с, 1154 с, 1132 с, 1107 с, 1076 с, 1057 с, 1030 с, 1003 с, 974 с, 916 с, 883 с, 860 с, 839 с, 829 с, 806 с, 762 с, 700 о.с, 642 с, 625 с, 605 с, 596 с, 557 с, 530 с, 522 с, 499 с, 464 с.

$[(Ar^{BIG}\text{-bian})YbI(dme)]$ (2)

Из раствора комплекса $[(Ar^{BIG}\text{-bian})Yb(dme)]$ **1** (*in situ* из 0.26 г (0.25 ммоль) $Ar^{BIG}\text{-bian}$) в вакууме удалили *dme* и добавили толуол (30 мл). Затем, к охлажденному раствору добавили йод (0.032 г, 0.25 ммоль). Реакционную смесь нагревали 2 часа, цвет раствора изменился с зеленого на красный. Из концентрированного раствора (15 мл) выделены темно-красные кристаллы комплекса **2**. Выход 0.2 г (54 %). Т.пл. > 165 °С (разл.). Найдено: С, 71.35; Н, 5.15; N, 1.87. $C_{89}H_{78}IN_2O_2Yb$ (1507.47). Вычислено (%): С, 70.91; Н, 5.21; N, 1.85. Спектр ЭПР (300 К, толуол): септет, $g = 2.0057$, $a_i(^{171,173}Yb) = 0.333$, $a_i(2 \times ^{14}N) = 0.429$, $a_i(2 \times ^1H) = 0.119$, $a_i(2 \times ^1H) = 0.112$ мТл. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1665 сл, 1600 ср, 1509 сл, 1493 с, 1410 ср, 1299 сл, 1252 ср, 1208 сл, 1193 ср, 1175 сл, 1157 сл, 1133 сл, 1094 сл, 1078 ср, 1050 с, 1030 сл, 979 сл, 939 сл, 924 сл, 884 сл, 848 ср, 831 сл, 816 ср, 800 сл, 789 сл, 764 с, 742 сл, 730 ср, 648 сл, 638 сл, 627 сл, 605 с, 563 ср, 528 ср, 501 сл, 490 сл, 464 ср.

$[(Ar^{BIG}\text{-bian})YbCl]_2$ (3)

Из раствора комплекса **1** *in situ* (кипячением 0.25 г (0.25 ммоль) диимина $Ar^{BIG}\text{-bian}$ с избытком металлического иттербия в *dme* (30 мл)) удалили *dme* и наконденсировали толуол (30 мл). Затем, к охлажденному раствору добавили хлорид меди (I) (0.025 г, 0.25 ммоль). Реакционную смесь грели и перемешивали 1 час, цвет раствора изменился с зеленого на красный. Образовавшуюся металлическую медь отделили центрифугированием. После замены растворителя на диэтиловый эфир (15 мл) и отделения бесцветного осадка фильтрованием, комплекс **3** выделен из раствора в виде темно-красных кристаллов (0.23 г, 66%). Тпл > 250 °С. Найдено: С, 74.14; Н, 5.83; N, 2.04. $C_{176}H_{170}Cl_2N_4O_5Yb_2$ (2838.13). Вычислено (%): С, 74.48; Н, 6.04; N, 1.97. ИК (вазелиновое масло) ν/cm^{-1} : 1599 ср, 1584 сл, 1516 сл, 1493 с, 1433 сл, 1418 сл, 1356 сл, 1341 сл, 1298 сл, 1260 ср, 1242 сл, 1208 сл, 1192 ср, 1155 сл, 1134 сл, 1119 сл, 1078 ср, 1032 ср, 1003 сл, 980 сл, 964 сл, 933 ср, 918 сл, 881 сл, 858 ср, 831 сл, 816 ср, 793 сл, 766 с, 646 сл, 625 ср, 605 с, 561 ср, 526 ср, 501 сл, 484 сл, 466 сл.

$[(Ar^{BIG}\text{-bian})YbI(2,2'\text{-bipy})]$ (4)

К охлажденному раствору комплекса **2** в толуоле (20 мл) (*in situ* из 0.26 г (0.25 ммоль) $Ar^{BIG}\text{-bian}$) добавили 2,2'-бипиридил (0.039 г, 0.25 ммоль). Цвет раствора мгновенно изменился с красного на фиолетовый. Комплекс **4** выделен из раствора в виде темных, почти черных кристаллов (0.27 г, 67 %). Т.пл. > 300 °С (разл.). Найдено: С, 72.57; Н, 4.63; N, 3.44. $C_{98.50}H_{80}IN_4Yb$ (1619.60). Вычислено (%): С, 73.04; Н, 4.98; N, 3.46. ИК (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 1596 ср, 1493 сл, 1311 ср, 1260 сл, 1216 сл, 1177 сл, 1157 сл, 1078 ср, 1030 ср, 1015 ср,

1003 сл, 967 сл, 920 сл, 856 ср, 817 ср, 765 с, 698 с, 647 сл, 631 сл, 623 сл, 607 с, 564 ср, 465 ср.
 $\chi_{\text{MT}}(300 \text{ K}) = 2.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}\{\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{Me})_2\}(\text{dme})]$ (5)

К охлажденному жидким азотом раствору соединения **1** *in situ* добавили тетраметилтиурамдисульфид (0.03 г, 0.13 ммоль). Цвет реакционной смеси мгновенно изменился с зелено-коричневого на зеленый, при нагревании цвет раствора становится коричневым. Из раствора были выделены крупные темные кристаллы $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}\{\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{Me})_2\}(\text{dme})]$ (**5**) с выходом 60 % (0.21 г). Тпл > 230 °С (разлож.). Найдено (%): С, 71.76; Н, 5.42; N, 2.82; S, 4.34. $\text{C}_{85}\text{H}_{76}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{Yb}$ (1408.64). Вычислено (%): С, 72.47; Н, 5.44; N, 2.98; S, 4.55. ИК (вазелиновое масло) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1599 с, 1581 ср, 1493 с, 1406 ср, 1356 сл, 1296 ср, 1252 ср, 1221 сл, 1209 сл, 1192 ср, 1154 сл, 1134 ср, 1113 сл, 1101 сл, 1090 сл, 1078 ср, 1043 ср, 1030 ср, 1016 сл, 1005 сл, 979 с, 941 сл, 912 ср, 887 сл, 856 с, 831 сл, 810 ср, 790 ср, 760 с, 748 сл, 646 сл, 632 сл, 623 ср, 605 с, 565 с, 538 ср, 505 сл, 462 сл.

$[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{DyICp}^*][\text{K}(\text{dme})_4]$ (6)

К избытку металлического диспрозия (30 г, 185 ммоль) в 30 мл 1,2-диметоксиэтана добавили йод (0.13 г, 0.5 ммоль). Смесь нагревали при температуре 80 °С до полного исчезновения окраски йода. Активированный диспрозий промывали для удаления DyI_3 в dme (30 мл). Затем к металлическому диспрозию добавили 0.064 г (0.25 ммоль) I_2 и нагревали смесь при 80 °С в течение двух часов до образования бесцветного раствора DyI_3 , далее к образовавшейся смеси добавили 0.5 г (0.5 ммоль) $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ и нагревали при температуре 100 °С в течение трех дней. Цвет раствора изменился с оранжевого на фиолетовый. К отфильтрованному раствору добавили 0.09 г (0.5 ммоль) Cp^*K . Реакционную смесь перемешивали в течение 40 минут до изменения цвета раствора на зеленый. Из концентрированного раствора (15 мл) получены кристаллы темно-зеленого цвета комплекса **6** с выходом 44 % (0.41 г). Найдено: С, 67.98; Н, 6.00; N, 1.57. $\text{C}_{104}\text{H}_{115}\text{DyIKN}_2\text{O}_8$ (1849.47). Вычислено (%): С, 67.54; Н, 6.27; N, 1.52. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1600 ср, 1580 ср, 1493 с, 1366 сл, 1354 сл, 1292 с, 1250 ср, 1240 сл, 1209 сл, 1192 ср, 1125 с, 1115 сл, 1088 с, 1076 сл, 1032 с, 1007 сл, 984 ср, 941 сл, 910 с, 883 сл, 868 сл, 852 с, 810 ср, 798 сл, 791 сл, 781 сл, 760 с, 744 с, 646 сл, 634 сл, 623 ср, 605 с, 594 сл, 559 ср, 536 ср, 505 сл, 470 сл, 453 сл.

$[(\text{dpp-bian})\text{YbK}(\text{thf})_2]$ (9)

Металлический иттербий (10 г) активировали йодом (0.25 г, 1.0 ммоль) в тетрагидрофуране (30 мл). Смесь перемешивали при температуре окружающей среды до полного исчезновения

окраски йода. Затем образовавшийся раствор декантировали и промыли металл растворителем (3×20 мл) от образовавшегося иодида иттербия (YbI_2). К активированному иттербию добавили dpp-bian (0.5 г, 1.0 ммоль) в тетрагидрофуране (30 мл), реакционную смесь перемешивали 24 часа, цвет раствора изменился с оранжевого на коричневый. Далее получившийся раствор $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{thf})_n]$ (**7**) вылили на металлический калий 0.04 г (1.0 ммоль). При перемешивании в течение 8 часов произошло изменение цвета раствора на золотисто-коричневый. После замены растворителя на бензол и концентрировании раствора комплекс **9** был выделен в виде темных, почти черных кристаллов. Выход 0.23 г (27 %). Т. пл. 263 °С. Найдено: С, 61.12; Н, 5.97. $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{YbN}_2\text{KO}_2$ (856.00). Вычислено (%): С, 61.74; Н, 6.59. ЭПР (298 К, thf): $g_i = 2.00406$; $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.482$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.427$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.376$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.362$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.060$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.036$, $a_{\text{N}}(2 \times ^{14}\text{N}) = 0.005$, $a_{\text{Yb}}(1 \times ^{173}\text{Yb}) = 0.05$ и $a_{\text{Yb}}(1 \times ^{171}\text{Yb}) = 0.18$ мТл. ИК (вазелиновое масло) $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 2725 сл, 1670 сл, 1645 сл, 1606 сл, 1581 ср, 1573 ср, 1416 сл, 1300 ср, 1247 ср, 1208 сл, 1192 сл, 1170 ср, 1109 ср, 1090 сл, 1057 сл, 999 сл, 976 сл, 935 сл, 916 ср, 883 сл, 852 с, 816 сл, 808 сл, 791 ср, 753 с, 678 ср, 615 ср, 595 сл, 565 сл, 540 сл, 510 сл, 488 сл, 463 сл.

$[(\text{dpp-bian})\text{CaK}(\text{thf})_2]$ (10**)**

Металлический кальций (10 г) активировали йодом (0.13 г, 0.5 ммоль) в тетрагидрофуране (30 мл). Смесь перемешивали при температуре окружающей среды до полного исчезновения окраски йода. Затем образовавшийся раствор декантировали и промыли металл растворителем (2×20 мл) от образовавшегося иодида кальция. К активированному кальцию добавили dpp-bian (0.5 г, 1.0 ммоль) в тетрагидрофуране (30 мл), реакционную смесь перемешивали 2 часа при кипячении до изменения цвета раствора с оранжевого на зелено-коричневый. Далее получившийся раствор $[(\text{dpp-bian})^2\text{-Ca}(\text{thf})_4]$ (**8**) *in situ* вылили на металлический калий 0.04 г (1.0 ммоль) и перемешивали в течение 8 часов до полного израсходования металла. При этом цвет раствора изменился с зелено-коричневого на золотисто-коричневый. При концентрировании раствора образовались темные, почти черные кристаллы комплекса **10** (0.14 г, 19 %). Т. пл. 166 °С. Найдено: С, 72.54; Н, 7.03. $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{CaN}_2\text{KO}_2$ (723.00). Вычислено (%): С, 73.09; Н, 7.81. ЭПР (298 К, thf): $g_i = 2.0028$; $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.487$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.427$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.376$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.362$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.060$, $a_{\text{H}}(1 \times ^1\text{H}) = 0.036$, $a_{\text{N}}(2 \times ^{14}\text{N}) = 0.005$ мТл. ИК (вазелиновое масло) $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 1960 сл, 1664 сл, 1639 сл, 1579 ср, 1529 ср, 1413 с, 1358 сл, 1344 сл, 1313 с, 1247 с, 1211 сл, 1167 с, 1137 ср, 1101 сл, 1073 ср, 1057 с, 1034 ср, 880 сл, 852 сл, 836 сл, 816 сл, 786 ср, 750 с, 687 ср, 667 ср, 623 сл, 595 сл, 565 сл, 535 сл, 524 сл, 485 сл, 463 сл.

[(dpp-bian)YbK₂(thf)₄]₂ (11)

К избытку металлического калия (0.5 г, 13 ммоль) прилили раствор [(dpp-bian)Yb(thf)_n] (**7**) (*in situ*, как описано выше из 0.5 г (1.0 ммоль) dpp-bian в thf). При перемешивании в течение 8 часов произошло изменение цвета раствора с коричневого на золотисто-коричневый. При концентрировании раствора был выделен комплекс **11** в виде темных, почти черных кристаллов (0.66 г, 64 %). Т. пл. 92 °С (разлож). Найдено: С, 64.13; Н, 7.02. C₁₁₂H₁₆₀Yb₂N₄K₄O₁₀ (2078.00). Вычислено (%): С, 64.73; Н, 7.76. ЯМР ¹H (200 МГц, thf-d₈, 293 К, δ/м.д., J/Гц): 6.76 (д, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 6.5), 6.54 (д, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 6.8), 6.02 (псевдо-т, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂), 4.77 (псевдо-т, 2 Н, нафталиновая часть), 3.95 (септ, 2 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.3), 3.80-3.50 (уш. м, thf), 3.32 (д, 2 Н, нафталиновая часть, J = 7.0), 3.20-2.90 (септ., 2 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.3 перекр. с д., 2 Н, нафталиновая часть), 2.0-1.5 (уш. м, thf), 1.56 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.3), 1.10 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.3), 1.00 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.3), 0.74 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.3). ИК (вазелиновое масло) ν/см⁻¹: 1667 сл, 1642 сл, 1579 с, 1562 сл, 1521 ср, 1413 сл. 1402 сл, 1355 ср, 1311 ср, 1247 с, 1189 сл, 1173 сл, 1137 ср, 1104 сл, 1078 сл, 1054 с, 1035 ср, 979 ср, 935 сл, 916 сл, 902 с, 877 сл, 844 сл, 836 сл, 814 сл, 786 ср, 750 ср, 731 ср, 687 ср, 665 ср, 620 сл, 565 ср, 521 ср.

[(dpp-bian)CaLi₂(thf)₄]₂ (12)

К избытку металлического лития (0.5 г, 71.4 ммоль) прилили раствор **1** (*in situ*, как описано выше из 0.5 г (1.0 ммоль) dpp-bian в thf). При перемешивании в течение 8 часов произошло изменение цвета раствора с зелено-коричневого на красно-коричневый. После замены растворителя на толуол и концентрирования из раствора был выделен комплекс **12** в виде темных, почти черных, игольчатых кристаллов (0.37 г, 44 %). Т. пл. 203 °С. Найдено: С, 80.03; Н, 9.27. C₁₁₂H₁₆₀Ca₂N₄Li₄O₁₀ (1670.00). Вычислено (%): С, 80.55; Н, 9.66. ЯМР ¹H (200 МГц, thf-d₈, 293 К, δ/м.д., J/Гц): 6.84 (уш.с, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂), 6.62 (уш.с, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂), 6.25 (уш.с, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂), 4.67 (уш.м, 2 Н, нафталиновая часть), 3.91 (уш.с, 2 Н, нафталиновая часть), 3.75-3.50 (м, 2 Н, CH(CH₃)₂ перекр. с thf), 3.06-2.75 (уш.м, 2 Н, нафталиновая часть + 2 Н, CH(CH₃)₂), 1.90-1.70 (уш. м, thf), 1.66 (уш.с, 6 Н, CH(CH₃)₂), 1.60 (уш. с, 6 Н, CH(CH₃)₂), 1.01 (уш. с, 6 Н, CH(CH₃)₂), 0.91 (уш.д, 6 Н, CH(CH₃)₂ перекр. с уш.м, 6 Н, CH(CH₃)₂). ¹³C ЯМР (100.6 МГц, thf-d₈, 293 К, δ/ppm): 155.3, 142.5, 138.6, 137.5, 121.6, 121.3, 116.5, 111.1, 106.1, 97.1, 91.6, 27.1, 26.5, 25.0, 24.0, 23.6, 20.5. ИК (вазелиновое масло) ν/см⁻¹: 1673 сл, 1638 сл, 1603 сл, 1581 ср, 1565 ср, 1504 сл, 1469 сл, 1421 ср, 1405 сл, 1377 ср, 1349 ср, 1316 ср, 1239 с, 1184 ср, 1156 сл, 1140 ср, 1109 ср, 1079 ср, 1032 с, 988 ср, 938 ср, 908 с, 883 с, 836 ср, 816 сл, 786 с, 756 с, 692 с, 645 сл, 615 ср, 582 сл, 557 сл, 524 с, 466 ср.

[(dpp-bian)CaNa₂(thf)₄]₂ (13)

К избытку металлического натрия (0.5 г, 22 ммоль) прилили раствор **1** (*in situ*, как описано выше из 0.5 г (1.0 ммоль) dpp-bian в thf). При перемешивании в течение 8 часов произошло изменение цвета раствора с коричнево-зеленого на золотисто-коричневый. При концентрировании раствора был выделен комплекс **13** в виде красно-коричневых кристаллов (0.44 г, 46 %). Т. пл. 152 °С. Найдено: С, 69.37; Н, 7.83. C₁₁₂H₁₆₀Ca₂N₄Na₄O₁₀ (1894.55). Вычислено (%): С, 71.00; Н, 8.52. ЯМР ¹H (200 МГц, thf-d₈, 293 К, δ/м.д., J/Гц): 6.78 (д, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 7.2), 6.54 (д, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 7.3), 6.06 (псевдо-т, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂), 4.77 (псевдо-т, 2 Н, нафталиновая часть), 4.00-3.50 (м, 2 Н, CH(CH₃)₂ + thf + 2 Н, нафталиновая часть), 3.15 (д, 2 Н, нафталиновая часть, J = 6.8 + с, 2 Н, CH(CH₃)₂), 1.63 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.4), 1.01 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.4), 0.84 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.4), 0.75 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.4). ИК (вазелиновое масло) ν/см⁻¹: 2727 сл, 1672 сл, 1645 сл, 1612 сл, 1579 с, 1562 сл, 1512 ср, 1496 сл, 1416 сл, 1402 сл, 1302 ср, 1186 сл, 1173 сл, 1153 сл, 1137 сл, 1101 ср, 1073 ср, 1046 с, 979 ср, 949 сл, 935 ср, 916 сл, 899 с, 844 ср, 819 сл, 786 ср, 756 с, 703 с, 670 с, 642 сл, 617 ср, 584 сл, 568 ср, 551 ср, 526 ср, 510 ср, 490 сл, 466 ср.

[(dpp-bian)CaK₂(thf)₄]₂ (14)

К избытку калия (0.5 г, 13 ммоль) прилили раствор **1** (*in situ*, как описано выше из 0.5 г (1.0 ммоль) dpp-bian в thf). При перемешивании в течение 8 часов произошло изменение цвета раствора с коричнево-зеленого на золотисто-коричневый. При концентрировании раствора был выделен комплекс **14** в виде темных, почти черных кристаллов (0.54 г, 62 %). Т. пл. 236 °С (разлож). Найдено: С, 76.93; Н, 8.87. C₁₁₂H₁₆₀Ca₂N₄K₄O₁₀ (1734.00). Вычислено (%): С, 77.57; Н, 9.30. ЯМР ¹H (200 МГц, thf-d₈, 293 К, δ/м.д., J/Гц): 6.77 (д, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 7.3), 6.55 (д, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 6.3), 6.03 (псевдо-т, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂), 4.84 (псевдо-т, 2 Н, нафталиновая часть), 3.80-3.52 (м, 2 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5 + м. ТГФ), 3.46 (д, 2 Н, нафталиновая часть, J = 8.0), 3.21 (д, 2 Н, нафталиновая часть, J = 6.5), 3.12 (септ, 2 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5), 1.95-1.66 (м, thf), 1.54 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5), 1.08 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5), 1.01 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5), 0.75 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5). ¹³C ЯМР (100.6 МГц, thf-d₈, 293 К, δ/ppm): 151.4, 147.9, 136.1, 134.7, 133.3, 122.9, 123.0, 120.7, 120.6, 109.2, 104.6, 100.3, 80.0, 27.4, 26.1, 26.0, 24.4, 23.2, 22.7. ИК (вазелиновое масло) ν/см⁻¹: 2725 сл, 2680 сл, 1667 ср, 1639 сл, 1579 ср, 1562 сл, 1413 ср, 1399 сл, 1305 ср, 1247 ср, 1186 сл, 1170 ср, 1137 сл, 1104 сл, 1073 сл, 1057 ср, 1034 ср, 999 сл, 976 сл, 935 сл, 927 ср, 916 ср, 899 ср, 880 сл, 836 ср, 808 сл, 786 ср, 750 с, 742 сл, 731 сл, 689 ср, 667 ср, 620 сл, 598 сл, 579 сл, 565 ср, 524 сл, 510 сл, 488 сл, 466 ср.

[(dpp-bian)₂Yb₃K₂(thf)₈] (15)

Металлический иттербий (10 г) активировали йодом (0.25 г, 1.0 ммоль) в тетрагидрофуране (30 мл). Смесь перемешивали при температуре окружающей среды до полного исчезновения окраски йода. Затем образовавшийся раствор декантировали и промыли металл растворителем (3×30 мл) от образовавшегося иодида иттербия (YbI₂). К активированному иттербию добавили dpp-bian (0.5 г, 1.0 ммоль) и йод (0.13 г, 0.5 ммоль) в тетрагидрофуране (30 мл). Полученный раствор перемешивали в течение 24 часов. Реакционную смесь коричневого цвета отделили от металлического иттербия и вылили *in situ* на металлический калий (0.4 г, 10.0 ммоль). Полученный раствор перемешивали в течение 20 часов. При концентрировании раствора был выделен комплекс **15** в виде темных, почти черных кристаллов (0.75 г, 65 %). Т. пл. 315 °С. Найдено: С, 57.21; Н, 6.11. C₁₁₂H₁₆₀K₂N₄O₁₀Yb₃ (2319.75). Вычислено (%): С, 57.99; Н, 6.95. ЯМР ¹H (400 МГц, thf-d₈, 293 К, δ/м.д., J/Гц): 6.85 (уш. с, 2 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 7.0), 6.68 (уш.д, 1 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 7.3), 6.51 (д, 1 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 7.3), 6.26 (псевдо-т, 1 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 7.0, J = 7.3), 6.06 (псевдо-т, 1 Н, C₆H₃ⁱPr₂, J = 7.3, J = 7.5), 5.23 (псевдо-т, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.3, J = 7.5), 4.98 (псевдо-т, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.0, J = 7.5), 4.01 (уш. с, 1 Н, CH(CH₃)₂), 3.84-3.42 (уш.м, thf перекр. с 2 Н нафталиновая часть), 3.40 (септ, 1 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5), 3.36 (уш.с, 1 Н, нафталиновая часть), 3.26 (уш.с, 1 Н, CH(CH₃)₂), 3.13 (уш.д, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.5), 2.99 (уш.м, 1 Н, CH(CH₃)₂), 2.0-1.5 (уш. thf перекр. с 3 Н, CH(CH₃)₂), 1.45 (уш.д, 3 Н, CH(CH₃)₂), 1.19 (уш.д, 3 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5), 1.12 (уш.д, 3 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5), 1.01 (уш.д, 3 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.5), 0.93-0.55 (уш.м, 9 Н, CH(CH₃)₂). ИК (вазелиновое масло) ν/см⁻¹: 2727 сл, 2675 сл, 1664 сл, 1642 сл, 1573 ср, 1305 ср, 1266 сл, 1242 сл, 1195 сл, 1167 сл, 1156 ср, 1104 сл, 1073 ср, 1051 сл, 1032 ср, 974 ср, 935 сл, 918 сл, 899 ср, 872 сл, 844 ср, 778 ср, 664 сл, 609 сл, 562 ср, 524 сл, 507 сл, 488 сл, 463 сл.

[(dpp-bian)TmNa(thf)]₂ (16)

К раствору dpp-bian (0.5 г, 1.0 ммоль) в тетрагидрофуране (40 мл) добавили 1,2-дибромстильбен (0.17 г, 0.5 ммоль) и прилили этот раствор к избытку металлического тулия (10 г). Перемешивание этой смеси привело к синему цвету раствора. Полученный раствор вылили на металлический натрий (0.5 г, 22 ммоль). Перемешивали раствор в течение 8 часов, пока цвет раствора не изменился с синего через зеленый на красно-коричневый. Образовавшийся осадок бромида натрия отделили центрифугированием и заменили растворитель на толуол (40 мл). При концентрировании толуольного раствора получили темных, почти черных кристаллов **16** (0.35 г, 46 %). Т. пл. ≥ 230 °С. Найдено: С, 62.24; Н, 5.93. C₈₀H₉₆N₄Na₂O₂Tm₂ (1529.44). Вычислено (%): С, 62.82, Н, 6.33. ИК (вазелиновое масло) ν/см⁻¹: 1648 сл, 1592 с, 1567 с, 1543 сл, 1435 сл,

1418 сл, 1338 ср, 1313 ср, 1283 сл, 1264 сл, 1244 сл, 1195 ср, 1173 сл, 1150 с, 1126 ср, 1109 сл, 1057 с, 996 ср, 924 ср, 896 ср, 836 сл, 783 ср, 761 ср, 662 сл, 648 сл, 601 сл, 568 сл, 485 сл.

$[(\text{dpp-bian})\text{BBrLi}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ (18)

К раствору $[(\text{dpp-bian})^2\text{Na}_2]$ *in situ* (из dpp-bian (0.50 г, 1.0 ммоль) и натрия (0.10 г, 4.34 ммоль)) в толуоле (30 мл) добавили 1М раствор BBr_3 в гексане (1 мл, 1.0 ммоль). Цвет реакционной смеси изменился с зеленого на красный с образованием $[(\text{dpp-bian})^2\text{BBr}]$. После отделения осадка бромида натрия толуол заменили на диэтиловый эфир (30 мл). Полученную суспензию прилили к металлическому литию (0.05 г, 7.14 ммоль) и нафталину (1.28 г, 1.0 ммоль). При интенсивном перемешивании в течение 4 часов исходный осадок растворился с образованием раствора коричневого цвета, который декантировали с металла. При концентрировании эфирного раствора образовались кристаллы зеленого цвета соединения **18** (0.44 г, 54 %). Т. пл. $> 240^\circ\text{C}$ (разлож.). Найдено: С, 74.27; Н, 7.24. $\text{C}_{96.75}\text{H}_{127}\text{B}_2\text{Br}_2\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_4$ (1619.22). Вычислено (%): С, 74.58; Н, 7.47. Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, thf-d_8 , 300 К, $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 7.27-6.95 (м, 6 Н, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2$), 4.51 (псевдо-т, 2 Н, нафталиновая часть, $J = 7.7$), 3.93 (д, 2 Н, СН нафталиновая часть, $J = 7.9$ Гц), 3.40 (квартет 24 Н, Et_2O , $J = 7.0$), 3.30-3.10 (м, 4 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (д, 2 Н, нафталиновая часть, $J = 6.2$), 1.25-1.05 (м, 48 Н, $\text{Et}_2\text{O} + \text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ЯМР ^{11}B (64.21 МГц, thf-d_8 , 300 К, $\delta/\text{м.д.}$): 16.5 (с, 1 В). ЯМР ^7Li (77.78 МГц, thf-d_8 , 300 К, $\delta/\text{м.д.}$): 1.0 (с, 2 Li). ИК (вазелиновое масло) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1587 с, 1540 с, 1253 ср, 1175 ср, 1153 сл, 1104 сл, 1057 ср, 1043 сл, 1001 сл, 977 сл, 935 ср, 807 с, 764 ср, 750 ср, 695 сл, 678 сл, 654 ср, 615 сл, 579 сл, 560 сл, 527 сл.

$[(\text{H-dpp-bian})\text{BONa}(\text{dme})_2][\text{Na}(\text{dme})_3]$ (20)

К раствору $[(\text{dpp-bian})^2\text{Na}_2]$ *in situ* (из dpp-bian (0.50 г, 1.0 ммоль) и натрия (0.10 г, 4.34 ммоль)) в толуоле (30 мл) добавили 1М раствор BCl_3 в гексане (1 мл, 1.0 ммоль). Цвет реакционной смеси изменился с зеленого на красный с образованием $[(\text{dpp-bian})^2\text{BCl}]$. После отделения осадка хлорида натрия толуол заменили на thf (30 мл) и добавили NaOH (0.2 г, 5 ммоль). На реакционную смесь воздействовали ультразвуком при температуре 90°C в течение 24 часов. В результате цвет реакционной смеси изменился с красного на синий. Осадок отделили фильтрованием. Полученный раствор $[(\text{dpp-bian})^2\text{BONa}]$ вылили на избыток металлического натрия (1 г, 4.3 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов, в результате произошло изменение цвета раствора с синего на красно-коричневый. Далее заменили растворитель с тетрагидрофурана на 1,2-диметоксиэтан (20 мл). Концентрирование раствора (10 мл) привело к образованию красно-коричневых кристаллов комплекса **20** (0.85 г, 83 %). Т. пл. 136°C (разлож.). Найдено: С, 65.23; Н, 8.44. $\text{C}_{56}\text{H}_{91}\text{BNa}_2\text{N}_2\text{O}_{11}$ (1023.98). Вычислено (%): С, 65.63; Н, 8.97. ЯМР ^1H (200 МГц, thf-d_8 , 298 К, $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 7.09

(д, 6 Н, $C_6H_3^iPr_2$, $J = 3.9$), 5.76 (т. 1 Н, нафталиновая часть, $J = 7.3$), 5.59 (д, 1 Н, СН нафталиновая часть, $J = 7.7$), 5.45 (д, 1 Н, СН нафталиновая часть, $J = 9.5$), 5.27 (д, 1 Н, СН нафталиновая часть, $J = 6.3$), 4.03 (дтр, 1Н, $J = 9.4$, $J = 3.4$ Гц, СН нафталиновая часть), 3.75 (уш.с, 2 Н, CH_2 нафталиновая часть), 3.68-3.54 (м, 12 Н, $CH(CH_3)_2$ + thf), 3.43 (с, 20 Н, dme), 3.28 (с, 30 Н, dme), 1.74 (thf), 1.28-0.9 (м, 24 Н, $CH(CH_3)_2$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, thf- d_8 , 295 К): $\delta = 147.7, 147.1, 126.8, 126.3, 126.2, 124.6, 122.1, 111.4, 109.1, 105.7, 104.9, 104.5, 103.9, 87.3, 82.0, 67.2, 41.5, 38.2, 31.7, 30.1, 28.1, 27.7, 23.08, 22.8, 22.6, 22.5$. ИК (вазелиновое масло) ν/cm^{-1} : 2725 сл, 1642 сл, 1606 сл, 1584 ср, 1537 ср, 1305 сл, 1250 ср, 1192 ср, 1115 ср, 1087 ср, 1059 сл, 1032 сл, 974 ср, 935 сл, 894 сл, 858 ср, 819 сл, 802 с, 747 с, 736 с, 703 сл, 670 ср, 615 сл, 562 сл, 504 сл, 474 сл.

[(H-dpp-bian)Ge][Na(dme)₃] (22)

К раствору [(dpp-bian)Na₄] [*in situ* из dpp-bian (1.0 г, 2.0 ммоль) и избытка металлического натрия (0.2 г, 8.7 ммоль) при перемешивании 24 ч] в thf (30 мл) добавили хлорид германия (IV) (0.43 г, 2.0 ммоль) конденсацией в вакууме. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов до образования красно-коричневого раствора. Образовавшийся осадок хлорида натрия отделили от раствора центрифугированием. Далее к полученному раствору [(dpp-bian)Ge] *in situ* добавили металлический натрий (0.09 г, 4.0 ммоль). После перемешивания в течение 6 часов при комнатной температуре цвет раствора изменился с красно-коричневого через зеленый на коричневый. Затем раствор отфильтровали от осадка, растворитель заменили на 1,2-диметоксиэтан (15 мл). Комплекс **22** был выделен из раствора в виде кристаллов коричневого цвета (0.81 г, 47 %). Т. пл. 168 °С. Найдено: С, 65.87; Н, 8.03. $C_{48}H_{71}GeN_2NaO_6$ (867.64). Вычислено (%): С, 66.45; Н, 8.24. ЯМР 1H (400 МГц, C_6D_6 , 296 К, δ , м.д., $J/Гц$): 7.38 (м, 6 Н, $C_6H_3^iPr_2$), 6.29 (д, 1 Н, нафталиновая часть, $J = 7.5$), 6.19 (псевдо-т, 1 Н, нафталиновая часть, $J = 6.8$), 6.01 (д, 1 Н, нафталиновая часть, $J = 9.5$), 5.97 (д, 1 Н, нафталиновая часть, $J = 6.5$), 4.57 (д.т, 1 Н, нафталиновая часть, $J = 9.5$, $J = 3.8$), 4.07 (уш. с, 2 Н, CH_2 нафталиновая часть, $J = 1.3$), 3.58 (септ, 2 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 7.0$), 3.53 (септ, 2 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 7.0$), 3.12 (с, 12 Н, dme), 2.98 (с, 18 Н, dme), 1.42 (псевдо-т, 18 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 7.0$), 1.21 (д, 6 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 7.0$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , 296 К): $\delta = 146.2, 145.9, 145.5, 141.9, 141.5, 140.8, 133.3, 126.0, 125.9, 124.9, 124.8, 122.9, 122.8, 111.8, 31.7, 28.1, 27.9, 27.2, 26.3, 24.0, 23.5$. ИК (вазелиновое масло) ν/cm^{-1} : 1932 сл, 1860 сл, 1811 сл, 1670 сл, 1645 ср, 1612 сл, 1587 ср, 1562 с, 1540 с, 1517 сл, 1405 сл, 1363 сл, 1349 сл, 1325 ср, 1298 ср, 1253 ср, 1192 ср, 1167 ср, 1112 с, 1084 с, 1029 ср, 1010 сл, 982 сл, 957 сл, 938 ср, 902 ср, 855с, 803 с, 792 ср, 775 сл, 761 с, 695 ср, 673 сл, 665 ср, 651 сл, 618 сл, 596 сл, 582 сл, 568 сл, 543 сл, 532 ср, 516 сл, 493 сл, 460 ср.

[1,6,7,8-H₄-dpp-bian] (23)

К замороженному раствору комплекса [(dpp-bian)Na₄(dme)_n]₂ в 1,2-диметоксиэтаноле (полученному *in situ* восстановлением dpp-bian (0.5 г, 1 ммоль) избытком металлического натрия (0.12 г, 5.2 ммоль)) добавили воду (0.072 г, 4 ммоль) и выдерживали при пониженной температуре в течение двух часов до изменения цвета раствора с коричневого на красно-фиолетовый. Осадок гидроксида натрия отделили центрифугированием. При концентрировании раствора образовались красно-фиолетовые кристаллы **23** (0.3 г, 60 %). Т. пл. 253 °С. ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, 299 К, δ, м.д., J/Гц): 7.29 (т, 1 Н, C₆H₃ⁱPr₂), 7.21-7.16 (мультиплет, 5 Н, Pr₂C₆H₃), 6.71 (д, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.5), 6.36 (т, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.5), 6.01 (с, 1 Н, N-H), 5.83 (д, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.5), 3.44 (септ, 2 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8), 2.96 (септ, 2 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8), 2.44 (т, 2 Н, нафталиновая часть протонированная, J = 6.0), 1.71 (псевдо-т, 2 Н, нафталиновая часть протонированная, J = 6.0), 1.56 (квинтет, 2 Н, нафталиновая часть протонированная, J = 6.0), 1.27 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8), 1.22 (2 д, 12 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8), 1.10 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8). ЯМР ¹³C (100.6 МГц, CDCl₃, 301 К, δ, м.д., J/Гц): 21.84, 22.21, 22.27, 22.86, 22.98, 24.36, 26.61, 28.49, 28.64, 76.68, 77.00, 77.20, 121.99, 122.78, 123.07, 124.02, 124.60, 127.28, 128.75, 131.24, 135.11, 135.80, 136.15, 146.22, 146.51, 147.82, 163.84. Найдено (%): С, 83.28; Н, 8.78; N, 5.23. C₃₆H₄₄N₂ (504.73). Вычислено (%): С, 85.67; Н, 8.78; N, 5.55. ИК-спектр (вазелиновое масло) ν/см⁻¹: 3365 с, 3064 ср, 1650 о.с, 1590 о.с, 1360 с, 1327 с, 1297 ср, 1258 с, 1211 сл, 1178 ср, 1156 сл, 1142 ср, 1109 с, 1059 с, 1034 ср, 1018 ср, 957 сл, 935 ср, 913 ср, 847 ср, 825 ср, 805 ср, 792 с, 747 о.с, 612 сл, 587 сл, 557 сл, 535 сл, 516 сл, 499 сл, 488 сл, 460 ср.

[(6,7,8-H₃-dpp-bian)Na(dme)₂] (24a)

К раствору **23** в 1,2-диметоксиэтаноле, полученному *in situ* как описано выше, добавили один эквивалент металлического натрия (0,023 г, 1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 часов при комнатной температуре. Цвет раствора изменился с красно-фиолетового на зеленый. При замене растворителя на диэтиловый эфир и концентрировании раствора образовались кристаллы **24a** зеленого цвета (0.32 г, 46 %). Т. пл. 190 °С. Найдено (%): С, 67.96; Н, 8.19; N, 3.59. C₄₄H₆₃N₂NaO₄ (706.95). Вычислено (%): С, 74.75; Н, 8.98; N, 3.96. ЯМР ¹H (300 МГц, thf-d₈, 299 К, δ, м.д., J/Гц): 7.16-7.0 (мультиплет, 6 Н, C₆H₃ⁱPr₂), 6.10 (д, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.6), 5.39 (псевдо-т, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.3), 5.06 (д, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.2), 3.15 (септ, 4 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8), 2.11 (псевдо-т, 2 Н, нафталиновая часть протонированная, J = 5.7), 1.51 (псевдо-т, 4 Н, нафталиновая часть протонированная, J = 5.9), 1.26 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8), 1.21 (псевдо-т, 12 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.6), 1.14 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8). ИК-спектр (вазелиновое масло) ν/см⁻¹: 1646 с, 1590 с, 1538 ср, 1418 сл, 1310 сл, 1254 ср,

1211 сл, 1192 сл, 1184 сл, 1164 ср, 1123 с, 1084 с, 1059 сл, 1022 сл, 935 ср, 918 ср, 862 ср, 847 ср, 814 сл, 795 ср, 767 ср, 740 сл, 669 сл, 598 сл, 571 сл, 536 сл, 490 сл.

[(6,7,8-H₃-dpp-bian)Na(Et₂O)₂] (24b)

К раствору **23** в диэтиловом эфире добавили амид натрия (0,04 г, 1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение двух часов при комнатной температуре до изменения цвета с красно-фиолетового на зеленый. При концентрировании получившегося раствора образовались кристаллы комплекса **24b** зеленого цвета в форме иголок (0.35 г, 67 %). Т. пл. 286 °С (разлож). Найдено (%): С, 78.26; Н, 9.41; N, 4.15. C₄₄H₆₃N₂NaO₂ (674.70). Вычислено (%): С, 79.96; Н, 9.13; N, 4.01. ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆, 293 К, δ, м.д., J/Гц): 7.3-7.1 (мульти, 6 Н, C₆H₃¹Pr₂), 6.40 (д, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.6), 5.85 (псевдо-т, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.6), 5.54 (д, 1 Н, нафталиновая часть, J = 7.6), 3.76 (септ, 2 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8), 3.09 (септ, 2 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8), 2.19 (псевдо-т, 2 Н, нафталиновая часть протонированная, J = 6.0), 1.89 (псевдо-т, 2 Н, нафталиновая часть протонированная, J = 6.0), 1.60-1.42 (уш.м, 2 Н, нафталиновая часть протонированная J = 6.0), 1.54 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂), 1.34 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.9) 1.16 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.9), 1.15 (д, 6 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.9). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 1634 с, 1587 ср, 1540 с, 1416 ср, 1341 с, 1311ср, 1269 с, 1253 с, 1184 ср, 1164 ср, 1137 сл, 1098 ср, 1073 ср, 1040 с, 1021 с, 935 с, 919 с, 861 сл, 841 ср, 833 ср, 805 ср, 792 с, 684 сл, 670 сл, 626 сл, 609 сл, 557 сл, 507 сл, 488 сл, 460 сл.

[(5,6,7,8-H₄-dpp-bian)Na₂(dme)₂] (25)

К раствору **23** в 1,2-диметоксиэтаноле, полученному *in situ* как описано выше, добавили избыток металлического натрия (0,23 г, 10 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 часов при комнатной температуре до изменения цвета раствора с красно-фиолетового через зеленый на коричневый. При замене растворителя на бензол и концентрировании получившегося раствора образовались кристаллы **25** красного цвета в форме прямоугольников (0.46 г, 57 %). Т. пл. 157 °С. Найдено (%): С, 74.17; Н, 8.73; N, 3.57. C₅₀H₇₀N₂Na₂O₄ (809.06). Вычислено (%): С, 74.23; Н, 8.71; N, 3.46. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 1966 сл, 1825 сл, 1626 сл, 1584 с, 1516 о.с, 1319 сл, 1252 ср, 1194 ср, 1155 сл, 1123 ср, 1080 сл, 1028 ср, 999 сл, 953 сл, 932 с, 916 ср, 897 ср, 862 о.с., 841 ср, 793 с, 746 о.с., 675 о.с., 611 ср, 596 сл, 569 ср, 542 с, 499 ср.

Заключение

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 трёхвалентного 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 сокращений и условных обозначений

PЗЭ - редкоземельный элемент

thf- тетрагидрофуран

dme- 1,2-диметоксиэтан

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

Ar^{BIG}-bian - 1,2-бис[(2,6-дibenзгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен

dad - 1,4-диаза-1,3-бутадиен

^tBu-dad - ^tBuNCHCHN^tBu

C₆F₅-dad - (C₆F₅)N=C(Me)C(Me)=N(C₆F₅)

dpp-dad - ⁱPr₂C₆H₃NC(H)C(H)NC₆H₃ⁱPr₂-2,6

(BuO)₈Pc - окта-н-бутоксифталоцианин

(15C5)₄Pc - тетра-(15-краун-5)-фталоцианин

Cr* - 1,2,3,4,5-пента(метил)циклопентадиенил

Cr^{ttt} - 1,2,4-три(трет-бутил)циклопентадиенил

Cr^{iPr⁴H} - 1,2,3,4-тетра(изопропил)циклопентадиенил

Cr^{iPr⁴Me} - 1,2,3,4-тетра(изо-пропил)-5-(метил)циклопентадиенил

Cr^{iPr⁴Et} - 1-(этил)-2,3,4,5-тетра(изопропил)циклопентадиенил

Cr^{iPr⁵} - 1,2,3,4,5-пента(изопропил)циклопентадиенил

^{Mes}PDl^{Me} - 2,6-(2,4,6-Me₃-C₆H₂-N=CMe)₂C₅H₃N

DFT (density functional theory) – теория функционала плотности

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

ИК - инфракрасная спектроскопия

УФ - ультрафиолетовая спектроскопия

ЭСП – электронный спектр поглощения

СКО – среднеквадратичные отклонения позиций атомов

1 – [(Ar^{BIG}-bian)Yb(dme)]

2 – [(Ar^{BIG}-bian)YbI(dme)]

3 – [(Ar^{BIG}-bian)YbCl]₂

4 – [(Ar^{BIG}-bian)YbI(2,2'-bipy)]

5 – [(Ar^{BIG}-bian)Yb{SC(S)N(Me)₂}(dme)]

6 – [(Ar^{BIG}-bian)DyICp*][K(dme)₄]

- 7** – [(dpp-bian)Yb(thf)_n]
8 – [(dpp-bian)Ca(thf)₄]
9 – [(dpp-bian)YbK(thf)₂]
10 – [(dpp-bian)CaK(thf)₂]
11 – [(dpp-bian)YbK₂(thf)₄]₂
12 – [(dpp-bian)CaLi₂(thf)₄]₂
13 – [(dpp-bian)CaNa₂(thf)₄]₂
14 – [(dpp-bian)CaK₂(thf)₄]₂
15 – [(dpp-bian)₂Yb₃K₂(thf)₈]
16 – [(dpp-bian)TmNa(thf)]₂
17 – [(dpp-bian)BBr]
18 – [(dpp-bian)BBrLi₂(Et₂O)₂]₂
19 – [(dpp-bian)BONa]
20 – [H(dpp-bian)BONa₂(dme)₅]
21 – [(dpp-bian)Ge:]
22 – [H(dpp-bian)Ge][Na(dme)₃]
23 – [1,6,7,8-H₄-dpp-bian]
24a – [(6,7,8-H₃-dpp-bian)Na(dme)₂]
24b – [(6,7,8-H₃-dpp-bian)Na(Et₂O)₂]
25 – [(5,6,7,8-H₄-dpp-bian)Na₂(dme)₂]

Список литературы

- [1] Cheisson T. Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels / T. Cheisson, E. J. Schelter // *Science*. – 2019. – V. 363, № 6426. – P. 489–493.
- [2] Andrez J. Tuning Lanthanide Reactivity Towards Small Molecules with Electron-Rich Siloxide Ligands / J. Andrez, J. Pecaut, P.-A. Bayle, M. Mazzanti // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53, № 39. – P. 10448–10452.
- [3] Xemard M. M. Xemard, Small molecule activation with divalent samarium triflate: a synergistic effort to cleave O₂ / M. Cordier, E. Louyriac, L. Maron, C. Clavaguera, G. Nocton // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, № 28. – P. 9226–9230.
- [4] Zheng Y. 2-Butene Tetraanion Bridged Dinuclear Samarium(III) Complexes via Sm(II)-Mediated Reduction of Electron-Rich Olefins / Y. Zheng, C.-S. Cao, W. Ma, T. Chen, B. Wu, C. Yu, Z. Huang, J. Yin, H.-S. Hu, J. Li, W.-X. Zhang, Z. Xi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142, № 24. – P. 10705–10714.
- [5] Werner D. Bulky Ytterbium Formamidinates Stabilise Complexes with Radical Ligands, and Related Samarium “Tetracyclone” Chemistry / D. Werner, X. Zhao, S. P. Best, L. Maron, P. C. Junk, G. B. Deacon // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23, № 9. – P. 2084–2102.
- [6] Molloy J. K. Seven-coordinate lanthanide complexes with a tripodal redox active ligand: structural, electrochemical and spectroscopic investigations / J. K. Molloy, C. Philouze, L. Fedele, D. Imbert, O. Jarjayes, F. Thomas // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, № 31. – P. 10742–10751.
- [7] Mukthar N. F. M. Alkali-metal- and halide-free dinuclear mixed-valent samarium and europium complexes / N. F. M. Mukthar, N. D. Schley, G. Ung // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 25, № 45. – P. 16059–1606.
- [8] Hay M. A. Lanthanoid Complexes as Molecular Materials: The Redox Approach / M. A. Hay, C. Boskovic // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27, № 11. – P. 3608–3637.
- [9] Martynov A. G. Functional molecular switches involving tetrapyrrolic macrocycles / A. G. Martynov, E. A. Safonova, A. Y. Tsivadze, Y. G. Gorbunova // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – № 387. – P. 325–347.
- [10] Vittal J. J. Engineering solid state structural transformations of metal complexes / J. J. Vittal, H. S. Quah // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 342. – P. 1–18.
- [11] 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 // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, № 6. – P. 2355–2357.

- [12] 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 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51, № 42. – P. 10584–10587.
- [13] Selektor S. L. Orientation-Induced Redox Isomerism in Planar Supramolecular Systems / S. L. Selektor, A. V. Shokurov, V. V. Arslanov, Y. G. Gorbunova, K. P. Birin, O. A. Raitman, F. Morote, T. Cohen-Bouhacina, C. Grauby-Heywang, A. Yu. Tsivadze // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118, № 8. – P. 4250–4258.
- [14] Shokurov A. V. Long-Sought Redox Isomerization of the Europium(III/II) Complex Achieved by Molecular Reorientation at the Interface / A. V. Shokurov, D. S. Kutsybala, A. G. Martynov, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, Y. G. Gorbunova, A. Yu. Tsivadze, A. V. Zaytseva, D. Novikov, V. V. Arslanov, S. L. Selektor // *Langmuir* – 2020. – V. 36, № 6. – P. 1423–1429.
- [15] Chegerev M. G. Redox Isomerism in Main-Group Chemistry: Tin Complex with o-Iminoquinone Ligands / M. G. Chegerev, A. V. Piskunov, A. A. Starikova, S. P. Kubrin, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – V. 2018, № 9. – P. 1087–1092.
- [16] Wang F. A continuing legend: the Brookhart-type α -diimine nickel and palladium catalysts / F. Wang, C. Chen // *Polym. Chem.* – 2019. – V. 10 – P. 2354–2369]
- [17] Kobayashi S. Lanthanides: Chemistry and use in Organic synthesis / S. Kobayashi // Springer-Verlag Berlin Heiderberg. – 1999. – P. 306.
- [18] Бочкарев М. Н. Органические производные редкоземельных элементов / М. Н. Бочкарев, Г. С. Калинина, Л. Н. Захаров, С. Я. Хоршев // М.: «Наука» – 1989. – 232 С.
- [19] Tsutsui M. New lanthanide alkyl and aryl derivatives of the type $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{LnR}$ / M. Tsutsui, N. M. Ely // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97, № 5. – P. 1280–1281.
- [20] Tsutsui M. σ -Bonded Organic Derivatives of f Elements / M. Tsutsui, N. M. Ely, R. Dubois // *Accounts Chem. Res.* – 1976. – V. 9, № 6. – P. 217–222.
- [21] Morss L. R. Thermochemical properties of yttrium, lanthanum, and the lanthanide elements and ions / L. R. Morss // *Chem. Rev.* – 1976. – V. 76, № 6. – P. 827–841.
- [22] Nugent L. J. Electron-transfer and f-d absorption bands of some lanthanide and actinide complexes and the standard (II-III) oxidation potential for each member of the lanthanide and actinide series / L. J. Nugent, R. D. Baybarz, J. L. Burnett, J. L. Ryan // *J. Phys. Chem.* – 1973, V. 77, № 12. – P. 1528–1539.
- [23] Mikheev, N. B. The anomalous stabilisation of the oxidation state 2 + of lanthanides and actinides / N. B. Mikheev, L. N. Auerman, I. A. Rumer, A. N. Kamenskaya, M. Z. Kazakevich // *Russ. Chem. Rev.* – 1992. – V. 61, № 10. – P. 990–998.

- [24] Mikheev N. B. Complex formation of the lanthanides and actinides in lower oxidation states / N. B. Mikheev, A. N. Kamenskaya // *Coord. Chem. Rev.* – 1991, V. 109, № 1. – P. 1–59.
- [25] David F. H. About low oxidation states, hydration and covalence properties of f elements / F. H. David // *Radiochim. Acta* – 2008. – № 96. – P. 135–144.
- [26] Meyer, G. In *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*; D. A. Atwood, Ed.; Wiley: Hoboken, NJ. – 2012. – P. 624.
- [27] Bunzli J.-C. G. Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions / J.-C. G. Bunzli // *Acc. Chem. Res.* – 2006. – V. 39, № 1. – P. 53–61.
- [28] Evans W. J. Tutorial on the Role of Cyclopentadienyl Ligands in the Discovery of Molecular Complexes of the Rare-Earth and Actinide Metals in New Oxidation States / W. J. Evans // *Organometallics* – 2016. – V. 35, № 18. – P. 3088–3100.
- [29] Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / Shannon R. D // *Acta Crystallogr., Sect. A.* – 1976. – V. 32. – P. 751–767.
- [30] Evans W. J. Structural trends in bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanide and yttrium complexes / W. J. Evans, S. E. Foster // *J. Organomet. Chem.* – 1992. – V. 433, № 1-2. – P. 79–94.
- [31] Evans W. J. Solution synthesis and crystallographic characterization of the divalent organosamarium complexes $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$ and $[(C_5Me_5)Sm(\mu-I)(THF)_2]_2$ / W. J. Evans, J. W. Grate, H. W. Choi, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107, № 4. – P. 941–946.
- [32] Evans W. J. Unsolvated Lanthanide Metallocene Cations $[(C_5Me_5)_2Ln][BPh_4]$: Multiple Syntheses, Structural Characterization, and Reactivity Including the Formation of $(C_5Me_5)_3Nd$ / W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120, № 27. – P. 6745–6752.
- [33] Layfield R. A. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism* / R. A. Layfield, M. Murugesu // Wiley-VCH, Weinheim – 2015. – P. 368.
- [34] Pellico J. Nanoparticle-Based Paramagnetic Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging / J. Pellico, C. M. Ellis, J. J. Davis // *Contrast Media Mol. Imaging* – 2019. – V. 2019. – P. 1–13.
- [35] Zelenak V. Large and tunable magnetocaloric effect in gadolinium-organic framework: tuning by solvent exchange / V. Zelenak, M. Almasi, A. Zelenakova, P. Hrubovcak, R. Tarasenko, S. Bourelly, P. Llewellyn // *Sci. Rep.* – 2019. – V. 9, № 1. – P. 15572–15581.
- [36] Ban Q. 2,6-Dibenzhydryl-N-(2-aryliminoacenaphthylidenylidene)-4-chlorobenzenamino-palladium dichlorides: Synthesis, characterization, and use as catalysts in the Heck-reaction / Q. Ban, J. Zhang, T. Liang, C. Redshaw, W.-H. Sun // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 713. – P. 151–156.

- [37] Maier T. M. Amine-Borane Dehydrogenation and Transfer Hydrogenation Catalyzed by α -Diimine Cobaltates / T. M. Maier, S. Sandl, I. G. Shenderovich, A. J. Wangelin, J. J. Weigand, R. Wolf // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V. 25, № 1. – P. 238–245.
- [38] Zeng Y. Highly thermo-stable and electronically controlled palladium precatalysts for vinyl homo/co-polymerization of norbornene-ethylene / Y. Zeng, Q. Mahmood, Q. Zhang, T. Liang, W.-H. Sun // *Eur. Polym. J.* – 2018. – V. 103. – P. 342–350.
- [39] Guo L. Synthesis of Various Branched Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylenes Using Sterically Hindered Acenaphthene-Based α -Diimine Ni(II) Catalysts / L. Guo, K. Lian, W. Kong, S. Xu, G. Jiang, S. Dai // *Organometallics*. – 2018. – V. 37, № 15. – P. 2442–2449.
- [40] Zhang Q. Branched polyethylenes attainable using thermally enhanced bis(imino)acenaphthene-nickel catalysts: Exploring the effects of temperature and pressure / Q. Zhang, R. Zhang, Y. Ma, G. A. Solan, T. Liang, W.-H. Sun // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2019. – V. 573. – P. 73–86.
- [41] Tian S. Cationic para-benzhydryl substituted α -diimine nickel catalyzed ethylene and 1-decene polymerizations via controllable chain-walking / S. Tian, Y. Zhang, R. Li, F. Wang, W. Li // *Inorg. Chim. Acta*. – 2019. – V. 486. – P. 492–498.
- [42] Huang C. Comparisons between homogeneous and immobilized 1-(2,6-dibenzhydryl-4-nitrophenylimino)-2-mesityliminoacenaphthynickel bromide as a precatalyst in ethylene polymerization / C. Huang, V. A. Zakharov, N. V. Semikolenova, M. A. Matsko, Q. Mahmood, E. P. Talsi, W.-H. Sun // *J. Catal.* – 2019. – V. 372. – P. 103–108.
- [43] Yamakawa S. Copolymerization of 1,3-butadiene and norbornene catalyzed by Ni complexes [1] / S. Yamakawa, D. Takeuchi, K. Osakada, S. Takano, S. Kaita // *React. Funct. Polym.* – 2019. – V. 136. – P. 19–24.
- [44] Wu R. Highly branched and high-molecular-weight polyethylenes produced by 1-[2,6-bis(bis(4-fluorophenyl)methyl)-4-MeOC₆H₂N]-2-aryliminoacenaphthynickel(II) halides / R. Wu, Y. Wang, L. Guo, C.-Y. Guo, T. Liang, W.-H. Sun // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2019. – V. 57, № 2. – P. 130–145.
- [45] He F. Introducing electron-donating substituents on ligand backbone of α -diimine nickel complex and the effects on catalyst thermal stability in ethylene polymerization / F. He, D. Wang, B. Jiang, Z. Zhang, Z. Cheng, Z. Fu, Q. Zhang, Z. Fan // *Inorg. Chim. Acta*. – 2019. – V. 486. – P. 704–710.
- [46] Liao Y. Pentiptycenyyl Substituents in Insertion Polymerization with α -Diimine Nickel and Palladium Species / Y. Liao, Y. Zhang, L. Cui, H. Mu, Z. Jian // *Organometallics*. – 2019. – V. 38, № 9. – P. 2075–2083.

- [47] Zhang R. Plastomeric-like polyethylenes achievable using thermally robust N,N'-nickel catalysts appended with electron withdrawing difluorobenzhydryl and nitro groups / R. Zhang, Z. Wang, Y. Ma, G. A. Solan, Y. Suna, W.-H. Sun // Dalton Trans. – 2019. – V. 48, № 5. – P.1878–1891.
- [48] Xu S.-Y. Vanadium chlorides supported by BIAN (BIAN = bis(arylimino)-acenaphthene) ligands: Synthesis, characterization, and catalysis on ethylene polymerization / S.-Y. Xu, X.-M. Chen, L.-C. Huang, F. Li, W. Gao // Polyhedron. – 2019. – V. 164. – P. 146–151.
- [49] Wang F. A continuing legend: the Brookhart-type α -diimine nickel and palladium catalysts / F. Wang // C. Chen. Polym. Chem. – 2019. – V. 10, № 19. – P. 2354–2369.
- [50] Fedushkin I. L. 1,3,2-Diazasilols based on 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, N. M. Khvoinova, A. V. Cherkasov // Russ. Chem. Bull. – 2013. – V. 62, № 11. – P. 2454–2461.
- [51] 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. Yu. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann // Organometallics. – 2004. – V. 23, № 15. – P. 3714–3718.
- [52] 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 // Chem. Eur. J. – 2007. – V. 13, № 23. – P. 7050–7056.
- [53] 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 // Angew. Chem., Int.Ed. – 2007. – V. 46, № 23. – P. 4302–4305.
- [54] Fedushkin I. L. Synthesis, Molecular Structure and DFT Study of [(dpp-bian)Ga-M(Et₂O)₃] (M=Li, Na; dpp-bian=1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, S. Yu. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann // Chem. Eur. J. – 2008. – V. 14, № 28. – P. 8465–8468.
- [55] 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. Yu. Ketkov, M. Hummert // Organometallics. – 2011. – V. 30, № 13. – P. 3628–3636.
- [56] 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 // Chem. Eur.J. – 2012. – V. 18, № 36. – P. 11264–11276.
- [57] Schumann H. Monomeric Alkylaluminum Complexes (dpp-BIAN)AlR₂ (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. – V. 24, № 36. – P. 3891–3896.
- [58] Lukoyanov A. N. Monoalkylaluminium Complexes Stabilized by a Rigid Dianionic Diimine Ligand: Synthesis, Solid State Structure, and Dynamic Solution Behaviour of (dpp-BIAN)AlR (R = Me, Et, *i*Bu) / A. N. Lukoyanov, I. L. Fedushkin, H. Schumann, M. Hummert // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2006. – V. 632, № 8-9. – P. 1471–1476.
- [59] Fedushkin I. L. Alkylmagnesium Complexes with the Rigid dpp-bian Ligand {dpp-bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene} / I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, M. Hummert, H. Schumann // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 2008, № 10. – P. 1584–1588.
- [60] Fedushkin I. L. Redox-Active Ligand-Assisted Two-Electron Oxidative Addition to Gallium(II) / I. L. Fedushkin, V. A. Dodonov, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, A. V. Piskunov, G. K. Fukin // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24, № 8. – P. 1877–1889.
- [61] Sokolov V. G. Gallium Hydrides with a Radical-Anionic Ligand / V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, M. V. Moskalev, N. L. Bazyakina, A. V. Piskunov, A. V. Cherkasov, I. L. Fedushkin // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, № 21. – P. 13401–13410.
- [62] Sokolov V. G. Aluminum hydrides with radical-anionic and dianionic acenaphthene-1,2-diimine ligands / V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, M. V. Moskalev, A. V. Piskunov, M. A. Samsonov, I. L. Fedushkin // *Russ. Chem. Bull.* – 2017. – V. 66, № 9. – P. 1569–1579.
- [63] Abakumov G. A. Organoelement chemistry: promising growth areas and challenges / G. A. Abakumov, A. V. Piskunov, V. K. Cherkasov, I. L. Fedushkin, V. P. Ananikov, D. B. Eremin, E. G. Gordeev, I. P. Beletskaya, A. D. Averin, M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, U. M. Dzhemilev, V. A. D'yakonov, M. P. Egorov, A. N. Vereshchagin, M. A. Syroeshkin, V. V. Jouikov, A. M. Muzafarov, A. A. Anisimov, A. V. Arzumanyan, Y. N. Kononevich, M. N. Temnikov, O. G. Sinyashin, Y. H. Budnikova, A. R. Burilov, A. A. Karasik, V. F. Mironov, P. A. Storozhenko, G. I. Shcherbakova, B. A. Trofimov, S. V. Amosova, N. K. Gusarova, V. A. Potapov, V. B. Shur, V. V. Burlakov, V. S. Bogdanov, M. V. Andreev // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – V. 87, № 5. – P. 393–507.
- [64] 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 // *Advances in Organometallic Chemistry* – 1982. – V. 21. – P. 151–239.
- [65] Vrieze, K. Advances in the chemistry of heterodiene metal complexes / K. Vrieze // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – V. 300, № 1. – P. 307–326.
- [66] 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 Trans. – 2007. – № 39. – P. 4390–4398.
- [67] 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 // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – V. 2007, № 18. – P. 2556–2568.
- [68] 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 // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47, № 13. – P. 5963–5970.
- [69] 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 // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133, № 46. – P. 18673–18683.
- [70] Fedushkin I. L. Four-Step Reduction of dpp-bian with Sodium Metal: Crystal Structures of the Sodium Salts of the Mono-, Di-, Triand Tetraanions of dpp-bian / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – V. 42, № 28. – P. 3294–3298.
- [71] 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 // Eur. J. Inorg. Chem. – 2004. – V. 2004, № 2. – P. 388–393.
- [72] 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. Khvoynova, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, M. Hummert, H. Schumann // Russ. Chem. Bull. – 2006. – V. 55, № 4. – P. 722–730.
- [73] Paulovicova A. A. Mixed-Ligand Copper(II) Complexes with the Rigid Bidentate Bis(N-arylimino)acenaphthene Ligand: Synthesis, Spectroscopic-, and X-ray Structural Characterization / A. A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Shibayama, T. Morita, Y. Fukuda // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – V. 10. – P. 2641–2646.
- [74] El-Ayaan U. Structural studies of mixed-ligands copper(II) and copper(I) complexes with the rigid nitrogen ligand: bis[N-(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene / U. El-Ayaan, A. Paulovicova, Y. Fukuda // J. Molec. Struct. – 2003. – V. 645, № 2-3. – P. 205–212.
- [75] Guo L. Large-Scale Synthesis of Novel Sterically Hindered Acenaphthenebased α -Diimine Ligands and Their Application in Coordination Chemistry / L. Guo, W. Kong, Y. Xu, Y. Yang, R. Ma, L. Cong, S. Dai, Z. Liu // J. Organomet. Chem. – 2018. – V. 859. – P. 58–67.

- [76] Moskalev M. V. Crystal structures of 1,2-bis[(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)-imino]acenaphthene / M. V. Moskalev, D. A. Razborov, T. S. Koptseva, A. A. Skatova, R. V. Rumyantsev, I. L. Fedushkin // *J. Struct. Chem.* – 2020. – V. 61, № 2. – P. 309–315.
- [77] Moskalev M. V. Alkali Metal Reduction of 1,2-Bis[(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)-imino]acenaphthene (Ar^{BIG} -bian) to Radical-Anion / M. V. Moskalev, D. A. Razborov, A. A. Skatova, A. A. Bazanov, I. L. Fedushkin. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V. 2021, № 5. – P. 458–463.
- [78] Moskalev M. V. Magnesium and Calcium Complexes of Ar^{BIG} -bian and Their Reactivity towards CO_2 (Ar^{BIG} -bian=1,2-bis[(2,6- dibenzhydryl-4-methylphenyl)imino]acenaphthene) / M. V. Moskalev, A. A. Skatova, D. A. Razborov, A. A. Bazanov, N. L. Bazyakina, V. G. Sokolov, I. L. Fedushkin // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V. 2021, № 19. – P. 1890–1896.
- [79] Trifonov A. A. Reactions of Ytterbocenes with Diimines: Steric Manipulation of Reductive Reactivity / A. A. Trifonov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 2007, № 20. – P. 3151–3167.
- [80] 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. – V. 138. – № 4. – P. 627–648.
- [81] 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. – V. 25. – № 22. – P. 5207–5209.
- [82] Trifonov A. A. Bridging m-h5:h4-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 // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, № 10. – P. 2752–2757.
- [83] Long J. Single-molecule magnet behavior in heterolopetic Dy^{3+} -chloro-diazabutadiene complexes: influence of the nuclearity and ligand redox state / J. Long, A. O. Tolpygin, A. V. Cherkasov, K. A. Lyssenko, Y. Guari, J. Larionova, A. A. Trifonov // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49, № 34. – P. 11890–11901.
- [84] Schumann H. Calcium and Neodymium Complexes Containing the dpp-BIAN Ligand System: Synthesis and Molecular Structure of $[(\text{dpp-BIAN})\text{Ca}(\text{THF})_2]_2$ and $[(\text{dpp-BIAN})\text{NdCl}(\text{THF})_2]_2$ / H. Schumann, M. Hummert, A. N. Lukoyanov, V. A. Chudakova, I. L. Fedushkin // *Z. Naturforsch.* – 2007. – V. 62b. – P. 1107–1111.
- [85] Fedushkin I. L. Lanthanum Complexes with a Diimine Ligand in Three Different Redox States / I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, E. V. Baranov // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57, № 8. – P. 4301–4309.

- [89] 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 // *Chem. Commun.* – 2007. – № 33. – P. 3464–3466.
- [87] van 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. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek and R. Bendix // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1994. – V. 113, № 2. – P. 88–98.
- [88] Moore J. A. Facile routes to Alkyl-BIAN ligands / J. A. Moore, K. Vasudevan, N. J. Hill, G. Reeske, A. H. Cowley // *Chem. Commun.* – 2006. – № 27. – P. 2913–2915.
- [89] 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. – V. 23, № 17. – P. 2789–2795.
- [90] 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 // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, № 6. – P. 2901–2910.
- [91] 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 // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64, № 1. – P. 38–43.
- [92] Fedushkin I. L. Ytterbium and Europium Complexes of Redox-Active Ligands: Searching for Redox Isomerism / I. L. Fedushkin, D. S. Yambulatov, A. A. Skatova, E. V. Baranov, S. Demeshko, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, E. M. Zueva // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, № 16. – P. 9825–9833.
- [93] Klementyeva S. V. Reactions of [(dpp-Bian)Ln(dme)₂] (Ln = Eu, Yb) with some oxidants / S. V. Klementyeva, A. A. Starikova, P. A. Abramov // *Inorg. Chem. Comm.* – 2018. – V. 92. – P. 40–45.
- [94] D. S. Yambulatov Addition of phenylacetylene and camphor to the complex [(dpp-bian)Eu(dme)₂] (dpp-bian is the 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene dianion) / D. S. Yambulatov, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, I. L. Fedushkin // *Russ. Chem. Bull.* – 2017. – V. 66, № 7. – P. 1187–1195.
- [95] Fedushkin I. L. Anionic and neutral bis(diimine)lanthanide complexes / I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin // *C. R. Chimie.* – 2010. – V. 13, № 6-7. – P. 584–592.
- [96] 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 Trans. – 2020. – V. 49, № 41. – P. 14445–14451.

[97] 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 // Изв. АН. Сер. хим. – 2021. – № 11. – С. 2119–2129.

[98] 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 // Coord. Chem. Rev. – 2014. – V. 268. – P. 23–40.

[99]. Sato O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties / O. Sato // Nature Chemistry – 2016. – V. 8. –P. 644–656.

[100] Vazquez-Mera N. A. Switchable colloids, thin-films and interphases based on metal complexes with non-innocent ligands: the case of valence tautomerism and their applications / N. A. Vazquez-Mera, F. Novio, C. Roscini, Ch. Bellacanzone, M. Guardingo, J. Hernandob, D. Ruiz-Molina // J. Mater. Chem. C. – 2016. – V. 4, № 25. – P. 5879–5889.

[101] Dei A. Molecular (Nano) Magnets as Test Grounds of Quantum Mechanics / A. Dei, D. Gatteschi // Angew. Chem., Int. Ed. – 2011. – V. 50, № 50. – P. 11852–11858.

[102] Pierpont C. G. Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ3 series / C. G. Pierpont // Coord. Chem. Rev. – 2001. – V. 219-221. – P. 415–433.

[103] Minkin V. I. Valence tautomeric dinuclear adducts of Co(ii) diketonates with redox-active diquinones for the design of spin qubits: computational modeling / V. I. Minkin, A. A. Starikova, A. G. Starikov // Dalton Trans. – 2015. – V. 44, № 4. – P. 1982–1991.

[104] Chen J. Simultaneous Occurrence of Three Different Valence Tautomers in meso-Vinylruthenium-Modified Zinc Porphyrin Radical Cations / J. Chen, E. Wuttke, W. Polit, Th. Exner, R. F. Winter // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135, № 9. –P. 3391–3394.

[105] Alley K. G. Redox Activity and Two-Step Valence Tautomerism in a Family of Dinuclear Cobalt Complexes with a Spiroconjugated Bis(dioxolene) Ligand / K. G. Alley, G. Poneti, P. S. D. Robinson, A. Nafady, B. Moubaraki, J. B. Aitken, S. C. Drew, Ch. Ritchie, B. F. Abrahams, R. K. Hocking, K. S. Murray, A. M. Bond, H. H. Harris, L. Sorace, C. Boskovic // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135, № 22. – P. 8304–8323.

[106] Poddel'sky A. I. Transition metal complexes with bulky 4,6-di-tert-butyl-N-aryl(alkyl)-o-iminobenzoquinonato ligands: Structure, EPR and magnetism / A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Coord. Chem. Rev. – 2009. – V. 253, № 3-4. – P. 291–324.

- [107] Ohtsu H. Electronic Structural Changes between Nickel(ii)–Semiquinonato and Nickel(iii)–Catecholato States Driven by Chemical and Physical Perturbation / H. Ohtsu, K. Tanaka // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11, № 11. – P. 3420–3426.
- [108] Chen X.-Y. Valence Tautomeric Transitions of Three One-Dimensional Cobalt Complexes / X.-Y. Chen, R.-J. Wei, L.-S. Zheng, J. Tao // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, № 24. – P. 13212–13219.
- [109] Leeladee P. Valence Tautomerism in a High-Valent Manganese–Oxo Porphyrinoid Complex Induced by a Lewis Acid / P. Leeladee, R. A. Baglia, K. A. Prokop, R. Latifi, S. P. de Visser, D. P. Goldberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, № 25. – P. 10397–10400.
- [110] Kondo M. Counterion-Dependent Valence Tautomerization of Ferrocenyl-Conjugated Pyrylium Salts / M. Kondo, M. Uchikawa, K. Namiki, W.-W. Zhang, Sh. Kume, E. Nishibori, H. Suwa, Sh. Aoyagi, M. Sakata, M. Murata, Y. Kobayashi, H. Nishihara // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, № 34. – P. 12112–12124.
- [111] 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 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102, № 15. – P. 4951–4957.
- [112] Абакумов Г. А. Редокс-изомерия парамагнитных о-семихиноновых комплексов кобальта в твердой фазе. Исследование комплексов bpyCo(SQ)_2 методами рентгеноструктурного анализа, магнетохимии, ЭПР и сканирующей колориметрии / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, М. П. Бубнов, О. Г. Эллерт, Ж. Б. Доброхотова, Л. Н. Захаров, Ю. Т. Стручков // *Докл. РАН* – 1993, Т. 328, № 3. – С. 332–335.
- [113] Jung. O.-S. Bistability and Molecular Switching for Semiquinone and Catechol Complexes of Cobalt. Studies on Redox Isomerism for the Bis(pyridine) Ether Series $\text{Co(py}_2\text{X})(3,6\text{-DBQ})_2$, X = O, S, Se, and Te / O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A Lee, B. J. Conklin, C. G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1997 – V. 36, № 1 – P. 19–24.
- [114] Jung. O.-S. Chelate-Ring-Dependent Shifts in Redox Isomerism for the $\text{Co(Me}_2\text{N(CH}_2\text{)}_n\text{NMe}_2)(3,6\text{-DBQ})_2$ ($n = 1\text{--}3$) Series, Where 3,6-DBQ Is the Semiquinonato 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 // *Inorg. Chem.* – 1998 – V. 37, № 22 – P. 5875–5880.
- [115] Bendix J. Delocalization and Valence Tautomerism in Vanadium Tris(iminosemiquinone) Complexes / J. Bendix, K. M. Clark // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55, № 8. – P. 2748–2752.

- [116] Drouza C. Vanadium(IV/V)–p-dioxolene temperature induced electron transfer associated with ligation/deligation of solvent molecules / C. Drouza, M. Vlasiou, A.D. Keramidas // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, № 33. – P. 11831–11840.
- [117] Pierpont C. G. Redox Isomerism for Quinone Complexes of Chromium and Chromium Oxidation State Assignment from X-ray Absorption Spectroscopy / C. G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, № 22. – P. 5727–5728.
- [118] Caneschi A. Valence Tautomerism in a o-Benzoquinone Adduct of a Tetraazamacrocyclic Complex of Manganese / A. Caneschi, A. Dei // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – V. 37, № 21. – P. 3005–3007.
- [119] Panja A. Unusual structural features in tetrabromocatechol-chelated dinuclear manganese(III) complex: Synthesis, electrochemistry and thermally induced valence tautomerism / A. Panja // *Inorg. Chem. Comm.* – 2012. – V. 24. – P. 140–143.
- [120] Ratera I. 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. Gutlich, J. Veciana // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, № 6. – P. 1462–1463.
- [121] Ratera I. Solvent Tuning from Normal to Inverted Marcus Region of Intramolecular Electron Transfer in Ferrocene-Based Organic Radicals / I. Ratera, C. Sporer, D. Ruiz-Molina, N. Ventosa, J. Baggerman, A. Brouwer, C. Rovira, J. Veciana // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 129, № 19. – P. 6117–6129.
- [122] D'Avino G. Bistability in Fc-PTM Crystals: The Role of Intermolecular Electrostatic Interactions / G. D'Avino, L. Grisanti, J. Guasch, I. Ratera, J. Veciana, A. Painelli // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, № 36. – P. 12064–12072.
- [123] Guasch J. Bistability of Fc-PTM-Based Dyads: The Role of the Donor Strength / J. Guasch, L. Grisanti, S. Jung, D. Morales, G. D'Avino, M. Souto, X. Fontrodona, A. Painelli, F. Renz, I. Ratera, J. Veciana // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25, № 5. – P. 808–814.
- [124] Casper L. A. Tailoring Valence Tautomerism by Using Redox Potentials: Studies on Ferrocene-Based Triarylmethylium Dyes with Electron-Poor Fluorenylium and Thioxanthylium Acceptors / L. A. Casper, M. Linseis, S. Demeshko, M. Azarkh, M. Drescher, R. F. Winter // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27, № 42. – P. 10854–10868.
- [125] Gransbury G. K. Understanding the Origin of One- or Two-Step Valence Tautomeric Transitions in Bis(dioxolene)-Bridged Dinuclear Cobalt Complexes / G. K. Gransbury, B. N. Livesay, J. T. Janetzki, M. A. Hay, R. W. Gable, M. P. Shores, A. Starikova, C. Boskovic // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142, № 24. – P. 10692–10704.

- [126] Ohtsu H. Chemical Control of Valence Tautomerism of Nickel(ii) Semiquinone and Nickel(iii) Catecholate States / H. Ohtsu, K. Tanaka // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, № 46. – P. 6301–6303.
- [127] Glaser T. Trinuclear Nickel Complexes with Triplesalen Ligands: Simultaneous Occurrence of Mixed Valence and Valence Tautomerism in the Oxidized Species / T. Glaser, M. Heidemeier, R. Frohlich, P. Hildebrandt, E. Bothe, E. Bill // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, № 15. – P. 5467–5482.
- [128] 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 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, № 35. – P. 10512–10513.
- [129] Rotthaus O. Fine Tuning of the Oxidation Locus, and Electron Transfer, in Nickel Complexes of Pro-Radical Ligands / O. Rotthaus, O. Jarjays, F. Thomas, C. Philouze, C. Perez Del Valle, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, № 8. – P. 2293–2302.
- [130] Rotthaus O. Valence Tautomerism in Octahedral and Square-Planar Phenoxy–Nickel(II) Complexes: Are Imino Nitrogen Atoms Good Friends / O. Rotthaus, F. Thomas, O. Jarjays, C. Philouze, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, № 26. – P. 6953–6962.
- [131] 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. – V. 40, № 10. – P. 2434–2436.
- [132] Kundu N. Reporting a Unique Example of Electronic Bistability Observed in the Form of Valence Tautomerism with a Copper(II) Helicate of a Redox-Active Nitrogenous Heterocyclic Ligand // N. Kundu, M. Maity, P. B. Chatterjee, S. J. Teat, A. Endo, M. Chaudhury // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, № 50. – P. 20104–20107.
- [133] Chen J. Simultaneous Occurrence of Three Different Valence Tautomers in meso-Vinylruthenium-Modified Zinc Porphyrin Radical Cations / J. Chen, E. Wuttke, W. Polit, T. Exner, R. F. Winter // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, № 9. – P. 3391–3394.
- [134] Biswas M. K. 9,10-Phenanthrenesemiquinone radical complexes of ruthenium(iii), osmium(iii) and rhodium(iii) and redox series / M. K. Biswas, S. C. Patra, A. N. Maity, S.-C. Ke, T. Weyhermüllerc, P. Ghosh // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, № 18. – P. 6538–6552.
- [135] Natterer F. D. Reading and writing single-atom magnets / F. D. Natterer, K. Yang, W. Paul, P. Willke, T. Choi, T. Greber, A. J. Heinrich, C. P. Lutz // *Nature.* – 2017. – V. 543. – P. 226–228.
- [136] Leuenberger M. N. Quantum computing in molecular magnets / M. N. Leuenberger, D. Loss // *Nature.* – 2001. – V. 410. – P. 789–793.

- [137] Ardavan A. Will Spin-Relaxation Times in Molecular Magnets Permit Quantum Information Processing / A. Ardavan, O. Rival, J. J. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 98, № 5. – P. 057201–057204.
- [138] Mannini M. Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets / M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, P. Sainctavit, M. A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia, R. Sessoli // *Nature*. – 2010. – V. 468. P. 417–421.
- [139] Urdampilleta M. Molecular Quantum Spintronics: Supramolecular Spin Valves Based on Single-Molecule Magnets and Carbon Nanotubes / M. Urdampilleta, N. V. Nguyen, J. P. Cleuziou, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer // *Int. J. Mol. Sci.* – 2011. – V. 12, № 10. – P. 6656–6667.
- [140] Rinehart J. D. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets / J. D. Rinehart, J. R. Long // *Chem. Sci.* – 2011. – V. 2, № 11. – P. 2078–2085.
- [141] Novikov V. V. Modern physical methods for the molecular design of single-molecule magnets / V. V. Novikov, Yu. V. Nelyubina // *Russ. Chem. Rev.* – V. 90, № 10. – P. 1330–1358.
- [142] Gatteschi D. Molecular. Nanomagnets / D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain // Oxford University Press. – Oxford. – 2006. – 408 P.
- [143] Guo F.-S. A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit / F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 56, № 38. – P. 11445–11449.
- [144] Ishikawa N. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level / N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, № 29. – P. 8694–8695.
- [145] Guo F.-S. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet // F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield // *Science*. – 2018. – V. 362, № 6421. – P. 1400–1403.
- [146] McClain K. R. High-temperature magnetic blocking and magneto-structural correlations in a series of dysprosium(III) metallocenium single-molecule magnets / K. R. McClain, C.A. Gould, K. Chakarawet, S. J. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long, B. G. Harvey // *Chem. Sci.* – 2018. – V. 9. – P. 8492–8503.
- [147] Gould C. A. Synthesis and Magnetism of Neutral, Linear Metallocene Complexes of Terbium(II) and Dysprosium(II) / C. A. Gould, K. R. McClain, J. M. Yu, T. J. Groshens, F. Furche, B. G. Harvey, J. R. Long // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141, № 33. – P. 12967–12973.

- [148] Ding Y.-S. On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet / Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55, № 52. – P. 16071–16074.
- [149] Long J. High magnetization reversal barriers in luminescent dysprosium octahedral and pentagonal bipyramidal single-molecule magnets based on fluorinated alkoxide ligand / J. Long, A. O. Tolpygin, D. M. Lyubov, N. Yu. Rad'kova, A. V. Cherkasov, Y. V. Nelyubina, Y. Guari, J. Larionova, A. A. Trifonov // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50, № 24. – P. 8487–8496.
- [150] Fedushkin I. L. Reversible Addition of Alkynes to Gallium Complex of Chelating Diamide Ligand / I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, K. A. Lyssenko // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 23. – P. 7874–7875.
- [151] Brooks J. J. π Groups in Ion Pair Bonding. Stabilization of the Dianion of Naphthalene by Lithium Tetramethylethylenediamine / J. J. Brooks, W. Rhine and G. D. Stucky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – V. 94, № 21. – P. 7346–7351.
- [152] Bock H. $[(\text{Na}^+(\text{thf})(\text{rubrene}^{4-}))]$: Crystallization and Structure Determination of a Contact-Ion Quintuple for the First n-Hydrocarbon Tetraanion / H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Niither, N. Nagel, Z. Havlas // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1996. – V. 35, № 6. – P. 631–632.
- [153] Bock H. Interaction in Molecular Crystals, 163 [1,2]. The Influence of Alkaline Metal Reduction Potentials on the Formation of their Contaction Multiples with Tetracene and Decacycene Polyanions / H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, S. Holl, M. Sievert // *Z. Naturforsch.* – 2000. – V. 55b, № 12. – P. 1163–1178.
- [154] Brookhart M. Acepleiadylene dianion and tetraanion / M. Brookhart, M. B. Humphrey H. J. Kratzer, C. O. Nelson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102, № 26. – P. 7803–7805.
- [155] Ayalon A. Stable High-Order Molecular Sandwiches: Hydrocarbon Polyanion Pairs with Multiple Lithium Ions Inside and Out / A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott // *Science.* – 1994. – V. 265. – P. 1065–1067.
- [156] Weitz A. Reduction of 1, 3, 5, 7, 9-penta-t-butyl-corannulene: Isomeric sandwiches with multiple lithium cations inside and out / A. Weitz, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott – *Synth. Met.* – 1997. – V. 86, № 1-3. – P. 2159–2160.
- [157] Shabtai E. Reduced corannulenes: 1,8-dicorannuleneyloctane anions, a supramolecular octaanion / E. Shabtai, R. E. Hoffman, P.-C. Cheng, E. Bayrd, D. V. Preda, L. T. Scott, M. Rabinovitz // *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* – 2000. – V. 2. – P. 129–133.

- [158] Aprahamian I. Reduction of Bowl-Shaped Hydrocarbons: Dianions and Tetraanions of Annelated Corannulenes / I. Aprahamian, D. V. Preda, M. Bancu, A. P. Belanger, T. Sheradsky, L. T. Scott, M. Rabinovitz // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71, № 1. – P. 290–298.
- [159] Aprahamian I. A Four-Step Alternating Reductive Dimerization/Bond Cleavage of Indenocorannulene / I. Aprahamian, R. E. Hoffman, T. Sheradsky, D. V. Preda, M. Bancu, L. T. Scott, M. Rabinovitz // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41, № 10. – P. 1712–1715.
- [160] Matsuo T. Isolation and characterization of the tetralithium salt of [5]radialene tetraanion stabilized by silyl groups / T. Matsuo, H. Fure, A. Sekiguchi // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1999. – № 19. – P. 1981–1982.
- [161] Sun C. Y. Synthesis and isolation of an all-carbon tetraanion; a discrete C_{60}^{4-} fulleride salt / C. Y. Sun, C. A. Reed // *Chem. Commun.* – 1997. – V. 8. – P. 747–748.
- [162] Boeddinghaus M. B. Three Salts Containing the Fullerene Tetra-Anion C_{60}^{4-} – Synthesis, X-Ray Single-Crystal Structure Determination and EPR Investigation / M. B. Boeddinghaus, B. Wahl, T. F. Faessler, P. Jakes, R.-A. Eichel // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V. 638, № 14. – P. 2205–2212.
- [163] Minsky A. Partitioning of orbital framework in dibenzotetracene dianion: manifestation of the role of antiaromaticity in $4n\pi$ conjugated systems / A. Minsky, M. Rabinovitz // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106, № 22. – P. 6755–6759.
- [166] Zhou Z. Reduction of p-Expanded Cyclooctatetraene with Lithium: Stabilization of the Tetra-Anion through Internal Li^+ Coordination / Z. Zhou, Y. Zhu, Z. Wei, J. Bergner, C. Nei, S. Doloczi, A. Gzrling, M. Kivala, M. A. Petrukhina // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60, № 7. – P. 3510–3514.
- [167] Sekiguchi A. A. Supercharged Anion with a Silyl-Substituted Eight-Center, Twelve-Electron π System: Synthesis and Characterization of the Tetralithium Salt of an Octasilyl-Substituted Trimethylenecyclopentene Tetraanion / A. Sekiguchi, T. Matsuo, C. Kabuto // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – V. 36, № 22. – P. 2462–2464.
- [168] O'Brien D. H. Tetraanion of 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiene / D. H. O'Brien, D. L. Breeden // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103, № 11. – P. 3237–3239.
- [169] Zhou W. Reducing zirconium(IV) phthalocyanines and the structure of a $Pc^{4-}Zr$ complex / W. Zhou, R. H. Platel, T. T. Tasso, T. Furuyama, N. Kobayashi, D. B. Leznoff // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44, № 31. – P. 13955–13961.
- [170] Zi G. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of Lanthanacarboranes Incorporating “Carbons-Adjacent” nido- and arachno-Carborane Anions of the C_2B_{10} System / G. Zi, H.-W. Li, Z. Xie // *Organometallics.* – 2002. – V. 21, № 16. – P. 3464–3470.

- [171] Thiripuranathar G. Double deboronation and homometalation of 1,1'-bis(ortho-carborane) / G. Thiripuranathar, A. P. Y. Chan, D. Mandal, W. Y. Man, M. Argentari, G. M. Rosair, A. J. Welch // Dalton Trans. – 2017. – V. 46, № 6. – P. 1811–1821.
- [172] Enright D. The Ability of the α,α' -Diiminopyridine Ligand System to Accept Negative Charge: Isolation of Paramagnetic and Diamagnetic Trianions / D. Enright, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – V. 41, № 20. – P. 3873–3876.
- [173] Anderson N. H. Investigation of the Electronic Ground States for a Reduced Pyridine(diimine) Uranium Series: Evidence for a Ligand Tetraanion Stabilized by a Uranium Dimer / N. H. Anderson, S. O. Odoh, U. J. Williams, A. J. Lewis, G. L. Wagner, J. L. Pacheco, S. A. Kozimor, L. Gagliardi, E. J. Schelter, S. C. Bart // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137, № 14. – P. 4690–4700.
- [174] Galley S. S. A reduction series of neodymium supported by pyridine(diimine) ligands / S. S. Galley, S. A. Pattenaude, R. F. Higgins, C. J. Tatebe, D. A. Stanley, P. E. Fanwick, M. Zeller, E. J. Schelter, S. C. Bart // Dalton Trans. – 2019. – V. 48, № 23. – P. 8021–8025.
- [175] Shestakov B. G. Ytterbium(III) Complexes Coordinated by Dianionic 1,4-Diazabutadiene Ligands / B. G. Shestakov, T. V. Mahrova, J. Larionova, J. Long, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, K. A. Lyssenko, W. Scherer, C. Hauf, T. V. Magdesieva, O. A. Levitskiy, A. A. Trifonov // Organometallics. – 2015. – V. 34, № 7. – P. 1177–1185.
- [176] Deacon G. B. The Striking Influence of Intramolecular Lanthanoid- π -Arene Interactions on the Structural Architecture of the Homoleptic Aryloxolanthanoid(II) Complexes $[\text{Eu}_2(\text{Odpp})(\mu\text{-Odpp})_3]$ and $[\text{Yb}_2(\text{Odpp})_2(\mu\text{-Odpp})_2]$ and the YbII/YbIII Trimetallic $[\text{Yb}_2(\mu\text{-Odpp})_3]^+[\text{Yb}(\text{Odpp})_4]^-$ (Odpp =2,6-Diphenylphenolate) / G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White // Chem. Eur. J. – 1999. – V. 5, № 5. – P. 1452–1459.
- [177] Trifonov A. A. Sterically Governed Redox Reactions. One-Electron Oxidation of Ytterbocenes by Diazabutadienes: Formation of Radical-Anionic Diazabutadiene vs Covalently Bonded Imino–Amido Ligand / A. A. Trifonov, B. G. Shestakov, K. A. Lyssenko, J. Larionova, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov // Organometallics. – 2011. – V. 30, № 18. – P. 4882–4889.
- [178] Trifonov A. A. An Organoytterbium(III) Complex Exhibiting Field-Induced Single-Ion-Magnet Behavior / A. A. Trifonov, B. Shestakov, J. Long, K. Lyssenko, Y. Guari, J. Larionova // Inorg. Chem. – 2015. – V. 54, № 16. – P. 7667–7669.
- [179]. Selikhov A. N. Base-Free Lanthanoidocenes(II) Coordinated by Bulky Pentabenzylcyclopentadienyl Ligands / A. N. Selikhov, T. V. Mahrova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, J. Larionova, J. Long, A. A. Trifonov // Organometallics. – 2015. – V. 34, № 10. – P. 1991–1999.

- [180] Chisholm M. N. Bis(2,2'-bipyridyl)diisopropoxymolybdenum(II). Structural and Spectroscopic Evidence for Molybdenum-to-Bipyridyl π^* Bonding / M. N. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103, № 16. – P. 4945–4947.
- [181] Wang Y. Structure of tetramethylthiuram disulfide (1) and refinement of tetraethylthiuram disulfide (2) / Y. Wang, J.-H. Liao, C.-H. Ueng // *Acta Cryst.* – 1986. – V. C42, № 10. – P. 1420–1423.
- [182] Engelhardt L. M. Magnetic susceptibility of Tm^{3+} and Yb^{3+} in cubic NaYF_4 / L. M. Engelhardt, B. N. Figgis // *J. Chem. Soc. A.* – 1970. – V. 3, № 0. – P. 415–417.
- [183] Kahn O. Molecular Magnetism / O. Kahn // VCH Publishers Inc. – New York. – 1993. – 380 P.
- [184] Long J. Single-Molecule Magnet Behavior in Dy^{3+} Half-Sandwich Complexes Based on Ene-Diamido and Cp^* Ligands / J. Long, A. O. Tolpygin, A. V. Cherkasov, K. A. Lyssenko, Y. Guari, J. Larionova, A. A. Trifonov // *Organometallics*. – 2019. – V. 38, № 4. – P. 748–752.
- [185] Meng Y.-S. Experimental Determination of Magnetic Anisotropy in Exchange-Bias Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnets / Y.-S. Meng, J. Xiong, M.-W. Yang, Y.-S. Qiao, Z.-Q. Zhong, H.-L. Sun, J.-B. Han, T. Liu, B.-W. Wang, S. Gao // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – V. 59, № 31. – P. 13037–13043.
- [186] Cui C. Synthesis and characterization of mono b-diketiminatosamarium amides and hydrocarbyls / C. Cui, A. Shafir, J. A. R. Schmidt, A. G. Olivera, J. Arnold // *Dalton Trans.* – 2005. – № 8. – P. 1387–1393
- [187] Reta D. Uncertainty estimates for magnetic relaxation times and magnetic relaxation parameters / D. Reta, N. F. Chilton // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21, № 42. – P. 23567–23575.
- [188] Carlin R. L. Magnetochemistry / R. L. Carlin // Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg. – 1986. – 328 P.
- [189] 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 // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54, № 92. – P. 12950–12953.
- [190] 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 // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – V. 2003, № 18. – P. 3336–3346.

- [191] 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 Trans.* – 2020. – V. 49, № 9. – P. 2941–2946.
- [192] Fedushkin I. L. Lithium and lanthanum complexes with acenaphthylene dianion. Molecular structure of $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2\mu_2:\eta^3[\text{Li}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_8)]_2$ complex / I. L. Fedushkin, G. V. Khoroshen'kov, M. N. Bochkarev, S. Muhle, H. Schumann // *Russ. Chem. Bull.* – 2003. – V. 52, № 6. – P. 1358–1362.
- [193] Zabula A. V. A main group metal sandwich: five lithium cations jammed between two corannulene tetraanion decks / A. V. Zabula, A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina // *Science*. – 2011. – V. 333, № 6045. – P. 1008–1011.
- [194] Zabula A. V. Self-Assembly of Charged Supramolecular Sandwiches Formed by Corannulene Tetraanions and Lithium Cations / A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, M. A. Petrukhina // *Organometallics*. – 2012. – V. 31, № 15. – P. 5541–5545.
- [195] 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 // *Russ. Chem. Bull.* – 2021. – V. 70, № 5. – P. 908–915.
- [196] 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), $[(\text{dph-BIAN})\text{H}_2(\text{Et}_2\text{O})]$, 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 // *Russ. Chem. Bull.* – 2004. – V. 53, № 12. – P. 2744–2750.
- [197] Stoll S. A. Schweiger. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll // *J. Magn. Reson.* – 2006. – V. 178, № 1. – P. 42–55.
- [198] Bruker. *SMART, APEX2*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. – 2012.
- [199] Sheldrick G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. Sec. A*. – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
- [200] Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. Sec. C*. – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
- [201] Krause L. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – V. 48. – P. 3–10.
- [202] Sheldrick G. M. SADABS v.2016/2, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison / G. M. Sheldrick // Wisconsin, USA. – 2016.

Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	1	2	3	4
Брутто формула	C _{99.50} H ₉₀ N ₂ O ₂ Yb	C ₈₉ H ₇₈ IN ₂ O ₂ Yb	C ₁₇₆ H ₁₇₀ Cl ₂ N ₄ O ₅ Yb ₂	C _{98.50} H ₈₀ IN ₄ Yb
Молекулярная масса	1518.77	1507.47	2838.13	1619.60
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Температура, К	100(2)	150.0(1)	100(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	12.9233(4)	12.0987(3)	24.2055(4)	18.7367(9)
<i>b</i> , Å	14.4027(5)	13.3764(4)	17.4152(3)	17.5674(9)
<i>c</i> , Å	22.7605(7)	23.7216(7)	34.3172(6)	22.9630(12)
α , °	87.887(1)	100.245(2)	90	90
β , °	74.114(1)	96.042(2)	102.0458(18)	92.8878(17)
γ , °	67.067(1)	109.822(2)	90	90
<i>V</i> , Å ³	3740.9(2)	3496.69(18)	14147.6(4)	7548.8(7)
<i>Z</i>	2	2	4	4
<i>D</i> _{выч} , г/см ³	1.348	1.432	1.332	1.425
μ , мм ⁻¹	1.305	6.332	1.412	1.700
<i>F</i> (000)	1574	1530	5872	3288
Размер кристалла/мм	0.35 × 0.29 × 0.27	0.42×0.24×0.05	0.29 × 0.28 × 0.22	0.27×0.14×0.03
Область измерений θ , °	2.32 – 28.00	7.216 – 145.402	2.85 – 25.39	2.121 – 25.026
Индексы областей	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 14	–29 ≤ <i>h</i> ≤ 20	22 ≤ <i>h</i> ≤ 22
	–19 ≤ <i>k</i> ≤ 19	–14 ≤ <i>k</i> ≤ 16	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
	–30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	–29 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–41 ≤ <i>l</i> ≤ 41	–27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Число наблюдаемых отражений	39323	26102	99314	89724
Число независимых отражений	17959	13508	63714	13314
<i>R</i> _{int}	0.0214	0.0232	–	0.1172
Добротность, <i>F</i> ²	1.047	1.019	1.073	1.067
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0255 / 0.0595	0.0434 / 0.1191	0.0539 / 0.0633	0.0631 / 0.1161
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0301 / 0.0608	0.0498 / 0.1256	0.1148 / 0.0666	0.1141 / 0.1365
Остаточная электронная плотность, е/Å ³	0.868 / –0.705	1.51 / –1.31	2.598 / –1.854	1.638 / –1.151

Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений (продолжение)

Соединение	5			
Брутто формула	$C_{85}H_{76}N_3O_2S_2Yb$			
Молекулярная масса	1408.64			
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P-1$	$P-1$	$P2(1)/n$	$P2(1)/n$
Температура, К	40(2)	100(2)	190(2)	350(2)
a , Å	13.5146(8)	13.5191(5)	13.5724(6)	13.6757(5)
b , Å	32.1214(18)	32.1317(12)	25.3618(11)	25.5176(9)
c , Å	32.1214(18)	32.1481(12)	59.899(3)	20.2107(7)
α , °	103.63(1)	103.6396(12)	90	90
β , °	90.853(3)	90.8641(13)	91.2838(14)	91.5527(11)
γ , °	90.853(3)	90.8324(13)	90	90
V , Å ³	13.5146(8)	13622.64(19)	20613.2(15)	7050.4(4)
Z	8	8	12	4
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	1.381	1.379	1.362	1.327
μ , мм ⁻¹	1.495	1.493	1.474	1.436
$F(000)$	5800	5800	8700	2900
Размер кристалла/мм	$0.32 \times 0.26 \times 0.18$		$0.31 \times 0.29 \times 0.26$	
Область измерений θ , °	2.009 – 28.410		1.880 – 29.575	
Индексы областей	$-17 \leq h \leq 17$		$-18 \leq h \leq 18$	
	$-42 \leq k \leq 42$		$-35 \leq k \leq 34$	
	$-42 \leq l \leq 42$		$-83 \leq l \leq 83$	
Число наблюдаемых отражений	107477		341308	
Число независимых отражений	65447		57738	
R_{int}	0.1272		0.0490	
Добротность, F^2	0.800		1.064	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0593 / 0.0897		0.0493 / 0.1207	
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.0593 / 0.0897		0.0664 / 0.1277	
Остаточная электронная плотность, е/Å ³	2.204 / -1.930		1.820 / -2.018	

Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений (продолжение)

Соединение	6	13	15	16
Брутто формула	C ₁₀₄ H ₁₁₅ DyIKN ₂ O ₈	C ₁₁₂ H ₁₆₀ Ca ₂ N ₄ Na ₄ O ₁₀	C ₁₁₂ H ₁₆₀ K ₂ N ₄ O ₁₀ Yb ₃	C ₈₀ H ₉₆ N ₄ Na ₂ O ₂ Tm ₂
Молекулярная масса	1849.47	1894.55	2319.75	1529.44
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> – <i>I</i>	<i>P</i> – <i>I</i>	<i>P</i> – <i>I</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	13.9169(7)	13.0748(9)	13.294(2)	13.694(3)
<i>b</i> , Å	16.0016(8)	13.2572(9)	13.787(3)	16.730(4)
<i>c</i> , Å	20.2323(10)	15.9107(10)	15.741(3)	14.700(3)
α , °	87.6486(19)	79.7990(10)	105.839(2)	90
β , °	82.2112(19)	85.2460(10)	92.357(2)	91.656(6)
γ , °	81.4354(19)	69.1460(10)	112.705(2)	90
<i>V</i> , Å ³	4413.2(4)	2535.9(3)	2525.5(8)	3366.3(13)
<i>Z</i>	2	1	1	2
<i>D</i> _{выч} , г/см ³	1.392	1.241	1.525	1.509
μ , мм ^{–1}	1.303	0.191	2.898	2.683
<i>F</i> (000)	1910	1024	1188	1560
Размер кристалла/мм	0.60 × 0.50 × 0.48	0.35 × 0.25 × 0.13	0.240 × 0.22 × 0.09	0.29 × 0.29 × 0.05
Область измерений θ , °	2.266–28.700	2.49 – 30.37	2.34 – 24.84	2.00 – 28.79
Индексы областей	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 –27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Число наблюдаемых отражений	61974	42135	19902	34112
Число независимых отражений	22707	18420	9874	8938
<i>R</i> _{int}	0.0307	0.0322	0.0535	0.0692
Добротность, <i>F</i> ²	1.019	1.018	1.040	1.047
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0294 / 0.0619	0.0582 / 0.1395	0.0512 / 0.1145	0.0471 / 0.1025
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0415 / 0.0658	0.0852 / 0.1547	0.0882 / 0.1256	0.0751 / 0.1124
Остаточная электронная плотность, е/Å ³	0.808 / –1.153	0.96 / –0.67	2.54 / –1.05	3.06 / –1.34

Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений (продолжение)

Соединение	18	22	23	24a
Брутто формула	C _{96.75} H ₁₂₇ B ₂ Br ₂ Li ₄ N ₄ O ₄	C ₄₈ H ₇₁ GeN ₂ NaO ₆	C ₃₆ H ₄₄ N ₂	C ₄₄ H ₆₃ N ₂ NaO ₄
Молекулярная масса	1619.22	867.64	504.73	706.95
Кристаллическая система	Триклинная	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)2(1)2(1)	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	13.2924(4)	12.205(3)	15.2548(3)	23.8847(5)
<i>b</i> , Å	14.4434(3)	19.4474(18)	9.06645(15)	12.2355(3)
<i>c</i> , Å	24.8139(7)	20.653(6)	21.3931(4)	28.3732(7)
α , °	101.192(2)	90	90	90
β , °	102.617(2)	90	92.9328(16)	98.751(2)
γ , °	91.829(2)	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	4546.7(2)	4902.1(18)	2954.94(9)	8195.3(3)
<i>Z</i>	2	4	4	8
<i>D</i> _{выч} , г/см ³	1.183	1.176	1.135	1.146
μ , мм ⁻¹	0.942	0.679	0.065	0.081
<i>F</i> (000)	1719	1856	1096	3072
Размер кристалла/мм	0.70 × 0.43 × 0.33	0.51 × 0.27 × 0.11	0.70 × 0.40 × 0.40	0.54 × 0.31 × 0.23
Область измерений θ , °	3.038 – 26.000	3.556 – 25.999	3.20 – 28.00	3.06 – 25.03
Индексы областей	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 33 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Число наблюдаемых отражений	73871	17664	25603	124857
Число независимых отражений	17853	9511	3561	14473
<i>R</i> _{int}	0.0719	0.0424	0.0169	0.0558
Добротность, <i>F</i> ²	1.004	1.011	1.066	1.042
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0551 / 0.1285	0.0478 / 0.0906	0.0498 / 0.1343	0.0646 / 0.1489
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0997 / 0.1456	0.0733 / 0.0995	0.0530 / 0.1364	0.0885 / 0.1612
Остаточная электронная плотность, e/Å ³	0.880 / -0.848	0.306 / 0.303	0.469 / -0.195	0.536 / -0.436

Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений (продолжение)

Соединение	24b	25
Брутто формула	C ₄₄ H _{62.76} N ₂ NaO ₂	C ₅₀ H ₇₀ N ₂ Na ₂ O ₄
Молекулярная масса	674.70	809.06
Кристаллическая система	Орторомбическая	Моноклинная
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	<i>P2(1)/m</i>
Температура, К	100(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	21.3428(6)	10.0733(3)
<i>b</i> , Å	21.2574(6)	14.7085(5)
<i>c</i> , Å	35.1185(10)	16.3303(6)
α , °	90	90
β , °	90	107.228(1)
γ , °	90	90
<i>V</i> , Å ³	15933.0(8)	2310.99(14)
<i>Z</i>	16	2
<i>D</i> _{выч} , г/см ³	1.125	1.163
μ , мм ⁻¹	0.077	0.088
<i>F</i> (000)	5884	876
Размер кристалла/мм	0.32 × 0.32 × 0.13	0.25 × 0.15 × 0.15
Область измерений θ , °	2.20 – 25.14	2.53 – 26.11
Индексы областей	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -41 ≤ <i>l</i> ≤ 41	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Число наблюдаемых отражений	135878	58522
Число независимых отражений	14144	4771
<i>R</i> _{int}	0.0629	0.0337
Добротность, <i>F</i> ²	1.038	0.986
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0503 / 0.1060	0.0476 / 0.1202
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0710 / 0.1155	0.0577 / 0.1281
Остаточная электронная плотность, е/Å ³	0.733 / -0.387	0.428 / -0.224