

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

На правах рукописи

МИРОНОВА Ольга Александровна

Иодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные  
объемным  $\beta$ -дикетиминатным лигандом

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Н.А. Пушкаревский

Новосибирск 2023

## Содержание

Содержание.....	2
Список сокращений .....	4
Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Общие тенденции в синтезе и строении соединений на основе $\beta$ -дикетиминов.....	13
1.1.1. Синтез исходных $\beta$ -дикетиминов .....	13
1.1.2. Методики синтеза $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов .....	15
1.1.3. Основные особенности строения $\beta$ -дикетимината в комплексах лантаноидов.....	17
1.2. Комплексы трёхвалентных лантаноидов .....	21
1.2.1. Гомолептические трис- $\beta$ -дикетиминатные комплексы $[RE(Nacnac^{R'})_3]$ .....	21
1.2.2. $\beta$ -Дикетиминатные комплексы с объёмными заместителями при атомах азота ...	23
1.2.3. Комплексы с $\beta$ -дикетиминатом, содержащим дополнительные координирующие атомы .....	29
1.2.4. Галогенидные и боргидридные $\beta$ -дикетиминатные комплексы.....	33
1.2.5. $\beta$ -Дикетиминатные комплексы с N-донорными лигандами .....	37
1.2.6. Алкильные, бензильные и гидридные $\beta$ -дикетиминатные комплексы.....	40
1.3. Комплексы двухвалентных лантаноидов .....	44
1.3.1. Гомолептические бис- $\beta$ -дикетиминатные комплексы .....	44
1.3.2. Гетеролептические $\beta$ -дикетиминатные комплексы .....	46
1.3.3. Восстановительные свойства комплексов Ln(II) .....	48
1.4. Заключение .....	53
Глава 2. Экспериментальная часть .....	55
2.1. Общие положения .....	55
2.2. Описание методик синтеза .....	57
2.2.1. Синтез иодидных комплексов <b>1-Ln</b> .....	57
2.2.2. Синтез тиолатных комплексов .....	59

2.2.3. Реакции <b>1-Nd</b> и <b>1-Sm</b> с моно- и дихалькогенидами калия.....	62
2.2.4. Изучение олигомеризации комплексов Sm(II) и их реакционная способность.....	63
Глава 3. Результаты и обсуждение .....	69
3.1. Серии иодо- $\beta$ -дикетиминатных ( <b>1-Ln</b> ) и $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов ( <b>2-Ln</b> , <b>3-Ln</b> , <b>4-Ln</b> ).....	70
3.1.1. Особенности синтеза и характеристики .....	71
3.1.2. Особенности строения.....	74
3.1.3. Фотофизические свойства комплексов <b>1-4-Ln</b> .....	80
3.2 Реакции <b>1-Ln</b> (Ln = Nd, Sm) с моно- и дихалькогенидами калия .....	86
3.3. Исследование олигомеризации комплекса <b>6-Sm</b> при десольватации и влияния среды проведения реакции ионного обмена между SmI <sub>2</sub> и K(Nacnac) на состав и строение продуктов .....	91
3.3.1. Изучение условий десольватации комплекса <b>6-Sm</b> и образования промежуточных частично сольватированных форм .....	92
3.3.2. Изучение влияния среды проведения реакции между K(Nacnac) и SmI <sub>2</sub> на состав продуктов .....	96
3.3.3. Реакции окисления комплексов <b>7-Sm</b> и <b>8-Sm</b> .....	98
3.3.4. Молекулярные структуры <b>6-9-Sm</b> .....	101
3.3.5. Молекулярные структуры <b>10-14-Sm</b> .....	107
3.4. Заключение .....	113
Выводы.....	116
Список литературы .....	117
Приложение .....	132

## Список сокращений

КС	Координационная сфера
КЧ	Координационное число
ЭЯ	Элементарная ячейка
РЗЭ, RE	Редкоземельные элементы: Sc, Y, La–Lu
Ln	Лантаноиды: La–Lu
ТМ	Переходный металл
АМ	Щелочной металл
Hal	Галоген
Q	Халькоген
L	Лиганд
Пролиганд	Протонированная форма анионного лиганда
solv	Координированный или сольватный растворитель
R	Алкильный заместитель или лиганд
Me	Метил
<i>i</i> Pr	<i>Изо</i> -пропил
Bu	Бутил
<i>t</i> Bu	<i>Трет</i> -бутил
Ar	Арил
Ph	Фенил
<i>o</i> Xyl, <i>m</i> Xyl	<i>Орто</i> -, <i>мета</i> -ксилил, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub>
Bn	Бензил
Dipp	2,6-Диизопропилфенил
Mes	Мезитил, 2,4,6-триметилфенил
Tms	SiMe <sub>3</sub>
Ts	Тозил, MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
Ad	Адамантил
en	Этиленовый мостик, –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –
Phen	Фенилен, –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –
Наснас	$\beta$ -Дикетиминат {CH(CMeNDipp) <sub>2</sub> } <sup>–</sup>



Nacnac'	Дважды депротонированный дикетимин, {CH(CMeNDipp)(C(CH <sub>2</sub> )NDipp)} <sup>2-</sup>
<sup>R</sup> Nacnac <sup>R'</sup>	{CH(CRNR') <sub>2</sub> } <sup>-</sup>
Nacnac <sup>R'</sup>	{CH(CMeNR') <sub>2</sub> } <sup>-</sup>
Py	Пиридин
SPy	2-Пиридилтиолат
ТГФ, thf	Тetraгидрофуран
Tol	Толуол
Et <sub>2</sub> O	Диэтиловый эфир
Dme	Диметоксиэтан
dpm	2,2,6,6-тетраметил-гептан-3,5-дионат, {(CMe <sub>3</sub> C(O)) <sub>2</sub> CH} <sup>-</sup>
Diox	Диоксан
Tmeda	Тетраметилэтилендиамин
РСА	Рентгеноструктурный анализ
РФА	Рентгенофазовый анализ
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ИК	Инфракрасный
ТГА	Термогравиметрический анализ
ЭДС	Энергодисперсионная спектроскопия

## Введение

### *Актуальность темы исследования*

В настоящее время наблюдается большой интерес к химии редкоземельных элементов (РЗЭ) в разных областях науки, обусловленный уникальностью свойств их соединений. К РЗЭ (RE), как правило, относят семейство лантаноидов (Ln), в которое входят элементы с лантана по лютеций, а также скандий и иттрий. Катионы  $RE^{3+}$  являются жёсткими кислотами Льюиса с относительно большими ионными радиусами и обладают большим сродством к фториду, хлориду и лигандам, координирующимся атомами кислорода или азота. При близости химических свойств ионные радиусы катионов  $RE^{3+}$  уменьшаются в ряду лантаноидов от La к Lu, Sc замыкает этот ряд, а Y имеет промежуточное значение и располагается между Dy и Ho. Это даёт редкую и полезную для каталитических применений возможность плавно изменять ионный радиус катиона при одинаковом лигандном окружении, добиваясь необходимой открытости координационного центра. Кроме того, в ряду лантаноидов заполняется  $4f$ -оболочка; за счёт экранирования и ограниченного распределения в пространстве,  $f$ -электроны не участвуют в связывании, что обеспечивает строго ионный характер связей лантаноидов с лигандами. Однако, постепенное заполнение  $f$ -уровня делает более устойчивыми «нестандартные» для других лантаноидов степени окисления  $4+$  для Ce,  $2+$  для Eu, Sm и Yb [1]. Благодаря присутствию  $f$ -электронов проявляются уникальные люминесцентные свойства лантаноидов с узкими характеристичными полосами эмиссии  $f-f$  переходов, в том числе и в ближней ИК-области, находящие применение в лазерных установках и производстве оптоволокна [2]. Большое число неспаренных электронов на  $f$ -уровне у катионов  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  также приводит к проявлению заметных магнитных свойств, что позволяет рассматривать комплексы этих элементов в качестве перспективных молекулярных магнетиков.

Большой интерес исследователей вызывают соединения, в которых лантаноиды находятся в окружении нетипичных для них лигандов — например, координированных атомами, являющимися мягкими основаниями Льюиса ( $SR^-$ ,  $PR_2^-$ ). Необычное сочетание лантаноида и тяжёлого халькогена в одном комплексе выглядит перспективным для создания люминесцентных и магнитных материалов [3–5]. Связывание жёсткой кислоты (RE) и мягкого слабого основания Льюиса (например, фосфин) в виде нарушенной пары Льюиса (от Frustrated Lewis Pairs, FLP) представляет высокий интерес для каталитических применений [6–9]. Для кинетической стабилизации комплексов с таким связыванием RE–L используются разнообразные объёмные органические лиганды.

Широкое распространение получили циклопентадиенильные лиганды, как одни из первых использованных вспомогательных «непричастных» (spectator) лигандов. Лиганды такого типа

занимают место в координационной сфере и могут нести отрицательный заряд, однако сами не проявляют реакционной способности по отношению к субстратам, с которыми реагирует металлоцентр или другие лиганды. По мере развития металлоценовой химии, развитие получили также и разнообразные азот-донорные лиганды, относительно прочно координирующиеся к лантаноиду. За счёт богатства вариаций и лёгкости модификации, они могут обеспечивать разную закрытость координационного центра, обладать редокс-активностью, нести функциональные группы, приводящие к дополнительной координации, и хромофорные фрагменты, возбуждающие собственную люминесценцию катиона лантаноида. В настоящее время известно множество семейств азот-донорных лигандов, включая нейтральные амины или имины ( $\text{NR}_3$  или  $\text{RN}=\text{CR}'$ ), отрицательно заряженные амиды ( $\text{NR}_2^-$ ) и более сложные системы, в которых функциональные группы соединены предельными или непредельными углеродными мостиками.  $\beta$ -Дикетиминаты образуют одно из таких семейств.

К  $\beta$ -дикетиминатам относят производные ацетилацетона с общей формулой  $\{\text{CH}(\text{CRNR}')_2\}^-$ , где в качестве R обычно используются алкильные (Me, *t*Bu), силильные ( $\text{SiMe}_3$ ), фенильные заместители, а в качестве R' — силильные, разнообразные арильные заместители, а также заместители, связанные с амидной или амино-группой  $(\text{CH}_2)_n\text{NR}^-$  или  $(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$ , обеспечивающие дополнительную координацию лиганда. Ранее  $\beta$ -дикетиминаты широко использовались в химии переходных металлов, однако примеры комплексов РЗЭ, стабилизированных  $\beta$ -дикетиминатами, с наиболее нестандартными для РЗЭ лигандами (халькогенидными, имидными, пниктидными) известны только для скандия и иттрия, не имеющих f-оболочки [10–14]. Для  $\beta$ -дикетиминатных комплексов РЗЭ преимущественно изучались каталитические свойства, физико-химические свойства (такие как магнитные свойства, люминесценция) оставались без внимания.

В качестве объектов исследования были выбраны иодидные комплексы лантаноидов с лигандом  $\text{Nacnac}$  ( $\{\text{CH}(\text{CMeNDipp})_2\}^-$ ) как удобные предшественники для синтеза комплексов с халькоген-донорными лигандами: тиолатами и халькогенидами. Поскольку ранее упоминалось, что  $\beta$ -дикетиминат  $\text{Nacnac}^{o\text{-Xyl}}$  может выступать в качестве антенны для катиона  $\text{Tb}^{3+}$  [15], любопытным представлялось использование выбранного  $\beta$ -дикетимината для возбуждения люминесценции других лантаноидов и сочетание антенных свойств  $\beta$ -дикетимината и тиолатов в одном соединении. Показанная на других примерах устойчивость выбранного дикетимината к восстановлению позволяет досконально изучить процессы комплексообразования для соединений  $\text{Sm}^{2+}$ , которые могут быть использованы для получения комплексов с халькогенидными лигандами в ходе восстановления подходящего халькоген-содержащего предшественника. Получение подобных соединений в чистом виде и изучение их свойств остаётся нетривиальной задачей, актуальной и по сей день.

Помимо прочего, вызывает интерес изменение структуры и свойств комплексов при удалении из них координированного растворителя (ТГФ). С точки зрения фотофизических свойств, ТГФ в координационной сфере лантаноида может оказывать негативный эффект на люминесценцию  $\text{Ln}^{3+}$  из-за безызлучательного рассеяния энергии при колебании С–Н связей, расположенных близко к металлуцентру [16]. Также ТГФ может влиять на возможность образования комплексов с нетипичными для лантаноидов лигандами. В некоторых случаях для комплексов со связью Ln–E (E = P, As [17–19], Ga [20]) наблюдалось раскрытие цикла ТГФ и внедрение дианионного фрагмента  $\text{O}(\text{CH}_2)_4^{2-}$  по связи Ln–E. К подобному продукту приводило восстановление ТГФ с образованием бутоксидного мостика при попытке получения комплексов двухвалентных лантаноидов с низким окислительно-восстановительным потенциалом  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$  (La, Pr) [21]. По этим причинам получение бессольватных комплексов представляется привлекательным как для Ln(III), так и для Ln(II), и  $\beta$ -дикетиминатные комплексы подходят для исследования влияния десольватации на физико-химические свойства и реакционную способность соединений.

#### ***Степень разработанности темы***

$\beta$ -дикетиминаты — достаточно широкий класс «непричастных» лигандов, известный в металл-органической химии уже более 20 лет. В настоящее время структурно охарактеризовано порядка 400 молекулярных  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов. Работы 2020-2022 годов, посвящённые, среди прочего, изучению соединений Sm(II) и Yb(II), говорят о неугасающем интересе и далекоидущих перспективах использования  $\beta$ -дикетиминатов в химии лантаноидов. Потенциальные применения преимущественно сконцентрированы на гетерогенном катализе несмотря на то, что  $\beta$ -дикетиминаты, как производные  $\beta$ -дикетонатов [22, 23], могут обладать привлекательными люминесцентными свойствами и способностью к сенсбилизации люминесценции лантаноидов. Поскольку лишь в одной работе описана люминесценция  $\beta$ -дикетиминатного комплекса  $\text{Tb}^{3+}$  [15], можно утверждать, что антенные свойства дикетиминатов до сих пор оставались за рамками исследований.

С другой стороны, наряду с другими азот-донорными лигандами  $\beta$ -дикетиминаты рассматриваются в качестве аналогов циклопентадиенидных лигандов, которые способны стабилизировать комплексы с нетипичными для лантаноидов лигандами — пниктоген-, халькоген-донорными, а также гидридными и диазотными лигандами [24, 25]. Однако для  $\beta$ -дикетиминатов такие соединения практически не известны. Так, по данным Кембриджского банка структурных данных (версия CCDC 2022.3.0), на начало 2023 года было известно 128 структур молекулярных халькогенидных комплексов РЗЭ. Всего 7 комплексов содержат  $\beta$ -дикетиминаты, и 6 из них — комплексы скандия, который значительно отличается от других РЗЭ по реакционной способности из-за меньшего радиуса катиона  $\text{Sc}^{3+}$  [10, 14, 26]. Молекулярных

халькогенолатных комплексов (содержащих анион  $QR^-$ ,  $Q = S, Se, Te$ ) больше, для РЗЭ известно 370 структур, но  $\beta$ -дикетиминатные комплексы среди них всё так же редки: 7 комплексов скандия и 6 — других РЗЭ [13, 27, 28]. Таким образом, с точки зрения стабилизации нестандартных анионов в комплексах лантаноидов потенциал использования  $\beta$ -дикетиминатов также не раскрыт.

### ***Цель работы***

Разработка методов синтеза  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов, содержащих иодидные и халькоген-донорные лиганды, изучение их состава, строения, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств; определение взаимосвязи между содержанием ТГФ в иодо- $\beta$ -дикетиминатных комплексах Sm(II), их строением и реакционной способностью.

В ходе работы решались следующие **задачи**:

- разработка методик синтеза иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных ( $SPh^-$ ,  $SPy^-$ ) комплексов ряда лантаноидов с разным ионным радиусом (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy), а также бессольватных  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов с катионами разных размеров (Nd и Tb);
- изучение фотофизических свойств полученных иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов в твёрдом виде и в растворе;
- исследование возможности получения моно- и дихалькогенидных  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов по реакциям ионного обмена;
- изучение десольватации иодо- $\beta$ -дикетиминатного комплекса Sm(II) и селективное выделение продуктов разной нуклеарности;
- сравнение реакционной способности частично сольватированного и десольватированного иодо- $\beta$ -дикетиминатных комплексов Sm(II) по отношению к источникам халькогена.

### ***Научная новизна***

В первую очередь, исследование было направлено на расширение сферы применений  $\beta$ -дикетиминатных лигандов в химии лантаноидов, в том числе, для стабилизации комплексов с халькоген-донорными лигандами и комплексов Sm(II). Для полученных иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов впервые были определены триплетные уровни лигандов, показывающие, что как  $\beta$ -дикетиминатный, так и тиолатные лиганды могут выступать антенной для возбуждения люминесценции  $Tb^{3+}$  в видимой области. Было установлено, что в изучаемых соединениях тербия на эффективность люминесценции в большей степени влияет геометрия КС  $Tb^{3+}$ , чем наличие или отсутствие координированного тетрагидрофурана (ТГФ).

Впервые было показано, что реакции ионного обмена, успешно использованные в первой части работы для получения  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов, не подходят для синтеза

моно- или ди-халькогенидных комплексов Nd, Sm. В уникальном случае  $K_2Se$  было обнаружено неожиданное восстановление  $Sm^{3+}$  до  $Sm^{2+}$ , предположительно вызванное стерической загруженностью КС.

Была показана зависимость строения иодо- $\beta$ -дикетиминатных комплексов Sm(II) от количества координированных молекул ТГФ. Установлено, что их строение влияет на их реакционную способность по отношению к иоду и источникам халькогена ( $SePPh_3$ ,  $TePPh_3$ ), строение и состав образующихся продуктов окисления. Известные до настоящего времени примеры халькогенидных комплексов РЗЭ с  $\beta$ -дикетиминатным лигандом ограничивались шестью комплексами скандия и одним комплексом иттрия (по данным CCDC 2022.3.0) с монохалькогенидными мостиками. В настоящей работе впервые получены  $\beta$ -дикетиминатные комплексы самария с дихалькогенидными мостиками  $\mu^3-Se^{2-}$ ,  $\mu^3-Te^{2-}$ ,  $\mu-Te_2^{2-}$ .

### ***Теоретическая и практическая значимость работы***

В данной работе были подобраны удобные условия для синтеза иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов, установлено строение продуктов и детально изучены их фотофизические свойства. Была изучена направленная олигомеризация иодо- $\beta$ -дикетиминатного комплекса Sm(II), позволяющая получить комплексы разной ядерности. Они обладают потенциалом использования в качестве многоэлектронных восстановителей, что было продемонстрировано при окислении частично сольватированного и полностью десольватированного комплексов.

Суммарно было охарактеризовано 29 новых  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов с галогенидными и халькоген-донорными лигандами. Все результаты рентгеноструктурных исследований новых соединений включены в Кембриджскую базу структурных данных. Получена фундаментальная информация о положении триплетных уровней  $\beta$ -дикетиминатного, тиофенолятного и 2-пиридилтиолатного лигандов, которая может быть использована в дальнейшем для подбора подходящего лиганда-антенны или конструирования новых.

### ***Методология и методы исследования***

Методология исследования включает разработку и оптимизацию условий синтеза новых соединений заданного состава, структурную характеристику монокристаллических образцов, определение фазового состава продукта набором физико-химических методов и дальнейшее изучение фотофизических свойств или реакционной способности. Все соединения РЗЭ, включенные в работу, чувствительны к влаге и воздуху, поэтому все манипуляции с ними проводились в аргоновом перчаточном боксе или с использованием аргон-вакуумной линии в сосудах Шленка или двухсекционных запаянных ампулах. Строение новых соединений устанавливалось методом рентгеноструктурного анализа (РСА), состав твёрдой фазы подтверждался спектральными методами (ЭДС, ЯМР, ИК-спектроскопия), порошковой

дифракцией (РФА) и элементным анализом в зависимости от применимости и эффективности выбранных методов в каждом отдельном случае. Фотофизические свойства изучались методами UV-Vis спектроскопии поглощения и фотолюминесцентной спектроскопии.

***На защиту выносятся следующие положения:***

- разработанные методики синтеза иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов и данные об их фотофизических свойствах;
- разработанные методики получения бессольватных иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов лантаноидов;
- данные о влиянии состава и строения  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов тербия на эффективность их люминесценции;
- данные о взаимосвязи состава, строения и окислительно-восстановительных свойств сольватированных и бессольватных комплексов Sm(II);
- структурные, термические и спектральные характеристики полученных соединений.

***Степень достоверности результатов исследований***

Достоверность результатов исследования основывается на высоком методическом уровне проведения работы, воспроизводимости результатов, согласованности экспериментальных данных, полученных разными физико-химическими методами, между собой и с данными других исследований. Информативность и значимость исследования подтверждается признанием мировым сообществом, а именно публикацией в высокоуровневых международных журналах и высокой оценкой на международных и всероссийских конференциях (награды за лучший доклад разной степени на конференциях The School-Conference for Young Scientists “Novel Trends in Inorganic Chemistry” (Астрахань, 2018), Неорганические соединения и функциональные материалы (Новосибирск, 2019) и «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022). Результаты исследования были отмечены стипендией им. А.В. Николаева за успехи в научной работе (2022-2023).

***Апробация работы***

Материалы диссертации были представлены на девяти международных и российских конференциях. The School-Conference for Young Scientists “Novel Trends in Inorganic Chemistry” (Астрахань, 2018); Всероссийская конференция «V Российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2019); 5<sup>th</sup> EuChemS Inorganic Chemistry Conference EICC-5 (Москва, 2019); Organometallic Chemistry Around the World, 7th Razuvaev Lectures (Нижний Новгород, 2019); V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2019); Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель» (Новосибирск, 2020); XXVIII Международная Чугаевская конференция по

Координационной химии (Туапсе, Ольгинка, Краснодарский край, 2021); VII Российский день редких земель (Казань, 2022); IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022).

#### ***Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия***

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

#### ***Публикации***

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в журналах, рецензируемых Web of Science и Scopus, из них 3 статьи в международных журналах и 1 статья в российском журнале, а также 9 тезисов конференций. Отдельные части работы были выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ 18-03-01192) и Российского Научного Фонда (РНФ 16-13-10294 и РНФ 22-23-00983).

#### ***Личный вклад автора***

Автором были проведены разработка методик синтеза комплексов РЗЭ, получение монокристаллов соединений, пригодных для характеристики методом РСА, подтверждение состава методами ЯМР, ИК-спектроскопии, порошковой дифракции и элементного анализа, подготовка образцов для термогравиметрического анализа (ТГА), регистрация спектров поглощения и люминесценции в растворе, а также обработка полученных данных. Образцы для всех аналитических процедур подготавливались автором, ИК-спектры, спектры поглощения и люминесценции в растворе регистрировались автором. Проведение рентгеноструктурных экспериментов и расшифровка структур выполнена Сухих Т.С. (ИНХ СО РАН). Регистрация спектров твердотельной люминесценции проводилась Рядуном А.А. (ИНХ СО РАН). Термогравиметрические эксперименты проводились Плюсниным П. Е. (ИНХ СО РАН). Анализ, обсуждение и интерпретация результатов, подготовка текстов публикаций проводились совместно с научным руководителем.

#### ***Структура и объём диссертации***

Диссертация изложена на 148 страницах и содержит 33 схемы, 6 таблиц, 17 рисунков и 19 приложений. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, приложения и списка литературы (178 наименований).



## Глава 1. Литературный обзор

В этой главе будут обсуждены известные комплексы Ln(II) и Ln(III), содержащие  $\beta$ -дикетиминатный лиганд. Поскольку возможность функционализации  $\beta$ -дикетимина ограничена только её целесообразностью и фантазией синтетиков, ряд обсуждаемых комплексов будет сужен до соединений с  $\beta$ -дикетиминатами  $^R\text{Nacnac}^{R'}$  с алкильными/арильными или силильными заместителями в углеродной цепи (R) и при атомах азота (R'). Не будут рассматриваться  $\beta$ -дикетиминаты, включённые в разветвлённые сопряжённые системы макроциклических лигандов, и лиганды с объединёнными в цикл R и R' заместителями. Также комплексы скандия останутся вне обсуждения ввиду большой разницы в строении и реакционной способности между ними и комплексами лантаноидов, включая иттрий, из-за гораздо меньшего размера катиона  $\text{Sc}^{3+}$  и возможности участия его  $d$ -орбиталей в связывании.

### 1.1. Общие тенденции в синтезе и строении соединений на основе $\beta$ -дикетиминов

#### 1.1.1. Синтез исходных $\beta$ -дикетиминов

Симметричные и асимметричные  $\beta$ -дикетимины с арильными заместителями могут быть получены при конденсации пентандиона с соответствующим анилином в присутствии кислоты (HCl,  $p$ -TsOH) [29]. При синтезе асимметричных  $\beta$ -дикетиминов используется избыток пентандиона (схема 1.1). В качестве альтернативного метода конденсации, большой избыток пентандиона и анилин могут нагреваться без растворителя или кислоты до 130-140 °C [30–32], давая промежуточный  $\beta$ -енаминокетон с высоким выходом. Для активации кето-группы при введении алкильных (арильных) линкеров может использоваться соль Меервейна [33, 34] или  $\text{P}_2\text{O}_5$  [31]. Порядок введения заместителей важен при получении  $\beta$ -дикетиминов, содержащих в одном из заместителей дополнительную активную OH-группу [35].

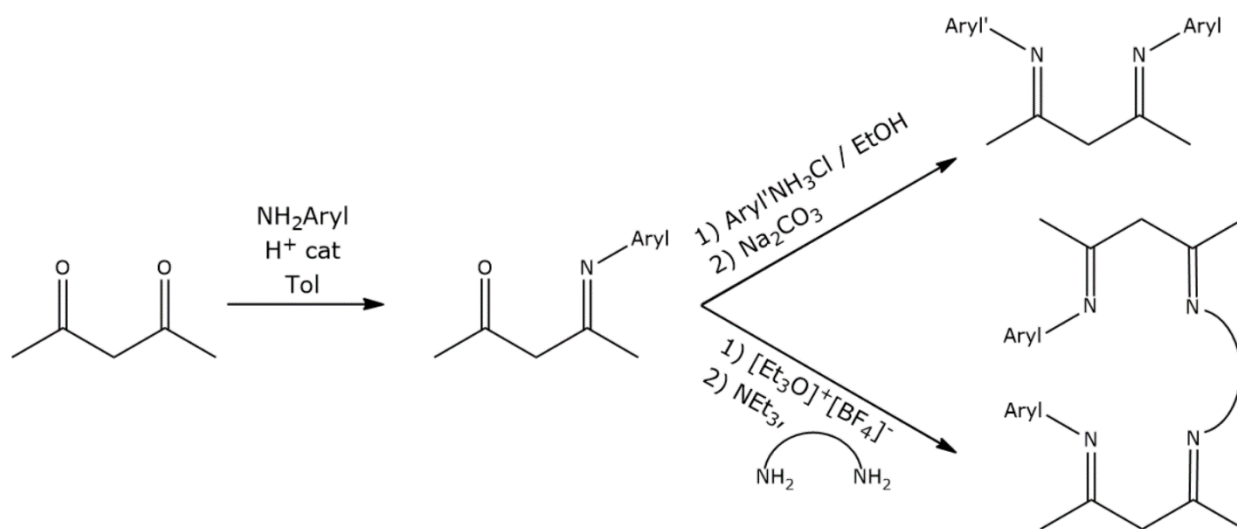
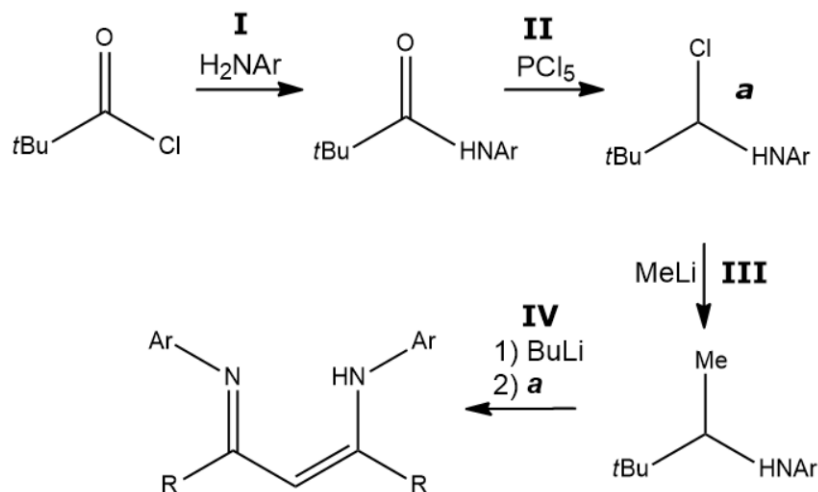


Схема 1.1. Синтез  $\beta$ -дикетиминов по реакциям конденсации.

При получении  $\beta$ -дикетиминов с объёмными трет-бутильными заместителями в  $\alpha$ -положении углеродной цепи конденсация дивалоилметана с анилинами не происходит по стерическим причинам, и лишь промежуточный енаминокетон может быть выделен. Для получения требуемых  $\beta$ -дикетоиминов  $H^{(R)Nacnac^{(R' )}}$  с объёмными R и R' заместителями используется более сложный экспериментально многостадийный синтез (схема 1.2) [29]. Метод позволяет получать объёмные  $\beta$ -дикетимины с суммарным выходом порядка 60-70 %, а также асимметричные  $\beta$ -дикетимины.



**Схема 1.2.** Синтез  $H^{(R)Nacnac^{(R' )}}$  с объёмными заместителями R и R' (R = *t*Bu, R' = Dipp). **I:** NEt<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. **II:** PCl<sub>5</sub>, бензол; перегонка. **III:** MeLi (изб), Et<sub>2</sub>O; гидролиз. **IV:** TMEDA, BuLi, -78 °C; a, гидролиз.

Для синтеза силилированных  $\beta$ -дикетиминов используются реакции алкильных солей AM(CHTms<sub>2</sub>) (или других AM(CR<sub>3</sub>)) щелочных металлов (Li, Na, K) с нитрилами, не содержащими  $\alpha$ -протонов. Реакция протекает через образование связи C–C между нитрильным фрагментом и метильным углеродом и миграцию Tms от последнего к атомам азота (схема 1.3). В более ранней работе [36] указывается, что реакция AM(CHTms<sub>2</sub>) с бензонитрилом приводит к  $\beta$ -дикетиминату AM независимо от стехиометрии. Однако позже была исследована реакция Li(CHTms<sub>2</sub>) с *t*BuCN [37], которая также не зависит от стехиометрии, однако приводит к уже к продукту внедрения нитрила по C–Li связи и миграции группы Tms в соотношении 1:1. При добавлении ArylCN возможно селективное выделение асимметричного *трет*-бутил-арилзамещённого  $\beta$ -дикетимината.  $\beta$ -Дикетиминаты калия и лития проявляют C-нуклеофильность в  $\gamma$ -положении, допускающую дальнейшую модификацию  $\beta$ -дикетимина (например, получение бис-дикетиминатного производного  $(H^{R}Nacnac^{R'})_2CH_2$  [36] или трикетимината  $H\{C(Me)N(o-Xyl)\}_3$  [38]).

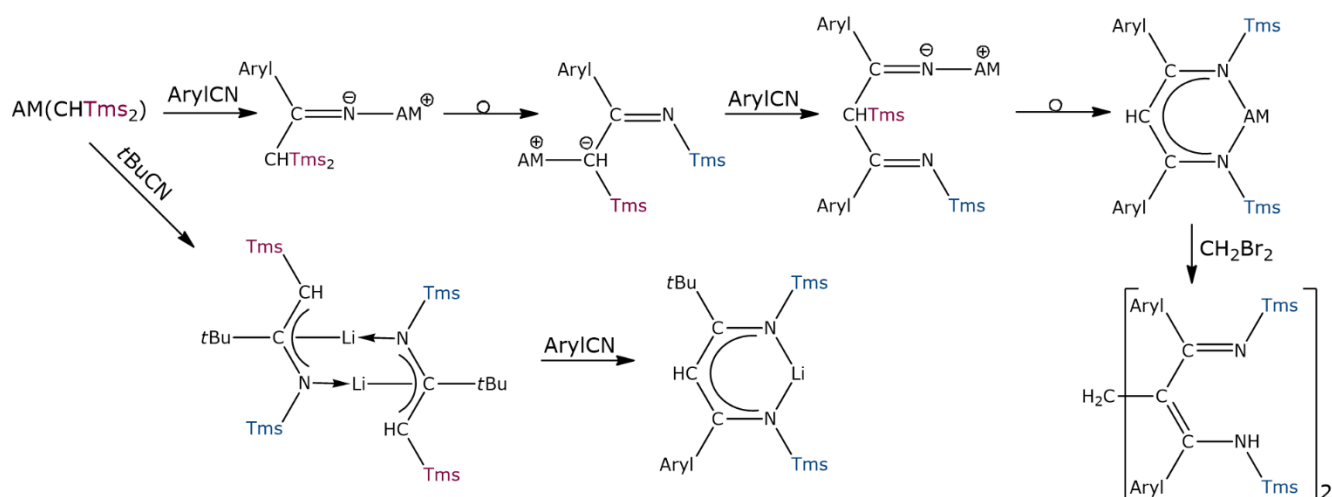


Схема 1.3. Синтез  $H(RNacnac^{Tms})$ .

Более экзотические методики синтеза  $\beta$ -дикетиминов обсуждаются в обзоре [39].

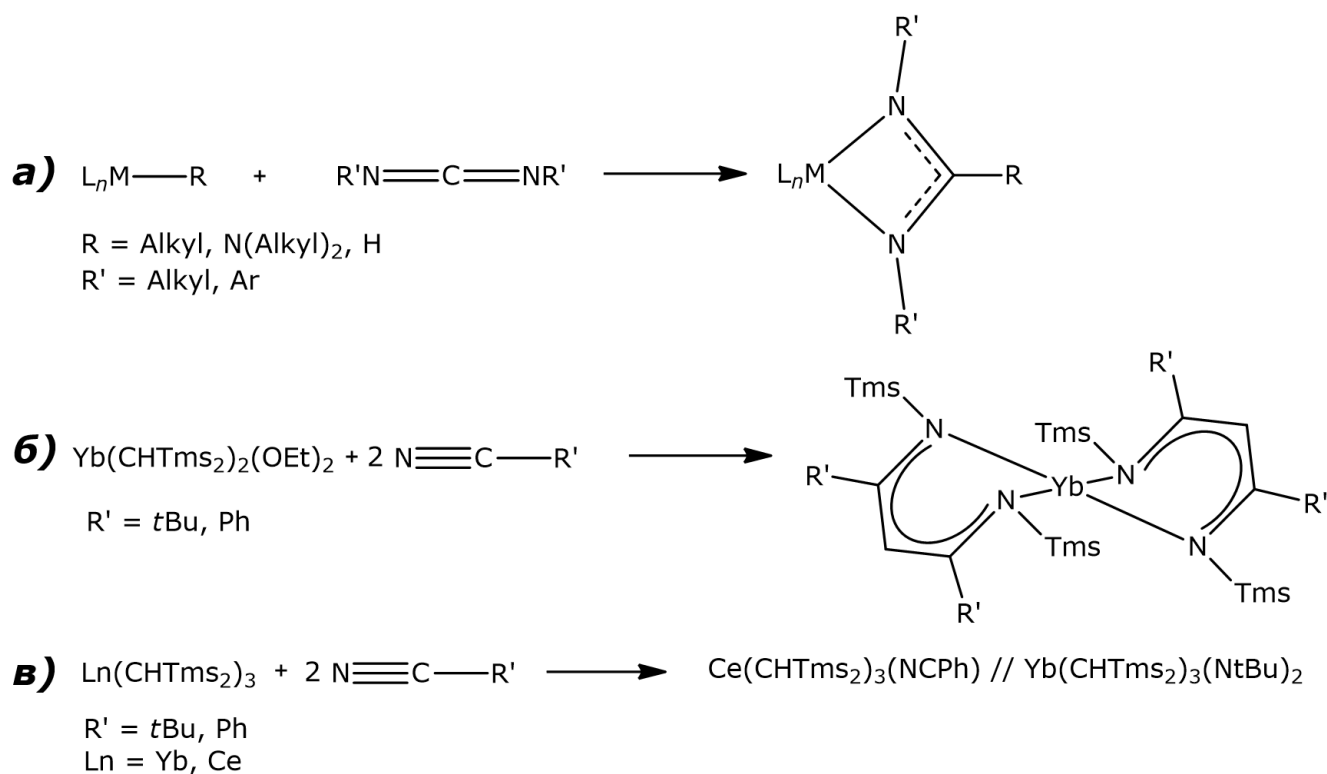
### 1.1.2. Методики синтеза $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов

Все соединения лантаноидов с  $\beta$ -дикетиминатными лигандами чувствительны к влаге и кислороду воздуха из-за высокой основности  $\beta$ -дикетиминатов. Все манипуляции по выделению металл-органических соединений, описанные далее, выполняются с использованием техники Шленка и перчаточных боксов в вакууме или в атмосфере очищенного инертного газа (азот, аргон). Стандартные растворители для этой области химии — апротонные полярные (ТГФ, диэтиловый эфир, диметоксиэтан, реже — ДМФ, ТМЕДА) и аполярные (толуол, гексан, пентан).

К двум основным подходам к синтезу  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов относятся реакции ионного обмена между неорганической солью лантаноида ( $LnHal_3$ , где  $Hal = Cl, Br, I$ ) и солью  $\beta$ -дикетимина ( $AM(RNacnac^{R'})$ ,  $AM = Li, Na, K$ ) и кислотно-основное взаимодействие  $\beta$ -дикетимина и комплекса лантаноида (например, вида  $LnL_3$ ) с более основными лигандами ( $L = O^tBu^-, N(SiMe_3)_2^-, Alkyl^-, BH_4^-$ ). В результате могут образовываться комплексы с разной стехиометрией  $[Ln(RNacnac^{R'})_n L_m(soln)_x]$  ( $n = 1, 2$ ;  $L =$  другой анионный лиганд,  $m = 2, 1$ ;  $soln =$  координированный растворитель) в зависимости от заместителей в дикетиминате и типа других лигандов. Зачастую использование  $LnL_3$  позволяет подобрать менее полярный растворитель благодаря их большей растворимости по сравнению с галогенидами лантаноидов, а следовательно, получать бессольватные комплексы. В случае стерически менее объёмных  $\beta$ -дикетиминатов оба подхода позволяют синтезировать гомолептические трис-дикетиминатные комплексы  $Ln(III)$  (см. часть 1.2.1) или бис-дикетиминатные комплексы  $Ln(II)$ .

В случае упомянутых двух подходов используются готовые  $\beta$ -дикетимины (или их соли, выделенные в индивидуальном виде или полученные *in situ*). В отличие от распространённых амидинатных и гуанидинатных комплексов лантаноидов (схема 1.4a) [40–44], в синтезе  $\beta$ -

дикетиминатных комплексов практически не используются реакции внедрения непредельных органических молекул по связи Ln–C, Ln–N или Ln–H. Тем не менее, ранее отмечалось, что взаимодействие алкильного комплекса Yb(II) [Yb(CHTms<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)] с бензонитрилом приводит к образованию бис-дикетиминатного комплекса [Yb(PhNacnac<sup>Tms</sup>)<sub>2</sub>] (схема 1.4б) [45, 46] по аналогии с описанными ранее реакциями AM(CH<sub>2</sub>Tms). Авторы упоминают, что использование двух различных нитрилов в одном синтезе может приводить к смеси комплексов с симметричным и ассиметричным β-дикетиминатом и не протекают селективно. Попытки получить аналогичным способом комплексы Ln(III) не увенчались успехом и привели к координации нитрилов донорными атомами азота к лантаноиду без внедрения по связи Ln–C (схема 1.4в) [47]. В дальнейших публикациях не упоминаются повторные эксперименты по синтезу β-дикетиминатных комплексов из алкильных комплексов лантаноидов и нитрилов.

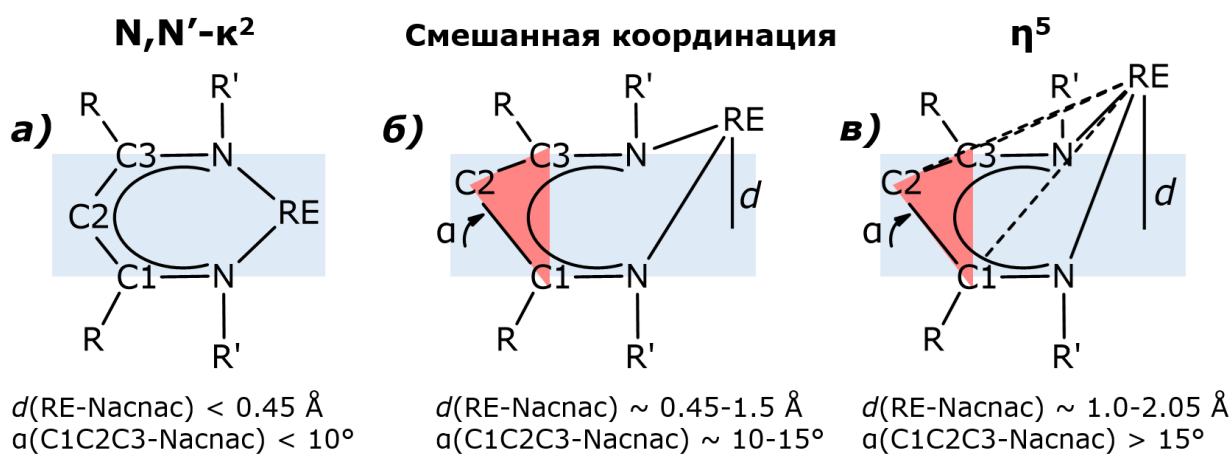


**Схема 1.4.** Получение а) амидинатных и гуанидинатных, б) β-дикетиминатного комплексов по реакциям внедрения карбодиимидов или нитрилов по связи Ln–R. в) Реакция алкильных комплексов Ln(III) с нитрилами.

Таким образом, кислотно-основное взаимодействие и реакции ионного обмена остаются актуальными и эффективными методами синтеза β-дикетиминатных комплексов лантаноидов. Все остальные β-дикетиминатные комплексы лантаноидов, за исключением вышеуказанного примера, были получены первым или вторым способом.

### 1.1.3. Основные особенности строения $\beta$ -дикетимината в комплексах лантаноидов

Несмотря на множество вариантов координации  $\beta$ -дикетиминатов в комплексах щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов [39], которые зависят как от заместителей лиганда, так и от природы металла, в комплексах лантаноидов распространены всего три типа координации (схема 1.5): плоская или близкая к плоской  $\kappa^2$ -, близкая к шапочной  $\eta^5$ -координация и смешанная, по характеристикам не относящаяся к двум другим. При депротонировании дикетимина отрицательный заряд делокализуется по всей сопряжённой системе. Жёсткая ароматическая система  $\beta$ -дикетимината мало подвержена деформациям, и практически во всех комплексах лантаноидов  $\beta$ -дикетиминат координирован обоими атомами азота лиганда. Некоторое нарушение плоскости фрагмента (N C1 C2 C3 N') может быть вызвано отклонением атома C2 от плоскости остальных атомов, поэтому оптимально выбирать характеристичные параметры для описания металлоцикла, опираясь на плоскость, образованную атомами (N C1 C3 N') (основная плоскость Nacnac, далее  $d$  — расстояние от Ln до неё). В более редких случаях атом C1 также может отклоняться от средней плоскости на расстояние до 0.24 Å. Такая координация наблюдается в комплексах  $[\text{Ce}(\textit{p}\text{-tBuPhenNacnac}^{\text{Tms}})(\text{NTms}_2)_2]$  [47] и  $[\text{Yb}(\text{ToI,AdNacnac}^{\text{Tms}})_2]$  [48] и может быть вызвана стерическими причинами или локализацией отрицательного заряда на атоме азота ( $\text{N}^-(\text{R}')\text{C}(\text{R})=\text{CC}(\text{Me})=\text{N}(\text{R}')$ , кето-иминовая форма).



**Схема 1.5.** Основные типы координации  $\beta$ -дикетимината в комплексах лантаноидов.

Статистические данные для оценки диапазонов были выбраны на основании структурных данных библиотеки CCDC (версия 2022.3.0) и проанализированы с помощью Mercury (2022.3.0). Гистограммы распределений выбранных параметров приведены в приложении 1.

Особенный случай представляет комплекс  $[\text{La}_4(\text{Nacnac}^{o\text{-OMePh}})_4\text{O}_2(\text{OH})_4]$ , выбивающийся из статистики распределения дистанций ( $d = 2.05 \text{ \AA}$ ) [49].  $\beta$ -Дикетиминат в нём содержит дополнительные координирующие метокси-группы в *орто*-положении. Отталкивание метокси-групп от двух мостиковых  $\text{OH}^-$  и одного  $\text{O}^{2-}$  лигандов приводит к повороту арильных

заместителей дикетимината, при котором метокси-группы направлены в противоположную атомам азота сторону, что и вызывает сильный изгиб металлоцикла. В целом, наибольшие значения  $d = 1.84\text{--}1.89 \text{ \AA}$  наблюдаются в комплексах, в которых  $\beta$ -дикетиминат содержит дополнительный координирующий гетероатом, присоединённый через этильный мостик [50, 51], или находящийся в *орто*-положении ароматического заместителя [35, 52, 53], а также в комплексах с двойными дикетиминатами, связанными через циклогексильный мостик [30, 32, 54].

При жёсткой сопряжённой системе скелета NC1C2C3N'  $\beta$ -дикетиминаты способны гибко подстраиваться под координационное окружение металла. За счёт изгиба металлоцикла лиганд способен закрыть часть КС при недостаточном её насыщении ( $\eta^5$ - или смешанный тип координации), что чаще наблюдается для крупных лантаноидов начала ряда. В диапазоне  $d = 1.55\text{--}2.05 \text{ \AA}$  встречаются только комплексы лантаноидов первой половины ряда, соединения крупного Yb(II) и несколько исключений в виде комплексов Y в перегруженном координационном окружении.  $\eta^5$ -Координация осуществляется при особенно высокой загруженности КС, например, в комплексах с объёмными амидными (NTms<sub>2</sub> [47, 52, 55–58], NHDipp [59]) или алкильными СНТms<sub>2</sub> [46, 60] лигандами и  $\beta$ -дикетиминатом с объёмными заместителями Tms ([Ln(<sup>Ph</sup>Nacnac<sup>Tms</sup>)<sub>2</sub>Cl] [46, 47, 57, 61]) или Dipp (в т. ч. в комплексах Ln(II) [Ln(Nacnac)<sub>2</sub>], Ln = Eu [62], Sm [63]). Стоит отметить, что комплексы с необычайно маленьким  $\beta$ -дикетиминатом [Ln(Nacnac<sup>iPr</sup>)<sub>2</sub>Br] (Ln = Sm, Gd), в которых расстояния  $d$  составляют порядка  $1.80 \text{ \AA}$  [64] — скорее выпадающий из статистики случай, а  $\eta^5$ -координация обусловлена ненасыщенностью КС.

Более плоская  $\kappa^2$ -координация встречается в стерически насыщенных, но не перегруженных комплексах. В них закрытость металлоцентра обеспечивается либо за счёт заместителей дикетимината, закрывающих лантаноид с двух сторон, либо за счёт других лигандов. Комплексы первого типа содержат  $\beta$ -дикетиминат, дополнительно координированный донорными атомами азота заместителей A = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>: [Ln(Nacnac<sup>A</sup>)Hal<sub>2</sub>] [34, 65], Tms или Dipp-замещённый дикетиминат: [{Yb(Nacnac)( $\mu$ -H)}<sub>2</sub>] [66], [{Yb(Nacnac)}<sub>2</sub>( $\mu$ -COT)] и [Yb(Nacnac)(COT)] [67], [Yb(<sup>Ph</sup>Nacnac<sup>Tms</sup>)<sub>2</sub>] [49], а так же хлоридные комплексы [Ln(Nacnac<sup>R'</sup>)Hal<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R' = Ph, *o*-Xyl, *o*-Et<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Hal = Cl, Br [68–72]). К комплексам второго типа относятся трис-дикетиминатные комплексы [Ln(Nacnac<sup>R'</sup>)<sub>3</sub>] (R' не содержат *орто*-заместителей) [71, 73, 74], комплексы с бис-дикетиминатом {(Nacnac<sup>Dipp</sup>)<sub>2</sub>( $\mu$ -*m*-Phen)} [60, 75] и комплексы с дополнительной координацией дикетимината (например, Nacnac<sup>Dipp,A</sup>) с одной стороны и объёмным лигандом с другой [12, 13, 76–79]. Необычно, что для комплексов с лигандом (Nacnac<sup>*o*-OMePh</sup>)<sup>-</sup>, для которого наблюдается самое большое значение  $d = 2.05 \text{ \AA}$ , более типична  $\kappa^2$ -координация дикетимината с  $d \sim 0.00 \text{ \AA}$  для среднеквадратичной плоскости NC1C3N'.

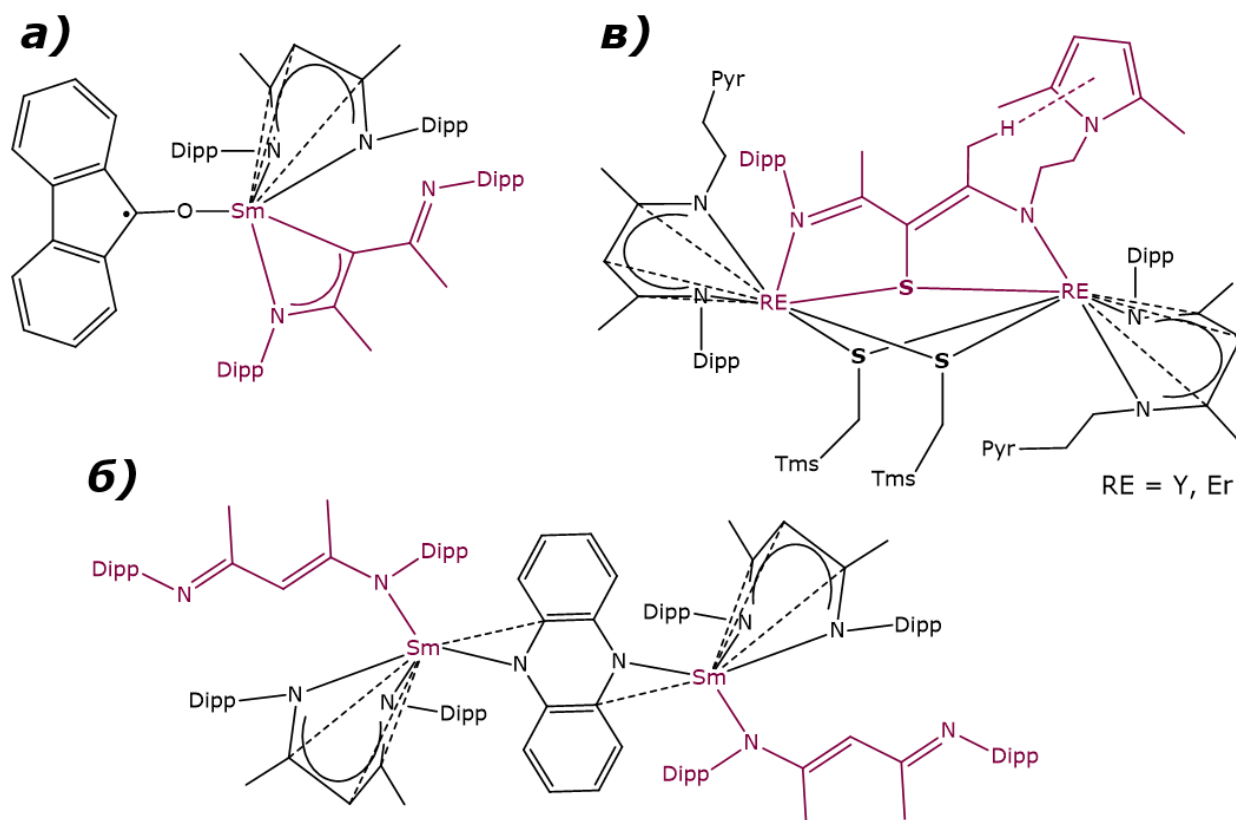
Однако в комплексах типа  $[\text{Ln}(\text{Nacnac}^{o\text{-OMePh}})(\text{NTms})_2]$  атомы плоскости Nacnac значительно отклоняются от неё: от средней плоскости (N C1 C3 N') на 0.09–0.11 Å, или атом C1 выходит из плоскости трёх других атомов на 0.37 Å (приложение 2). В связи с этим не показательно рассматривать эти примеры вкупе с остальными. Среди соединений с  $d = 0.00\text{--}0.50$  Å есть комплексы лантаноидов как начала, так и середины ряда.

Можно было бы ожидать достаточную жёсткость цикла (N C1 C2 C3 N') с узким распределением длин связей между атомами и расстояний N...N' из-за сопряжённой системы двойных связей. Однако отмечается, что, ожидаемо, в большинстве комплексов наблюдается делокализация заряда в системе лиганда, но в некоторых случаях сохраняется β-имино-амидная форма. Также распределение  $l(\text{N}\cdots\text{N}')$  находится в широком диапазоне  $\sim 2.60\div 3.20$  Å (приложение 1).

Соотнесение типа координации β-дикетимината со стерической загруженностью КС затрудняется из-за тонких эффектов, вызванных вращением заместителей при атомах азота вокруг связи N–C и изменением длин связей Ln–N в зависимости от катиона. Согласно статистике, складывается противоречивая картина: 1) η<sup>5</sup>-координация более типична для крупных катионов лантаноидов и встречается в стерически-загруженных комплексах, но также осуществляется в незагруженных комплексах  $[\text{Ln}(\text{Nacnac}^{\text{Pr}})_2\text{Br}]$ ; 2) κ<sup>2</sup>-координация скорее типична для координационно-насыщенных не перегруженных комплексов, но реализуется в трис-дикетиминатных комплексах и соединениях с объёмными амидными лигандами NTms<sub>2</sub>; 3) изгиб металлоцикла обеспечивает дополнительную закрытость КС крупных катионов, но для более маленьких лантаноидов может свидетельствовать о возросшей стерической загруженности. Более информативен анализ типа координации β-дикетимината для серий комплексов с одинаковым составом и близким строением; такие случаи будут обсуждаться дальше в части 1.2.

Помимо обсуждаемых выше распространённых типов координации β-дикетимината существуют уникальные случаи. Совершенно особенные типы η<sup>3</sup>- и κ<sup>1</sup>-координации β-дикетимината встречаются только в двух комплексах  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})(\kappa^1\text{-Nacnac})\}_2(\mu\text{-L})]$  и  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})(\eta^3\text{-Nacnac})\text{L}']$  (L = феназин-дирадикал, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>2-</sup>; L' = флуоренил-радикал, OC<sub>13</sub>H<sub>8</sub><sup>-</sup>), полученных в ходе одной работы [28] (схема 1.6a, б). В них один Nacnac η<sup>5</sup>-координирован, а второй вытесняется из КС объёмными органическими лигандами и таким образом принимает κ<sup>1</sup>- (в случае феназина) и η<sup>3</sup>-координацию (в случае флуоренона). Стоит отметить, что добиться κ<sup>1</sup>-координации дикетимината, скорее всего, невозможно (см. часть 1.2.2) при синтезе комплекса Ln(III) обычными методами — по реакциям кислотно-основного взаимодействия или ионного обмена. Она становится возможна благодаря условиям синтеза комплексов: окислением органическим субстратом комплекса  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]$ . Sm(II), как сильный восстановитель, легко

переходит в трёхвалентное состояние, а органический анион необходим для компенсации его положительного заряда.



**Схема 1.6.** Уникальные типы координации  $\beta$ -дикетимината в единичных примерах. Pyr = 2,5-диметилпиразин, RE = Y, Er.

Второй тип уникальной координации — мостиковая координация тиио- $\beta$ -дикетимината атомами азота и атомом серы в биядерных комплексах  $[\{RE(Nacnac^{Dipp,enPyr})\}_2(\mu-S(CH_2Tms))_2(\mu-\kappa^1-N:\kappa^1-N'-\mu-S-SNacnac^{Dipp,enPyr})]$  (RE = Y, Er, схема 1.6в) [13]. Мостиковый лиганд — дианионный продукт внедрения серы по связи RE–Nacnac, в  $\gamma$ -положение ввиду высокой нуклеофильности метиновой группы углеродной цепи дикетимината. Длины связей N–C и C–C в нём неэквивалентны ( $l(N-C) = 1.34, 1.36, l(C-C) = 1.39, 1.42$ ), что говорит о большей локализации отрицательного заряда на атоме азота со стороны enPyr заместителя. Для сравнения, в  $\beta$ -дикетиминате со стороны Dipp заместителя мостика длины связей также неэквивалентны ( $l(N-C) = 1.315, 1.35, l(C-C) = 1.37, 1.42$ ), а в терминальном  $\beta$ -дикетиминате со стороны enPyr заместителя мостика наблюдается делокализация отрицательного заряда (оба  $l(N-C) = 1.33, l(C-C) = 1.40$ ).



## 1.2. Комплексы трёхвалентных лантаноидов

### 1.2.1. Гомолептические трис-β-дикетиминатные комплексы [RE(Nacnac<sup>R'</sup>)<sub>3</sub>]

Возможность получения гомолептических β-дикетиминатных комплексов в большой степени зависит от заместителей при атомах азота R'. Исторически одни из первых β-дикетиминатных лигандов в комплексах лантаноидов содержали изопропильные или незамещённые фенильные заместители, позволяющие трём лигандам разместиться вокруг катиона лантаноида. В более поздних публикациях была исследована возможность получения трис-дикетиминатных комплексов в зависимости от ионного радиуса катиона лантаноида, типа и положения заместителей фенильного кольца. Известные трис-дикетиминатные комплексы и способы их получения систематизированы на схеме 1.7.

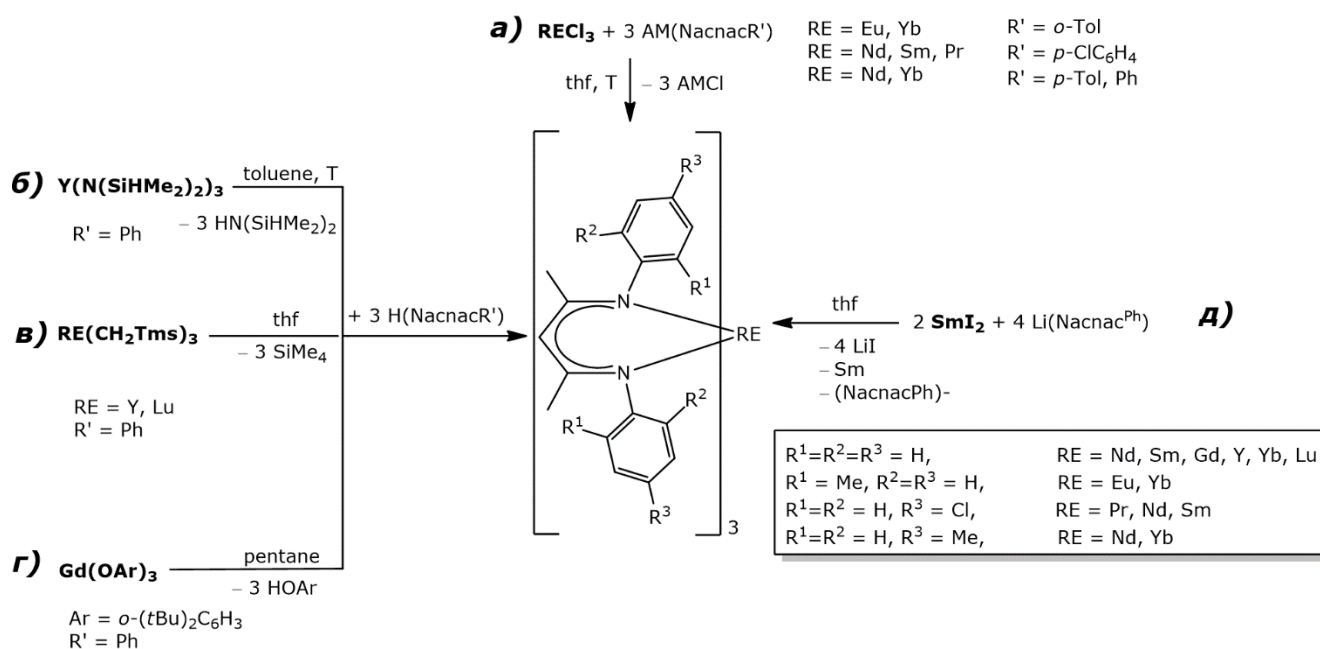


Схема 1.7. Трис-дикетиминатные комплексы РЗЭ и способы их получения.

Как отмечено на схеме 1.7, во всех трис-дикетиминатных комплексах арильные заместители не содержат объёмных заместителей в *орто*-положении, и в углеродной цепи лиганда не содержится объёмных групп. Комплексы с простыми фенильными заместителями известны для лантаноидов начала (Nd, Sm), середины (Gd, Y) и конца (Lu) ряда с ионными радиусами от 0.983 до 0.861 Å (КЧ = 6) [80]. Комплекс неодима [Nd(Nacnac<sup>Ph</sup>)<sub>3</sub>] был получен по реакции ионного обмена с литиевой солью Li(Nacnac<sup>Ph</sup>) при небольшом нагревании до 40 °С в смеси растворителей ТГФ–толуол–гексан (схема 1.7а) [73], несмотря на то, что в более ранней публикации авторы указывали, что реакция GdCl<sub>3</sub> с 1 экв. Li(Nacnac<sup>Ph</sup>) не протекает в ТГФ при комнатной температуре [71]. Вероятной причиной может служить возрастающее стерическое напряжение вокруг катионов с меньшим ионным радиусом, однако в случае такого стерически

нетребовательного лиганда, как  $(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})^-$ , эта гипотеза вызывает сомнения. Они также подкрепляются тем, что комплексы Yb(III), обладающего ещё меньшим ионным радиусом, чем гадолиний, были получены по реакции ионного обмена как для  $\text{Nacnac}^{\text{Ph}}$ , так и для  $\text{Nacnac}^{o\text{-Tol}}$  [74]. Реакции проводились при нагревании 50-60 °С, что может быть причиной разных заключений исследователей.

Комплексы  $[\text{RE}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})_3]$  для РЗЭ конца и середины ряда были получены при депротонировании  $\beta$ -дикетоимина гомолептическими амидным [81], алкильным [82] и арилоксидным [71] комплексами (схема 1.7 б, в, г). Использование основных лигандов для депротонирования  $\beta$ -дикетимината может иметь большую движущую силу, чем реакции ионного обмена. Так, реакция  $\text{Y}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3$  с  $\text{H}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})$  проводилась в соотношении 1:2, а трис-дикетиминатный комплекс был выделен как побочный продукт при увеличении температуры синтеза с 70 до 100 °С.

Особого внимания заслуживает описанный синтез  $[\text{Sm}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})_3]$  (схема 1.7 д) [71]. Реакцию проводили между  $\text{SmI}_2$  и 2 экв.  $\text{Li}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})$  в ТГФ. Отмеченная авторами зелёная окраска раствора типична для соединений Sm(II), однако по окончании реакции были выделены жёлтые иглы комплекса Sm(III). Предполагается, что к его образованию приводит диспропорционирование промежуточного комплекса  $[\text{Sm}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})_3]^-$  на комплекс Sm(III) и металлический самарий. Поскольку соединение не было выделено в индивидуальном виде, этот способ не может быть применён для синтеза трис-дикетиминатных комплексов.

Заместители  $\text{R}^3$  в *para*-положении не оказывают стерического влияния на образование комплексов, и комплексы  $[\text{Ln}(\text{Nacnac}^{\text{R}^3})_3]$  ( $\text{R}^3 = p\text{-Tol}$ ,  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ;  $\text{R}^3 = p\text{-ClPhen}$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) были синтезированы при небольшом нагревании в 40-50 °С из хлоридов лантаноидов [73]. Однако электрон-акцепторные заместители в *para*-положении повышают каталитическую активность комплексов: за счёт стягивания электронной плотности они делают металлоцентр более электрон-дефицитным и более склонным к координации мономера лактона. Таким образом, комплексы с *p*-Cl заместителем показали большую активность в полимеризации  $\epsilon$ -капролактона (КЛ) и *l*-лактида (ЛА), чем комплексы с  $\text{Nacnac}^{\text{Ph}}$ , а комплексы с *p*-Me заместителем оказались наименее эффективными.

При введении заместителя в *ortho*-положение, стерическая загруженность КС вокруг металлоцентра заметно возрастает, что отражается на длинах связей Ln–N и изменении типа координации  $\beta$ -дикетимината с планарной  $\kappa^2$  на смешанный тип. Это изменение прослеживается на примере комплексов иттербия  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})_3]$ ,  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{p\text{-Tol}})_3]$  и  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{o\text{-Tol}})_3]$  [74]. Комплексы с Ph и *p*-Tol заместителями изоструктурны, атомы иттербия лежат практически в плоскости Nacnac ( $d(\text{Yb}\text{--}\text{Nacnac}) = 0.095 \pm 0.11$  и  $0.01 \pm 0.05$  Å соответственно). Комплекс с *o*-Tol заместителями искажён таким образом, что два  $\beta$ -дикетимината практически параллельны друг

другу,  $d(\text{Yb-Nacnac}) = 1.25 \div 1.34 \text{ \AA}$ , а длины связей Yb–N в среднем на  $0.04 \text{ \AA}$  длиннее, чем в двух других комплексах (см. сравнение молекулярных структур в приложении 3). При этом *o*-Tol заместители развёрнуты таким образом, что метильные группы направлены друг на друга и вытеснены во внешнюю часть КС, дальше от металлоцентра. Интересно, что в аналогичном комплексе  $[\text{Eu}(\text{Nacnac}^{o\text{-Tol}})_3]$  [83] расстояния Eu–Nacnac ещё больше ( $1.41 \div 1.465 \text{ \AA}$ ), несмотря на больший размер катиона, подразумевающий больше места в координационной сфере. Это явление подтверждает неоднородность изменения стерической загруженности для комплексов начала и конца ряда лантаноидов, поскольку меньшие по радиусу лантаноиды способны помещаться ближе к основной плоскости дикетимината.

При увеличении заместителя в орто-положении до трет-бутильного не удаётся получить трис-дикетиминатный комплекс  $[\text{Y}(\text{Nacnac}^{\text{tBuPhen}})_3]$  по реакции ионного обмена даже при нагревании до  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , вместо него выделяется только двузамещённый комплекс  $[\text{Y}(\text{Nacnac}^{\text{tBuPhen}})_2\text{Cl}]$  [84]. Он не содержит координированного растворителя (хотя реакции проводились в ТГФ), что говорит о значительной загруженности КС;  $\beta$ -дикетиминаты  $\kappa^2$ -координированы, и формальное КЧ = 5. Комплексы более крупных Nd и Sm изоструктурны ему, и только при переходе к лантану наблюдается чуть больший изгиб металлоциклов La–Nacnac ( $d(\text{RE-Nacnac}) = 0.91, \text{Ln} = \text{Y}; 0.92, 0.98, \text{Ln} = \text{Nd}; 1.09, 1.13, \text{Ln} = \text{La}$ ), обеспечивающий большую закрытость металлоцентра.

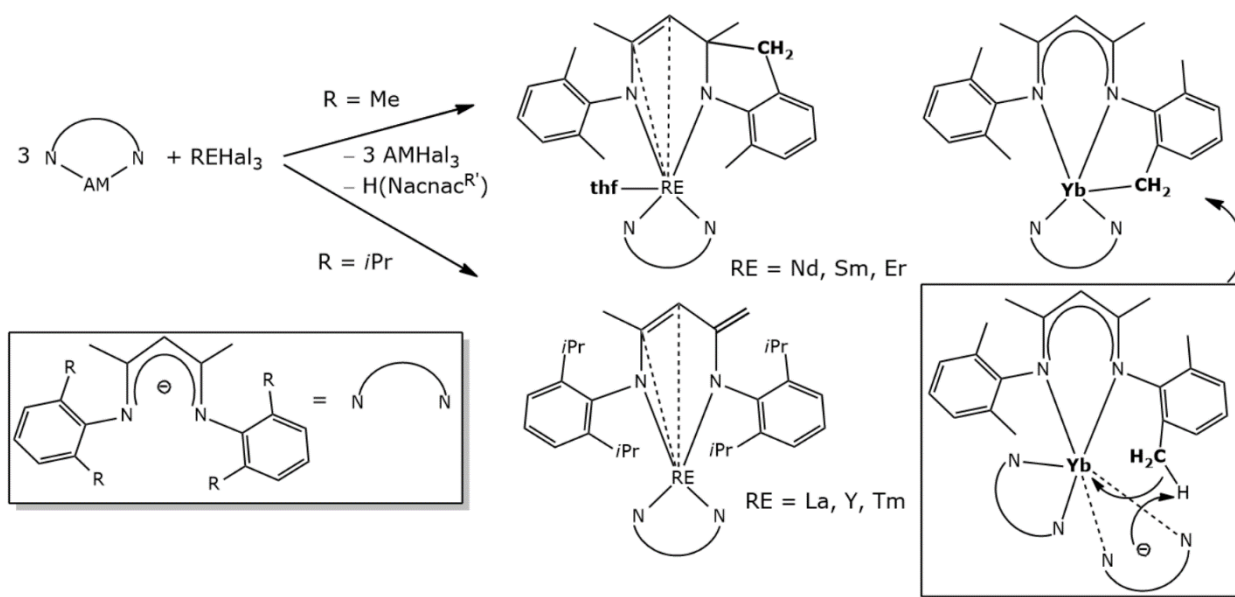
### 1.2.2. $\beta$ -Дикетиминатные комплексы с объёмными заместителями при атомах азота

Как отмечалось ранее, объёмные заместители при атомах азота могут препятствовать образованию трис-дикетиминатных комплексов. При наличии одного *орто*-заместителя в фенольном кольце лиганд способен подстроиться под возрастающую стерическую загруженность КС за счёт поворота заместителя вокруг C–N связи, но второй *орто*-заместитель препятствует этому. В результате может происходить депротонирование  $\beta$ -дикетимината по второй ступени или стерически-индуцированное восстановление (SIR) катиона лантаноида.

#### 1.2.2.1. Стерически-индуцированное депротонирование $\beta$ -дикетимината

При взаимодействии солей  $\text{AM}(\text{Nacnac}^{\text{R}'})$  с галогенидами лантаноидов в соотношении 3 к 1 образуются не трис-дикетиминатные комплексы, а бис-дикетиминатные, в которых положительный заряд катионов  $\text{Ln}^{3+}$  компенсируется за счёт того, что один из лигандов депротонирован по второй ступени и имеет заряд  $2-$  (схема 1.8). Подобные эффекты наблюдаются уже при введении двух *орто*-метильных заместителей. Таким образом, реакция  $\text{Na}(\text{Nacnac}^{o\text{-Xyl}})$  с  $\text{YbCl}_3$  приводит к комплексу  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{o\text{-Xyl}})(\text{Nacnac}^{o\text{-Xyl}})]$ , в котором произошла C–H активация одной метильной группы в ксилильном заместителе  $\beta$ -дикетимината [85]. Авторы предполагают, что реакция протекает через образование неустойчивого

интермедиата  $\{Yb(Nacnac^{o-Xyl})_3\}$  (в рамке на схеме 1.8), и вместо координации третьего лиганда он действует как основание на метильную группу, оказавшуюся ближе к металлоцентру.



**Схема 1.8.** Варианты стерически индуцированной C–H активации β-дикетимината. Реакции проводятся в ТГФ при 60 °С.

Циклометаллирование под воздействием оснований в комплексах лантаноидов было известно и ранее. Например,  $RE(NTms_2)_3$  ( $RE = Sc, Yb, Lu$ ) реагируют с  $Na(NTms_2)$  с активацией C–H связи амида и образованием комплекса  $[Na(thf)_3(\mu-CH_2SiMe_2N(Tms))Ln(NTms_2)_2]$  [86]. β-Дикетиминаты являются относительно слабыми основаниями, и их депротонирующее действие вызвано стерическими причинами.

При использовании лантаноидов начала ряда — Nd, Sm, Er, — наблюдается образование других комплексов. В них после активации метильной группы происходит её атака на углеродный атом сопряжённой системы дикетимината, и система теряет свою ароматичность (схема 1.8). Ввиду того, что комплексы  $[Ln(Nacnac^{o-Xyl})(Nacnac^{o'-Xyl})(thf)]$  дополнительно содержат координированную молекулу ТГФ, можно сказать, что координационное окружение из двух лигандов не насыщает металлоцентр. В предыдущих примерах комплексов  $[Ln(Nacnac^{o-Tol})_3]$  ( $Ln = Eu, Yb$ ) отмечалось, что изгиб дикетиминатов и, соответственно, расстояние Ln–Nacnac больше в комплексе крупного Eu. По аналогии, в промежуточных гипотетических комплексах лантаноидов начала ряда  $[RE(Nacnac^{o-Xyl})(Nacnac^{o'-Xyl})]$ , аналогичных комплексу Yb, β-дикетиминат может изогнуться, допуская атаку активной связи Ln–C на углеродную цепь лиганда.

При введении в *орто*-положения более объёмных изопропильных заместителей взаимодействие 3 экв.  $K(Nacnac)$  с галогенидами лантаноидов приводит к иному результату, а именно к депротонированию метильной группы углеродной цепи лиганда. Строение

депротонированного дикетимината в комплексах  $[RE(\text{Nacnac})(\text{Nacnac}')] (RE = \text{La}, \text{Y}, \text{Tm})$  не зависит от размера катиона металла [58, 87, 88]. В случае Tm даже взаимодействие двух эквивалентов  $\text{K}(\text{Nacnac})$  с  $\text{TmI}_3$  приводит к комплексу с дианионом дикетимина, а не иодидному бис-дикетиминатному комплексу. Также авторы отмечают, что из реакции  $\text{YbCl}_3$  с 2 экв.  $\text{Li}(\text{Nacnac})$  выделяется только комплекс  $[\text{Yb}(\text{Nacnac})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  [58]. Причиной может служить разный размер катионов ( $0.880 \text{ \AA}$  для  $\text{Tm}^{3+}$  и  $0.868 \text{ \AA}$  для  $\text{Yb}^{3+}$ , КЧ = 6), несмотря на небольшую разницу [89]. Комплекс  $[\text{Tm}(\text{Nacnac})(\text{Nacnac}')]$  может быть протонирован солями слабокоординирующих анионов  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  и  $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$ , давая двойную комплексную соль  $[\text{Tm}(\text{Nacnac})_2][\text{B}(\text{Aryl})_4]$ .

Иное строение  $\text{Nacnac}'$  по сравнению с  $\text{Nacnac}'^{o\text{-Xyl}}$  в комплексах лантаноидов говорит о разных механизмах протекания реакции. По всей видимости, дикетиминат с 2,6-диизопропилфенильными заместителями слишком объёмный для того, чтобы третий лиганд приблизился к металлоцентру, и активация происходит во внешней координационной сфере.

В качестве альтернативного подхода, вместо реакций ионного обмена, была предпринята попытка получения комплекса  $[\text{Yb}(\text{PhNacnac}^{\text{Tms}})_3]$  по реакции окисления  $[\text{Yb}(\text{PhNacnac}^{\text{Tms}})_2]$  комплексом  $[\text{Pb}(\text{PhNacnac}^{\text{Tms}})_2]$  (схема 1.9) [58]. Однако желаемый результат не был достигнут, и в реакции наблюдалась активация метильной группы заместителя Tms, аналогичная предыдущим примерам. Продукт  $[\text{Yb}(\text{PhNacnac}^{\text{Tms}})(\text{PhNacnac}'^{\text{Tms}})]$  может быть также получен при взаимодействии исходного комплекса Yb(II) с амидом свинца. Предположительно, депротонирование идёт по тому же механизму, что был предложен для  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{o\text{-Xyl}})(\text{Nacnac}'^{o\text{-Xyl}})]$ .

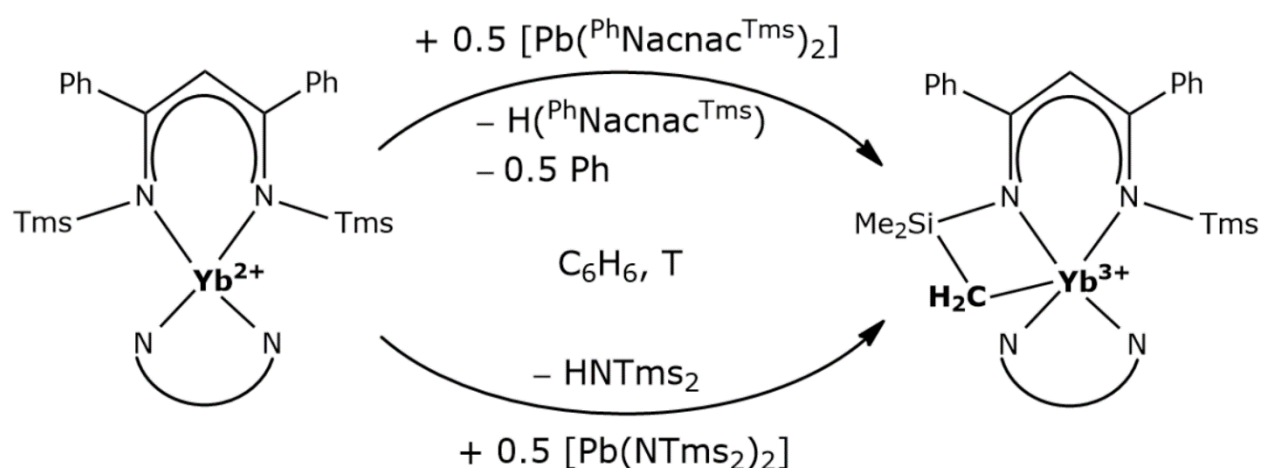


Схема 1.9. Циклометаллирование при попытке синтеза комплекса  $[\text{Yb}(\text{PhNacnac}^{\text{Tms}})_3]$ .

Отмечается, что комплексы с  $\text{Nacnac}'$  способны к активации малых молекул. При добавлении к комплексу  $[\text{Vc}_4\text{N}][\text{Y}(\text{Nacnac}')_2]$  двух эквивалентов  $\text{CS}_2$  происходит

межмолекулярное нуклеофильное присоединение-циклизация по  $\text{CH}_2$ -группе углеродной цепи дикетимината, сопровождающееся переносом протона (схема 1.10) [87]. Другие примеры химической активности  $\text{CH}_2$ -группы дикетимината ограничиваются исследованным ранее присоединением 1,2-дибромэтана и группы Tms для цвиттер-иона гермилена  $[\text{Ge}^+(\text{Nacnac}^-)] \leftrightarrow [\text{Ge}(\text{Nacnac}^{\cdot})]$  [90].

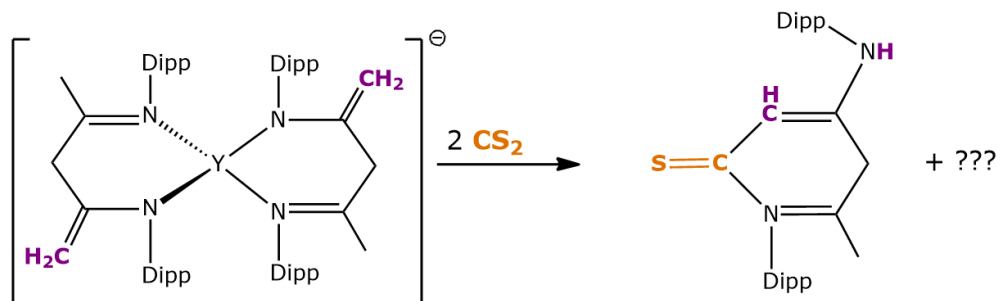
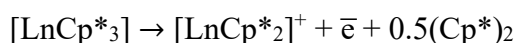


Схема 1.10. Активация  $\text{CS}_2$  комплексом  $[\text{Y}(\text{Nacnac}')_2]^-$ .

#### 1.2.2.2. Стерически-индуцированное восстановление лантаноидов в $\beta$ -дикетиминатных комплексах

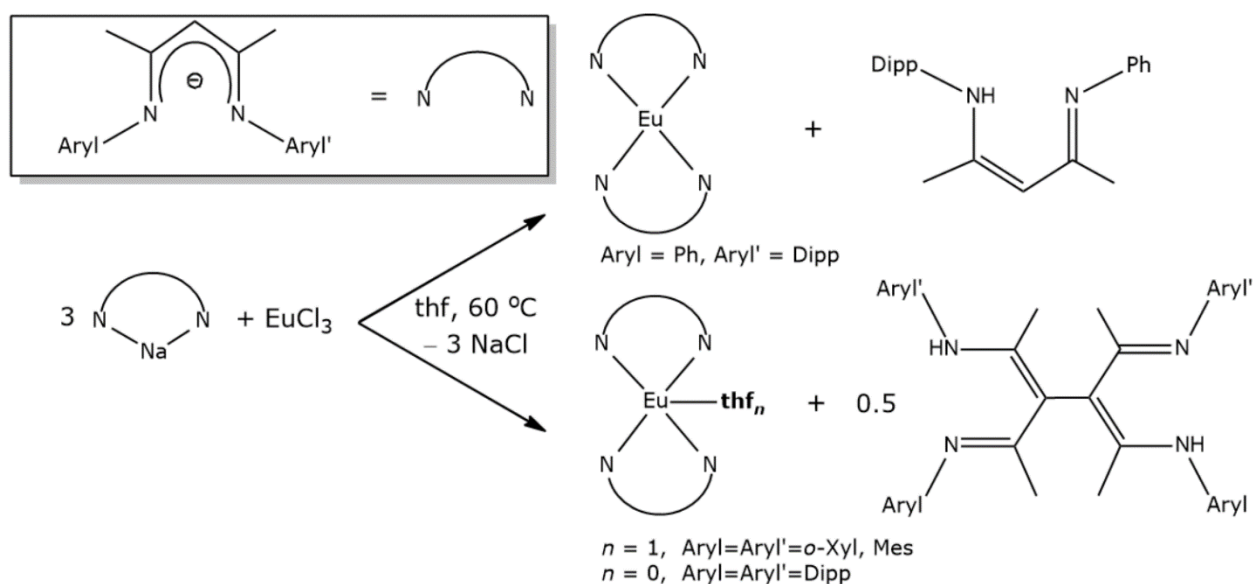
Стерически-индуцированное восстановление (sterically-induced reduction, SIR) в комплексах  $\text{Ln}(\text{III})$  может протекать в том случае, когда объёмные лиганды перегружают КС лантаноида, формируя неустойчивый переходный комплекс  $\{\text{Ln}^{3+}\text{L}_3\}$ , который затем диспропорционирует на  $[\text{Ln}^{2+}\text{L}_2]$  и  $\text{L}_2$ . Поскольку объёмные органические лиганды, для которых наблюдалось SIR, не являются сильными восстановителями, ожидать SIR можно только для лантаноидов с устойчивой степенью окисления  $2+$  —  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Sm}$  ( $E^0_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}} = -0.34, -1.05, -1.50$  V соответственно, в водных растворах) [1]. Впервые этот термин был введён в группе проф. Эванса, где обнаружили, что загруженные циклопентаденильные комплексы  $[\text{LnCp}^*_3]$  обладают восстановительными свойствами по отношению к источникам халькогенов ( $\text{QPh}_3$ ,  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), циклооктатетраену (COT) и ряду малых молекул ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{thf}$ ) [24, 91] наряду с комплексами двухвалентных лантаноидов  $[\text{LnCp}^*_2]$ . Восстановительные свойства возрастают с ростом стерического напряжения, то есть с уменьшением ионного радиуса  $\text{Ln}(\text{III})$ . Три-циклопентаденильный комплекс имеет свойства одноэлектронного восстановителя:



Стерически-индуцированное восстановление лантаноида происходит реже из-за высоких восстановительных потенциалов  $\text{Ln}^{2+}$ . В известных примерах восстановление  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  протекает в комплексах с (диметиламино)этил-инденильными лигандами [92], возможно восстановление  $\text{Eu}$  в комплексах с формамидинатными лигандами [93], а восстановление  $\text{Sm}^{3+}$  (и

Yb<sup>3+</sup>) было обнаружено при попытке получить комплекс с двумя невероятно объёмными циклопентадиенильными лигандами Cp<sup>BIG</sup> (Cp<sup>BIG</sup> = C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>) [94].

До сих пор для β-дикетиминатных комплексов было известно только о восстановлении Eu<sup>3+</sup>. В одном случае лиганд уходит в виде протонированного β-дикетимина H(Nacnac<sup>Ph,Dipp</sup>), в остальных случаях он восстанавливается с образованием связи между γ-углеродными атомами до димера (Nacnac<sup>R'</sup>)<sub>2</sub> (схема 1.11) [62, 83]. Образование димеров происходит в случае дикетиминатных комплексов, в которых оба арильных заместителя при атомах азота содержат два *орто*-заместителя. Авторы объясняют восстановление европия образованием неустойчивого интермедиата [Eu(Nacnac<sup>R'</sup>)<sub>2</sub>⋯(Nacnac<sup>R'</sup>)], в котором третий лиганд слабокоординирован и недостаточно электростатически стабилизирован, как лиганды в стандартных β-дикетиминатных комплексах. Затем интермедиат переходит в кинетически выгодную форму [Eu(Nacnac<sup>R'</sup>)<sub>2</sub>] и радикал (Nacnac<sup>R'</sup>)<sup>•</sup>, который может димеризоваться или же забирать водород у растворителя.

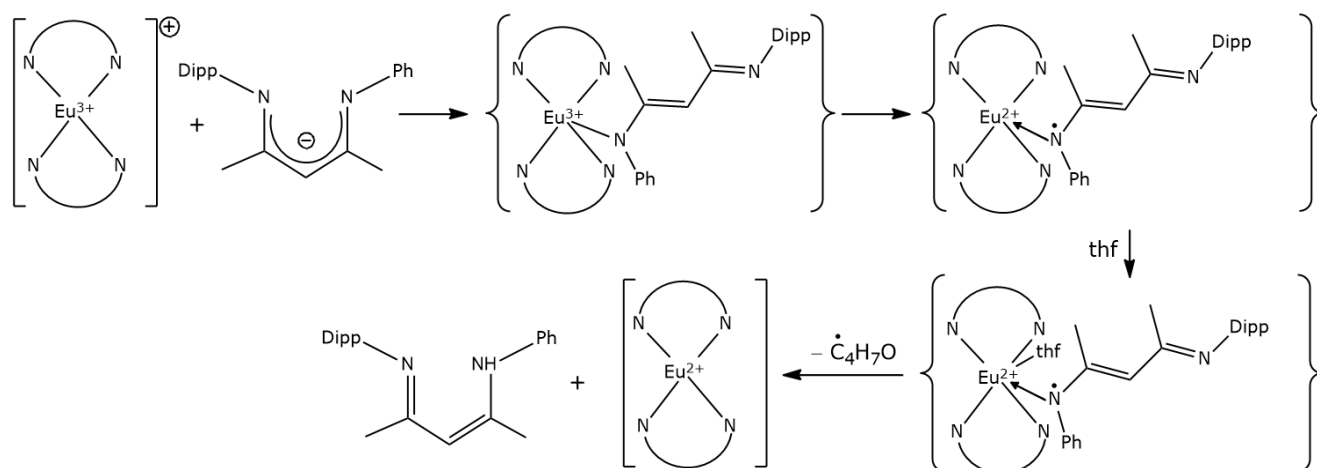


**Схема 1.11.** Стерически-индуцированное восстановление в комплексах Eu.

Более поздние работы позволяют сделать более конкретные предположения касательно механизма реакции и причин образования разных продуктов в случае стерически затруднённых с двух сторон дикетиминатов (Nacnac<sup>*o*-Xyl</sup>, Nacnac<sup>Mes</sup>) и свободного с одной стороны Nacnac<sup>Ph,Dipp</sup>. Из реакций ионного обмена, исследованных для Tm и Yb с 2,6-диизопропилфенил-замещённым дикетиминатом [58] известно, что стерический эффект не позволяет выделить комплекс [Tm(Nacnac)<sub>2</sub>], а к Yb стерическое напряжение возрастает настолько, что даже при взаимодействии YbCl<sub>3</sub> с 2 экв. Li(Nacnac) образуется только дихлоридный комплекс [Yb(Nacnac)Cl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]. С большой вероятностью, даже использование несколько менее объёмных дикетиминатов (Nacnac<sup>*o*-Xyl</sup>, Nacnac<sup>Mes</sup>) наряду с Nacnac не допускает координацию третьего лиганда к металлоцентру, пусть даже и несколько большего ионного радиуса (0.947 Å для Eu<sup>3+</sup> и

0.88 Å для  $Tm^{3+}$ , КЧ = 6 [89]). В таком случае, интермедиат может представлять собой комплекс  $[Eu(Nacnac^{R'})_2]^+ \{Nacnac^{R'}\}^-$  с лигандом во внешней сфере. Одновременно с восстановлением европия окисление дикетимината может происходить как во внутренней координационной сфере, так и во внешней, причём во всех лигандах заряд делокализован по сопряжённой системе, и наиболее подвержен восстановлению  $\gamma$ -углеродный атом.

В случае открытого с одной стороны  $Nacnac^{Ph,Dipp}$  можно допустить возможность  $\kappa^1$ -координации третьего дикетимината (схема 1.12). Подобная координация совершенно не типична для комплексов лантаноидов, однако недавний результат показывает, что она не невозможна [28]. В комплексах  $Sm(III)$   $[Sm(Nacnac)_2L]$  с объёмными феназинидным и флуоренидным лигандами (L), полученными восстановлением  $[Sm(Nacnac)_2]$  соответствующих субстратов, один из дикетиминатов  $\kappa^1$ -координирован через атом азота ввиду возросшей стерической загруженности КС (см. часть 1.1.3, схема 1.6). В случае подобной координации  $Nacnac^{Ph,Dipp}$  восстановление-окисление может происходить во внутренней координационной сфере с образованием радикального лиганда. При этом ионный радиус катиона возрастает (0.947 Å для  $Eu^{3+}$  и 1.17 Å для  $Eu^{2+}$ , КЧ = 6 [89]), но недостаточно для  $\kappa^2$ -координации третьего дикетимината. Недостаток стерической насыщенности дополняется сольватными молекулами ТГФ, и становится возможной атака радикала  $N^\bullet$  по C–N связи в молекуле ТГФ. Похожие рассуждения были высказаны в работе, посвящённой формамидинатным комплексам европия [93], и в недавней работе, посвящённой комплексам самария  $[Sm(Nacnac)_2L]$  (L = феназин-радикал, см. схему 1.6), было показано, что  $\kappa^1$ -координация одного из двух дикетиминатов осуществима при существенной загруженности КС [28].



**Схема 1.12.** Новая гипотеза о маршруте протекания восстановления  $Eu(III)$  в комплексе с асимметричным  $Nacnac^{Ph,Dipp}$ .

Высказанное выше предположение основано на личных размышлениях автора и анализе литературных данных. Оно требует весомого экспериментального подтверждения и не имеет научной силы в представленном виде.



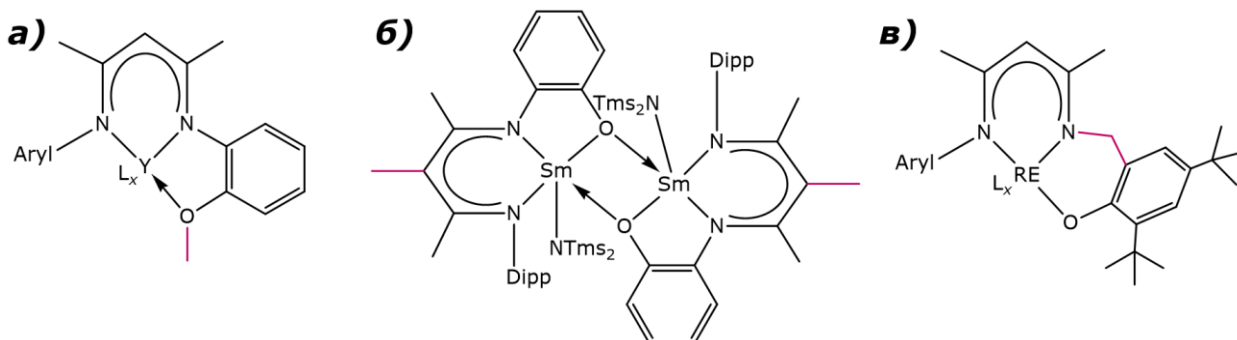
### 1.2.3. Комплексы с $\beta$ -дикетиминатом, содержащим дополнительные координирующие атомы

Наряду с силильными и арильными заместителями разной объёмности в  $\beta$ -дикетиминатах распространены заместители, содержащие дополнительные донорные N-, P- или O- атомы, соединённые алкильным или арильным мостиком с атомами азота дикетимината. Дополнительная координация может обеспечиваться как нейтральной, так и анионной группой заместителя. В простейшем случае это «клешня» из этиленового мостика с  $\text{NEt}_2$ -группой на конце. Галогенидные комплексы с лигандом  $(\text{Nacnac}^{\text{enNEt}_2})^-$  не содержат координированного растворителя благодаря донорным группам, закрывающим лантаноид с двух сторон [34, 65, 95, 96]. Получение бессольватных комплексов значительно для дальнейшего получения соединений с активной связью  $\text{RE}-\text{C}$  [55, 96, 97] или даже  $\text{RE}-\text{H}$  [10, 79]. «Клешня» с третичной незаряженной амино-группой  $\text{NR}_2$  имеет преимущества по сравнению с более прочно координированной вторичной амидо-группой  $^-\text{NR}$ , поскольку может более гибко подстраиваться под возрастающую загруженность КС и декоординироваться, освобождая место для других лигандов. Например, в комплексе  $[\text{Sc}(\text{Nacnac}^{\text{enNMe}_2\text{Dipp}})\text{H}\{\text{N}(\text{Dipp})(\text{SiH}_2\text{Ph})\}]$  ассиметричный дикетиминат имеет  $\kappa^3$ -координацию атомами азота, а при введении в реакцию карбодиимида  $\text{PhNCNPh}$  «клешня» декоординируется, освобождая место для внедрившегося по связи  $\text{Sc}-\text{H}$  субстрата в виде формамидината  $(\text{NPh})_2\text{CH}^-$  [42]. Напротив, использование «клешни» с пиррольной группой оказалось менее эффективно, поскольку координация 2,5-диметилпиррольного фрагмента к лантаноиду, очевидно, оказалась менее выгодна, чем образование водородной связи между  $\alpha$ -H углеродной цепи дикетимината и пиррольным кольцом [13] (см. подробности о строении комплексов на схеме 1.6).

При использовании дикетиминатов с амидо-группой в заместителе удаётся сократить число других анионных лигандов до одного в комплексах вида  $[\text{Ln}(\text{Nacnac}^{\text{enNR},\text{Dipp}})(\text{CH}_2\text{Tms})(\text{thf})]$  [98]. Сокращение числа активных групп может быть полезно для повышения селективности каталитических превращений, поскольку две активные алкильные группы могут конкурировать и приводить к уширению молекулярно-массового распределения [99]. Однако если заместитель R недостаточно объёмный, КС сфера лантаноида остаётся достаточно открытой для превращений активного алкильного комплекса в растворе, и выделить желаемый продукт не удаётся.

Введение донорной метокси-группы в *орто*-положение одного из арильных заместителей  $\beta$ -дикетимината даёт дополнительную жёсткую координацию лиганда (схема 1.13a) [49, 52, 99]. Чаще всего она сохраняется неизменной и не принимает участие в реакциях. В отдельном случае, при обработке ассиметричного пролиганда  $\text{H}\{\text{Nacnac}^{\text{Dipp},o\text{-(OMe)Phen}}\}$  амидом  $[\text{Sm}(\text{NTms}_2)_3(\mu-$

$\text{Cl}]\text{Li}(\text{thf})_3]$  в достаточно жёстких условиях — при кипячении в толуоле — произошла активация метокси-группы и перенос метила в  $\gamma$ -положение (схема 1.13б) [52].



**Схема 1.13.** Примеры а), б) жёсткой и в) гибкой координации О-донорной клешни  $\beta$ -дикетимината.

Более интересен вариант на схеме 1.13в. Арильный заместитель присоединён к азоту через метиленовую группу и содержит жёстко координирующуюся окси-группу [77]. Однако гибкость метиленового мостика допускает образование комплексов с разной насыщенностью КС и разные типы координации дикетимината, как уже было показано в части 1.1.3. В случае кислород-донорных заместителей не так важно, координированы ли они нейтральной или анионной группой, так как из-за высокого сродства лантаноидов к кислороду декоординацию такой «клешни» ожидать не приходится. Тип О-донорной группы (эфирная или окси-группа) влияет на суммарный отрицательный заряд  $\beta$ -дикетимината.

Введение донорных атомов в заместители  $R'$   $\beta$ -дикетимината может иметь свои преимущества в рамках настраивания стерических и донорных свойств лиганда.

Особый случай модификации «клешни» дикетимината — введение **каталитически-активной группы  $\text{PPh}_2$** . Вместе с катионом лантаноида, жёсткой кислотой Льюиса, мягкое основание фосфина формирует нарушенную пару Льюиса (от Frustrated Lewis Pair, далее — FLP). Фосфиновые лиганды слишком слабокоординирующие для химии лантаноидов и проигрывают в присутствии каких-либо других лигандов, содержащих N- или O- донорные группы. Кроме того, попытка ввести фосфидный лиганд  $\text{ArylP}(\text{H})^-$  в комплекс  $[\text{Y}(\text{Nacnac})_2(\text{thf})]$  привела к встраиванию молекулы ТГФ по связи  $\text{Ln}-\text{P}$  с раскрытием кольца [100]. Привязка же фосфина через алкильный мостик к прочно координированному  $\beta$ -дикетиминату позволяет использовать сочетание  $\text{RE}-\text{P}$  в катализе. Это относительно новое направление в химии лантаноидов, и в настоящее время известны единичные работы по изучению каталитической активности с такими FLP.

Структурно лиганды  $\text{Nacnac}^{(\text{enPPh}_2)\text{Dipp}}$  мало отличаются от аналогичных с  $\text{NR}_2$  группой. Алкильные комплексы с этим лигандом получают при кислотно-основном взаимодействии

пролиганда с одним эквивалентом  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{Tms})_3$ , а затем один алкильный лиганд может быть заменён на арилоксидный добавлением нужного фенола, давая комплекс  $[\text{Ln}(\text{Nacnac}^{(\text{enPPh}_2)\text{Dipp}})(\text{OAr})(\text{CH}_2\text{Tms})]$ . Для катализа наибольший интерес представляют катионные электрон-дефицитные комплексы из-за большей локализации положительного заряда на катионе лантаноида. Поэтому оставшийся алкильный лиганд протонируется при добавлении  $[\text{HNPhMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , а положительный заряд комплекса компенсируется слабокоординирующим тетрафенилборатным анионом. Получающиеся после ступенчатого синтеза комплексы  $[\text{Ln}(\text{Nacnac}^{(\text{enPPh}_2)\text{Dipp}})(\text{OAr})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  способны к кинетически-контролируемому селективному 1,4-присоединению ненасыщенных субстратов (схема 1.14). Особая реакционная способность комплексов с FLP позволяет проводить полимеризацию полярных алкеновых мономеров без добавления дополнительной кислоты Льюиса ( $\text{Al}(\text{Bu})_3$ ), как в обычных случаях [6, 9].

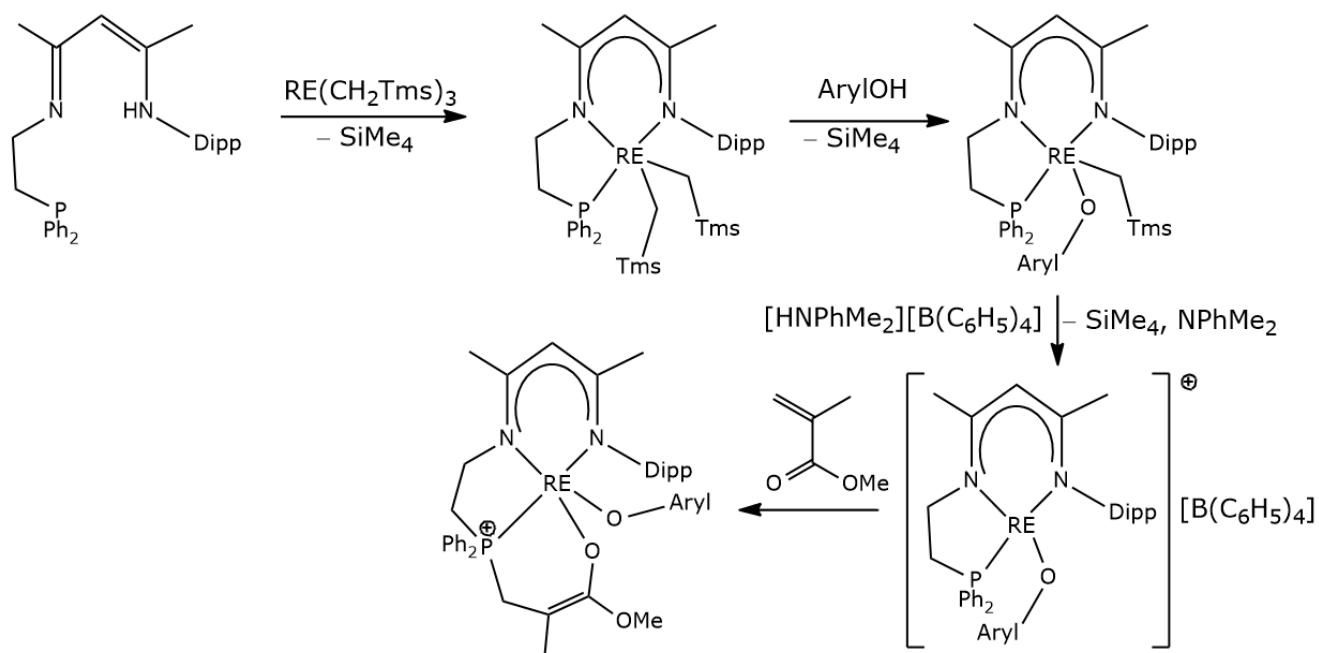
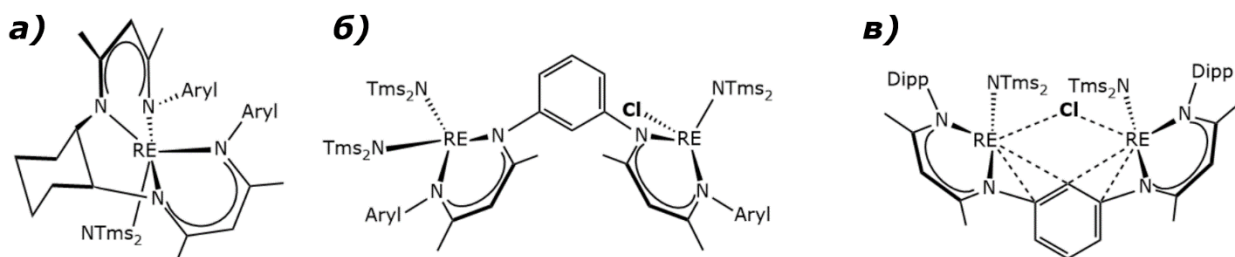


Схема 1.14. Модификация комплекса с FLP и 1,4-присоединение RE/P метилметакрилата.

Стоит отметить, что реакционная способность комплексов скандия с лигандом  $\text{Nacnac}^{(\text{enPPh}_2)\text{Dipp}}$  значительно отличается от химии комплексов более крупных РЗЭ. Наряду с 1,4-присоединением Sc/P имеет место конкурирующий процесс внедрения субстрата по  $\gamma$ -C-Sc связи с  $\beta$ -дикетиминатом, что обусловлено маленьким размером катиона скандия, расположенного близко к нуклеофильному  $\gamma$ -C атому. Однако добиться преобладающей активности FLP удастся, если ввести заместитель (например, бензильный) в  $\gamma$ -положение дикетимината [8].

В особый подкласс можно выделить **бис- $\beta$ -дикетиминатные лиганды**, соединённые мостиками (схема 1.15). В зависимости от гибкости и типа заместителя возможно образование

моноядерных или биядерных комплексов. В известных комплексах используются алкильные мостики (link) — этиленовый и 1,2-циклогексильный, — и фениленовые, связанные через *meta*- или *para*-положения. Благодаря гибкости алкильных линкеров образуются моноядерные комплексы вида  $[Ln\{(Nacnac^{R'})_2link\}L]$ , а более жёсткие фениленовые мостики приводят к биядерным комплексам.



**Схема 1.15.** Примеры бис- $\beta$ -дикетиминатных лигандов с циклогексильным и *meta*-фениленовым линкерами в комплексах РЗЭ.

Лиганды с циклогексановым мостиком представляют особый интерес, поскольку позволяют создавать хиральные комплексы с одной каталитически-активной амидной группой (схема 1.15a). Контроль за стерической насыщенностью КС осуществляется вторыми заместителями  $R'$  и заменой катионов лантаноидов. Для комплексов  $[RE\{(Nacnac^{R'})_2en\}(NTms_2)]$  и  $[RE\{(Nacnac^{R'})_2(cy-hex)\}(NTms_2)]$  ( $cy-hex = C_6H_{12}$ ;  $R' = o-Xyl, o-(iPr)Phen, p-(OMe)Phen, Dipp, o-Et_2C_6H_3, o-EtPhen$ ) была исследована каталитическая активность в разных реакциях. Комплекс  $[La\{(Nacnac^{o-Xyl})_2en\}(N(SiHMe_2)_2)]$  показал высокую активность при со-полимеризации  $CO_2$  и циклогексен-оксида и самое высокое содержание карбонатных линкеров в полимере (92%) по сравнению с моно-дикетиминатными бис-амидными комплексами [32]. В сравнении с ними трис-амиды  $Ln(NTms_2)_3$  дают меньшее содержание карбонатных линкеров и большее количество побочных циклических карбонатов. Изучение активности хиральных (R,R)-комплексов  $[RE\{(Nacnac^{Mes})_2(cy-hex)\}(NTms_2)]$  ( $RE = La, Y$ ) и  $[La\{(Nacnac^{Dipp})_2(cy-hex)\}(NTms_2)]$  в реакциях гидроаминирования/циклизации показало, что стереоспецифичность реакции сильно зависит от сочетания RE и типа арильных заместителей. Для комплекса с наибольшей стерической загруженностью КС La-Dipp энантиоселективность была самой высокой среди исследуемых соединений (до 76% в зависимости от субстрата) [30]. Однако в реакциях гидрофосфинирования  $\beta$ -нитростирола дифенилфосфиноксидом, катализируемых  $[RE\{(1S,2S)-(Nacnac^{R'})_2(cy-hex)\}(NTms_2)]$  ( $R' = Dipp, o-Et_2C_6H_3$ ;  $RE = Nd, Gd, Dy, Y, Er, Yb$ ), происходит рацемизация продукта из-за расположения хирального центра далеко от реакционного центра. При этом комплексы обладают высокой каталитической активностью, что говорит о незначительном стерическом влиянии сочетания RE/Ar $yl$  в этой реакции. Каталитическая система может хорошо подходить для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов, сложных

эфиров и халконов, образующих соответствующие 1,4-региоселективные продукты присоединения с высокими выходами [54].

Лиганды с фениленовыми мостиками также могут представлять интерес для катализа. Благодаря жёсткости линкера они позволяют получить биядерный комплекс с двумя активными металлоцентрами, и в зависимости от геометрии предотвращать или увеличивать взаимодействие между ними.

При сочетании лиганда  $\{(\text{Nacnac}^{\text{Dipp}})_2(m\text{-Phen})\}^{2-}$  с крупным катионом Nd был получен тетра-амидный биядерный комплекс [56]. Для меньших по размеру катионов Y, Yb была предпринята попытка получить тетраамидные комплексы при использовании  $\text{RE}(\text{NTms}_2)_2\text{Cl}$  и династриевой соли лиганда в качестве исходных веществ [75]. Однако вместо амидо- $\beta$ -дикетиминатных комплексов были получены смешанолигандные хлоро-трис(амид)- $\beta$ -дикетиминатные биядерные комплексы (схема 1.15б). По стерическим причинам полное замещение хлоридов не происходит. Кроме того, при нагревании комплексов в толуоле происходит активация C–H связи в *орто*-положении фениленового мостика (схема 1.15в). Отмечается, что аналогичный моноядерный комплекс  $[\text{Y}(\text{Nacnac}^{\text{Dipp,Ph}})(\text{NTms}_2)_2]$  термически устойчив, и при его нагревании C–H активации связей заместителей не происходит. Также при соединении дикетиминатов *пара*-фениленовым мостиком два металлоцентра не конфликтуют из-за насыщенности КС, и возможно образование тетраамидных комплексов  $[\text{RE}_2(\text{NTms}_2)\{(\text{Nacnac}^{\text{Dipp}})_2(p\text{-Phen})\}]$  в том числе для иттрия [56].

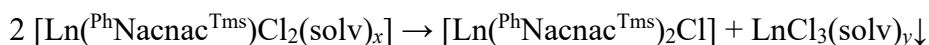
Эффективность биядерных комплексов с фениленовым мостиком в катализе полимеризации изопрена и *l*-лактида зависит от типа линкера (*мета*- или *пара*-), заместителей в арильной группе и размера катиона лантаноида. Алкильные комплексы  $[\{\text{RE}(\text{CHTms}_2)(\text{thf})_n\}\{(\text{Nacnac}^{\text{R}'})_2(m\text{-Phen})\}]$  ( $\text{R}' = o\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3, o\text{-Xyl}, \text{RE} = \text{Y}; \text{R}' = \text{Dipp}, \text{RE} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ) оказались средне-эффективны в полимеризации изопрена в присутствии со-катализаторов  $\text{Al}i\text{Bu}_3$  и  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , но повышают 3,4-селективность и молекулярную массу полимера в сравнении с моноядерными аналогами [60]. Аналогичные результаты показали и амидные комплексы с  $\text{NTms}_2$  и  $\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  лигандами, содержащие *мета*- и *пара*-фениленовые мостики [56, 101].

#### 1.2.4. Галогенидные и боргидридные $\beta$ -дикетиминатные комплексы

Среди галогенидных  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов преобладают хлоридные, поскольку безводные хлориды — наиболее доступные и дешёвые коммерчески доступные галогениды лантаноидов (например, цена на  $\text{SmCl}_3$  составляет €94/2г,  $\text{SmI}_3$  €244/1г,  $\text{SmI}_2$  €219/1г по данным сайта <https://www.sigmaaldrich.com/>). Практически все галогенидные комплексы Ln(II) — иодидные, однако иодиды менее распространены в химии Ln(III).

Бромидные комплексы встречаются исчезающе редко в связи с неудобством получения и дороговизной бромидов лантаноидов, а фторидные комплексы не известны. В дальнейшем комплексы могут модифицироваться при замещении галогенидов на другие лиганды.

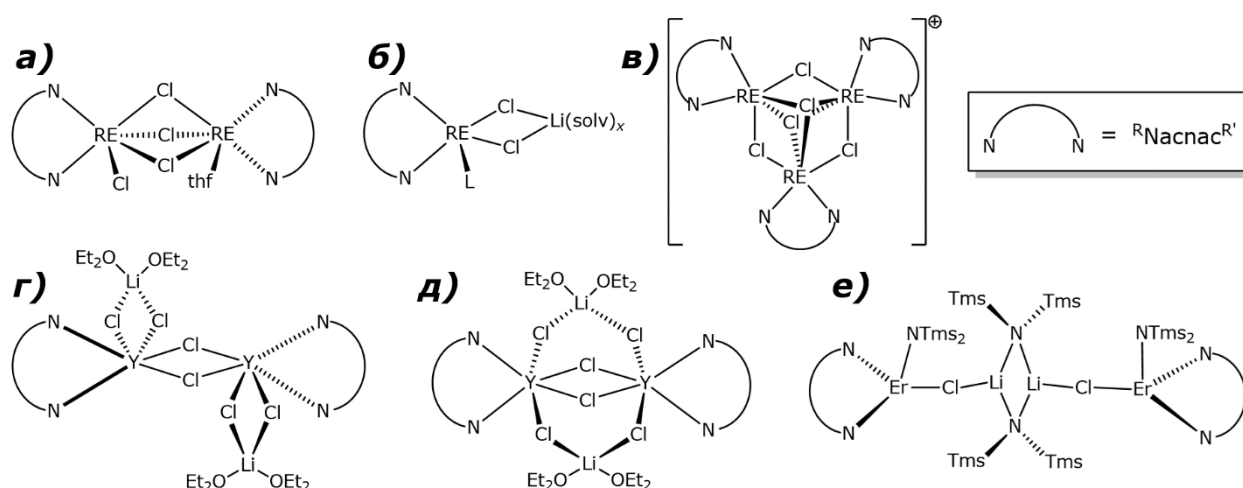
Галогенидные моно-дикетиминатные комплексы получают по реакциям ионного обмена между  $\text{LnHal}_3$  и  $\text{AM}(\text{R}^{\text{Nacnac}}\text{R}^{\text{R}'})$  в ТГФ или  $\text{Et}_2\text{O}$  (см. детали в главе 1.1.2) в заданной стехиометрии. При использовании силилированного дикетимината  $\text{PhNacnac}^{\text{Tms}}$  преобладает тенденция к образованию бис-дикетиминатных комплексов  $[\text{Ln}(\text{PhNacnac}^{\text{Tms}})_2\text{Cl}]$  при заданной стехиометрии 1:1 [57, 61]. Предполагается, что это вызвано либо быстрым лигандным обменом, либо движущей силой реакции образования менее растворимых продуктов:



Координационная сфера лантаноида в комплексах вида  $[\text{Ln}(\text{R}^{\text{Nacnac}}\text{R}^{\text{R}'})\text{Cl}_2(\text{solv})_x]$  насыщена молекулами растворителя, в среднем, КЧ = 6 (без учёта типа координации дикетимината). В качестве особенности хлоридных комплексов можно выделить склонность к образованию хлоридных мостиков с образованием биядерных комплексов вида  $[\{\text{Ln}(\text{R}^{\text{Nacnac}}\text{R}^{\text{R}'})\text{Cl}\} \{\text{Ln}(\text{R}^{\text{Nacnac}}\text{R}^{\text{R}'})\text{(thf)}\}(\mu\text{-Cl})_3]$  (схема 1.16а) [102–107], например, при частичной десольватации при перекристаллизации исходного комплекса из неполярного растворителя. Удаление растворителя в более жёстких условиях, при добавлении  $\text{Al}i\text{Bu}_3$ , приводит к полной десольватации и тримецизации комплекса с образованием комплексного катиона  $[\{\text{RE}(\text{NacnacR}^{\text{R}'})\}(\mu\text{-Cl})_3(\mu^3\text{-Cl})_2]^+$  (схема 1.16в) [72].

При замещении двух хлоридов в биядерном комплексе на несколько более объёмный амидный ( $\text{NiPr}_2$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$  [104]) или алкильный ( $\text{CH}_2\text{Tms}$  [106, 108]) лиганд сохраняются два мостиковых хлорида, а один мостиковый и терминальный хлориды замещаются, давая биядерные комплексы  $[\{\text{Ln}(\text{R}^{\text{Nacnac}}\text{R}^{\text{R}'})\text{L}\}(\mu\text{-Cl})_2]$ . При использовании более объёмного лиганда ( $\text{Cp}$  [109],  $\text{Cp}^{\text{Me}}$  [102],  $\text{Cp}^*$ ,  $\text{NTms}_2$  [103],  $\text{NPh}_2$  [104]) происходит мономеризация до комплекса  $[\text{Ln}(\text{R}^{\text{Nacnac}}\text{R}^{\text{R}'})\text{LCl}(\text{solv})_x]$ .

Также для хлоридных комплексов характерно образование гетеробиметаллических, так называемых атных комплексов в присутствии  $\text{LiCl}$  (частично растворимого в ТГФ и эфире). Состав и строение продуктов зависят как от растворителя в реакции и кристаллизации, так и от заместителей при атомах азота  $\beta$ -дикетимината. Комплексы вида  $[\{\text{RE}(\text{Nacnac}^{\text{R}'})\text{L}\}(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Li}(\text{solv})_x\}]$  (схема 1.16б) были получены при проведении синтеза в ТГФ [38, 104, 107]. Комплексы  $[\{\text{Y}(\text{Nacnac}^{\text{o-RPhen}})(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$ ,  $t\text{Bu}$ ; схема 1.16г) с не-объёмными дикетиминатами образуются в  $\text{Et}_2\text{O}$  [61]. С объёмным  $\text{Dipp}$ -замещённым дикетиминатом в тех же условиях синтеза заместители предотвращают координацию  $\text{LiCl}$  к



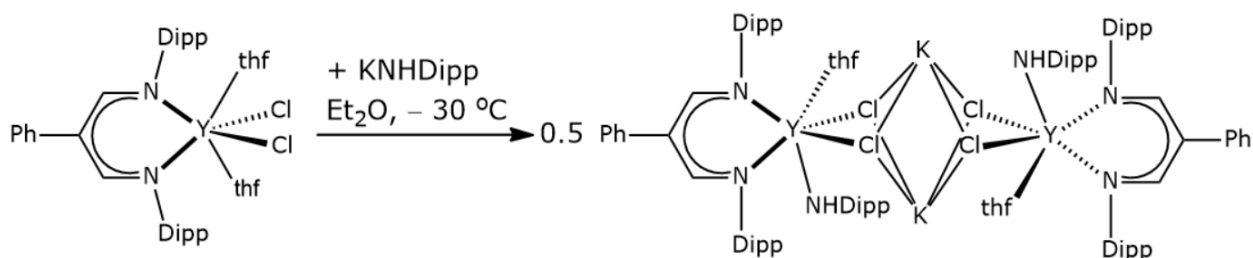
**Схема 1.16.** Разнообразие структур  $\beta$ -дикетиминатных комплексов с хлоридными мостиками.

каждому катиону Y, и образуются комплексы  $[\{Y(\text{Nacnac})(\mu\text{-Cl})_2\}_2\{\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(\mu\text{-Cl})_2\}_2]$  (схема 1.16д).

Образование хлоридных мостиков возможно и в присутствии амидных лигандов. Комплекс  $[\{Yb(\text{Nacnac})(\text{NiPr}_2)\}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Li}(\text{thf})_2\}_2]$  (схема 1.16б) образуется при замещении одного хлорида в комплексе  $[\text{Yb}(\text{Nacnac})\text{Cl}_2(\text{Dme})]$  в ТГФ. При проведении реакции в толуоле, в отсутствие донорных молекул растворителя для насыщения КС лития, образуется биядерный комплекс  $[\{Yb(\text{Nacnac})(\text{NiPr}_2)(\mu\text{-Cl})\}_2]$ , не содержащий лития [104]. Аналогичным способом был получен комплекс с лигандами  $\text{Cp}^*$  и не-объёмным дикетиминатом  $[\{Yb(\text{NacnacPh})(\text{Cp}^*)(\mu\text{-Cl})\}_2]$  [109]. Однако при сочетании объёмного Nacnac и амидных лигандов был выделен смешаннолигандный хлоро-амидный комплекс  $[\{Er(\text{Nacnac})(\text{NTms}_2)\}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Li}(\text{NTms}_2)\}_2]$  (схема 1.16е), в котором полное замещение хлоридов на объёмные  $\text{NTms}_2$  лиганды не идёт по стерическим причинам [106].

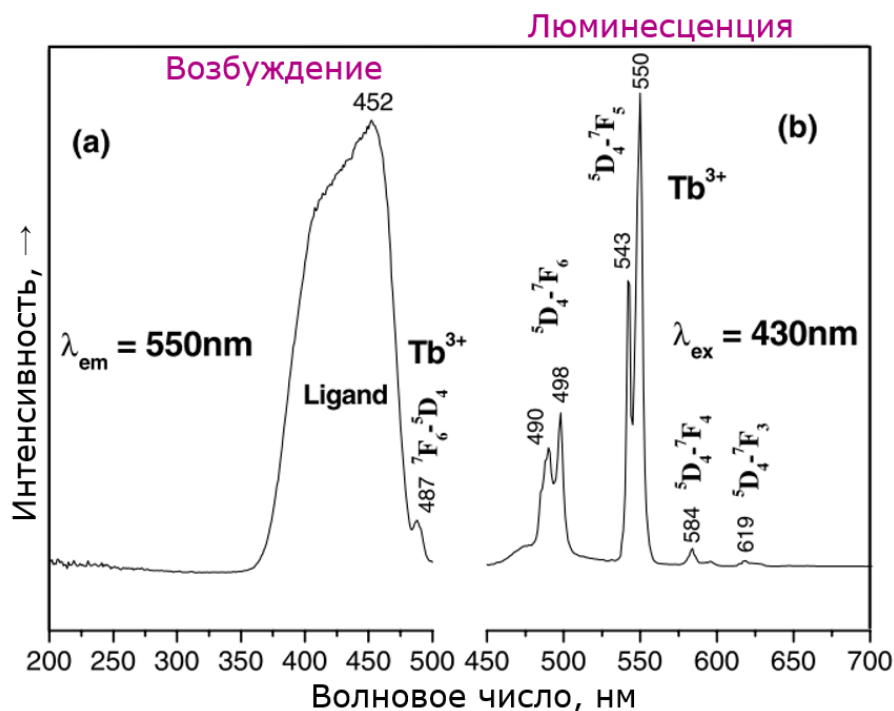
Разрушить атный комплекс с образованием малорастворимого  $\text{LiCl}$  можно при длительном осторожном нагревании ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) раствора комплекса в гексане [61], или же при перекристаллизации из горячего толуола [107]. Образования атных комплексов также можно избежать, если использовать для замещения натриевые или калиевые соли дикетимината вместо литиевых. Для них нетипично образование хлоридных мостиков, и соединения с фрагментом  $\text{Ln}-\text{Cl}-\text{AM}$  ( $\text{AM} = \text{Na}$  или  $\text{K}$ ) исчезающе редки. Среди  $\beta$ -дикетиминатных комплексов такие соединения неизвестны, однако известен пример атного калиевого комплекса с родственным  $\beta$ -диальдиминатом ( $\approx^{\text{H}}\text{Nacnac}^{\text{Dipp}}$ ) (схема 1.17) [61]. Позже подобный атный комплекс был получен для хлоридного бис-формадинатного комплекса тулия  $[\text{Tm}(\text{FormDipp})_2\text{Cl}(\text{thf})]$ , переходящего в  $[\{\text{Tm}(\text{FormDipp})_2\}_2\{\mu\text{-KCl}_2\}_2]$  ( $\text{FormDipp} = \text{CH}(\text{NDipp})_2$ ) [110]. По утверждению авторов, атный комплекс не может быть выделен селективно и является результатом минорных изменений в

составе раствора, температуры и скорости концентрации раствора, влияющих на равновесие раствор-твёрдая фаза при кристаллизации продуктов.



**Схема 1.17.** Единственный пример калиевого атного комплекса с подобным β-дикетиминату β-диальдиминатом.

Для атного комплекса  $[\{Tb(Nacnac^{o-Xyl})\}(\mu-Cl)_2\{Li(thf)_2\}]$  были изучены фотофизические свойства [15]. При возбуждении светом с длиной волны 350–500 нм с максимумом на 452 нм комплекс проявляет яркую зелёную эмиссию с характерным для тербия расщеплением полос (рисунок 1.1). Широкая полоса возбуждения обусловлена  $\pi-\pi^*$  переходами в дикетиминате. Собственной люминесценции дикетимината, которая могла бы проявляться в виде широкой полосы, не наблюдается, что говорит об эффективном переносе возбуждения на лантаноид. Времена жизни люминесценции порядка 0.58 мкс также говорят о фосфоресцентном характере излучения. Исходя из полученных данных, было сделано заключение о проявлении дикетиминатом антенных свойств для возбуждения люминесценции лантаноидов в видимой



**Рисунок 1.1.** Спектры люминесценции и возбуждения комплекса  $[\{Tb(Nacnac^{o-Xyl})\}(\mu-Cl)_2\{Li(thf)_2\}]$  [15].



области. До настоящей диссертации люминесцентные свойства других дикетиминатных комплексов лантаноидов не исследовались.

Известные **боргидридные** комплексы были получены по реакциям ионного обмена либо между трис-боргидридами лантаноида и солью дикетимината с щелочным металлом (с осаждением  $AM(BH_4)$ ) [111, 112], либо замещением хлора в  $\beta$ -дикетиминатном комплексе [34, 84, 113]. По строению они очень напоминают хлоридные комплексы благодаря небольшому размеру аниона  $BH_4^-$ . Возможно получение как моно-, так и бис-дикетиминатных комплексов.

Боргидридные комплексы РЗЭ способны катализировать полимеризацию циклических эфиров ( $\epsilon$ -капролактона, лактидов), метилметакрилата и даже диенов. За счёт вспомогательных лигандов осуществляется контроль закрытости КС и тонкая настройка электронных и стерических свойств. В связи с этим стабилизация  $\beta$ -дикетиминатными лигандами представляет интерес наряду с другими лигандами (Ср, амидинаты и др.).

Анализ концевых групп полимеров, полученных при инициации катализа полимеризации  $\gamma$ -лактида и  $\epsilon$ -капролактона при помощи  $[RE(Nacnac^{o-Tol})_2(BH_4)]$  и  $[RE(Nacnac^{Dpp,Ph})_2(BH_4)]$ , показывает, что активация протекает по стандартному механизму координации-внедрения субстрата по связи  $RE-(BH_4)$  с начальным раскрытием цикла за счет разрыва ацил-кислородной связи [84, 111, 113]. Поскольку резонансных сигналов  $^1H$   $\beta$ -дикетимината не было найдено,  $\beta$ -дикетиминат не принимает участие в катализе, выступая в качестве «непричастного» лиганда (spectator ligand, не вовлечённый в химические превращения). Обе концевые группы полимеров — гидроксидные  $-CH_2OH$  и  $-CH(Me)OH$ , что значит, боргидрид не только инициирует реакцию, но и восстанавливает карбонильную группу, оказывающуюся рядом после внедрения лактона [84].

#### 1.2.5. $\beta$ -Дикетиминатные комплексы с N-донорными лигандами

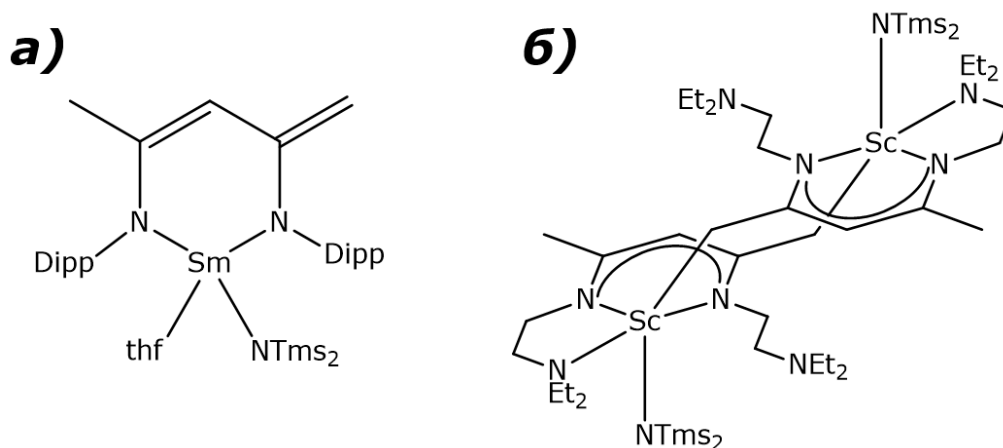
Среди N-донорных лигандов наиболее распространены силилированные амиды  $NTms_2$ , что связано с их универсальностью и коммерческой доступностью исходных веществ ( $H(NTms_2)$ ,  $LiNTms_2$ , а также  $Ln(NTms_2)_3$ ). Также встречаются примеры комплексов с менее разветвлёнными амидами или амидами с ароматическими заместителями:  $NiPr_2$ ,  $NPh_2$ ,  $NHAryl$  (Aryl = Dipp, Mes), и некоторыми другими лигандами. Чаще всего амидные комплексы получают по реакциям замещения галогенидов в  $\beta$ -дикетиминат-галогенидных комплексах, однако возможно кислотно-основное взаимодействие трис-амидов лантаноидов  $Ln(NTms_2)_3$  или  $Ln(N(SiHMe_2)_2)_3$  и пролиганда (см. часть 1.1.2). Реакции замещения галогенидов имеют преимущество, поскольку допускают селективное замещение одного галогенида и позволяют получать смешанно-лигандные хлоро-амидные и циклопентадиенил-амидные комплексы [102–104]. Смешаннолигандные комплексы могут быть получены по кислотно-основному взаимодействию

при последовательном добавлении к трис-амиду лантаноида объёмных пролигандов, например,  $\text{HCp}^*$  и затем  $\text{H}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})$  [81].

В отличие от хлоридных лигандов, амиды не склонны образовывать мостики между катионами металлов за исключением редких случаев, при особом сочетании высокой движущей силы реакции (например, выпадение нерастворимой соли  $\text{AMCl}$ ) и высоких стерических требований лигандов, как в рассмотренном в части 1.2.4 комплексе  $[\{\text{Er}(\text{Nacnac})(\text{NTms}_2)\}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Li}(\mu\text{-NTms}_2)\}_2]$  [106]. Кроме того, используемые амидные лиганды весьма объёмные и закрывают большую часть КС.

Амиды  $\text{NTms}_2^-$  являются сильными основаниями и способны депротонировать другие протон-содержащие лиганды. Это и происходит при попытке получить комплексы  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{NTms}_2)_2]$  с маленькими катионами Ln середины-конца ряда. При взаимодействии  $[\text{Nd}(\text{Nacnac})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  с  $\text{NaNtms}_2$ , действительно, образуется желаемый диамино- $\beta$ -дикетиминатный комплекс, однако в реакциях хлоридных комплексов Sm, Gd, Y, Yb образуются комплексы  $[\text{Ln}(\text{Nacnac}')(\text{NTms}_2)(\text{thf})]$  (схема 1.18a) [114]. Их можно назвать примерами стерически-индуцированного депротонирования, что было описано в части 1.2.2.1 для комплексов лантаноидов с объёмными  $\beta$ -дикетиминатами. При этом самарий находится в пограничной зоне по размеру катиона, что выражается в возможности получения комплекса  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})(\text{NTms}_2)_2]$  при проведении реакции в толуоле [103], исключая присутствие молекул ТГФ в том числе и используя комплекс  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{Cl}\}\{\text{Sm}(\text{Nacnac})(\text{thf})\}(\mu\text{-Cl})_3]$  в качестве исходного. Решающее влияние стерического фактора подтверждается тем, что проведение аналогичной реакции для биядерного комплекса Yb завершается образованием депротонированного продукта. Влияние ТГФ на направление протекания реакции объясняется присутствием координированной молекулы ТГФ в интермедиате вида  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{NTms}_2)\text{Cl}(\text{thf})]$ , которая дополнительно загружает КС. Так, при выделении частично замещённого комплекса  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})(\text{NTms}_2)\text{Cl}]$  без ТГФ и проведении замещения для него удаётся выделить бис-амидный продукт [114]. Тем не менее, моно-амидные комплексы  $[\text{Ln}(\text{Nacnac}')(\text{NTms}_2)(\text{thf})]$  представляют интерес для каталитических применений. При добавлении  $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$  к моно-амидному комплексу самария депротонированный  $\beta$ -дикетиминат  $\text{Nacnac}'$  переходит в моно-анионную форму  $\text{Nacnac}$ , и образуется потенциально высокоактивный катионный комплекс  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})(\text{NTms}_2)(\text{thf})_2]^+[\text{BPh}_4]^-$ .

Депротонирующая способность силилаамидных лигандов была показана и ранее для комплекса  $[\text{Sc}(\text{Nacnac}^{\text{(en)NEt}_2})\text{Cl}_2]$  [115]. При добавлении двух эквивалентов  $\text{NaNtms}_2$  происходит депротонирование концевой метильной группы дикетимината, сопровождающееся димеризацией комплекса (схема 1.18б). Соотношение размера катиона скандия (0.745 Å, КЧ = 6)



**Схема 1.18.** Продукты депротонирования  $\beta$ -дикетиминатов анионами  $(\text{NTms}_2)^-$  в комплексах лантаноидов.

при таком же положительном заряде, что и у катионов более крупных лантаноидов, определяют разницу в реакционной способности соединений.

Также необычное стерически-индуцированное депротонирование фениленового заместителя бис-дикетиминатного лиганда было описано в части 1.2.3 (схема 1.15в) [75]. В случае же, когда  $\beta$ -дикетиминат содержал дополнительную донорную метокси-группу в *орто*-положении фенильного заместителя, при кипячении в толуоле амидный лиганд NTms<sub>2</sub> активировал метокси-группу и спровоцировал перенос метила в  $\gamma$ -положение дикетимината (см. структуру продукта на схеме 1.13б в части 1.2.3) [52].

Высокая активность связи Ln–N в амидных комплексах, основность и нуклеофильность амидов провоцируют множественные исследования каталитической активности амидных комплексов. Для них была исследована полимеризация с раскрытием цикла  $\epsilon$ -лактона [52, 56, 59] и *rac*-бутиролактона [49], со-полимеризация циклогексен-оксида и CO<sub>2</sub> [81], в которых они выступают инициаторами и катализаторами, и полимеризация изопрена в присутствии со-катализаторов [101]. Во всех этих реакциях амидо- $\beta$ -дикетиминатные комплексы показали хорошие результаты с относительно высокими конверсиями и узким распределением масс  $M_w/M_n$ . Инициация происходит по стандартному механизму координации-внедрения по связи Ln–N [56]. Полимеризацию  $\epsilon$ -капролактона изучали и для бис-дикетиминат-амидных комплексов  $[\text{RE}(\text{Nacnac}^{\text{R}'})_2(\text{NHDipp})]$  ( $\text{R}' = \text{Ph/Dipp}$ ,  $\text{RE} = \text{Nd, Sm, Y, Yb}$ ;  $\text{R}' = o\text{-Xyl}$ ,  $\text{RE} = \text{Y, Yb}$ ). Однако полимеризация изучалась в присутствии BnOH (бензиловый спирт, до 100 экв. на металлоцентр), и на самом деле не амид выступал в качестве активной группы, а лишь инициировал образование активного алкоколятного комплекса. Бензиловый спирт служил агентом для переноса цепи, и увеличение его количества в системе не разрушало активные центры, а увеличивало эффективность полимеризации [59].

### 1.2.6. Алкильные, бензильные и гидридные $\beta$ -дикетиминатные комплексы

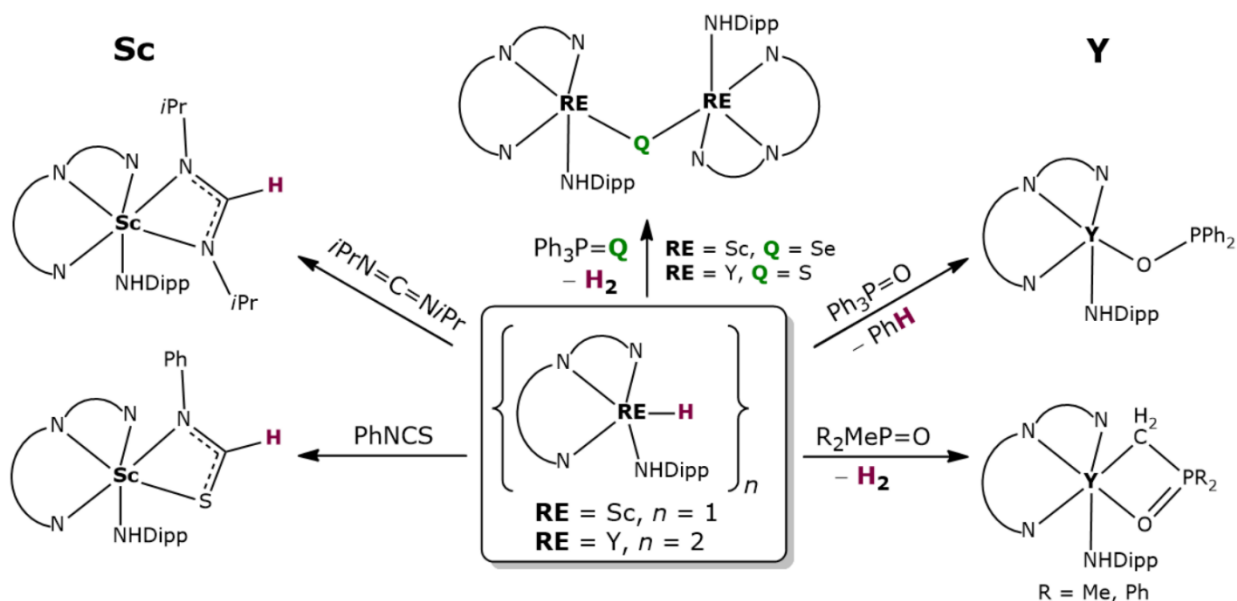
**Алкильные** лиганды являются сильными основаниями, и для стабилизации гетеролептических алкильных комплексов требуется аккуратный подбор алкила и «непричастного» лиганда [116]. Наиболее удобные и распространённые алкилы в химии лантаноидов — силилированные  $\text{CH}_2\text{Tms}$  и  $\text{CHTms}_2$ , в которых объёмные внешние Tms группы экранируют металлоцентр, снижая его реакционную способность и предотвращая метатезис  $\sigma$ -связи с одной из связей C–H в заместителях при атомах азота  $\beta$ -дикетимината, а также бензильные лиганды. Метильные комплексы  $[\text{Y}(\text{Nacnac})\text{Me}(\mu\text{-Me})_2]$  и  $[\text{Y}(\text{}^t\text{BuNacnac})\text{Me}_2]$  известны только для иттрия (и скандия, но химия скандия, как неоднократно отмечалось, сильно отличается от химии более тяжёлых РЗЭ) [117]. Для получения алкильных  $\beta$ -дикетиминатных комплексов используются оба основных подхода (см. часть 1.1.2), зачастую при пониженной температуре в связи с высокой реакционной способностью комплексов.

Активность связи Ln–C повышается с температурой, и не все комплексы проявляют термическую устойчивость при комнатной температуре. Наиболее удачно сочетание лигандов, при которых затрудняется поворот алкильного лиганда, и активный центр изолирован от других C–H связей, как, например, в  $[\text{Ce}(\text{}^{\text{Ph}}\text{Nacnac}^{\text{Tms}})_2(\text{CHTms}_2)]$  [46]. Также объёмные заместители  $\beta$ -дикетиминатов способствуют стабилизации бис-алкильных комплексов. При простых фенильных R'-заместителях возможна активация C–H связи в *орто*-положении фенильного заместителя, как произошло при проведении реакции  $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{Tms})_3$  с 1 экв.  $\text{H}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})$ . Продукт реакции не соответствует стехиометрии реагентов и содержит один  $\text{Nacnac}^{\text{Ph}}$  и один  $\text{Nacnac}^{\text{Ph}}$  [82]. Несмотря на то, что для  $\beta$ -дикетимината с фенильными заместителями не удаётся выделить устойчивый алкильный комплекс, при введении в *орто*-положения заместителей фторидных групп устойчивость алкильных комплексов повышается, и образуются комплексы  $[\text{RE}(\text{Nacnac}^{\text{R}})_2(\text{CH}_2\text{Tms})]$  (RE = Y, Lu, R = *o*-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Замещения алкила не происходит и при добавлении третьего эквивалента  $\text{H}(\text{Nacnac}^{\text{R}})$ . Были получены и бис-алкильные комплексы  $[\text{RE}(\text{Nacnac}^{\text{R}'})_2(\text{CH}_2\text{Tms})_2]$  (RE = Y, Lu, R' = *o*-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), что доказывает решающее влияние наличия активных C–H связей в *орто*-положениях арильных заместителей дикетимината на устойчивость комплексов.

Алкильные комплексы, наряду с галогенидными и амидными, могут служить удобными прекурсорами для других гетеролептических комплексов. При взаимодействии с соединениями, содержащими кислые протоны (амины [7, 118], спирты [6], другие —  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  [119],  $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{I}$  [106]), алкилы покидают КС с образованием алканов (или  $\text{SiMe}_4$  в случае силилированных лигандов), а органический заместитель занимает их место. Таким же образом (добавляя  $[\text{NHR}_3][\text{B}(\text{Aryl})_4]$ ) можно получить катионные комплексы состава

$[\text{RE}(\text{Nacnac}^{\text{R}'})\text{Alkyl}]^+[\text{B}(\text{Aryl})_4]^-$  со слабокоординирующими тетраарилборатными противоионами и ненасыщенной КС с достаточно открытым катионом РЗЭ [117, 120].

Возможно и селективное замещение одного из двух алкилов при добавлении стехиометрических количеств реагентов в реакциях протонолиза. Это используется в получении **гидридных** комплексов; в отличие от гидридных комплексов Ln(II) (см. подробности далее, в главе 1.3), в комплексах RE(III) дикетиминат не обеспечивает электронейтральность комплекса с одним гидридом, и присутствие ещё одного анионного лиганда необходимо. На первой стадии один алкильный лиганд замещается на анилидный  $\text{NHDipp}^-$ , на второй стадии добавляется фенилсилан  $\text{PhSiH}_3$  и образуется анилидо-гидридный комплекс [10, 78]. Гидридные комплексы редки по причине высокой реакционной способности и известны только для скандия и иттрия, в связи с чем уместно рассмотрение и скандиевых комплексов. В анилидо-гидридном комплексе скандия  $[\text{Sc}(\text{Nacnac}^{\text{R}'})\text{(H)}(\text{NHDipp})]$  ( $\text{R}' = (\text{en})\text{N}(\text{Me}_2)$ ) [11] гидрид занимает терминальное положение, но аналогичный комплекс более крупного иттрия существует в виде димера, в котором гидриды занимают мостиковые позиции [10]. Гидридные комплексы способны проявлять реакционную способность, схожую с алкильными комплексами (схема 1.19). Так, при добавлении к комплексу скандия карбодимида  $i\text{PrN}=\text{C}=\text{NiPr}$  или изотиоцианата  $\text{PhNCS}$  происходит внедрение по связи  $\text{Sc}-\text{H}$  с образованием соответствующего гетероаллильного фрагмента. В то же время, в некоторых реакциях гидридные комплексы ведут себя иначе. Например, при добавлении фосфиноксида  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  к комплексу  $[\{\text{Y}(\text{Nacnac}^{\text{R}'})\text{(NHDipp)}\}_2(\mu\text{-H})_2]$  вместо типичной для алкильных комплексов  $\text{C}-\text{H}$  активации происходит  $\text{C}-\text{P}$  активация с отщеплением бензола и образование дифенилфосфиноильного комплекса  $[\text{Y}(\text{Nacnac}^{\text{R}'})\text{(NHDipp)}(\text{OPPh}_2)]$ . В реакции же с другим фосфиноксидом  $\text{R}_2\text{MeP}=\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ )

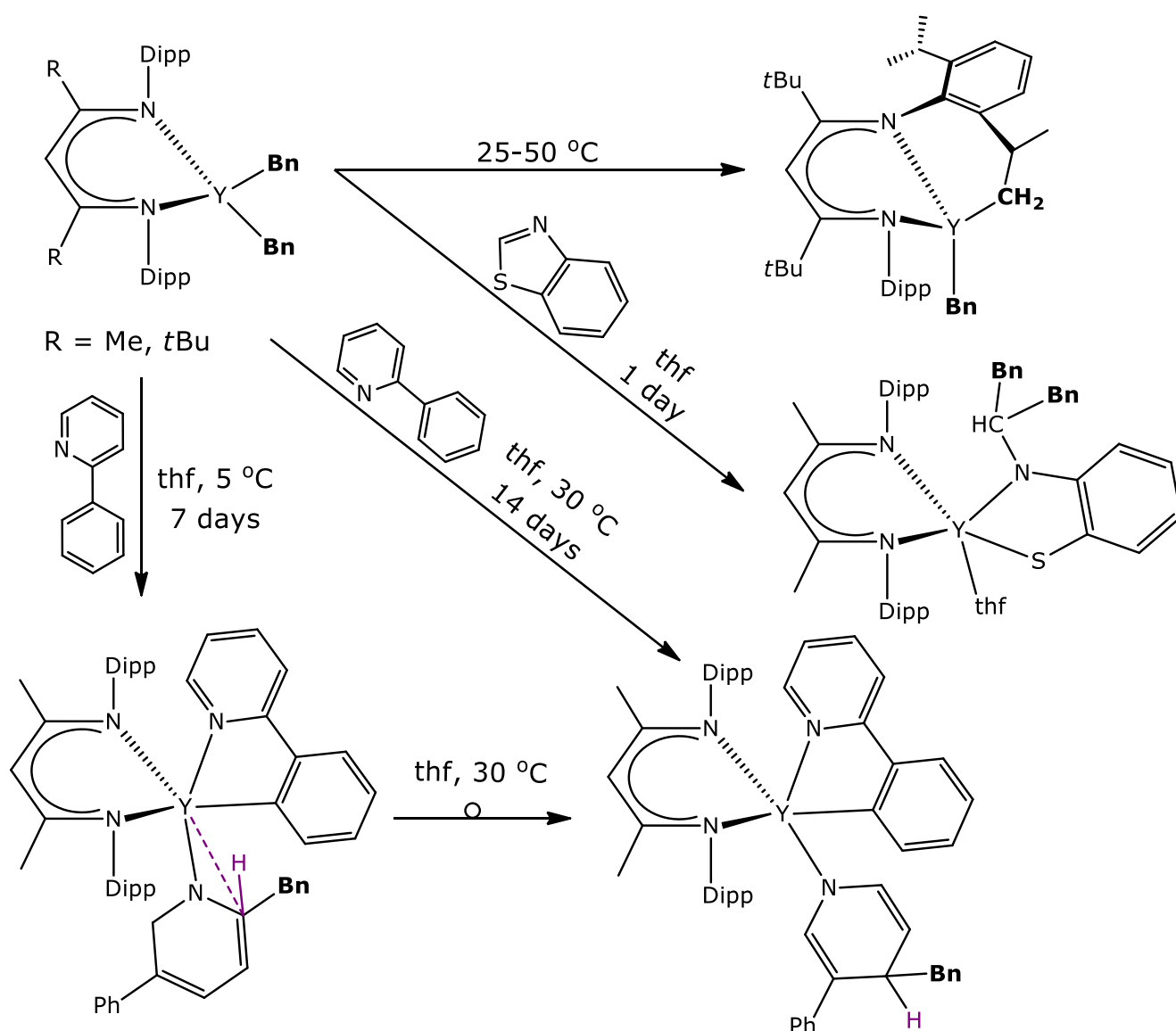


**Схема 1.19.** Некоторые реакции анилидо-гидридных комплексов иттрия и скандия.

C–H активация метильной группы приводит к анилидо-алкильному комплексу  $[Y(Nacnac^{R'})_2(NHDipp)(\kappa^2-C,O-CH_2OPR_2)]$ . Кроме того, гидридные комплексы способны проявлять свойства одноэлектронных восстановителей, которые были изучены для восстановления источников серы и селена —  $Ph_3P=Q$  ( $Q = S, Se$ ). Образующиеся в результате комплексы  $[Y(Nacnac^{R'})_2(NHDipp)]_2(\mu-Se)$  и  $[Y(Nacnac^{R'})_2(NHDipp)]_2(\mu-S)$  содержат мостиковый моно-халькогенидный лиганд и являются редкими примерами халькоген-содержащих  $\beta$ -дикетиминатных комплексов РЗЭ.

**Бензильные** комплексы более неустойчивы по сравнению с комплексами с силилированными алкилами. Они склонны к активации C–H связи в заместителях арилов при атомах азота дикетимината, однако заместители в углеродной цепи также влияют на скорость разложения комплекса. Так,  $[Y(Nacnac)Bn_2]$  более устойчив при комнатной температуре, чем  $[Y(^{t}BuNacnac)Bn_2]$ , несмотря на то, что второй комплекс содержит более объёмный  $\beta$ -дикетиминат [117]. Возможно, решающее влияние *трет*-бутильных заместителей заключается в выталкивании металла из плоскости дикетимината, из-за чего он оказывается ближе к метильной группе 2,6-диизопропилфенильного заместителя (схема 1.20, верхняя стрелка). Для комплекса более крупного La (для которого характерна  $\eta^5$ -координация  $\beta$ -дикетимината в стерически не перегруженных комплексах, см. часть 1.1.3)  $[La(Nacnac)Bn_2(thf)]$  наблюдалось медленное разложение в растворе с выделением толуола. Однако вместо депротонирования метилов 2,6-диизопропилфенильного заместителя, как в комплексе иттрия, по спектрам ЯМР наблюдалось депротонирование дикетимината по  $\alpha$ -положению углеродной цепи. Продукт депротонирования  $[La(Nacnac')_2]\{K(thf)_4\}_\infty$  был выделен при проведении синтеза бензильного комплекса при повышенной температуре (80 °C) [120]. Селективно аналогичный комплекс иттрия  $[Y(Nacnac')_2]\{K(thf)_3\}_\infty$  был получен в двухстадийном синтезе [87]. На первой стадии реакция ионного обмена  $YCl_3$  с тремя эквивалентами  $K(Nacnac)$  использовалась для выделения продукта стерически-индуцированного депротонирования  $[Y(Nacnac)(Nacnac')]$ , а на второй стадии моноанионный дикетиминатный лиганд комплекса депротонировался  $KBn$ .

Интересно, что при добавлении к  $[Y(Nacnac)I_2(Dme)]$  не бензилкалия, а 2 экв.  $KCH_2Tms$  тоже произошло депротонирование дикетимината по  $\alpha$ -положению, а также по метильной группе заместителя, и в результате образовался комплекс  $[Y(Nacnac'')_2K(Dme)_2]$  ( $Nacnac'' = [C\{C(Me)N(Dipp)\}\{C(CH_2)N(2-iPr-6-CH(Me)(CH_2)-C_6H_3)\}]^{2-}$ ). Катион калия координирован двумя метиленовыми группами и ароматической системой заместителей [100].



**Схема 1.20.** Реакционная способность бензильного комплекса иттрия.

Бензильные комплексы обладают высокой нуклеофильностью вместе со способностью к межмолекулярной C–H активации, как происходит при добавлении 2-фенилпиридина к  $[\text{Y}(\text{Nacnac})\text{Bn}_2]$ . В отсутствие нагревания происходит C–H активация одной молекулы в *орто*-положении и 1,2-присоединение с деароматизацией и переносом бензила во второй молекуле 2-фенилпиридина (схема 1.20, нижняя стрелка). При нагревании реакция протекает похожим образом, но с 1,4-присоединением 2-фенилпиридина. В растворе в  $\text{C}_6\text{D}_6$  первый продукт постепенно переходит во второй. Таким образом, продукт 1,2-присоединения 2-фенилпиридина — кинетически контролируемый интермедиат, который постепенно переходит в продукт 1,4-присоединения, являющийся термодинамически контролируемым [121].

Кроме того, реакция  $[\text{Y}(\text{Nacnac})\text{Bn}_2]$  с бензотиазолом или бензоксазолом приводит к трёхкомпонентному раскрытию тиазольного кольца с образованием продукта двойного C–C сочетания (схема 1.20, средняя стрелка) [121].

Известны и совершенно устойчивые алкил- $\beta$ -дикетиминатные комплексы — с аллильными лигандами, синтез которых ведётся при 60 °С в ТГФ. В качестве исходных веществ используются  $[\text{RE}(\text{Allyl})_3(\text{Diox})]_\infty$  и пролиганд, образующиеся комплексы  $[\text{RE}(\text{Nacnac})(\text{Allyl})_2]$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) не содержат координированного растворителя. Лишённые недостатков комплексов с другими алкилами, они способны катализировать полимеризацию  $\epsilon$ -капролактона и *rac*-лактида в мягких условиях [122]. Однако  $[\text{RE}(\text{Nacnac})(\text{Allyl})_2]$  не получаются по реакции ионного обмена между галогенидами лантаноидов и аллил-магнием из-за протекания лигандного перераспределения и образования смеси  $\text{RE}(\text{Allyl})_3$  и  $[\text{Mg}(\text{Nacnac})(\text{Allyl})(\text{thf})]$  [105].

Благодаря высокой основности и нуклеофильности алкилов, алкильные комплексы интересны в первую очередь для каталитических применений как в индивидуальном виде для полимеризации лактидов [118, 122], так и в присутствии со-катализаторов для полимеризации изопрена [60, 101], *орто*-метоксистирена [123, 124] и 2-винилпиридина [82] ( $\text{Al}i\text{Bu}_3$ ,  $[\text{NHR}_3][\text{BAryl}_4]$ ,  $[\text{CPh}_3][\text{BAryl}_4]$ ).

### 1.3. Комплексы двухвалентных лантаноидов

$\beta$ -Дикетиминатные лиганды достаточно устойчивы к восстановлению для получения комплексов двухвалентных Sm, Eu, Yb. Комплексы других Ln(II), обладающих большим восстановительным потенциалом, не известны. Химия  $\beta$ -дикетиминатных комплексов Ln(II) похожа на химию комплексов Ln(III), и основные различия заключаются в восстановительной способности соединений Ln(II) и большем размере катионов Ln(II). Зачастую строение и реакционную способность соединений двухвалентных Sm, Eu и Yb сравнивают с свойствами соединений Ca, схожих по размеру катиона, степени окисления и ионным характером связывания.

#### 1.3.1. Гомолептические бис- $\beta$ -дикетиминатные комплексы

Известные бис-дикетиминатные комплексы Eu, Sm, Yb были получены разными способами (схема 1.21). Помимо простой реакции ионного обмена между диiodидом лантаноида и  $\beta$ -дикетиминатом калия [28, 48, 125, 126], комплексы европия могут быть получены при стерически-индуцированном восстановлении комплекса Eu(III) (см. часть 1.2.2.1) [62], или при восстановлении калий-натриевым сплавом полученных *in situ* бис-дикетиминатных комплексов Ln(III) [63]. Особый случай, применение методики которого увенчалось успехом только при синтезе одного комплекса  $[\text{Yb}(\text{PhNacnac}^{\text{Tms}})_2]$ , заключается в добавлении бензонитрила к алкильному комплексу иттербия  $[\text{Yb}(\text{CHTms}_2)(\text{Et}_2\text{O})_2]$  (см. часть 1.1.2) [45].



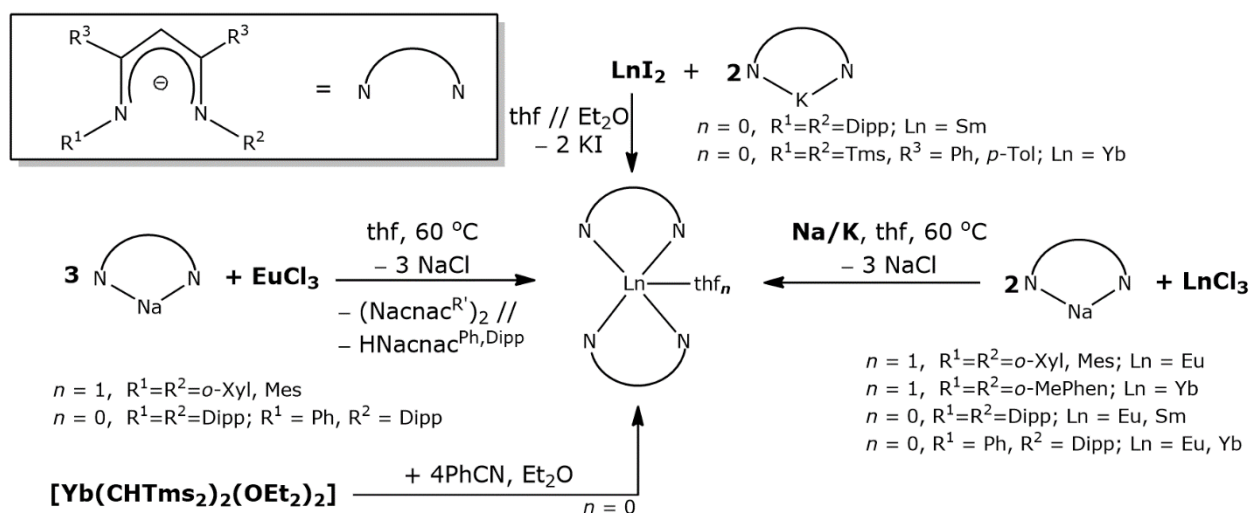


Схема 1.21. Подходы к синтезу бис-дикетиминатных комплексов Ln(II).

В большинстве случаев катионы  $\text{Ln}^{2+}$  оказываются достаточно крупными для размещения двух  $\beta$ -дикетиминатов с объёмными заместителями. Даже при использовании особо объёмного Nacnac с 2,6-диизопропилфенильными заместителями удаётся выделить гомолептический комплекс  $[\text{Yb}(\text{Nacnac})_2]$  с маленьким катионом конца ряда [126]. Однако  $\beta$ -дикетиминаты недостаточно устойчивы к восстановлению для стабилизации  $\text{Tm}^{2+}$  ( $E^0 = -2.3$  В), и при проведении реакции ионного обмена происходит отщепление одного протона  $\beta$ -дикетимината и восстановление до водорода с образованием комплекса  $[\text{Tm}(\text{Nacnac})(\text{Nacnac}^{\prime})]$  [28].

Под воздействием сильных оснований возможно депротонирование  $\beta$ -дикетимината по  $\alpha$ -положению в комплексах Ln(II) аналогично тому, что наблюдалось в комплексах Ln(III) (см. схему 1.18 в части 1.2.5). Бис-дикетиминатный комплекс  $[\text{Yb}(\text{Nacnac})_2]$  при обработке алкильным комплексом  $[\text{YbR}_2(\text{thf})_2]$  переходит в биядерный комплекс  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{\prime})]_2$  с нетипично координированным дважды депротонированным дикетимином (схема 1.22) [126]. Но если в случае комплексов Ln(III) отрицательный заряд локализуется на атомах азота, то в случае Yb(II) он локализован на одном атоме азота и на  $\text{CH}_2$ -группе, что обеспечивает ей мостиковую координацию. Этот же комплекс получается при обработке  $[\{\text{Yb}(\text{Nacnac})(\text{thf})\}_2(\mu\text{-I})_2]$  алкилкалием  $\text{K}(\text{ChTms}_2)$  [125].

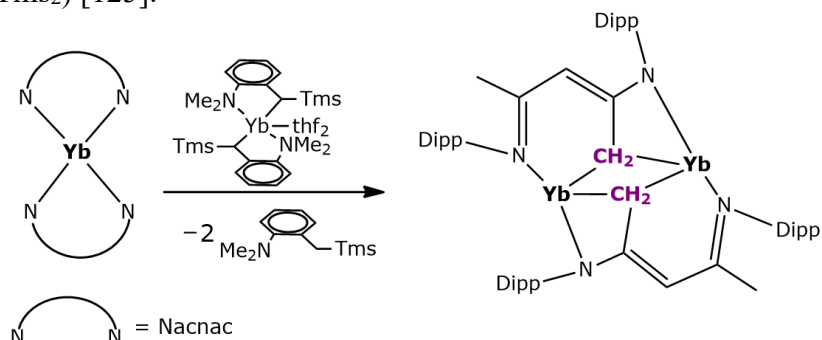


Схема 1.22. Депротонирование  $\beta$ -дикетимината по  $\alpha$ -положению в комплексе Yb(II).

### 1.3.2. Гетеролептические $\beta$ -дикетиминатные комплексы

Для синтеза гетеролептических комплексов Ln(II) используются стандартные подходы — ионный обмен и кислотно-основные взаимодействия — и восстановление комплексов Ln(III) сильными восстановителями (Na/K сплав) [127]. Кроме того, возможно получение иодидных комплексов при перераспределении лигандов между комплексами  $[\text{Ln}(\text{R}^{\text{Nacnac}}\text{R}')_2]$  и  $\text{LnI}_2$  в ТГФ ( $\text{Ln} = \text{Yb}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Dipp}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{Tms}$ ) [125]. Среди них встречаются иодидные, боргидридные, амидные, алкильные и гидридные комплексы.

Боргидридные комплексы мало распространены для Ln(II).  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ) моноядерные, они получаются по реакции ионного обмена между  $\text{K}(\text{Nacnac})$  и  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_2$  [109]. Другой боргидридный комплекс  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{\text{DiPep}})(\text{BHEt}_3)]$  был получен из соответствующего иодидного комплекса [128].

Куда шире исследованы иодо-дикетиминатные комплексы. Как правило, кроме иодидов другие  $\text{LnHal}_2$  редко используются в синтезе из-за дороговизны и простоты синтеза дииодидов лантаноидов (см. начало главы 3). Иодиды склонны образовывать мостики  $\text{Ln}-\text{I}-\text{AM}$  или  $\text{Ln}-\text{I}-\text{Ln}$  в комплексах Ln(II) (в отличие от Ln(III)) благодаря большей мягкости (как кислот Льюиса) и большим ионным радиусам. Типичные иодидные комплексы биядерные, с катионами, соединёнными двумя мостиковыми иодидами (схема 1.23а) [125, 78, 129, 130]; при использовании дикетиминатов с небольшими заместителями (*o*-Xyl) координационная сфера иттербия заполняется более объёмными, чем иодиды, молекулами координированного растворителя (ТГФ, Тмеда) [38]. И, напротив, при использовании дикетимината с необычайно объёмными заместителями DiPep = 2,6-ди(3-пентил)фенил образуется моноядерный комплекс  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{\text{DiPep}})\text{I}]$  (схема 1.23б), не содержащий координированного растворителя, в котором один из фенилов заместителя шапочно координирован к металлу и закрывает КС [128].

Для иодидных комплексов Ln(II) не типичен переход в атные комплексы, поскольку чаще всего катион щелочного металла — калия или натрия — образует нерастворимый иодид (для сравнения с химией Ln(III), LiCl частично растворим в ТГФ). Единственный пример иодидного атного комплекса Ln(II) представлен на схеме 1.23в. Этот комплекс трёхядерный, содержит два катиона иттербия и один катион лития [131]. Центральный атом иттербия соединён мостиковыми иодидами с двумя другими катионами и находится в окружении двух  $\eta^5$ -координированных дикетиминатов с аномально большими дистанциями  $\text{Yb}-\text{Nacnac}$  (2.09 и 2.17 Å), причём координация дикетимината напоминает шапчную для циклопентадиенилов с углами  $\text{Yb}-(\text{центроид NN}')-(\text{центроид NC}_1\text{C}_3\text{N}')$  близким к прямому (94.26 и 89.04°). Второй катион иттербия закрыт  $\kappa^4$ -координированным дикетиминатом с одной стороны, терминальным иодидом с другой и дополнительно координирован «клешнями»  $(\text{en})\text{NEt}_2$  заместителей  $\text{R}'$ .

Катион лития также захвачен в  $\kappa^4$ -N окружение дополнительных «клешней» второго дикетимината.

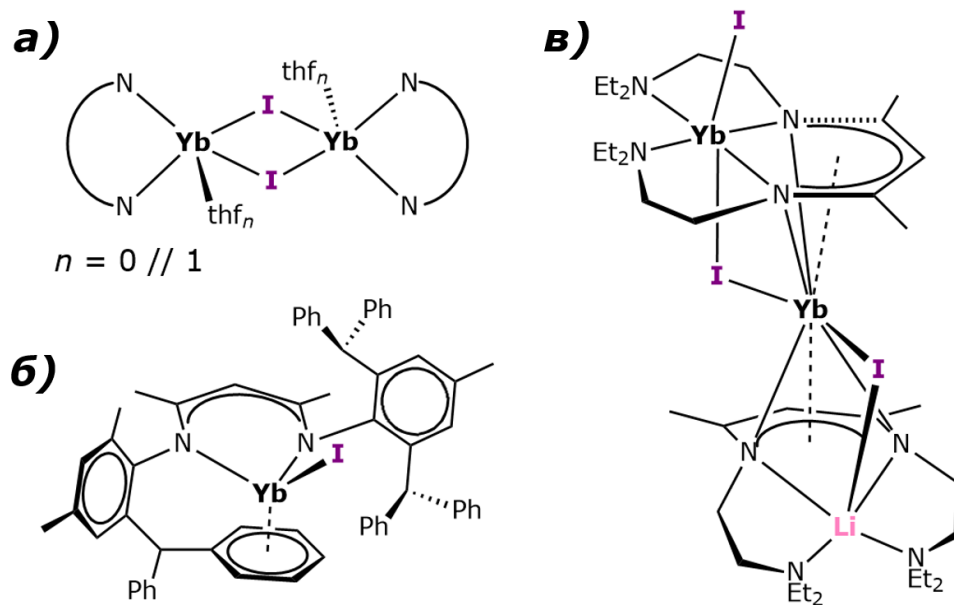


Схема 1.23. Некоторые структуры иодидных комплексов Yb(II).

Иодо- $\beta$ -дикетиминатные комплексы Ln(II) используются для разносторонней дальнейшей функционализации по реакциям замещения. При добавлении соответствующих солей щелочных металлов могут быть получены амидные ( $\text{NTms}_2$  или  $\text{NHDipp}$  [131, 139]), алкильные ( $\text{CPh}_3$ ,  $\text{CHTms}_2$  [27, 78, 125, 129]), боргидридные комплексы [128]. Как правило, продукты замещения мооядерные. Амидные комплексы  $[\text{Yb}(\text{Nacnac})(\text{NTms}_2)(\text{thf})]$  также могут быть получены из бис-амидов иттербия добавлением пролиганда [66, 125], или при смешении трёх реагентов в одностадийном синтезе:  $2\text{KNTms}_2$ ,  $\text{H}(\text{Nacnac})$ ,  $\text{YbI}_2$  [132].

Для амидного комплекса  $[\text{Yb}(\text{Nacnac})(\text{NTms}_2)(\text{thf})]$  был исследован ступенчатый гидролиз, что даёт представление о процессах, протекающих при использовании недостаточно сухой посуды или проникновении влажного воздуха в сосуд с веществом. При добавлении 1 экв. воды амидный лиганд гидролизуется и уходит в виде  $\text{HNTms}_2$ , а комплекс переходит в  $[\{\text{Yb}(\text{Nacnac})(\text{thf})\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ . При добавлении большего количества воды, по предположению авторов, происходит окисление  $\text{Yb}^{2+}$  до  $\text{Yb}^{3+}$ , что вызывает парамагнитный сдвиг протонов в спектре ЯМР [132].

Алкильные комплексы  $[\text{Yb}(\text{NacnacR}')(\text{CHTms}_2)(\text{thf})]$  термически устойчивы в растворе. При хранении в растворе  $\text{C}_6\text{D}_6$  в течение месяца комплекса  $[\text{Yb}(\text{Nacnac})(\text{CHTms}_2)(\text{thf})]$  не наблюдалось смещения сигналов в спектрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  [125]. При нагревании до  $70^\circ\text{C}$  также не наблюдалось ожидаемого депротонирования, только частично протекало перераспределение лигандов с образованием  $[\text{Yb}(\text{Nacnac})_2]$  и продуктов распада неустойчивого в условиях реакции

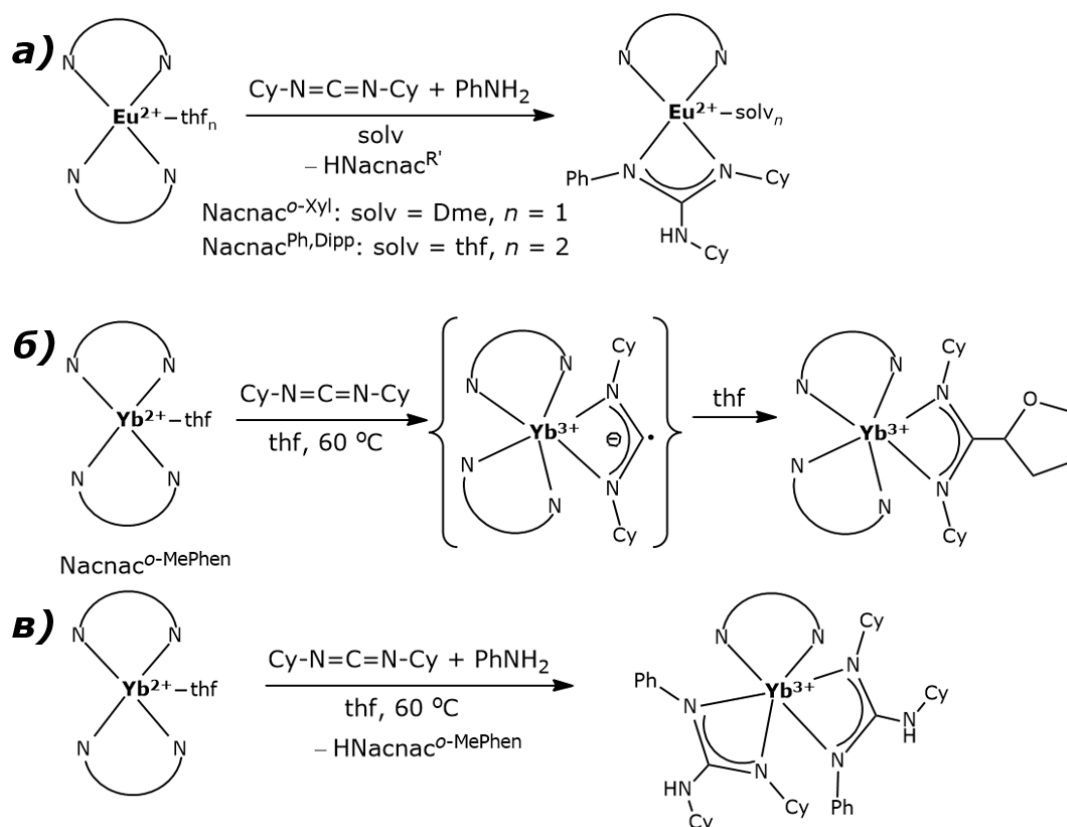
[Yb(CHTms<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Подобное перераспределение лигандов также протекает при попытке получить комплекс [Yb(<sup>Ph</sup>Nacnac<sup>Tms</sup>)(CPh<sub>3</sub>)], вместо которого образуются продукты [Yb(<sup>Ph</sup>Nacnac<sup>Tms</sup>)<sub>2</sub>] и [Yb(thf)<sub>6</sub>][CPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Интересно, что с более объёмным Nacnac удаётся выделить устойчивый тритильный комплекс [Yb(Nacnac)(CPh<sub>3</sub>)], в котором тритил η<sup>5</sup>-координирован из-за делокализации отрицательного заряда.

Возможна последующая функционализация амидных или алкильных комплексов. В частности, они позволяют получить высокоактивные гидридные комплексы при добавлении PhSiH<sub>3</sub> [66, 67, 132]. Стабилизация неустойчивого гидридного комплекса [{Yb(Nacnac)}<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>] обеспечивается шапочной η<sup>6</sup>-координацией фенильного кольца 2,6-диизопропилфенильного заместителя ко второму катиону комплекса. Такая координация дикетимината невозможна в других биядерных комплексах, содержащих фрагмент {Yb(Nacnac)}<sub>2</sub>, из-за более крупных дополнительных лигандов. Добавление к гидридному комплексу [{Yb(Nacnac)}<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>] алкена CH<sub>2</sub>=CH-R приводит к его гидрированию и образованию [{Yb(Nacnac)}<sub>2</sub>{μ-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R)}<sub>2</sub>] (R = H, Me) [66]. В C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> алкильный комплекс медленно конвертируется в дейтеридный комплекс [{Yb(Nacnac)}<sub>2</sub>(μ-D)<sub>2</sub>] и этил-бензол-*d*<sub>5</sub> или пропил-бензол-*d*<sub>5</sub>, в зависимости от заместителя R. На основании этого процесса был построен каталитический цикл гидрофенилирования этена и пропена. Аналогичным образом были организованы циклы гидросилилирования алкинов с помощью [Ln(Nacnac<sup>R'</sup>)(CHTms<sub>2</sub>)] (Ln = Sm, Yb; R' = enN(Me)enN(Me)<sub>2</sub>) [27, 78, 129]. При добавлении силана образуется промежуточный гидридный комплекс, в который затем встраивается по Ln-H связи алкин, затем происходит внедрение силана по связи Ln-C и отщепление силилированного алкена и гидридного комплекса. Отмечается, что комплекс [{Yb(<sup>Bu</sup>Nacnac<sup>R'</sup>)}<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>] достаточно активен, чтобы запротонировать дикетиминатный лиганд по β-положению [27]. Он также способен гидрировать пиридин или бипиридин.

### 1.3.3. Восстановительные свойства комплексов Ln(II)

В ходе изучения каталитического присоединения ароматических аминов к диалкилкарбодиимидам в присутствии бис-дикетиминатных комплексов Eu(II), Yb(II) было проведено исследование возможного механизма реакции [63]. Для этого к наиболее активным комплексам [Eu(Nacnac<sup>R'</sup>)<sub>2</sub>(thf)<sub>*n*</sub>] (R' = *o*-Xyl, *n* = 1; R' = Ph, Dipp, *n* = 0) и [Yb(Nacnac<sup>*o*-MePhen</sup>)<sub>2</sub>(thf)] реагенты (выбранные PhNH<sub>2</sub> и Cu-N=C=C-Cu, Cu = циклогексил) добавлялись по отдельности в соотношении 1:1 и совместно в соотношении 1:1:1. В случае европиевых комплексов не наблюдалось реакции с анилином, а из реакционной смеси с карбодиимидом не удалось выделить продукт. При добавлении смеси карбодиимида и анилина образовывался смешаннолигандный β-дикетимино-гуанидинатный комплекс Eu<sup>2+</sup> (схема 1.24*a*, на сохранение степени окисления 2+ указывают длины связей Eu-N и Eu-O). Поскольку в отсутствие катализатора реакция между

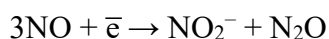
анилином и карбодиимидом не идёт, предполагается, что происходит неуклеофильная атака амида, образующегося *in situ* из анилина, на карбодиимин, координированный к металлу. В случае же иттербия реакция с карбодиимидом включает одноэлектронное восстановление до промежуточного комплекса с анион-радикальным лигандом  $C(NCy)_2^{\ominus}$  и его атаку на молекулу растворителя (схема 1.24б). В присутствии анилина радикальная атака идёт на анилин, при этом один  $\beta$ -дикетиминат либо протонируется образующимся в КС гуанидином, либо промежуточный комплекс  $“[Yb(Nacnac^{o-MePhen})_2\{C(NHCy)(NCy)(NPh)\}]”$  диспропорционирует из-за загруженности КС (схема 1.24в). Для комплекса  $[Sm(Nacnac)_2]$ , показавшего наибольшую активность (97% конверсии за 8 минут при 60°C), детальное изучение возможных интермедиатов не проводилось. Ввиду его высокого восстановительного потенциала его поведение должно быть аналогично поведению комплекса иттербия.



**Схема 1.24.** Исследование механизма присоединения анилина к дициклогексилкарбодиимиду в присутствии комплексов  $[Ln(Nacnac^{R'})_2(thf)_n]$ .

В недавнем исследовании (конец 2022 года [28]) был изучен набор реакций окисления комплекса  $[Sm(Nacnac)_2]$ , известного ранее [63]. При окислении кислородом или куминилом ( $Aryl = p-iPr-Phen$ , схема 1.25а) образуется смесь продуктов, из которой удаётся выделить комплекс  $[Sm(Nacnac)(Nacnac^{\prime})]$  с небольшим выходом, и некоторое количество  $H(Nacnac)$ . Более селективно реакции протекают с другими окислителями. В зависимости от размера молекулы окислителя, возможно образование комплексов разной стехиометрии и с разной

координацией β-дикетимината. Реакция с 1 экв. NO (схема 1.25б) протекает с быстрым изменением цвета, и при кристаллизации даёт кристаллы двух типов. Первые оказались нитритным комплексом  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2(\text{NO}_2)]$ , в котором оба β-дикетимината сохраняют смешанный тип координации, а маленький нитритный лиганд располагается зажатым между ароматическими заместителями двух дикетиминатов. Второй продукт не был структурно охарактеризован, но, по всей видимости, является окисленным комплексом. Авторы объясняют образование нитрита реакцией одноэлектронного восстановления NO:



с последующим восстановлением  $\text{N}_2\text{O}$ . Эта реакция была описана для комплекса одновалентной меди Cu(I), в которой образуется нитритный комплекс Cu(II) и выделяется  $\text{N}_2\text{O}$  [133].

При переходе к более объёмным органическим молекулам, флуоренону и феназину, в образующихся комплексах недостаточно места в КС для размещения двух объёмных дикетиминатных лигандов и нового аниона. Реакция с флуореноном протекает медленно (2 дня), что может указывать на кинетическую заторможенность. Продукт (схема 1.25в) содержит флуоренон в анион-радикальной форме, один η<sup>5</sup>-координированный β-дикетиминат и второй дикетиминатный лиганд, перешедший в η<sup>3</sup>-аза-аллильную форму с некоординирующей

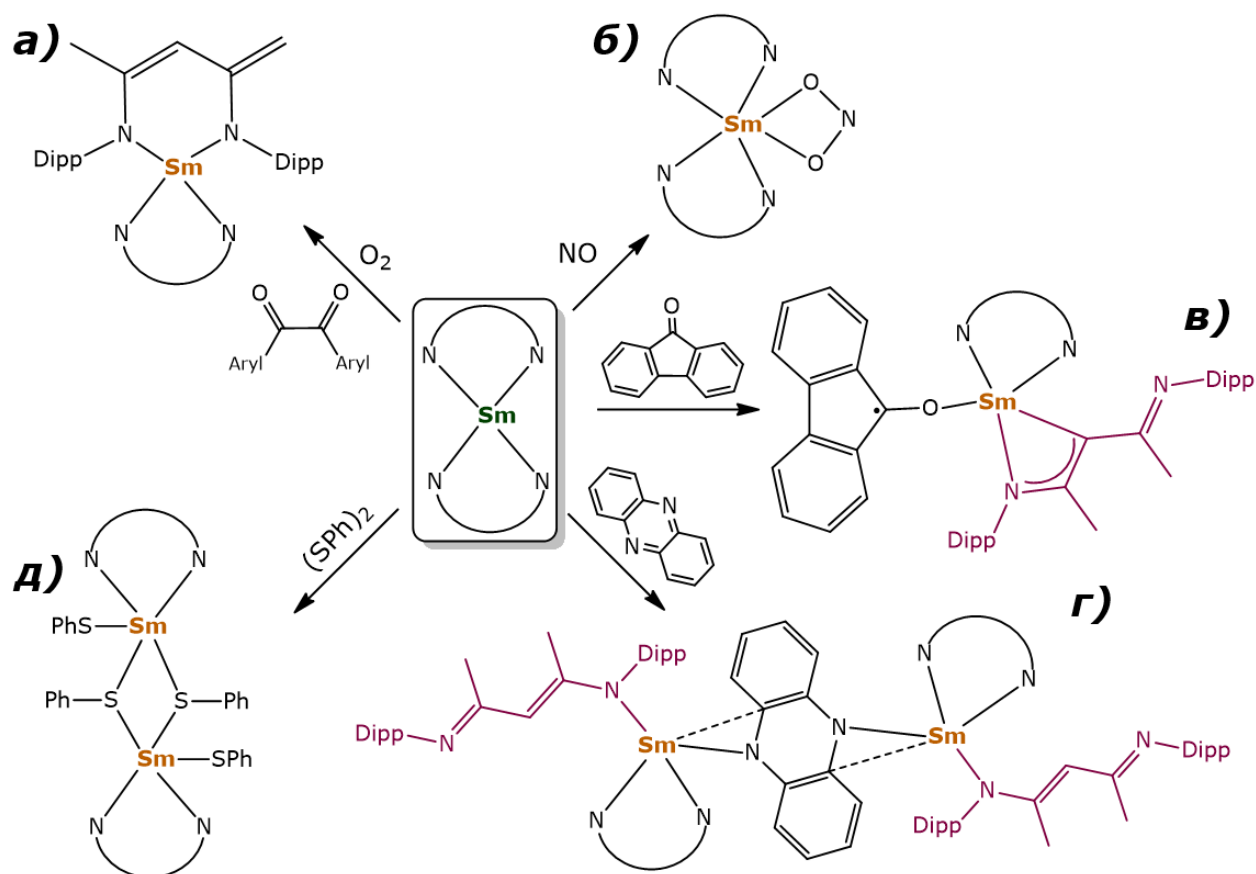


Схема 1.25. Окисление  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]$ .

C(Me)NDipp «клевашней» (см. обсуждение в части 1.1.3). В реакции с феназином образуется биядерный комплекс  $[\{\text{Sm}(\eta^5\text{-Nacnac})(\kappa^1\text{-Nacnac})\}_2(\mu\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$  (схема 1.25з) с мостиково-координированным восстановленным на два электрона феназином. В нём второй дикетиминат имеет уникальную  $\kappa^1$ -координацию. Ни  $\eta^3$ -, ни  $\kappa^1$ -координация  $\beta$ -дикетимината были бы невозможны при попытке получить комплексы, исходя из соединений Sm(III). Также решающее влияние оказывает отсутствие координирующего растворителя, который мог бы заполнить координационную сферу, привести к перераспределению лигандов или послужить донором водорода/протона для уходящего  $\beta$ -дикетимината.

Взаимодействие  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]$  с дифенилсульфидом (схема 1.25д) приводит к образованию моно-дикетиминатного дитиолатного комплекса в виде димера. Вероятно, второй  $\beta$ -дикетиминат послужил одноэлектронным восстановителем для второго эквивалента  $(\text{SPh})_2$ , что может быть вызвано образованием стерически перегруженного интермедиата  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2(\text{SPh})]$  (см. часть 1.2.2.2).

Гидридные комплексы могут обладать более интересными восстановительными свойствами, чем другие комплексы Ln(II). Гидридные комплексы Yb(II) проявляют свойства одно- или двухэлектронных восстановителей в реакциях с органическими субстратами. В реакции циклооктатетраена (COT) с  $[\{\text{Yb}(\text{Nacnac})\}_2(\mu\text{-H})_2]$  происходит его двухэлектронное восстановление и ароматизация (схема 1.26а), удивительная с точки зрения восстановительных потенциалов ( $-1.05$  для  $\text{Yb}^{2+}$  [1],  $-1.62$  и  $-1.86$  В для COT [134]). Ещё более удивительна

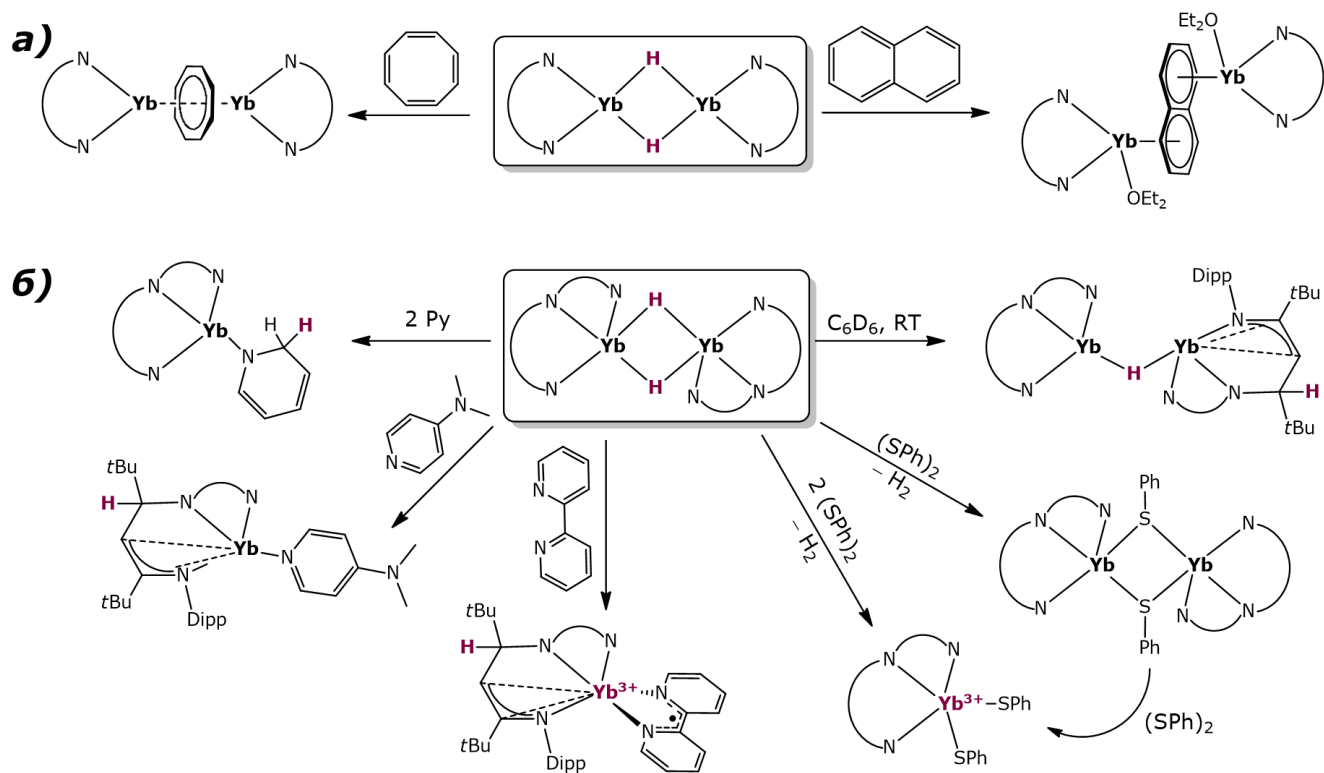


Схема 1.26. Реакционная способность гидридных комплексов иттербия.

способность  $[\{Yb(Nacnac)\}(\mu-H)_2]$  восстанавливать антрацен и нафталин ( $-1.98$  и  $-2.60$  В соответственно). Согласно DFT расчётам, восстановление становится возможным благодаря серии последовательных поляризованных  $Yb-H/C=C$  внедрений и внутримолекулярного депротонирования с выделением водорода [67].

Другой гидридный комплекс  $[\{Yb(^{tBu}Nacnac^{R'})\}(\mu-H)_2]$  ( $R' = (en)N(Me)(En)N(Me)_2$ , «клешня» с двумя дополнительно координирующими амино-группами) также проявляет свойства двухэлектронного восстановителя (схема 1.26б) [27]. В растворе комплекса в  $C_6D_6$  постепенно происходит внутримолекулярное гидрирование одного дикетимината по  $\beta$ -положению. По отношению к производным пиридина он проявляет разную реакционную способность. Незамещённый пиридин гидрируется по *орто*-положению; *пара*-диметиламинопиридин не восстанавливается и не гидрируется, а координируется за счёт донорного атома азота, стимулируя гидрирование  $\beta$ -дикетимината. Его большая устойчивость обусловлена донирующим действием *пара*-диметиламино-группы, подавляющим нуклеофильную атаку гидрида по  $C=N$  связи пиридинного кольца. Бипиридин восстанавливается комплексом  $[\{Yb(^{tBu}Nacnac^{R'})\}(\mu-H)_2]$  до анион-радикального состояния, а дикетиминат гидрируется, что приводит к образованию комплекса  $Yb(III)$ .

В реакции  $[\{Yb(^{tBu}Nacnac^{R'})\}(\mu-H)_2]$  с 1 экв.  $(PhS)_2$  восстановителем выступает гидрид, и помимо образующегося биядерного диамагнитного комплекса  $[\{Yb(^{tBu}Nacnac^{R'})\}(\mu-SPh)_2]$  выделяется водород. При добавлении второго эквивалента  $(PhS)_2$  происходит восстановление на ещё один электрон за счёт  $Yb^{2+}$ , и комплекс мономеризуется в  $[Yb(^{tBu}Nacnac^{R'})\}(SPh)_2]$ .



#### 1.4. Заключение

$\beta$ -Дикетиминаты — распространённые лиганды в химии комплексов лантаноидов. Они достаточно гибкие, чтобы подстраиваться под меняющееся координационное окружение металла, а изменение заместителей позволяет регулировать их объёмность в зависимости от преследуемых целей. За счёт широких возможностей настройки стерической загруженности КС с помощью дикетиминатов и устойчивости к восстановлению они получили распространение не только среди комплексов Ln(III), но и Ln(II). Благодаря возможностям модификации и введения дополнительно координирующих активных групп в качестве R'-заместителей, дикетиминатные комплексы представляют интерес для различных каталитических применений.

В основном, дикетиминаты выполняют задачи «непричастных» лигандов, которые только задают стерические свойства координационной сферы, но не принимают участие в реакциях с добавляемыми субстратами. Однако, в некоторых случаях проявляется их собственная реакционная способность. Введение в комплекс сильных оснований, таких как алкилы или амиды, способно провоцировать депротонирование дикетимината либо по метильной группе углеродной цепи, либо по алкильным группам заместителей при атомах азота. Положение, по которому протекает депротонирование, зависит от размера катиона лантаноида из-за меняющегося взаимного расположения депротонирующего агента и заместителей R, R' дикетиминатного лиганда. Отмечается, что депротонированный дикетиминат Nасnac' в комплексе иттрия  $[Y(Nасnac')_2]^-$  способен к активации малых молекул ( $CS_2$ ), что является одной из актуальных задач современной металлоорганической химии.

К депротонированию также может приводить растущее стерическое напряжение при попытке получения трис-дикетиминатных комплексов с объёмными дикетиминатами, при этом третий дикетиминат сам способен действовать как основание. Тогда, когда реакция проводится для комплекса европия, обладающего одним из наименьших восстановительным потенциалом в ряду лантаноидов, возможно стерически-индуцированное восстановление  $Eu^{3+}$  до  $Eu^{2+}$ , в ходе которого дикетиминат играет роль восстановителя. Напротив, в гидридных комплексах возможно протекание череды последовательных перегруппировок и внедрений может приводить к восстановлению дикетимината по  $\beta$ -положению. Как в восстановленной протонированной, так и в депротонированной формах  $\beta$ -дикетиминат имеет заряд 2-. Кроме того, в исключительных случаях проявляется активность  $\gamma$ -положения дикетимината, что проявляется во внедрении различных групп в это положение ( $-CH_2-CH_2-$ , S, Me).

Достаточная устойчивость к восстановлению делает их пригодными для введения в комплексы двухвалентных Sm, Yb, Eu и стабилизации комплексов с нетипичными формами  $H^-$ ,  $CO^{2-}$  и  $C_{10}H_8^{2-}$  (нафталид). Однако при попытке ввести  $\beta$ -дикетиминат в комплекс с более

сильным восстановителем —  $Tm^{2+}$  — происходит отщепление  $\alpha$ -протона  $\beta$ -дикетимината с восстановлением до водорода.

Помимо реакционной способности дикетиминатных комплексов, в том числе, в различных реакциях катализа, до сих пор мало изучались прочие их свойства. Так, фотофизическим свойствам посвящена лишь одна статья, в которой упоминается возможный антенный эффект дикетимината для возбуждения люминесценции  $Tb^{3+}$ . Соединения с халькоген-донорными лигандами, увеличивающими стабильность возбуждённого состояния, среди  $\beta$ -дикетиминатных комплексов исчезающе редки и ограничиваются единичными примерами, полученными в ходе изучения реакционной способности предшествующих им дикетиминатных комплексов. В связи с этим, их собственные свойства не изучались.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Общие положения

Все работы с чувствительными к влаге и кислороду воздуха соединениями (все соединения лантаноидов и калиевые соли) проводились в вакууме или в атмосфере очищенного аргона с использованием сосудов Шленка и двухсекционных запаиваемых ампул (приложение 4а,б). Образцы хранились и подготавливались для анализов физико-химическими методами в перчаточном боксе, заполненном аргоном, с содержанием кислорода не более 2 ppm. Синтез  $\beta$ -дикетимина HNaсnac [135] осуществлялся на воздухе по известной методике, HSPh и HSPу были получены из коммерческих источников. Синтезы неустойчивых соединений K(Nacnac) [136] и TeP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> [137] проводились по литературным методикам, калиевые соли KSPh, KSPу были получены металлизацией соответствующих тиолов металлическим калием в ТГФ. (Ди)халькогениды калия K<sub>2</sub>Q<sub>n</sub> ( $n = 1, 2$ ; Q = S, Se, Te) были получены по описанной ранее методике из элементов в ТГФ с добавлением нафталина [138]; K<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>Se были также синтезированы из элементов в жидком аммиаке в качестве растворителя [139]. Количество селена в K<sub>2</sub>Se было определено методом обратного иодометрического титрования [140]. Иодиды лантаноидов NdI<sub>3</sub>(thf)<sub>3.5</sub>, NdI<sub>3</sub>, SmI<sub>3</sub>, SmI<sub>2</sub>, GdI<sub>3</sub>, TbI<sub>3</sub>(thf)<sub>2.4</sub>, DyI<sub>3</sub>(thf)<sub>3.5</sub>, YI<sub>3</sub>(thf)<sub>3.2</sub> были получены по усовершенствованной известной методике [141], содержание металла в них было определено методом комплексонометрического титрования ЭДТА в присутствии индикатора — ксиленола оранжевого [142]. Остальные реагенты были получены из коммерческих источников.

Растворители дегазировались и осушались перегонкой в атмосфере очищенного аргона с добавлением гидроксида кальция (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) или калий-натриевого сплава (ТГФ, толуол, гексан, Et<sub>2</sub>O) и бензофенона (ТГФ, Et<sub>2</sub>O) и хранились над соответствующими осушителями до использования. Дейтерированные растворители (ТГФ-*d*<sub>8</sub>, бензол-*d*<sub>6</sub>) перегонялись в инертной атмосфере над калий-натриевым сплавом. Остальные растворители квалификации ХЧ и выше использовались без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ был проведен сотрудником лаборатории кристаллохимии ИИХ СО РАН к.х.н. Сухих Т. С. по стандартной методике на автоматическом четырехкратном дифрактометре Bruker Apex DUO, оснащенном двухкоординатным CCD детектором с графитовым монохроматором, или на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником I $\mu$ S 3.0 (коллимирующие зеркала Монтея). Все эксперименты проводились при 150 К с использованием излучения MoK $\alpha$  (для экспериментов с монокристаллами) или CuK $\alpha$  (для экспериментов с порошком). Монокристаллические структуры были решены с помощью SHELXT [143] и уточнены полноматричным методом наименьших

квадратов SHELXL [144] и Olex2 GUI [145]. Параметры атомных смещений для неводородных атомов были уточнены анизотропно, за исключением сольватных молекул и неупорядоченных атомов во второстепенных положениях. Атомы водорода во всех структурах локализованы геометрически и уточнены в приближении твердого тела.

Структуры новых соединений задепонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 1874042–1874049, 1951605–1951607, 2018814–2018821 и 2176303–2176311) и доступны по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>. Кристаллографические данные приведены в приложениях 12-19.

Анализ методом порошковой дифракции проводился для растёртых в мелкодисперсный порошок веществ в стеклянных капиллярах на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex DUO. С помощью  $\phi$ -сканирования ( $360^\circ$ ) были получены дифрактограммы Дебая с непрерывными дифракционными дугами [146, 147]. Чтобы уменьшить влияние предпочтительных ориентаций, было сделано пять сканирований при разных положениях гониометра для  $\omega$  от  $-240$  до  $0^\circ$ . Корректировку и интегрирование по внешнему стандарту (Si) проводили с помощью программы Dioptas [148].

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

ИК-спектры были сняты автором на спектрометре FT-801 (Simex) для соединений, запрессованных с KBr в виде таблеток.

Энерго-дисперсионный анализ (ЭДС) на тяжёлые элементы (Sm, I, S, Se, Te) проводился в ЦКП ИНХ СО РАН к.х.н. Кучумовым Б. М на приборе Hitachi TM 3000 microscope с анализатором Bruker Nano.

Термогравиметрический анализ проводился дифференциальным методом в ЦКП ИНХ СО РАН к. х. н. Плюсниним П.Е. на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 в атмосфере гелия (скорость потока 10 мл/мин) в интервале температур  $25$ – $600^\circ\text{C}$ . Образцы массой  $7$ – $10$  мг помещались в открытый алюминиевый тигель в инертной атмосфере, поверх наслаивался пентан, и тигель доставлялся до анализатора в закрытой вials с сохранением инертной атмосферы. После помещения в анализатор образец продувался гелием до постоянной массы для удаления пентана, после чего осуществлялся термогравиметрический анализ.

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

Электронные спектры поглощения были зарегистрированы автором на спектрометре Cary 60 (Agilent) для растворов с концентрацией  $1\text{--}5\cdot 10^{-4}$  М в кварцевых кюветах 1 мм и 10 мм с закручивающимися крышками с тефлоновыми или силиконовыми прокладками. При сравнении спектров их пересчитывали на коэффициент молярной экстинкции через учёт концентрации.

Спектры возбуждения и люминесценции регистрировались автором на спектрофлюориметре Cary Eclipse (Agilent) для растворов с концентрацией  $1\text{--}5\cdot 10^{-4}$  М в 10 мм кварцевых кюветах с закручивающимися крышками с тефлоновыми или силиконовыми прокладками или с притёртой шлифованной пробкой с тефлоновой смазкой. Спектры твёрдых образцов были получены к. х. н. Рядуном А. А. в диапазоне температур 77–300 К на спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оснащённом безозоновой ксеноновой лампой мощностью 450 Вт, с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010 с ФЭУ R2658 и монохроматорами возбуждения и излучения с двойной решеткой. Спектры возбуждения и излучения были скорректированы с учетом интенсивности источника (лампа и решетка) и спектральной характеристики излучения (детектор и решетка) с помощью стандартных корректирующих кривых. Твёрдые образцы помещали в тефлоновую кювету с крышкой из кварцевого стекла и хранили в инертной атмосфере до проведения измерений. Кинетику затухания люминесценции регистрировали методом коррелированного по времени счета одиночных фотонов (TCSPC) с использованием импульсного источника света NanoLED и контроллера NanoLED-C2.

## 2.2. Описание методик синтеза

### 2.2.1. Синтез иодидных комплексов **1-Ln**

**1-Ln**: Серия синтезов комплексов вида  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})\text{I}_2(\text{thf})_n]$  ( $n = 2$ , Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, **1-Ln**;  $n = 1$ , **1'-Dy**, **1'-Nd**) проводились аналогичным образом. Иодид лантаноида и  $\text{K}(\text{Nacnac})$  перемешивались в ТГФ на протяжении 3 часов, затем осадок KI отделялся центрифугированием, и раствор помещался в двухсекционную ампулу (секция 1). Гексан добавлялся до соотношения ТГФ : гексан  $\sim 1:3$ , после чего раствор дегазировался при вакуумировании, ампула запаивалась. Процедура экстракции растворимых продуктов проводилась следующим образом (см. приложение 4). Растворитель упаривался в свободную секцию ампулы (секция 2), ампула устанавливалась в градиенте температур 20–50 °С так, чтобы растворитель, конденсируясь в секции с веществом (1), смывал растворимую фазу в нижнюю секцию ампулы (2), при этом нерастворимые продукты оставались в первоначальной секции (1). После полной экстракции растворимых продуктов растворитель медленно упаривался из секции 2, и после охлаждения концентрированного раствора до +2 °С образовывались достаточно крупные для РСА кристаллы соответствующего вещества. При хранении в боксе твёрдые фазы способны терять

кристаллизационный и сольватный растворитель [149], что сказывается на результатах элементного анализа.

Для **1-Nd**: взято 514 мг (0.661 ммоль)  $\text{NdI}_3(\text{thf})_{3.5}$ , 302 мг (0.661 ммоль)  $\text{K}(\text{Nаспас})$ , в 10 мл ТГФ. Выход 443 мг (70%). В указанных условиях кристаллизуется в виде травянисто-зелёных кристаллов комплекса **1-Nd**·1.5thf. Для  $\text{C}_{37}\text{H}_{57}\text{I}_2\text{N}_2\text{NdO}_2$  (959.91 г/моль) рассчитано С, 46.30; Н 5.99; N 2.92 %; найдено С, 46.0; Н, 5.8; N 3.1 %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3063 сл, 2961 с, 2929 ср, 2868 с, 1515 с ш, 1462 ср, 1435 с, 1382 с ш, 1314 ср, 1256 ср, 1169 ср, 1105 ср, 1039 сл пл, 1015 с, 930 с, 844 ср ш, 797 с, 787 сл пл, 760 сл, 754 ср, 720 сл, 701 сл, 631 ср. Кристаллы **1-Nd**·1.5Tol были получены перекристаллизацией из толуола, кристаллы **1'-Nd**·0.5Tol были выделены в результате перекристаллизации из толуола при повышенной температуре (~ 40 °С). Кристаллизация из смеси ТГФ : гексан ~ 1:10 даёт кристаллы **1-Nd** без кристаллизационного растворителя.

Для **1-Sm**: взято 516 мг (0.972 ммоль)  $\text{SmI}_3$ , 444 мг (0.972 ммоль)  $\text{K}(\text{Nаспас})$ , в 10 мл ТГФ. Выход 700 мг (75%). В указанных условиях кристаллизуется в виде красных кристаллов комплекса **1-Sm**·thf. При перекристаллизации из смеси с меньшим содержанием ТГФ не содержит кристаллизационного растворителя. Для  $\text{C}_{37}\text{H}_{57}\text{I}_2\text{N}_2\text{SmO}_2$  (966.03 г/моль) рассчитано С, 46.0; Н, 5.95; N, 2.90 %; найдено С, 46.1; Н, 6.0; N, 3.0 %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3055 сл, 2960 с, 2927 ср, 2891 ср, 2868 ср, 1528 с ш, 1459 ср, 1429 ср, 1394 с ш, 1359 ср, 1338 сл, 1313 с, 1262 с, 1167 ср, 1109 ср, 1096 ср, 1033 сл пл, 1012 с, 925 с, 875 ср, 853 ср шг, 838 ср, 794 с пл, 790 с, 757 ср, 693 сл, 667 сл, 636 сл.

Для **1-Gd**: взято 92 мг (0.17 ммоль)  $\text{GdI}_3$ , 80 мг (0.17 ммоль)  $\text{K}(\text{Nаспас})$ , в 4 мл ТГФ. Выход 112 мг (67%). В указанных условиях кристаллизуется в виде жёлто-оранжевых светлых кристаллов комплекса **1-Gd**·thf. Для  $\text{C}_{41}\text{H}_{65}\text{GdI}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (1045.03 г/моль) рассчитано С 47.12, Н 6.27, N 2.68 %; найдено С 46.9, Н 6.6, N 3.1 %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1664 сл, 1588 сл, 1523 с, 1462 с, 1434 с, 1395 ср пл, 1384 ср, 1362 ср, 1314 с, 1256 с, 1171 с, 1101 с, 1057 сл, 1039 сл, 1018 с, 1003 ср пл, 924 с, 841 с ш, 789 с ш, 758 ср.

Для **1-Tb**: взято 100 мг (0.140 ммоль)  $\text{TbI}_3(\text{thf})_{2.4}$ , 64 мг (0.14 ммоль)  $\text{K}(\text{Nаспас})$ , в 4 мл ТГФ. Выход 97 мг (71%). В указанных условиях кристаллизуется в виде жёлто-оранжевых светлых кристаллов комплекса **1-Tb**. Для  $\text{C}_{37}\text{H}_{57}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Tb}$  (974.60 г/моль) рассчитано С 45.60, Н 5.90, N 2.87 %; найдено 45.5, Н 5.6, N 3.3 %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1664 ср, 1591 ср, 1525 с, 1462 с, 1436 с, 1383 ср, 1363 ср, 1317 с, 1255 с, 1175 с, 1101 с ш, 1057 сл, 1039 сл пл, 1020 с, 1000 сл ш, 954 сл, 924 с, 844 с ш, 789 с ш, 757 с.

Было получено две структуры **1-Tb**. Сверхструктура **1-Tb (super)** отличается от субструктуры **1-Tb** большей упорядоченностью атомов комплекса, наиболее выраженной для атомов Tb и I. Так, в структуре **1-Tb** разупорядочение наблюдается в одной молекуле из двух в

ЭЯ, а в **1-Tb (super)** только в одной из четырёх кристаллографически неэквивалентных молекул. В остальном, сверх- и субструктуры аналогичны.

Для **1'-Dy**: взято 258 мг (0.325 ммоль)  $\text{DyI}_3(\text{thf})_{3.5}$ , 155 мг (0.325 ммоль)  $\text{K}(\text{Nacnac})$ , в 4 мл ТГФ. Выход 202 мг (66%). В указанных условиях кристаллизуется в виде лимонно-жёлтых кристаллов комплекса **1'-Dy**·0.5thf. Для  $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{DyI}_2\text{N}_2\text{O}_{1.5}$  (942.12 г/моль) рассчитано С 44.62, Н 5.67, N 2.97 %; найдено С 45.0, Н 5.9 N 3.3 %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1663 сл, 1591 ср, 1524 с ш, 1462 с, 1433 с, 1382 с, 1361 с, 1314 с, 1259 с, 1170 с, 1102 с ш, 1060 ср, 1041 сл пл, 1020 с, 1005 сл пл, 953 сл, 929 ср, 845 с ш, 792 с ш, 757 с.

## 2.2.2. Синтез тиолатных комплексов

### 2.2.2.1. Синтез комплексов **2-Ln** и **3-Ln**

Две серии изоструктурных (внутри серии) тиолатных комплексов, с тиофенолятными (**2-Ln**) и 2-пиридилтиолатными (**3-Ln**) лигандами вида  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{SPh})_2(\text{thf})]$  и  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{SPy})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ), были синтезированы по схожим методикам. В случае Sm и Nd были взяты выделенные в индивидуальном виде иодидные комплексы **1-Sm** и **1-Nd** (без кристаллизационного растворителя), для синтеза комплексов остальных лантаноидов брались соответствующий иодид лантаноида и стехиометрическое количество  $\text{K}(\text{Nacnac})$ . К твёрдым исходным веществам добавлялось 2 эквивалента солей  $\text{KSPH}$  или  $\text{KSPy}$ , ТГФ напаривался в вакууме, и реакционная смесь перемешивалась при нагревании до 60–70 °С на протяжении 3 часов (Nd, Sm). Для остальных лантаноидов (Gd, Tb, Dy) время нагревания было увеличено до 2 суток. Затем выделившийся осадок KI отделялся центрифугированием, к раствору добавлялся гексан до соотношения ТГФ : гексан ~ 2:1, продукт очищался описанной выше процедурой экстракции в двухсекционной ампуле и кристаллизовался в аналогичных условиях.

Для **2-Nd**: взято 276 мг (0.288 ммоль) **1-Nd**, 85 мг (0.57 ммоль)  $\text{KSPH}$  в 8 мл ТГФ. Выход 175 мг (71%). Кристаллизуется без кристаллизационного растворителя. Для  $\text{C}_{45}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{NdOS}_2$  (852.33 г/моль) рассчитано С, 63.41; Н, 6.98; N, 3.29 %; найдено С, 63.05; Н, 7.2; N, 3.4 %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1576 ср, 1518 с, 1465 с, 1437 с, 1393 с ш, 1382 ср, 1363 ср, 1308 с, 1264 ср ш, 1221 сл, 1163 с, 1107 ср, 1086 с, 1067 сл, 1024 с, 926 ср, 898 сл, 855 ср ш, 792 сл.

Для **2-Sm**: взято 168 мг (0.173 ммоль) **1-Sm**, 53 мг (0.36 ммоль)  $\text{KSPH}$  в 6 мл ТГФ. Выход 92 мг (62%). Кристаллизуется без кристаллизационного растворителя. Для  $\text{C}_{45}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{SmOS}_2$  (858.45 г/моль) рассчитано С, 62.96; Н, 6.93; N, 3.26 %; найдено С, 62.45; Н, 6.6; N, 2.9 %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1577 ср, 1518 с, 1470 с ш, 1434 с, 1391 с ш, 1363 ср, 1308 с, 1263 с ш, 1223 сл, 1165 с, 1107 ср, 1086 с, 1067 сл, 1024 с, 926 ср, 898 сл, 855 ср ш, 793 сл, 785 ср, 768 сл, 739 с, 694 с.

Для **2-Gd**: взято 103 мг (0.190 ммоль)  $\text{GdI}_3$ , 90 мг (0.19 ммоль)  $\text{K}(\text{Nacnac})$ , 57 мг (0.39 ммоль)  $\text{KSPH}$ , 4 мл ТГФ. Выход 112 мг (67%). Кристаллизуется без кристаллизационного

растворителя. Для  $C_{45}H_{59}GdN_2OS_2$  (865.34 г/моль) рассчитано С 62.46, Н 6.87, N 3.24 %; найдено С 63.1, Н 6.9, N 3.3 %. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1575 ср, 1520 с, 1471с, 1432 с, 1394 ср пл, 1383 с, 1362 с, 1308 с, 1262 ср ш, 1253 ср, 1164 с, 1107 ср, 1088 с, 1066 ср, 1023 с, 1005 ср, 926 с, 897 сл, 842 с ш, 787 с, 757 ср, 739 с, 697 с.

Для **2-Tb**: взято 148 мг (0.210 ммоль)  $TbI_3(thf)_{2.4}$ , 95 мг (0.21 ммоль)  $K(Nаспас)$ , 62 мг (0.42 ммоль)  $KSPh$ , 4 мл ТГФ. Выход 149 мг (83%). Кристаллизуется без кристаллизационного растворителя. Для  $C_{45}H_{59}N_2OS_2Tb$  (867.02 г/моль) рассчитано С 62.33, Н 6.86, N 3.23 %; найдено С 62.4, Н 6.8, N 3.7 %. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1576 с, 1522 с, 1471с, 1432 с, 1395 ср пл, 1383 с, 1362 с, 1308 с, 1262 ср ш, 1253 ср, 1164 с, 1107 ср, 1088 с, 1066 ср, 1023 с, 1004 ср, 952 сл, 926 с, 897 сл, 843 с ш, 793 ср, 785 с, 768 сл, 756 сл, 739 с, 695 с.

Для **2-Dy**: взято 176 мг (0.221 ммоль)  $DyI_3(thf)_{3.5}$ , 102 мг (0.223 ммоль)  $K(Nаспас)$ , 66 мг (0.44 ммоль)  $KSPh$ , 4 мл ТГФ. Выход 140 мг (73%). Кристаллизуется без кристаллизационного растворителя. Для  $C_{45}H_{59}DyN_2OS_2$  (870.59 г/моль) рассчитано С 62.08, Н 6.83, N 3.22 %; найдено С 61.4, Н 7.2, N 3.35 %. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1576 с, 1523 с, 1471с, 1434 с, 1395 ср пл, 1383 с, 1361 с, 1309 с, 1262 ср ш, 1254 ср, 1165 с, 1107 ср, 1088 с, 1066 ср, 1024 с, 1005 ср, 953 ср, 926 с, 897 сл, 843 с ш, 793 сл пл, 787 с, 768 сл, 756 сл, 739 с, 695 с. Кристаллическая структура **2-Dy** лучше всего уточняется с примесью  $[Dy(Nаспас)(SPh)I(thf)]$  (**2'-Dy**), занимающей порядка 2.6% позиций вместе с основным компонентом.

Для **3-Nd**: взято 202 мг (0.210 ммоль) **1-Nd**, 63 мг (0.42 ммоль)  $KSPh$  в 8 мл ТГФ. Выход 92 мг (56%). Кристаллизуется в виде **3-Nd**·0.5thf. Для  $C_{39}H_{49}N_4NdS_2$  (782.21 г/моль) рассчитано С 59.88; Н, 6.31; N, 7.16 %; найдено С, 60.2; Н, 6.7; N, 6.9 %. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1587 с, 1519 с, 1447 с ш, 1413 с, 1383 с ш, 1365 ср пл, 1312 ср, 1267 с ш, 1171 с, 1133 с, 1107 сл, 1086 сл, 1043 сл, 1020 сл, 998 сл, 933 ср, 871 сл, 841 сл, 796 ср, 759 с, 726 с, 638 ср. При проведении синтеза без нагревания выделяется в виде сокристаллизата с комплексом **3'-Nd**  $[Nd(Nаспас)I(SPy)(thf)]$  (8% позиций в той же кристаллической структуре).

Для **3-Sm**: взято 200 мг (0.207 ммоль) **1-Sm**, 63 мг (0.42 ммоль)  $KSPh$  в 8 мл ТГФ. Выход 116 мг (71%). При перекристаллизации из толуола кристаллизуется в виде **3-Sm**·0.5Tol. Для  $C_{39}H_{49}N_4SmS_2$  (788.33 г/моль) рассчитано С, 59.42; Н, 6.27; N, 7.11 %; найдено С, 59.9; Н, 6.0; N, 6.7 %. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1588 с, 1518 с, 1444 с ш, 1413 с, 1383 с ш, 1365 ср пл, 1312 ср, 1266 с ш, 1172 с, 1133 с, 1107 сл, 1086 сл, 1043 сл, 1020 сл, 999 сл, 934 ср, 843 сл, 796 ср, 757 с, 727 с, 639 ср.

Для **3-Gd**: взято 101 мг (0.190 ммоль)  $GdI_3$ , 88 мг (0.19 ммоль)  $K(Nаспас)$ , 60 мг (0.40 ммоль)  $KSPy$ , 4 мл ТГФ. Выход 70 мг (46%). Кристаллизуется в виде **3-Gd**·0.5thf. Для  $C_{39}H_{49}GdN_4S_2$  (831.27 г/моль) рассчитано С 59.25, Н 6.74, N 6.74 %; найдено С 59.4, Н 6.85, N 6.7 %. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1589 с, 1543 ср, 1519 с, 1442 с ш, 1414 с, 1381 с ш, 1362 ср, 1321 ср, 1312 ср,



1267 с, 1234 сл пл, 1173 ср, 1134 с, 1087 сл, 1042 ср, 1019 ср, 998 ср, 933 ср, 843 ср, 796 с, 758 с, 726 ср, 700 сл, 639 ср.

Для **3-Tb**: взято 176 мг (0.25 ммоль)  $TbI_3(thf)_{2.4}$ , 113 мг (0.25 ммоль)  $K(Nаснас)$ , 74 мг (0.50 ммоль)  $KSPу$ , 4 мл ТГФ. Выход 113 мг (57%). Кристаллизуется в виде **3-Tb**·0.5thf. Для  $C_{39}H_{49}N_4S_2Tb$  (832.94 г/моль) рассчитано С 59.12, Н 6.41, N 6.73 %; найдено С 58.95, Н 6.65, N 6.6 %. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1590 с, 1541 ср, 1520 с, 1442 с ш, 1414 с, 1377 с ш, 1362 ср ш, 1321 ср, 1312 ср, 1266 с, 1234 сл пл, 1173 ср, 1134 с, 1087 сл, 1042 ср, 1019 ср, 1000 ср, 933 ср, 843 ср, 796 с, 768 сл пл, 759 с, 726 ср, 700 сл, 641 ср.

Для **3-Dy**: взято 116 мг (0.146 ммоль)  $DyI_3(thf)_{3.5}$ , 67 мг (0.15 ммоль)  $K(Nаснас)$ , 44 мг (0.30 ммоль)  $KSPу$ , 4 мл ТГФ. Выход 64 мг (55%). Для кристаллизации потребовалось несколько большее количество гексана в смеси (ТГФ:гексан ~ 2:3), кристаллизуется в виде **3-Dy**·0.34thf. Для  $C_{39}H_{49}DyN_4S_2$  (802.48 г/моль) рассчитано С 58.37, Н 6.41, N 6.98 %; найдено С 58.4, Н 7.2, N 6.2 %. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1589 с, 1543 ср, 1520 с, 1441 с ш, 1414 с, 1377 с ш, 1363 ср ш, 1321 ср, 1314 ср, 1266 с, 1233 сл пл, 1174 ср, 1135 с, 1087 сл, 1042 ср, 1019 ср, 1000 ср, 933 ср, 845 ср, 796 с, 769 сл пл, 758 с, 727 ср, 702 сл, 640 ср.

#### 2.2.2.2. Синтез комплексов **4-Ln**, не содержащих ТГФ

Изоструктурные комплексы  $[ \{ Ln(Nаснас)(SPh) \}_2(\mu-SPh)_2 ]$  **4-Nd** и **4-Tb** были синтезированы разными способами из-за разной реакционной способности комплексов.

**4-Tb**: 251 мг (0.352 ммоль)  $TbI_3(thf)_{2.4}$  нагревались при 90 °С в динамическом вакууме ( $10^{-3}$  Торр) на протяжении 1.5 часов, затем были добавлены 161 мг (0.353 ммоль)  $K(Nаснас)$  и 104 мг (0.701 ммоль)  $KSPh$  и было напарено 3 мл эфира. После перемешивания при нагревании при 60 °С (дегазированного раствора) в течение 2 дней осадок KI был удалён центрифугированием, растворитель был упарен досуха при нагревании до 70 °С в динамическом вакууме ( $10^{-3}$  Торр), к сухому остатку был напарен толуол. После экстракции в двухсекционной ампуле был выделен чистый продукт в виде игольчатых кристаллов **4-Tb**·2Tol. Выход 150 мг (48%). Для  $C_{96}H_{118}N_4S_4Tb_2$  (1774.11 г/моль) рассчитано С 64.99, Н 6.70, N 3.16 %; найдено С 65.5, Н 7.1, N 3.3%. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1576 ср, 1526 ср, 1462 с, 1436 с, 1384 с, 1365 ср, 1312 с, 1261 с ш, 1160 с, 1102 ср, 1083 с, 1057 сл, 1022 с, 1000 ср пл, 961 сл, 928 с, 902 сл, 842 сл, 795 с ш, 758 ср, 740 с, 694 с.

**4-Nd**: комплекс **2-Nd** был получен in situ аналогично методикам синтеза комплексов **2-Ln** (Ln = Gd, Tb, Dy). Было взято 153 мг (0.292 ммоль)  $NdI_3$ , 133 мг (0.292 ммоль)  $K(Nаснас)$ , 87 мг (0.587 ммоль)  $KSPh$  в 4 мл ТГФ. После перемешивания при 60 °С в течение дня осадок KI был удалён центрифугированием, растворитель был упарен и заменён на толуол (5 мл). Было проведено двукратное кипячение при 90 °С с одновременным медленным удалением растворителя, после чего продукт был перекристаллизован в двухсекционной ампуле, давая

кристаллы **4-Nd**·2Tol. Выход 145 мг (64%). Для  $C_{44.5}H_{55}N_2NdS_2$  (826.30 г/моль) рассчитано С 64.68, Н 6.71, N 3.39, S 7.76 %; найдено С 64.6, Н 6.7, N 3.2, S 7.3 %. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1577 ср, 1518 ср, 1470 с, 1434 с, 1390 с, 1365 ср, 1310 с, 1263 с ш, 1160 с, 1107 ср, 1086 с, 1064 сл, 1022 с, 998 ср пл, 961 сл, 926 с, 901 сл, 845 сл, 795 с ш, 758 ср, 739 с, 694 с.

Для синтеза по методике, аналогичной синтезу **4-Tb**, было взято 98 мг (0.19 ммоль)  $NdI_3$ , 87 мг (0.19 ммоль)  $K(Nacnac)$  и 55 мг (0.37 ммоль)  $KSPh$ . К твёрдым исходным реагентам было напарено 5 мл эфира, и реакционная смесь перемешивалась 2 дня без нагревания. Выпавший осадок KI был отделён центрифугированием, эфир упарен в вакууме, а сухой остаток прогревался при 60 °С, затем к нему был напарен толуол. Раствор был помещён в двухсекционную ампулу, и после экстракции были выделены кристаллы комплекса  $[Nd(Nacnac)(Nacnac^{dep})]$  **5-Nd**. Полный анализ фазы не проводился.

### 2.2.3. Реакции **1-Nd** и **1-Sm** с моно- и дихалькогенидами калия

Все реакции проводились в одинаковых условиях. Йодид лантаноида ( $SmI_3$  или  $NdI_3(thf)_{3.5}$ ) и эквимолярное количество  $K(Nacnac)$  перемешивались в ТГФ 12 часов, после чего к ним добавлялся 1 эквивалент  $K_2Q_n$ , после чего реакционная смесь перемешивалась 3 дня при 75 °С. Раствор отделялся от осадка центрифугированием и упаривался. ИК-спектры твёрдых остатков, полученных таким образом, были идентичны спектрам комплексов **1-Nd** и **1-Sm**. Для всех сочетаний  $Ln-Q_n$  ( $Q = S, Se, Te; n = 1, 2$ ), за исключением сочетания  $Sm-Se$ , внешний вид реакционной смеси не менялся, цвет раствора соответствовал комплексам **1-Nd** и **1-Sm**.

Взаимодействие **1-Sm** с  $K_2Se$ . 276 мг (0.519 ммоль)  $SmI_3$  и 237 мг (0.520 ммоль)  $K(Nacnac)$  перемешивались в 5 мл ТГФ при комнатной температуре на протяжении 12 часов. К образовавшемуся красному раствору **1-Sm** было добавлено 82 мг (0.52 ммоль)  $K_2Se$ , и реакционная смесь перемешивалась при нагревании до 75 °С 3 дня. На второй день наблюдалось изменение цвета раствора на коричневатый, на третий день раствор приобрёл тёмно-зелёную, почти чёрную окраску. Осадок был отделён центрифугированием и проанализирован на содержание тяжёлых элементов методом ЭДС:  $K : I : Sm : Se = 31.8(6) : 16.8(10) : 5.0(4) : 18.6(11)$  ат. %,  $\sim 6 : 3 : 1 : 3$ . Раствор был перенесён в двухсекционную ампулу, сконцентрирован до 1 мл, разбавлен 3 мл гексана и запаян. После экстракции были выделены чёрно-зелёные пластинки комплекса  $[Sm(Nacnac)I(thf)_2]$  (**6-Sm**) с примесью красных пластинок **1-Sm** и кристаллов дииодида самария неизвестной ранее модификации  $SmI_2(thf)_5 \cdot 1.25thf$ . Реакция проводилась несколько раз с использованием  $K_2Se$ , полученного двумя разными методами — взаимодействием элементов ТГФ в присутствии нафталина и в жидком аммиаке, а также с использованием ранее выделенного комплекса **1-Sm**.

Прямой синтез **6-Sm**: 171 мг (0.423 ммоль)  $\text{SmI}_2$  и 202 мг (0.442 ммоль)  $\text{K}(\text{Nacnac})$  перемешивались в 7 мл ТГФ 2 часа. Осадок KI был отделён центрифугированием, и при медленном концентрировании раствора до 0.5 мл образовались мелкие тёмные игольчатые кристаллы **6'-Sm** другой модификации, отличной от **6-Sm**. Остатки растворителя декантировались, кристаллы промывались эфиром и высушивались в вакууме. Выход 204 мг (60%). Для  $\text{C}_{37}\text{H}_{57}\text{IN}_2\text{O}_2\text{Sm}$  (839.13) рассчитано C 52.95, H 6.85, N 3.34 %; найдено C 53.6, H 7.05, N 3.5 %. ЭДС: Sm : I = 4.4(8) : 3.6(5) ат. %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 сл, 2960 с, 2928 ср, 2869 ср, 1624 ср, 1551 с, 1489 сл, 1463 ср, 1436 ср, 1381 ср, 1363 ср, 1323 ср, 1274 ср, 1254 ср, 1174 ср, 1099 сл, 1059 сл, 1022 сл, 934 сл, 838 сл, 787 ср, 759 ср, 731 ср, 701 ср.

*Взаимодействие  $\text{SmI}_3$  с  $\text{K}_2\text{Se}$* . 57 мг (0.11 ммоль)  $\text{SmI}_3$  и 25 мг (0.16 ммоль)  $\text{K}_2\text{Se}$  запаивались с 2 мл ТГФ в небольшой стеклянной трубке (с дегазацией). Ампула выдерживалась 1 день при 45 °C (нет видимых изменений), затем температура повышалась до 70 °C, и ампула выдерживалась ещё 15 часов. В результате жёлтый раствор обесцвечивался, наблюдалось образование рыжего осадка, и при дальнейшем нагревании смеси больше изменений не наблюдалось.

*Взаимодействие  $\text{SmI}_2$  с  $\text{K}_2\text{Se}_2$* . 49 мг (0.12 ммоль)  $\text{SmI}_2$  и 16 мг (0.07 ммоль)  $\text{K}_2\text{Se}_2$  запаивались с 2 мл ТГФ в небольшой стеклянной трубке (с дегазацией). Ампула выдерживалась при 70 °C 5 дней, после чего наблюдалось образование на стенках жёлтых кристаллов, совпадающих по параметрам ЭЯ с  $\text{SmI}_3(\text{thf})_{3.5}$  (Refcode TOVZAF CCDC). За следующие 15 суток наблюдалось увеличение количества жёлтых кристаллов и медленное обесцвечивание раствора. На конец эксперимента раствор не обесцветился окончательно, свидетельствуя о присутствии непрореагировавшего  $\text{SmI}_2$  и неполном протекании реакции.

## 2.2.4. Изучение олигомеризации комплексов $\text{Sm(II)}$ и их реакционная способность

### 2.2.4.1. Эксперименты по десольватации комплекса **6-Sm**

Десольватация методом «толуольного кипячения» предполагает следующие манипуляции. Дегазированный раствор исходного комплекса в толуоле нагревается до 90–100°C в сосуде Шленка с тефлоновым краном, и при продолжающемся нагреве растворитель медленно отгоняется в течение 1.5–2 часов через вакуумированный мостик в колбу, помещённую в жидкий азот, до полного высыхания вещества в сосуде Шленка. Растворимые продукты экстрагируются из твёрдого остатка толуолом в двухсекционной ампуле по методике, описанной для комплексов **1-Ln**.

Метод А: 617 мг (1.53 ммоль)  $\text{SmI}_2$  и 639 мг (1.53 ммоль)  $\text{K}(\text{Nacnac})$  перемешивались в 10 мл ТГФ в течение дня, после растворитель был упарен и заменён на толуол. После двукратной процедуры толуольного кипячения сухой остаток был растворён в толуоле, профильтрован и перекристаллизован в ходе экстракции в двухсекционной ампуле. Комплекс [ $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\}_4$ ]

был выделен в виде чёрных зеленоватых пластинчатых кристаллов **7-Sm·Tol**. Выход 1008 мг (92%). Для  $C_{123}H_{172}N_8I_4Sm_4$  (2871.8): рассчитано С 51.44, Н 6.04, N 3.90%; найдено С 50.9, Н 6.3, N 3.95%. ИК ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3060 сл, 2961 с, 928 с, 2868 ср, 1622 ср, 1546 с, 1514 с, 1460 с, 1432 с, 1400 с, 1384 ср ш, 1363 ср, 1314 ср, 1270 ср, 1253 ср, 1226 ср, 1192 сл, 1170 ср, 1100 ср, 1056 ср, 1040 ср ш, 1017 ср, 926 сл, 883 сл ш, 832 сл, 806 сл, 786 ср, 755 ср, 729 ср, 707 сл, 694 сл, 669 ср, 630 сл, 506 сл.

Неполная десольватация при больших загрузках и недостаточном количестве растворителя приводит к образованию форм с промежуточным содержанием ТГФ. Однократное толуольное кипячение может приводить к кристаллическому продукту, содержащему комплексы **7-Sm**, **7-Sm\***, **8-Sm** и **9-Sm** в разных соотношениях.

Метод Б: 200 мг  $[Sm(Nacnac)I(thf)_2]$  (0.238 ммоль) было помещено в сосуд Шленка и нагревалось с перемешиванием в динамическом вакууме ( $10^{-3}$  Торр, 183–190 °С) до постоянного давления, измеряемого вакуумметром (3 часа). Тёмно-зелёное вещество было растворено в толуоле и проэкстрагировано в двухсекционной ампуле. Выход кристаллов **7-Sm·Tol** составил 150 мг (88%). Фазовая чистота была подтверждена с помощью порошковой дифракции (приложение 7а).

#### 2.2.4.2. Реакции **7-Sm** с ТГФ

Для точного добавления нужного количества ТГФ был приготовлен раствор ТГФ в толуоле с концентрациями 0.617 и 0.0617 М. Все реакции проводились в одинаковых условиях: в двухсекционную ампулу помещалась навеска **7-Sm**, добавлялось 3 мл толуола и аликвота раствора ТГФ в толуоле. Ампула дегазировалась, раствор перемешивался в течение 2 часов и медленно упаривался, что приводило к кристаллизации растворённого вещества.

В мольном соотношении Sm/ТГФ 3:1. Было взято 101 мг (0.0352 ммоль) **7-Sm·Tol** и 757 мкл (С = 0.0617 М, 0.0465 ммоль) раствора ТГФ. Упаривание привело к кристаллизации смеси продуктов, содержащей монокристаллы **7\*-Sm**  $[{Sm(Nacnac)I(thf)}_2{Sm(Nacnac)I}]_2$ . Согласно данным порошковой дифракции, смесь содержала непрореагировавший **7-Sm·Tol** (приложение 5а).

В мольном соотношении Sm/ТГФ 2:1. Было взято 127 мг (0.0442 ммоль) **7-Sm·Tol** и 143 мкл (С = 0.617 М, 0.088 ммоль) раствора ТГФ. После экстракции в двухсекционной ампуле кристаллический продукт содержал в основной массе комплекс  $[{Sm(Nacnac)I(thf)}{Sm(Nacnac)I}]_2$  (**8-Sm·0.5Tol**) с примесью **7\*-Sm** по данным порошковой дифракции (приложение 5б). Выход 120 мг (~90%, основываясь на загрузке **7-Sm·Tol**). Для **8-Sm·0.5Tol**,  $C_{94.5}H_{135}I_3N_6OSm_3$  (2202.9), рассчитано С 51.52, Н 6.18, N 3.81%; для **8-Sm·Tol**,  $C_{98}H_{139}I_3N_6OSm_3$  (2249.0), рассчитано С 52.34, Н 6.23, N 3.74%; найдено С 52.3, Н 6.6, N 4.0%. Результаты

элементного анализа соответствуют присутствию одной молекулы толуола на молекулу комплекса **8-Sm**. ИК ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3058 сл, 3024 сл, 2960 с, 2928 с, 2868 с, 1623 сл, 1546 ср, 1518 с, 1458 с, 1431 с, 1401 с ш, 1364 с, 1267 ср, 1253 ср, 1225 ср, 1168 с, 1100 ср, 1056 сл, 1019 ср, 926 ср, 874 сл ш, 832 сл, 808 сл, 786 ср, 756 ср, 729 ср, 695 сл, 621 сл. Неполная десольватация **6-Sm** по методу А в одном из случаев привела к образованию комплекса **8-Sm**, определённого по параметрам нескольких монокристаллов.

В соотношении Sm/ТГФ 1:1. Было взято 110 мг (0.0383 ммоль) **7-Sm·Tol** и 2480 мкл ( $C = 0.0617 \text{ M}$ , 0.153 ммоль) раствора ТГФ. После экстракции в двухсекционной ампуле кристаллический продукт представлял собой чистый комплекс  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}]$  в форме сольвата **9-Sm·Tol**. Выход 78 мг (68%). Для **9-Sm·Tol**,  $\text{C}_{69}\text{H}_{98}\text{I}_2\text{N}_4\text{OSm}_2$  (1554.1), рассчитано  $C 53.33$ ,  $H 6.36$ ,  $N 3.61\%$ ; для **9-Sm**,  $\text{C}_{62}\text{H}_{90}\text{I}_2\text{N}_4\text{OSm}_2$  (1461.9), рассчитано  $C 50.94$ ,  $H 6.21$ ,  $N 3.83\%$ ; найдено  $C 49.8$ ,  $H 6.35$ ,  $N 3.75\%$ . Фазовая чистота была подтверждена методом порошковой дифракции (приложение 5в). ИК ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3060 сл, 2961 с, 928 с, 2868 ср, 1622 ср, 1550 с, 1485 ср, 1460 с, 1439 с, 1400 ср, 1382 ср, 1363 ср, 1323 ср, 1275 ср, 1255 ср, 1224 сл ш, 1174 ср, 1102 ср, 1057 ср, 1042 ср, 1021 ср, 923 сл, 878 сл ш, 833 ср, 787 ср, 757 ср, 732 сл, 704 сл, 669 ср, 623 сл.

Монокристаллы **9-Sm·Tol** были также получены из реакции  $\text{SmI}_2$  с  $\text{K}(\text{Nacnac})\cdot 0.6\text{thf}$  в толуоле и при однократном толуольном кипячении комплекса  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})_2]$  по методу А, но фазовая чистота этих продуктов не была подтверждена.

#### 2.2.4.3. Изучение переходов между **7\*-Sm** и **9-Sm**

Комплекс **9-Sm** был получен *in situ*, как описано выше, из 67 мг (0.023 ммоль) **7-Sm·Tol** и 1502 мкл ( $C = 0.0617 \text{ M}$ , 0.093 ммоль) раствора ТГФ в толуоле. После перемешивания в течение 4 часов, раствор был медленно упарен при поддержании температуры раствора на уровне  $0^\circ\text{C}$  для предотвращения десольватации. К твёрдому остатку было сконденсировано 10 мл толуола. Смесь перемешивалась при  $100^\circ\text{C}$  в течение суток, затем была охлаждена до комнатной температуры и упарена до твёрдого остатка без нагревания. Полученный в результате мелкокристаллический порошок был изучен методом порошковой дифракции. Порошкограмма содержит характеристичные пики, соответствующие комплексам **7\*-Sm**, **8-Sm**, и **9-Sm** в сравнимых количествах (приложение 8).

#### 2.2.4.4. Изучение реакции $\text{SmI}_2$ с $\text{K}(\text{Nacnac})$ в смесях ТГФ с толуолом

В чистом толуоле. 137 мг  $\text{SmI}_2$  (0.339 ммоль) и 156 мг (0.342 ммоль) бессольтатного  $\text{K}(\text{Nacnac})$  были помещены в сосуд Шленка, и было сконденсировано 3 мл толуола. Смесь нагревалась ( $100^\circ\text{C}$ ) в течение месяца, затем была перенесена в двухсекционную ампулу. В результате экстракции были выделены тёмные винно-красные иглы известного комплекса  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]\cdot\text{Tol}$  в количестве 133 мг (72%). Для  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]\cdot\text{Tol}$ ,  $\text{C}_{65}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{Sm}$  (1077.8),

рассчитано С 72.43, Н 8.42, N 5.20%; для  $[\text{Sm}(\text{Nаснас})_2]$ ,  $\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Sm}$  (985.7), рассчитано С 70.67, Н 8.39, N 5.68%; найдено С 70.4, Н 8.8, N 5.2%. Фазовая чистота была подтверждена методом порошковой дифракции (приложение 5з). ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3059 сл, 3021 сл, 2962 с, 2926 с пл, 2867 с, 1623 сл, 1549 ср, 1518 ср, 1496 ср, 1460 с, 1431 с, 1401 с, 1384 ср пл, 1364 с, 1324 с, 1305 ср пл, 1270 ср, 1254 ср, 1223 ср, 1170 с, 1110 ср, 1100 ср, 1055 сл, 1038 сл, 1013 ср, 923 ср, 788 ср, 773 ср, 756 ср, 730 ср, 705 сл, 695 сл, 621 сл. Нерастворимый осадок во второй части ампулы был проанализирован методом ЭДС и состоит из смеси  $\text{SmI}_2$  и KI; соотношение атомных долей Sm:I:K составляет 4.7:15.9:8.3 ат. %.

#### В смесях толуол-ТГФ

Метод А: растворение реагентов в толуоле с последующим добавлением аликвоты ТГФ.

В соотношении Sm/ТГФ 3:1. К смеси 143 мг  $\text{SmI}_2$  (0.354 ммоль) и 162 мг (0.354 ммоль)  $\text{K}(\text{Nаснас})$  в 5 мл толуола было добавлено 192 мкл ( $\text{C} = 0.617 \text{ M}$ , 0.118 ммоль) раствора ТГФ в толуоле при перемешивании. После перемешивания в течение 2 часов осадок KI был отделён центрифугированием, и раствор был запаян в дегазированной двухсекционной ампуле. После экстракции растворимый продукт содержал преимущественно кристаллы  $[\text{Sm}(\text{Nаснас})_2] \cdot \text{Tol}$ ; порошковая дифракция также показала присутствие **8-Sm**·0.5Tol, неразличимые в отобранном для рассмотрения образце (приложение 6б). Зелёный осадок  $\text{SmI}_2$  остался во второй секции ампулы при экстракции.

В соотношении Sm/ТГФ 1:1. Аналогичная процедура была повторена для смеси 1498 мг  $\text{SmI}_2$  (3.706 ммоль) и 1691 мг (3.702 ммоль)  $\text{K}(\text{Nаснас})$  в 15 мл толуола; был добавлен 301 мкл чистого ТГФ. Полученный кристаллический продукт содержал преимущественно  $[\text{Sm}(\text{Nаснас})_2] \cdot \text{Tol}$  с примесью **9-Sm**·Tol, согласно порошковой дифракции (приложение 6а).

Метод Б: добавление к реагентам предварительно смешанных ТГФ и толуола с заданным количеством ТГФ.

В соотношении Sm/ТГФ 6:1. К смеси 94 мг  $\text{SmI}_2$  (0.231 ммоль) и 106 мг (0.232 ммоль)  $\text{K}(\text{Nаснас})$  было быстро добавлено 627 мкл раствора ТГФ в толуоле ( $\text{C} = 0.0617 \text{ M}$ , 0.0387 ммоль). Суспензия перемешивалась несколько минут, затем было добавлено 4 мл толуола, чтобы растворить все реагенты. После фильтрования и экстракции в двухсекционной ампуле, полученный кристаллический продукт содержал кристаллы  $[\text{Sm}(\text{Nаснас})_2] \cdot \text{Tol}$  и **8-Sm**·0.5Tol в качестве основных компонентов, согласно данным порошковой дифракции (приложение 6з).

В соотношении Sm/ТГФ 1:1. Аналогичная процедура была проведена для смеси 91 мг  $\text{SmI}_2$  (0.23 ммоль) и 103 мг (0.225 ммоль)  $\text{K}(\text{Nаснас})$ ; было быстро добавлено 3.65 мл раствора ТГФ в толуоле ( $\text{C} = 0.0617 \text{ M}$ , 0.0387 ммоль). Полученная смесь кристаллических продуктов содержала кристаллы  $[\text{Sm}(\text{Nаснас})_2] \cdot \text{Tol}$  и **7-Sm**·Tol, определённые по параметрам ЭЯ. Однако порошковая

дифракция показала присутствие **8-Sm**·0.5Tol как второго основного продукта в смеси, вместо **7-Sm**·Tol, неразличимого на порошкограмме (приложение 6в).

#### 2.2.4.5. Реакции комплекса **7-Sm** с иодом

180 мг (0.0627 ммоль) комплекса **7-Sm**·Tol было растворено в 3 мл толуола. 16 мг I<sub>2</sub> (0.063 ммоль) было отдельно растворено в 1.5 мл толуола, и растворы были слиты вместе при перемешивании. Тёмно-коричневый раствор перемешивался 2 часа, затем был перенесён в двухсекционную ампулу. В результате экстракции была получена смесь кристаллов: тёмно-коричневых комплекса [ $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_4\text{I}$ ] (**10-Sm**) и красных комплекса [ $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}_2\}_2$ ] (**11-Sm**). Соединения обладают разной растворимостью в гексане (комплекс **11-Sm** не растворяется) и могут быть разделены экстракцией. Также в индивидуальном виде соединения **10-Sm** и **11-Sm** могут быть получены при добавлении к исходному комплексу **7-Sm**·Tol стехиометрических количеств иода, растворённого в толуоле. Для дальнейших реакций был приготовлен раствор иода в толуоле с концентрацией 0.064 М.

Для синтеза комплекса **10-Sm** было использовано 99 мг (0.034 ммоль) **7-Sm**·Tol и 268 мкл (0.017 ммоль) раствора иода. Выход 45 мг (46%). Для C<sub>116</sub>H<sub>164</sub>N<sub>8</sub>I<sub>5</sub>Sm<sub>4</sub> (2906.6) рассчитано С 47.93, Н 5.69, N 3.86%; найдено С 47.6, Н 5.9, N 3.7%. Согласно данным ЭДС, соотношение атомных долей тяжёлых элементов в продукте Sm:I = 4.2(6):5.7(7) ат. %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ , см<sup>-1</sup>): 3056 сл, 3017 сл пл, 2962 с, 2936 ср пл, 2867 ср, 1623 сл, 1546 ср, 1515 с, 1461 с, 1434 с, 1397 с, 1385 с пл, 1366 с, 1314 с, 1254 с, 1234 ср пл, 1170 ср, 1100 сл, 1053 сл, 1019 сл, 927 сл, 836 сл, 787 ср, 756 сл, 731 сл, 624 сл.

Для синтеза комплекса **11-Sm** было использовано 101 мг (0.0352 ммоль) **7-Sm**·Tol и 1094 мкл (0.070 ммоль) раствора иода. Выход 93 мг (81%). Для C<sub>58</sub>H<sub>82</sub>I<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Sm<sub>2</sub> (1643.7) рассчитано С 42.38, Н 5.03, N 3.41%; для **11-Sm**·Tol, C<sub>65</sub>H<sub>90</sub>I<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Sm<sub>2</sub> (1735.8) рассчитано С 44.98, Н 5.23, N 3.23%; найдено С 44.8, Н 5.2, N 3.2%. Данные элементного анализа согласуются с присутствием одной молекулы толуола на молекулу комплекса. Согласно данным ЭДС, соотношение атомных долей тяжёлых элементов в продукте Sm:I = 4.1(6):8.6(10) ат. %. ИК ( $\nu_{\text{max}}$ , см<sup>-1</sup>): 3064 сл, 3021 сл пл, 2960 с, 2926 с пл, 2867 с, 1939 сл, 1872 сл, 1807 сл, 1624 сл, 1551 ср, 1514 с, 1462 с, 1435 с, 1380 с, 1353 с пл, 1313 с, 1258 с, 1170 ср, 1103 ср, 1037 ср пл, 1015 ср, 929 ср, 845 ср, 795 с, 787 сл пл, 756 ср, 732 сл, 700 сл, 629 сл, 597 сл.

Комплекс **11-Sm** может быть получен при десольватации комплекса **1-Sm**. Для синтеза было взято 121 мг (0.228 ммоль) SmI<sub>3</sub> и 105 мг (0.230 ммоль) K(Nacnac), и **1-Sm** был получен *in situ* в 5 мл ТГФ. Растворитель был упарен и заменён на толуол. После толуольного кипячения растворимый продукт был экстрагирован толуолом в двухсекционной ампуле. В результате было

получено 140 мг (75%) красно-оранжевых кристаллов **11-Sm**. Фазовая чистота была подтверждена методом порошковой дифракции (приложение 7б).

#### 2.2.4.6. Реакции комплексов **7-Sm** и **8-Sm** с $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$ и **7-Sm** с $\text{SePPh}_3$

Для реакции **7-Sm** с  $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$  было взято 155 мг (0.0540 ммоль) **7-Sm·Tol** и 36 мг (0.11 ммоль)  $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$ . Реагенты были помещены в двухсекционную ампулу, растворены в 5 мл толуола и перемешивались в течение 2 часов. Затем раствор был упарен в вакууме, добавлено 10 мл гексана, и ампула была дегазирована и запаяна. Коричневое вещество было проэкстрагировано, а в нерастворимом остатке остался комплекс **11-Sm**, идентифицированный по параметрам ЭЯ после перекристаллизации из толуола. Коричневый раствор был упарен досуха, и растворимые продукты были проэкстрагированы бензолом в новой двухсекционной ампуле. После медленного концентрирования раствора и охлаждения до 2°C, выпал мелкокристаллический коричневый осадок, среди которого удалось различить несколько игольчатых монокристаллов комплекса [ $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}_3\}\text{E}_2$ ], кристаллизующегося в виде **12-Sm·3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**.

Для реакции **7-Sm** с  $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$  было взято 93 мг (0.032 ммоль) **7-Sm·Tol** и 23 мг (0.067 ммоль)  $\text{SePPh}_3$ . Реагенты были помещены в двухсекционную ампулу, растворены в 5 мл толуола и перемешивались в течение 2 часов. После экстракции при медленном концентрировании раствора закристаллизовались два продукта: красные призматические кристаллы **11-Sm** и оранжевые пластинки комплекса [ $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}_3\}\text{SeI}$ ], закристаллизовавшегося в виде **13-Sm·PPh<sub>3</sub>**. Остальные продукты реакции не были идентифицированы.

169 мг (0.0767 ммоль) **8-Sm·0.5Tol** и 50 мг (0.15 ммоль)  $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$  были растворены в 5 мл толуола и запаяны в двухсекционной ампуле. Раствор перемешивался в течение 5 часов, затем растворимые продукты были проэкстрагированы. Раствор был сконцентрирован до объема в 1 мл, и при охлаждении в холодильнике до 2°C образовался мелкокристаллический осадок. Раствор был декантирован, осадок был промыт дважды гексаном, чтобы удалить  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ , и высушен в вакууме. Для получения кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, вещество было перекристаллизовано из бензола, в результате чего образовались кристаллы комплекса [ $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_3(\text{thf})(\text{Te}_2)$ ] (**14-Sm**), закристаллизовавшегося в виде **14-Sm·4C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**. Чистота свежеперекристаллизованного вещества подтверждена методом порошковой дифракции (приложение 7в). Результаты элементного анализа лучше всего соответствуют формуле **14-Sm·3Tol**:  $\text{C}_{112}\text{H}_{155}\text{N}_6\text{I}_3\text{OSm}_3$  (2688.5) рассчитано С 50.04, Н 5.81, N 3.13%; найдено С 49.4, Н 6.2, N 3.0%. Выход 175 мг (89%). ИК ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059 ср, 2961 с, 2929 с, 2867 с, 1623 сл, 1550 ср, 1519 с, 1461 с, 1434 с, 1384 с, 1367 с пл, 1315 с, 1260 с, 1240 ср пл, 1189 сл пл, 1170 ср, 1106 ср, 1105 ср, 1038 сл пл, 1016 ср, 965 сл, 928 ср, 868 сл ш, 839 сл, 791 ср, 757 с, 729 ср, 714 сл, 702 сл, 695 сл, 635 сл, 556 сл.



### Глава 3. Результаты и обсуждение

Для изучения был выбран ряд лантаноидов, соединения которых потенциально обладают полезными физико-химическими характеристиками. Так, для Nd в подходящем координационном окружении возможно проявление эмиссии в ближней ИК области, Tb и Sm обладают люминесценцией в видимой области, а  $\text{Sm}^{3+}$  также может быть восстановлен до  $\text{Sm}^{2+}$ ; соединения Gd используются для определения триплетного уровня лигандов при изучении люминесцентных свойств, для соединений Dy можно ожидать проявления магнитных и люминесцентных свойств. Как показал литературный обзор, на момент начала выполнения экспериментов, вошедших в диссертацию, были известны преимущественно хлоридные  $\beta$ -дикетиминатные комплексы лантаноидов, что связано с большей коммерческой доступностью безводных хлоридов лантаноидов и значительно более низкой ценой по сравнению с другими галогенидами лантаноидов. Несмотря на это, нами были выбраны иодиды лантаноидов в качестве исходных веществ, поскольку при дальнейших реакциях ионного обмена с халькоген-донорными лигандами замещение «мягкого» основания Льюиса, иодид-аниона, на халькоген-донорные лиганды с «мягкими» донорными атомами должно протекать легче, чем в случае хлорид-анионов.

Иодиды лантаноидов были синтезированы по улучшенной литературной методике: вместо избытка иода брался избыток металла, благодаря чему металл может использоваться не только в виде порошка, но и в виде стружки. Продукт может быть легко очищен, а избыток металла может быть использован повторно. В случае самария реакция иода с избытком металла в ТГФ идёт через образование  $\text{SmI}_3$ , который далее полностью реагирует с металлом даже при использовании стехиометрических количеств (1:1) иода и самария [150]. В результате образуется дииодид самария  $\text{SmI}_2 \cdot n\text{thf}$ , который может быть полностью десольватирован при нагревании до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме. Для направленного синтеза  $\text{SmI}_3$  был использован диэтиловый эфир в качестве растворителя. В этом случае образующийся дииодид самария покрывает металлическую стружку нерастворимым слоем, предотвращая дальнейшее взаимодействие металлического самария с иодом. Далее дииодид самария с поверхности реагирует с иодом в растворе, что приводит к образованию  $\text{SmI}_3$  даже в случае избытка металла в реакционной смеси. Все синтезы проводились в специально сконструированном сосуде (приложение 4в), состоящем из двух секций, соединённых пористым фильтром. После загрузки реагентов и напаривания растворителя сосуд вакуумировался и запаивался для предотвращения попадания воздуха за время синтеза. После полного протекания реакции, наблюдаемого по исчезновению иодной окраски раствора, реакционная смесь фильтровалась, а затем малорастворимый иодид

лантаноида экстрагировался в градиенте температур от комнатной до 50 °С и высушивался в вакууме.

### 3.1. Серии иодо-β-дикетиминатных (1-Ln) и β-дикетиминат-тиолатных комплексов (2-Ln, 3-Ln, 4-Ln)

Халькогенидные и халькогенолатные лиганды создают окружение тяжёлых атомов вокруг катионов лантаноидов, что предотвращает тушение собственной люминесценции  $\text{Ln}^{3+}$  благодаря отсутствию высокоэнергетических С–Н, О–Н колебаний поблизости. Их возбуждение приводило бы к безызлучательной релаксации и значительному снижению интенсивности и квантового выхода люминесценции  $\text{Ln}^{3+}$ . Этот приём использовался для предотвращения тушения люминесценции полиядерных халькогенидных кластеров Nd, Er в ближней ИК области [5, 151–154]. Более актуальный подход сочетает введение хромофорных фрагментов вкуче с созданием окружения тяжёлых атомов [155–157]. Однако распространённые тиофенолятные ( $\text{SPh}^-$ ) лиганды ранее не рассматривались в качестве антенны для лантаноидов, а использовались только для создания подходящего координационного окружения [158], поэтому было решено исследовать их антенные свойства. В некоторых случаях связи Ln–O также могут тушить люминесценцию лантаноидов из-за высокой энергии фононов [5], и для нашего исследования в дополнение к тиофенолятным были выбраны 2-пиридилтиолатные ( $\text{SPy}^-$ ) лиганды. Они содержат гетероатом в ароматическом кольце, который может обеспечивать дополнительную координацию лиганда и тем самым вытеснять молекулы растворителя (ТГФ) из КС.

Для β-дикетиминатных комплексов лантаноидов люминесценция практически не исследовалась. В единственной работе была изучена люминесценция комплекса  $[\{\text{Tb}(\text{Nacnac}^{\text{O}^-}\text{Xyl})\text{Cl}(\text{thf})\}\{\mu\text{-Cl}\}_2\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$  и сделано заключение о том, что β-дикетиминатные лиганды также могут сенсibilизировать люминесценцию лантаноидов в видимой области [15]. Также неизученным остаётся совместный антенный эффект тиолатов и дикетиминатов в одном комплексе.

Известные тиофенолятные комплексы лантаноидов с β-дикетиминатными лигандами были получены по реакциям восстановления дифенилдисульфида либо комплексом Sm(II) с образованием  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})(\text{SPh})_2\}_2]$  [28], либо гидридными лигандами в составе комплекса Yb(II) с образованием  $[\{\text{Yb}(\text{}^t\text{BuNacnac}^{\text{R}})(\text{SPh})\}_2]$  или  $[\text{Yb}(\text{}^t\text{BuNacnac}^{\text{R}})(\text{SPh})_2]$  ( $\text{R} = (\text{en})\text{N}(\text{Me})(\text{En})\text{N}(\text{Me}_2)$ ) [27]. Другие тиолатные комплексы иттрия и эрбия  $[\{\text{RE}(\text{Nacnac}^{\text{Dipp, enPyr}})\}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2\text{Tms}))_2(\text{SNacnac}^{\text{Dipp, enPyr}})]$  были получены по реакции внедрения серы по связи RE–С в алкильных комплексах [13]. Исходные соединения для этих синтезов неудобны в использовании: восстановление комплексами Ln(II) ограничено только тройкой устойчивых в этой степени окисления Sm, Eu, Yb, алкильные комплексы зачастую термически неустойчивы, а

методика синтеза гидридных комплексов включает несколько стадий, при этом они также термически неустойчивы. Более удобным методом введения тиолатных лигандов в  $\beta$ -дикетиминатные комплексы лантаноидов была бы реакция ионного обмена между галогенидным комплексом и солью щелочного металла  $AM(SR)$ .

Данная часть работы посвящена разработке методик синтеза новых  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов и изучению их фотолюминесцентных свойств, а также определению влияния координированного растворителя на люминесценцию соединений.

### 3.1.1. Особенности синтеза и характеристики

Иодо- $\beta$ -дикетиминатные комплексы  $[Ln(Nacnac)_2(thf)_n]$  ( $n = 2$ ,  $Ln = Nd, Sm, Gd, Tb$ , **1-Ln**;  $n = 1$ , **1'-Dy**, **1'-Nd**) образуются по реакциям ионного обмена между эквимольными количествами иодида лантаноида и дикетиминатом калия в ТГФ. Ранее на примере аналогичного комплекса иттрия  $[Y(Nacnac)_2(thf)]$  было показано, что это взаимодействие протекает достаточно быстро, в течение 2 часов [100], и в случае с иодидами других лантаноидов реакции протекали таким же образом. Иодидные комплексы обладают высокой растворимостью в ТГФ, хорошо растворимы в толуоле и при упаривании дают вязкие масла. Добавление к маслам менее полярных растворителей (гексан, эфир) приводит к выпадению мелкодисперсных порошков, но насыщенный цвет раствора свидетельствует о неполном осаждении продукта и, соответственно, частичной растворимости комплексов **1-Ln**. Описанная в экспериментальной части процедура экстракции (приложение 4) была использована в большинстве случаев как наиболее удобная для выделения чистых веществ без минорной примеси иодида калия и для получения пригодных для структурной характеристики кристаллических фаз. Для экстракции наиболее оптимальной оказалась смесь растворителей, ТГФ и гексана, в объёмном соотношении 1:2.

При кристаллизации из разных растворителей и их смесей были получены сокристаллизаты комплексов с разным количеством молекул растворителя. При перекристаллизации комплекса **1-Nd** из смеси ТГФ и гексана (1:2) при экстракции образуются кристаллы **1-Nd**·1.5thf, при увеличении количества гексана в смеси до соотношения 1:10 были выделены кристаллы без кристаллизационного растворителя. При перекристаллизации из толуола при комнатной температуре были получены кристаллы **1-Nd**·1.5Tol, а нагревание концентрированного раствора в толуоле ( $\sim 40$  °C) и медленное охлаждение приводит к потере комплексом одной координированной молекулы ТГФ и образованию нового комплекса  $[Nd(Nacnac)_2(thf)] \cdot 0.5Tol$  (**1'-Nd**). Потеря координированного ТГФ в таких мягких условиях свидетельствует о его лабильности, однако полная десольватация протекает в более жёстких условиях (см. экспериментальные подробности в части 2.2.2.2). Для комплекса **1-Sm** также были получены разные сокристаллизаты в аналогичных условиях: **1-Sm**·thf при перекристаллизации

из экстракционной смеси растворителей и не содержащий кристаллизационного растворителя комплекс при кристаллизации из смеси с большим содержанием гексана (1:10). Для комплексов остальных лантаноидов использовалась только смесь ТГФ и гексана (1:2), но полученные соединения кристаллизуются с разным количеством молекул растворителя: **1-Gd**·thf, **1'-Dy**·0.5thf и бессольватный **1-Tb**. При хранении в боксе вещества теряют кристаллизационный растворитель [149], что влияет на результаты элементного анализа и стехиометрию дальнейших реакций. Более надёжно использовать комплексы **1-Ln** без выделения, получая их *in situ* в растворе в ТГФ, или промывать полученные твёрдые фазы гексаном для полного удаления сольватных молекул. Образование бис-дикетиминатных комплексов затруднительно (см. части 1.2.1 и 1.2.2), и нет оснований полагать, что реакции протекают не количественно. Относительно высокие выходы (порядка 70%) ограничиваются только неполным переносом вещества в процессе выделения.

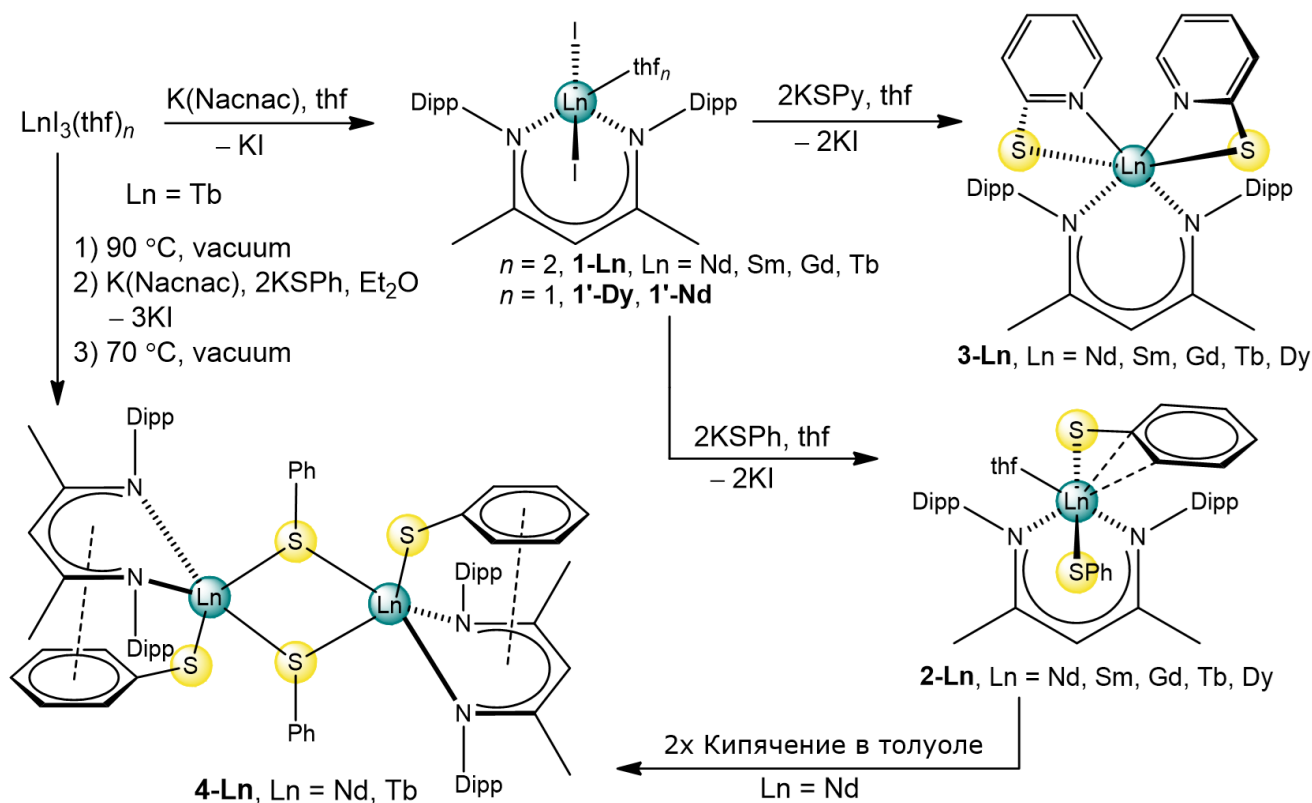


Схема 3.1. Общая схема синтеза серий комплексов **1-Ln**, **2-Ln**, **3-Ln** и **4-Ln**.

Дальнейшее замещение иодидных лигандов на соответствующие тиолатные лиганды (SPh, SPy) также протекает при перемешивании иодидного комплекса с калиевой солью, но для полного протекания реакции требуется увеличение времени синтеза и повышение температуры до 60–70 °C (схема 3.1). Дитиолатные комплексы неодима и самария,  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{SPh})_2(\text{thf})]$  (**2-Ln**) и  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{SPy})_2]$  (**3-Ln**), были получены при кипячении растворов комплексов **1-Nd**, **1-Sm** с двумя эквивалентами тиофенолята или 2-пиридилтиолята калия в течение трёх часов. При

проведении реакции **1-Nd** и KSPy при комнатной температуре кристаллы выделенного продукта содержали примесь монотиолатного комплекса  $[\text{Nd}(\text{Nacnac})(\text{SPy})\text{I}(\text{thf})]$  (**3'-Nd**) (порядка 8% позиций, см. далее). При синтезе комплексов Gd, Tb, Dy иодиды лантаноидов,  $\beta$ -дикетиминат калия и два эквивалента тиолата калия помещались в сосуд Шленка одновременно, и общее время реакции при 70 °C увеличивалось до двух дней. Тем не менее, в структуре комплекса **2-Dy** присутствует примесь тиофенолят-иодидного соединения  $[\text{Dy}(\text{Nacnac})(\text{SPh})\text{I}(\text{thf})]$  (**2'-Dy**) (около 2% позиций, см. далее). В случае диспрозия неполное замещение при оптимальных условиях синтеза можно связать с меньшим размером катиона, что создаёт дополнительные стерические ограничения на протекание реакций.

Комплексы **2-Ln** и **3-Ln** менее растворимы в неполярных растворителях и их смесях с ТГФ, чем иодидные комплексы. Наиболее оптимальное соотношение ТГФ : гексан для экстракции — ~2:3. Комплексы **2-Ln** кристаллизуются без кристаллизационного растворителя, а комплексы **3-Ln** включают половину молекулы ТГФ на одну молекулу комплекса. Комплекс **3-Nd**, перекристаллизованный из толуола, соответственно, содержит половину молекулы толуола.

Процедура десольватации методом кипячения толуольного раствора исходного соединения, содержащего ТГФ, с одновременным медленным удалением растворителя была использована для получения комплекса  $[\{\text{Nd}(\text{Nacnac})(\text{SPh})\}_2(\mu\text{-SPh})_2]$  (**4-Nd**). Для этого *in situ* был синтезирован комплекс **2-Nd** в ТГФ, затем полученный раствор **2-Nd** был отделён от осадка KI и упарен насухо. При двойном кипячении в толуоле при 90 °C координированные молекулы ТГФ полностью удаляются, и происходит димеризация с образованием тиофенолятных мостиков. Вероятно, из-за меньшего радиуса катиона, синтезировать таким же способом комплекс **4-Tb** не удалось, и для него была разработана иная методика. Для получения  $\beta$ -дикетиминат-тиолатного комплекса «**2-Tb**» в качестве растворителя был использован эфир, менее прочно координирующийся в комплексах лантаноидов. Промежуточное соединение не выделялось, и сразу после упаривания эфира проводилась двукратная десольватация кипячением в толуоле, которая позволила получить желаемый продукт. Оба комплекса, **4-Nd** и **4-Tb**, кристаллизуются с двумя молекулами толуола на одну молекулу комплекса.

Интересно, что при попытке синтезировать **4-Nd** таким же способом, как и **4-Tb**, единственным идентифицированным кристаллическим продуктом оказался комплекс  $[\text{Nd}(\text{Nacnac})(\text{Nacnac}^{\text{dep}})]$  (**5-Nd**). Комплексы такого же состава, с дважды депротонированным декетиминатом, уже были известны для Y [87], La [88], Tm [58], но они образовывались при взаимодействии избытка  $\beta$ -дикетимината (3 экв.) с галогенидом лантаноида (см. часть 1.2.2.1). В данном случае можно предположить, что реакция идёт подобным образом из-за растворимости исходных веществ: тиофенолят калия и иодид неодима гораздо менее растворимы в эфире, чем  $\beta$ -дикетиминат калия, в результате создаётся локальный избыток декетимината, и

преимущественно образуется комплекс **5-Nd**. Вероятно, в случае тербия такого не происходит из-за неполной десольватации иодида тербия в процессе его синтеза (состав соответствует формуле  $TbI_3(thf)_{2.4}$ ), и координированные молекулы ТГФ повышают его растворимость. Поскольку комплексы  $[Ln(Nacnac)(Nacnac^{dep})]$  уже были известны ранее, продукт **5-Nd** не представлял большого интереса и не был выделен в чистом виде.

ИК-спектроскопия позволяет дополнительно подтвердить состав полученных продуктов.  $\beta$ -Дикетиминат и тиолаты обладают рядом характеристичных колебаний в ИК-спектре, по которым можно судить о протекании реакций замещения (Таблица 3.1) и частичном гидролизе (колебание сопряжённой системы, проявляющееся на  $1620\text{ см}^{-1}$ ) соединений при синтезе или во время съёмки. Чувствительная к изменению геометрии КС сопряжённая система  $\beta$ -дикетимината также реагирует на замещение лигандов; так, даже при замещении иодидных лигандов на тиолатные наблюдается небольшое (порядка  $5\text{-}10\text{ см}^{-1}$ ) смещение полос колебаний дикетимината при преимущественной сохранности геометрии координационной сферы и координации дикетимината. По ИК спектрам можно обнаружить присутствие ТГФ в твёрдой фазе по характеристичной полосе в районе  $850\text{ см}^{-1}$ .

**Таблица 3.1.** Характеристические частоты колебаний в ИК спектрах комплексов самария и неодима в сравнении с  $H(Nacnac)$  и  $K(Nacnac)$ .

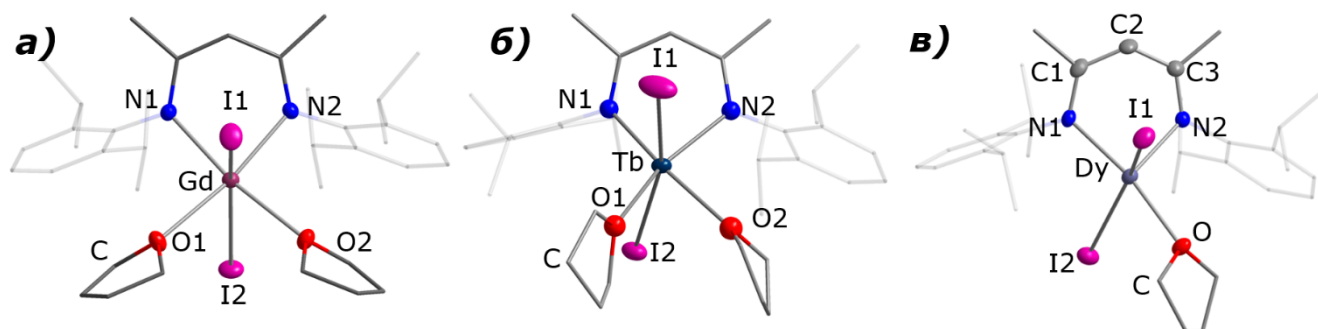
Вещество	$Nacnac, \nu(C=C) + \nu(C=N), \nu(C-CH_3)$	SPh or SPy	thf
$H(Nacnac)$	1622, 1550, 1322, 1174, 935	—	—
$K(Nacnac)$	1564, 1416, 1320, 1165, 922	—	—
<b>1-Nd</b>	1515, 1387, 1313, 1169, 929	—	847
<b>1-Sm</b>	1528, 1398, 1314, 1166, 924	—	853
<b>2-Nd</b>	1518, 1393, 1308, 1163, 926	1576, 1086, 1024, 740, 695	855
<b>2-Sm</b>	1518, 1391, 1308, 1165, 926	1577, 1086, 1024, 739, 694	855
<b>3-Nd</b>	1519, 1383, 1312, 1171, 933	1587, 1413, 1133, 759, 726	—
<b>3-Sm</b>	1518, 1383, 1312, 1172, 934	1588, 1413, 1133, 757, 727	—

### 3.1.2. Особенности строения

За исключением разного кристаллизационного растворителя, соединения **1-Nd**·1.5Tol, **1-Sm**·thf и **1-Gd**·thf имеют одинаковое молекулярное строение. В них атом лантаноида находится в искажённом октаэдрическом окружении, где атомы иода занимают транс-положения. Угол  $I_1-Ln-I_2$  составляет  $153.7\text{--}155.4^\circ$ , и атомы иода наклонены в сторону, противоположную  $\beta$ -дикетиминату (данные о длинах связей и углах в молекулах комплексов приведены в таблице 3.2 в конце раздела). Угол  $NaI-Ln-NaI$  принимает типичные значения в пределах  $10^\circ$ . Такие значения

угла характерны для галогенидных комплексов с объёмным  $\beta$ -дикетиминатом: например,  $149.9^\circ$  в  $[\text{La}(\text{Nacnac})\text{Br}_2(\text{thf})_2]$  [120],  $155.0^\circ$  в  $[\text{Nd}(\text{Nacnac})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  [73]. В комплексах с менее объёмными дикетиминатами с незамещёнными или замещёнными по *para*-положению арильными заместителями при атомах азота угол  $\text{Hal-Ln-Hal}$  принимает чуть большие значения, ближе к развёрнутому углу, например,  $175.1^\circ$  в  $[\text{Sm}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  [70]. Косвенно он может указывать на стерическое влияние дикетимината в комплексе.

При переходе от Gd к Tb наблюдается искажение молекулярной геометрии комплекса (рисунок 3.1). По видимому, из-за увеличения стерической загруженности координационной сферы в **1-Tb** увеличивается разворот одного из фенильных колец заместителей относительно плоскости дикетимината:  $85.5$  и  $70.5^\circ$  против  $72.0^\circ$  в **1-Gd** (молекула комплекса в последнем находится в частной позиции на плоскости зеркального отражения). Кроме того, теряется зеркальная симметрия из-за смещения одного из иодидных лигандов в сторону ребра N1O1 координационного полиэдра и выхода атома кислорода O2 из плоскости (Tb N1 N2 O1). Интересно, что для самария наблюдалась такая же молекулярная геометрия при перекристаллизации **1-Sm** из смеси ТГФ и гексана с преобладанием гексана, но для других лантаноидов такая геометрия не была обнаружена.



**Рисунок 3.1.** Молекулярные структуры комплексов а) **1-Gd**; б) **1-Tb**; в) **1'-Dy**. Атомы водорода и разупорядочение удалены для ясности восприятия, тепловые эллипсоиды не-углеродных атомов изображены с 50% вероятностью. Для комплекса **1'-Dy** обозначена нумерация атомов в углеродной цепи дикетимината.

В соединении **1'-Dy**·0.5thf с ещё меньшим катионом стерическое напряжение приводит к уходу одной координированной молекулы ТГФ, несмотря на то что комплекс сокристаллизуется с половиной молекулы ТГФ на одну молекулу комплекса. В комплексах  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})\text{I}_2(\text{thf})]$  угол  $\text{I1-Ln-I2}$  оказывается менее характерным, поскольку не удаётся провести линейную корреляцию между его значением и размером катиона лантаноида в известных комплексах:  $149.0^\circ$  в **1'-Dy**,  $132.2$ – $137.5^\circ$  в комплексах меньших по размеру Y, Ho, Er, [104, 110, 170] и в то же время  $135.8^\circ$  в полученном в этой работе комплексе **1'-Nd**. Стоит отметить, что ни один из

иодидных комплексов не проявляет тенденции к олигомеризации, в отличие от широко распространённых хлоридных комплексов с таким же дикетиминатом. Вдобавок, ни для одной комбинации Ln/Cl, Ln/Bг не известны комплексы вида  $[\text{Ln}(\text{R}^{\text{Nacnac}}\text{R}^{\text{I}})\text{Hal}_2(\text{thf})]$ . По-видимому, такое различие обусловлено большим размером и менее выраженной донорной способностью иодид-анионов, из-за чего образование иодидных мостиков реже встречается в комплексах лантаноидов.

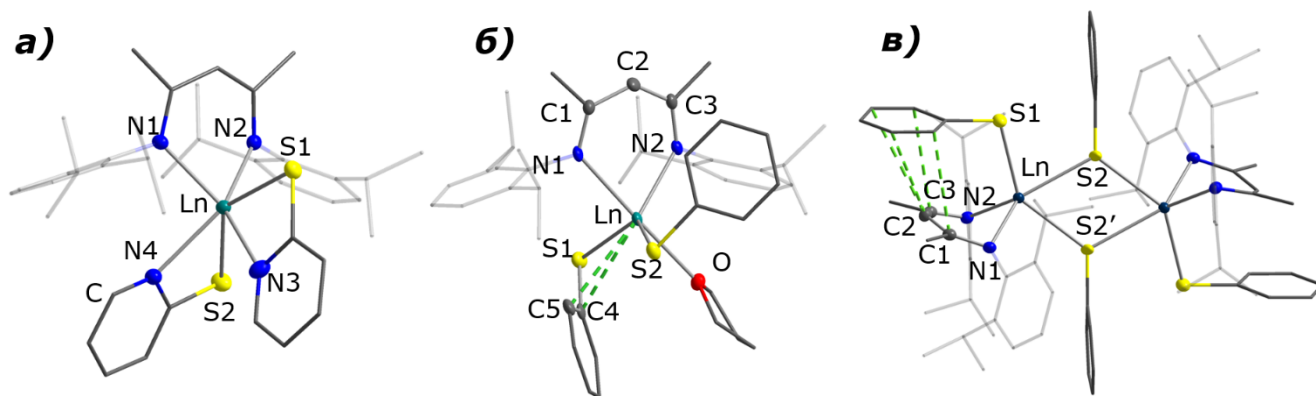
Ещё одной важной характеристикой, указывающей на стерическую загруженность координационной сферы, является расстояние  $d$  от Ln до плоскости дикетимината (N1 C1 C3 N2) (см. рисунок 1.1.5 в части 1.1.3). Исходя из известных структур комплексов Ln(III), это расстояние по большей части не зависит от размера катиона, но проявляются определённые закономерности. Для цериевой подгруппы (первой половины ряда) характерны большие значения  $d$  (порядка 1 Å) при низкой загруженности КС, а для иттриевой подгруппы (вторая половина ряда) значения  $d$ , как правило, меньше, так как размер катиона лантаноида позволяет ему приблизиться к плоскости дикетимината без деформации довольно жёсткой сопряжённой системы {N1 C1 C2 C3 N2}. В то же время при уменьшении степени заполнения координационной сферы значение  $d$  увеличивается независимо от размера катиона, при этом дикетиминат занимает больше места в КС вплоть до шапочной  $\eta^5$ -координации. Судить о стерической загруженности КС по расстоянию от катиона лантаноида до плоскости дикетимината целесообразно только для комплексов одинакового состава и похожего строения. Так, более чётко корреляция прослеживается только в серии  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})\text{I}_2(\text{thf})]$ , где  $d = 1.04$  (**1'-Nd**), 0.98 (**1'-Dy**), 0.95 Å (Y, Ho, Er [100, 106, 159]; разница в 0.005 Å в последних трёх измерениях перекрывается погрешностью определения). Нелинейно меняется  $d$  в  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})\text{I}_2(\text{thf})_2]$ : 0.72 Å для **1-Nd**·1.5Tol и **1-Nd**; 0.69 Å для **1-Sm**·thf, но 0.90 и 1.04 Å для **1-Sm**; 0.72 Å для **1-Gd**·thf; 1.02, 0.89 и 0.92 Å для **1-Tb**. Сравнивая структуры с одинаковым кристаллизационным растворителем, можно отнести незначительное изменение  $d$  для **1-Nd** и **1-Sm**, а так же **1-Sm**·thf и **1-Gd**·thf, к изменению радиуса катиона при практически идентичных прочих параметрах, но в **1-Tb**  $d$  увеличивается из-за стерического напряжения, приводящего к искажению геометрии. Можно сделать вывод, что такие тонкие закономерности при одинаковом типе координации лиганда не позволяют однозначно оценить стерическую загруженность КС.

Кристаллы соединений серий **2-Ln** и **3-Ln**·0.5thf изоструктурны внутри каждой серии (рисунок 3.2).

Кристаллическая структура **2-Gd** не была определена для монокристалла, однако комплекс был параметрически идентифицирован, а фазовый состав подтверждался физико-химическими методами. Формальное КЧ в **2-Ln** равно 5, но дополнительная координация C–C связи фенильного кольца ( $\eta^3$ ) одного из тиолатов приводит к его увеличению до 6. Расстояние от



центра ближайшей C–S связи до лантаноида меняется от 3.11 до 3.05 Å от Nd к Dy, что меньше суммы соответствующих Ван-дер-Ваальсовых радиусов (4.72 Å для Nd–C [160]). Это расстояние близко к расстояниям от лантаноида до  $\eta^2$ -Ph групп в комплексах с анионами BPh<sub>4</sub><sup>−</sup> (например, [SmCp\*<sub>2</sub>(BPh<sub>4</sub>)] [161]), которые меняются в пределах 2.73–3.11 Å для известных комбинаций Ln–BPh<sub>4</sub> по данным CCDC [162]. Координация фенильного кольца одного из тиолатов влечёт уменьшение соответствующего угла Ln–S–C до 83.5–84.6° по сравнению с известными значениями для всех металлов в пределах 91.0–131.1° и средним значением в 109° по данным CCDC [162]. В известных комплексах лантаноидов диапазон ещё уже: 98.0–124.9°. Угол Ln–S–C второго тиолата при этом остаётся в пределах 94.7–97.2°. При том, что тиолаты занимают примерно те же позиции, что и иодиды в исходных комплексах, координированное фенильное кольцо занимает место одного из лабильных лигандов ТГФ.

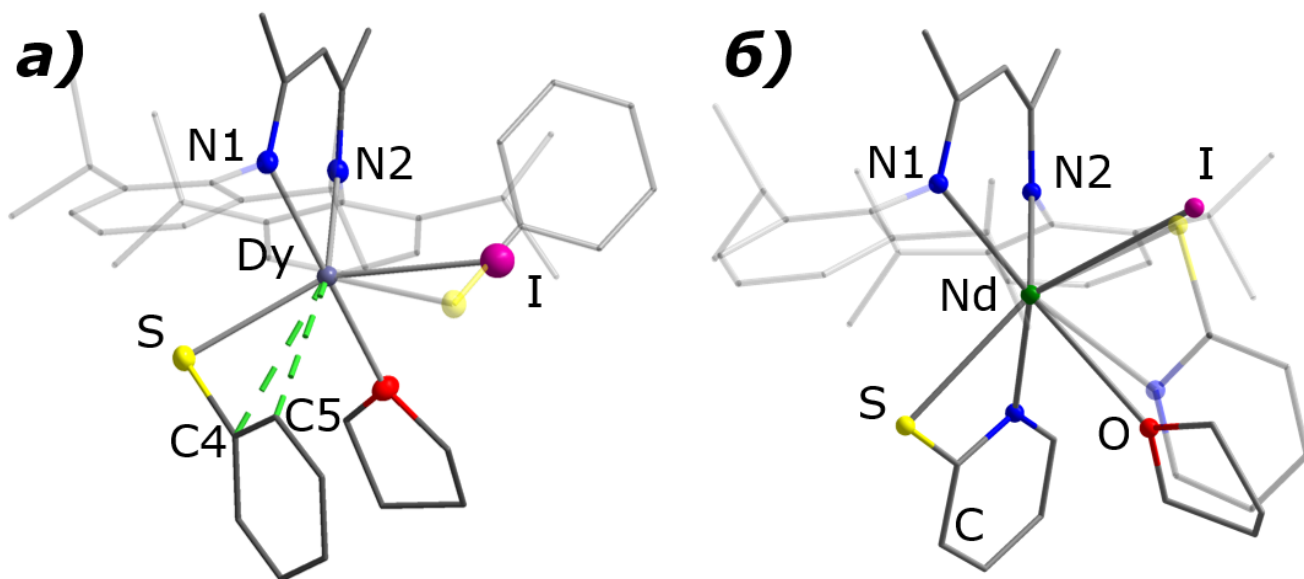


**Рисунок 3.2.** Молекулярные структуры комплексов а) **3-Ln**; б) **2-Ln**; в) **4-Ln**. Атомы водорода и разупорядочение удалены для ясности восприятия, тепловые эллипсоиды изображены с 50% вероятностью. Для комплексов **2-Ln** и **4-Ln** обозначена нумерация атомов в углеродной цепи дикетимината.

Структура **2-Dy** лучше всего решается как сокристаллизат [Dy(Nacnac)(SPh)<sub>2</sub>(thf)] и [Dy(Nacnac)(SPh)I(thf)] (**2'-Dy**, рисунок 3.3 а), занимающих одни и те же кристаллографические позиции с заселённостью 97.4 и 2.6% соответственно. В минорном компоненте атом иода располагается в позиции середины C–S связи дополнительно не координированного тиолата, положение остальных лигандов не меняется.

Соединения **3-Nd**·0.5thf и **3-Dy**·0.5thf изоструктурны, а **3-Sm**·0.5Tol имеет другие структурные параметры из-за другого сокристаллизованного растворителя. Комплексные соединения **3-Gd**·0.5thf и **3-Tb**·0.5thf были определены по параметрам ЭЯ и подобны первым двум. Фазовая чистота соединений подтверждалась физико-химическими методами. В молекулах комплексов оба 2-пиридилтиолатных лиганда координированы хелатно, атомами серы и азота гетероцикла, полностью предотвращая координацию ТГФ (КЧ = 6). Из-за жёсткой

дополнительной координации углы Ln–S–C становятся ещё меньше и составляют 80.7–82.4°. Плоскость одного тиолата близка к плоскости дикетимината, плоскость другого тиолата развёрнута практически перпендикулярно.



**Рисунок 3.3.** Молекулярные структуры комплексов а) **2-Dy**; б) **3-Nd** с минорным компонентом (тиолаты основного компонента изображены полупрозрачно). Атомы водорода удалены для ясности восприятия, тепловые эллипсоиды изображены с 50% вероятностью.

В структуре **3-Nd**·0.5thf содержится минорный компонент [Nd(Nacnac)(SPy)I(thf)] (**3'-Nd**, 8% позиций), находящийся в тех же кристаллографических позициях, что и основной комплекс [Nd(Nacnac)(SPy)(thf)] (**3-Nd**, рисунок 3.3 б). Атом Nd, дикетиминатный и тиолатный лиганды занимают одинаковые положения в обоих комплексах, атом I несколько смещен от положения атома S, а цикл ТГФ практически совпадает с циклом Py основного компонента. Этот продукт был получен при взаимодействии исходных веществ при комнатной температуре в течение ~18 часов. По сравнению с продуктом **2-Dy**, синтез которого велся при повышенной температуре в течение 2 суток, замещение иодидов на пиридилтиолаты в комплексе неодима идёт легче, что можно связать с большей открытостью КС (при лабильных лигандах ТГФ) из-за более крупного катиона.

Поскольку в комплексах **2-Ln** одно из положений, занимаемых в исходных комплексах **1-Ln** молекулами ТГФ, блокируется дополнительной координацией фенильного кольца тиолата, предполагалось, что десольватация может привести к аналогичной координации второго тиолата. На практике вместо  $\eta^3$ -координации обоих тиолатов происходит димеризация и образование двух тиофенолятных мостиков как в случае Nd, так и в случае Tb. При мостиковой координации тиолатов не остаётся места для  $\eta^3$ -координации терминального тиолата, несмотря на то что формальное КЧ равно 5. Молекулы комплексов в структурах **4-Nd**·2Tol и **4-Tb**·2Tol занимают

частные позиции и находятся на центре инверсии, поэтому все длины связей вокруг каждого катиона эквивалентны (таблица 3.2). Центральный фрагмент Ln<sub>2</sub>S<sub>2</sub> образует плоский ромб, связи Ln–μ-S немного (около 0.15 Å) длиннее связей с терминальными тиолатами, а связи C–μ-S практически

**Таблица 3.2.** Некоторые длины связей и углы в структурах 1–4-Ln.

КС	Расстояние (Å)				Угол (°)	
	Ln–N1, Ln–N2	Ln–I1, Ln–I2 или Ln–S1, Ln–S2	Ln–C4, Ln–C5 или Ln–N3, Ln–N4	Ln–Nacnac	I1–Ln–I2 или S1– Ln–S2	Ln–S1–C, Ln–S2–C (Ph или Py)
<b>1-Nd</b> ·1.5Tol	2.42, 2.43	3.13, 3.04	—	0.72	155.4	—
<b>1-Nd</b>	2.42, 2.44	3.09, 3.07	—	0.72	154.3	—
<b>1-Nd'</b> ·0.5Tol	2.33, 2.37	3.04, 3.03	—	1.04	137.5	—
<b>1-Sm</b> ·thf	2.40 <sup>a</sup>	3.08, 3.01	—	0.69	153.7	—
<b>1-Sm</b> <sup>b</sup>	2.40, 2.39; 2.41, 2.35	3.03, 3.07; 3.07, 3.06	—	0.90; 1.04	165.5; 161.6	—
<b>1-Gd</b> ·thf	2.38 <sup>a</sup>	3.06, 2.98	—	0.72	154.6	—
<b>1-Tb</b> <sup>c</sup>	2.32, 2.39	3.02, 3.02	—	1.02	164.5	—
<b>1'-Dy</b> ·0.5thf	2.25, 2.29	2.97, 2.97	—	0.98	149.0	—
<b>2-Nd</b>	2.50, 2.38	2.74, 2.72	3.08, 3.11	0.66	127.0	83.5, 94.7
<b>2-Sm</b>	2.47, 2.37	2.71, 2.70	3.07, 3.10	0.66	127.783(3)	83.8, 95.8
<b>2-Tb</b>	2.33, 2.42	2.66, 2.67	3.06, 3.08	0.65	128.4	84.4, 96.7
<b>2-Dy</b> <sup>c</sup>	2.40, 2.31	2.66, 2.65	3.05, 3.08	0.64	128.8	84.6, 97.2
<b>2'-Dy</b> <sup>d</sup>	2.40, 2.31	2.66, 2.98 <sup>e</sup>	3.05, —	0.64	149.8 <sup>жс</sup>	84.7, —
<b>3-Nd</b> ·0.5thf <sup>z</sup>	2.39, 2.38	2.83, 2.84	2.54, 2.52	1.00	139.2	81.8, 81.7
<b>3'-Nd</b> <sup>d</sup>	2.39, 2.38	2.83, 3.16 <sup>e</sup>	2.54, —	1.00	142.7 <sup>жс</sup>	81.8, —
<b>3-Sm</b> ·0.5Tol	2.36, 2.35	2.80, 2.81	2.53, 2.50	1.11	136.2	82.4, 81.8
<b>3-Dy</b> ·0.34thf	2.30, 2.32	2.74, 2.77	2.44, 2.47	0.94	139.1	80.7, 81.3
<b>4-Nd</b> ·2Tol <sup>z</sup>	2.35, 2.36	2.74 <sup>m</sup> , 2.91, 2.87	—	1.54	81.4 <sup>u</sup> , 63.5	124.6 <sup>l</sup> , 117.6 <sup>l</sup> , 106.8 <sup>m</sup>
<b>4-Tb</b> ·2Tol <sup>z</sup>	2.28, 2.29	2.68 <sup>m</sup> , 2.83, 2.79	—	1.41	81.0 <sup>u</sup> , 63.8	124.8 <sup>l</sup> , 118.7 <sup>l</sup> , 108.4 <sup>m</sup>

<sup>a</sup> Молекула лежит на плоскости зеркального отражения; <sup>b</sup> Две независимые молекулы [174]; <sup>c</sup> Неразупорядоченная молекула; <sup>e</sup> Основной компонент; <sup>d</sup> Минорный компонент, содержащий незамещённый терминальный иодид; <sup>e</sup> Связь Ln–I; <sup>жс</sup> Угол S–Ln–I; <sup>z</sup> Для разупорядоченных μ-SPh фрагментов даны усреднённые значения; <sup>u</sup> Угол S1–Tb–S2; <sup>к</sup> Угол S2–Tb–S2'; <sup>l</sup> Мостиковый тиолат; <sup>m</sup> Терминальный тиолат

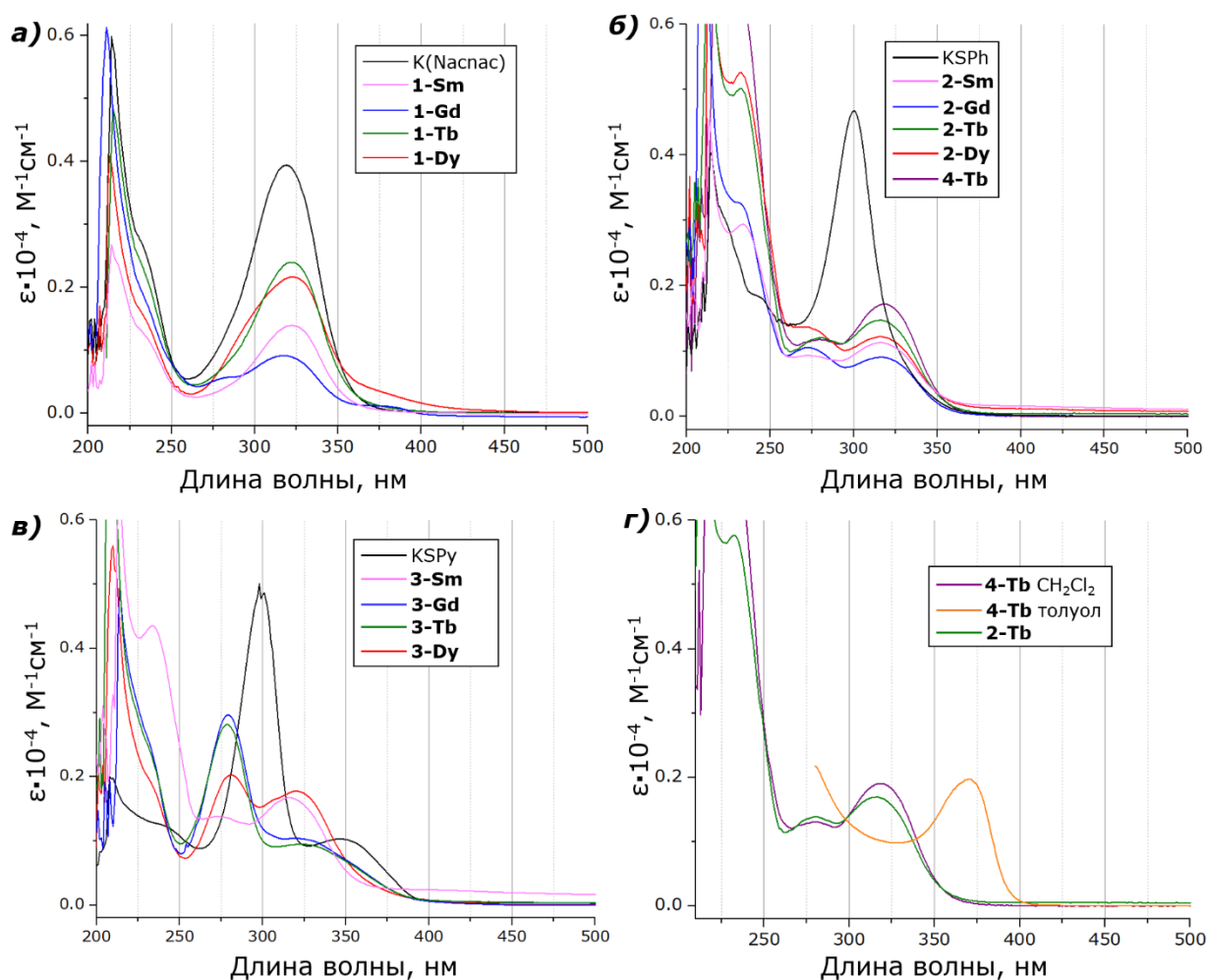
перпендикулярны отрезку Ln...Ln (86.7–87.2°). В **4-Ln** фенильное кольцо терминального тиолата сближается с плоскостью сопряжённой системы дикетимината до приблизительно 3.4 Å, что предполагает значительные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ними. В близких комплексах **2-Ln** таких взаимодействий не наблюдается. Вероятно, в **4-Ln** они возникают из-за стерического взаимодействия (и электростатического отталкивания) трёх тиолатов, и наряду с выталкиванием терминального тиолата в сторону плоскости дикетимината увеличивается расстояние от плоскости (N1 C1 C3 N2) до атома лантаноида по сравнению с комплексами **2-Ln** (1.54 Å для Nd, 1.41 Å для Tb). Судя по этим расстояниям, координационное окружение не обеспечивает достаточную закрытость катиона лантаноида, и координация  $\beta$ -дикетимината близка к  $\eta^5$  для обеспечения координационного насыщения лантаноида. Однако, нельзя сказать однозначно, что является основной причиной наблюдаемой геометрии комплекса:  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между тиолатом и дикетиминатом или координационное насыщение за счёт дополнительной координации дикетимината. Вероятно, оба этих фактора приводят к стабилизации наблюдаемой структуры.

### 3.1.3. Фотофизические свойства комплексов **1-4-Ln**

Для иодидных и тиолатных комплексов Sm, Gd, Tb, Dy были записаны электронные спектры поглощения для растворов чистых соединений в ТГФ, а для **4-Tb** в хлористом метиле и толуоле (рисунок 3.4). В спектрах проявляются полосы поглощения в соответствии с лигандным окружением; для всех соединений проявляются две полосы на 325 и 235 нм, соответствующие поглощению  $\beta$ -дикетимината ( $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  переходы). В спектрах тиолатных комплексов присутствуют полосы поглощения тиолатных лигандов ( $n \rightarrow \pi^*$  переходы), смещённых относительно полос поглощения калиевых солей KSPh, KSPy в более коротковолновую область (275 и 280 нм вместо 300 и 298 нм соответственно), что, по-видимому, обусловлено их координацией к лантаноиду.

Спектр поглощения комплекса **4-Tb** был записан в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и толуоле для предотвращения координации ТГФ (рисунок 3.4 г). Спектр в хлористом метиле совпадает со спектром **2-Tb**, записанном в ТГФ, но в толуоле проявляется интенсивная полоса на 370 нм, соответствующая, вероятно,  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу. Она может быть обусловлена как близким контактом  $\pi$ -системы дикетимината с фенильным кольцом терминального тиолата, проявляющимся в кристаллической структуре, так и взаимодействием с  $\pi$ -системой толуола. Отсутствие этой полосы в спектре в хлористом метиле может означать отсутствие  $\pi$ -стэкинга между лигандами в комплексе из-за лучшей сольватирующей способности этого растворителя. Поскольку деградация соединения в растворе привела бы к смещению максимума в спектре поглощения в более коротковолновую область, мы не предполагаем, что хлористый метилен привёл к протонированию лигандов.

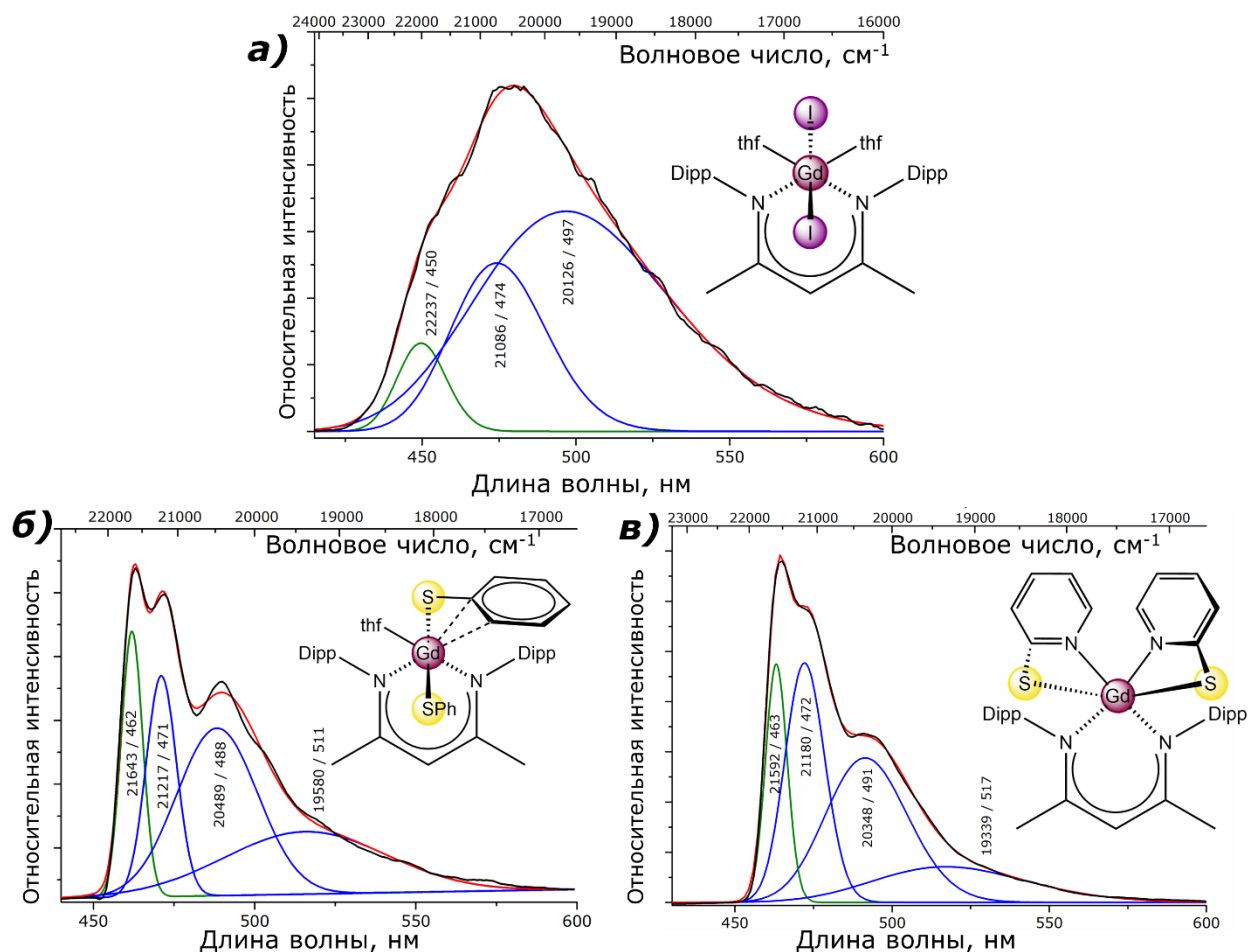
Однако, за счёт сольватации **4-Tb**, в растворе возможна мономеризация комплекса, приводящая к изменению вида спектра поглощения на подобный виду спектра для **2-Tb**.



**Рисунок 3.4.** Спектры электронного поглощения а) для  $K(\text{Nacnac})$  и комплексов **1-Ln** (ТГФ); б) для  $K\text{SPh}$ , комплексов **2-Ln** (ТГФ) и **4-Tb** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); в) для  $K\text{SPy}$  и **3-Ln** (ТГФ); г) сравнение спектров для **2-Tb** (ТГФ), **4-Tb** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и **4-Tb** (толуол). Для солей  $K\text{SPh}$  и  $K\text{SPy}$  спектры приведены для наглядности без точного определения коэффициента экстинкции в связи с их низкой растворимостью.

Для кристаллических образцов комплексов гадолиния спектры флуоресценции были зарегистрированы при 77 К для определения триплетных уровней лигандов (рисунок 3.5). Спектр **1-Gd** представляет собой суперпозицию неразделённых полос, максимумы которых могут быть определены при аппроксимации спектра Гауссовыми кривыми как 450, 477 и 513 нм (аппроксимация проводилась на энергетической шкале). Более высокоэнергетическая полоса, 450 нм ( $2.22 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ), соответствует долгоживущему 0-фоннонному переходу  $E_{0-0} T_1 \rightarrow S_0$  координированного  $\beta$ -дикетиминатного лиганда. В спектрах эмиссии комплексов **2-Gd** и **3-Gd** более выражена колебательная структура (рисунок 3.5 б и в), спектры также были разложены на

Гауссианы с максимумами на 462, 471, 488 и 515 нм для **2-Gd** и 463, 472, 491 и 519 нм для **3-Gd**. Максимумы первой полосы для них совпадают с первыми максимумами в разложении на Гауссианы. Наиболее высокоэнергетические переходы для обоих комплексов имеют энергию  $2.16 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  и располагаются ниже по энергии, чем триплетный уровень дикетимината, в связи с чем из-за небольшой разницы в триплетных уровнях перенос энергии с дикетимината, очевидно, происходит на уровень соответствующего тиолатного лиганда, откуда и идёт излучение.



**Рисунок 3.5.** Аппроксимация Гауссовыми кривыми спектров люминесценции кристаллических образцов комплексов гадолиния, измеренных при 77 К: а) **1-Gd**; б) **2-Gd**; в) **3-Gd**.

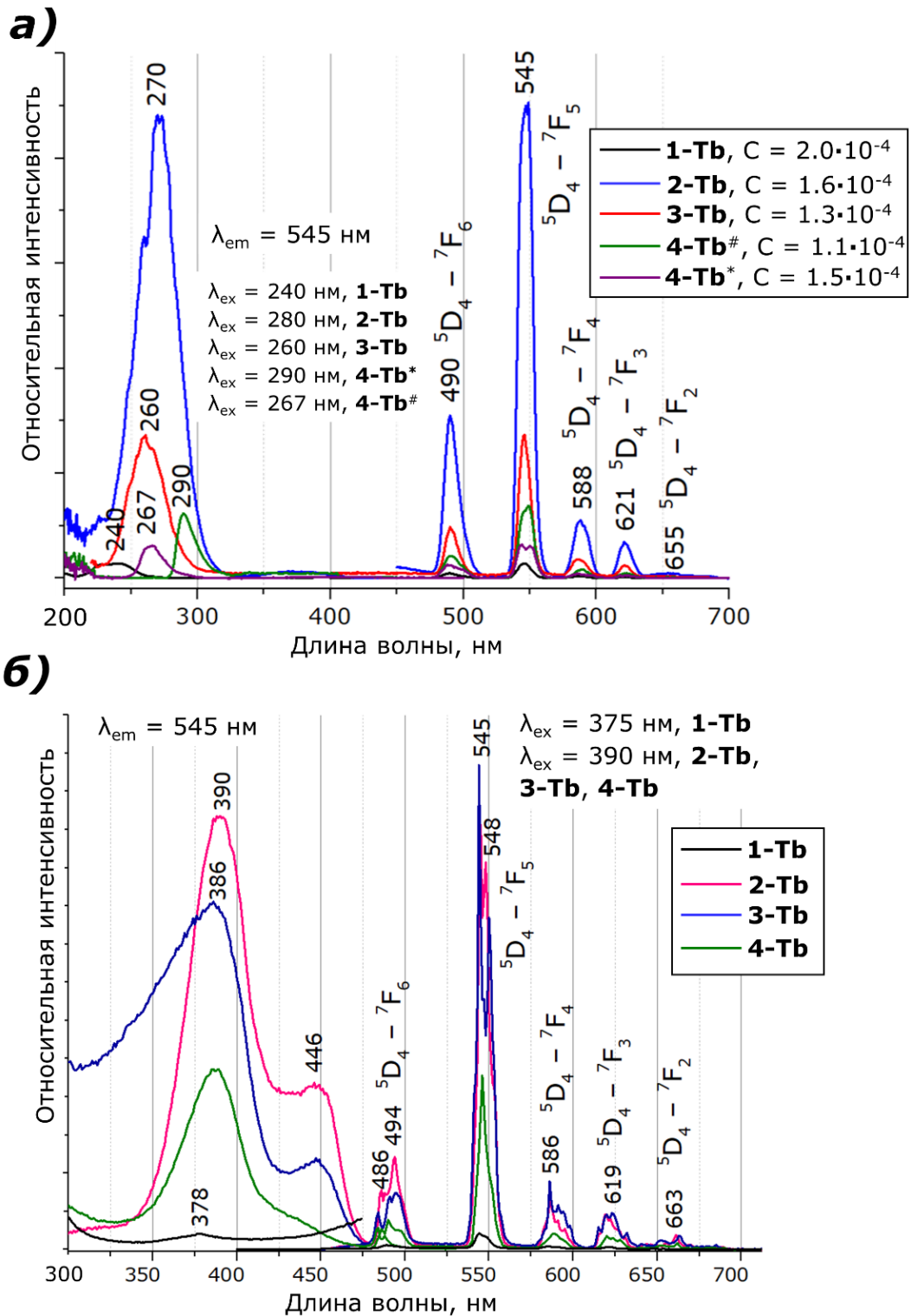
В предыдущих исследованиях люминесценции комплексов лантаноидов были определены энергии резонансных уровней для всех лантаноидов. Для катионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  они соответствуют  $1.78 \cdot 10^4$ ,  $2.04 \cdot 10^4$  и  $2.10 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Оптимальный зазор между триплетным уровнем лиганда и возбуждённым уровнем лантаноида должен составлять 2500–4000  $\text{см}^{-1}$  для того, чтобы лиганд служил антенной для возбуждения собственной люминесценции лантаноидов. Судя по определённым энергиям триплетных уровней дикетимината и тиолатов, все они могут служить антеннами для указанных катионов, но разница в энергетических уровнях может быть недостаточной для эффективного переноса энергии.

Возбуждённый уровень неодима лежит гораздо ниже (ок.  $1.15 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому, с высокой вероятностью, энергия с триплетного уровня лиганда должна либо рассеиваться безызлучательно, либо приводить к люминесценции лиганда.

Комплексы тербия при комнатной температуре проявляют яркую зелёную люминесценцию как в растворе, так и в кристаллическом виде с типичными для  $\text{Tb}^{3+}$  узкими полосами на 494, 545, 586, 619, и 660 нм, соответствующими  $f-f$  переходам  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 6 \div 2$ ) (рисунок 3.6). В спектрах не наблюдается широкой полосы эмиссии лиганда, что свидетельствует о достаточно полном переносе энергии на катион лантаноида. Абсолютные квантовые выходы для **2-Tb** и **3-Tb** достигают 18 и 28% соответственно; предположительно, больший квантовый выход для **3-Tb** обусловлен более эффективным переносом энергии за счёт дополнительной координации пиридилтиолатов. В спектрах **2-Tb** и **3-Tb** основной пик эмиссии, соответствующий переходу  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ , расщеплён на два максимума на 544 и 548(550) нм, что может быть следствием низкой симметрии локального окружения катиона лантаноида [164]. Снижение симметрии координационного окружения катиона лантаноида может приводить к увеличению интенсивности люминесценции за счёт снятия запрета по чётности части излучательных переходов, и люминесценция **2-Tb** и **3-Tb** заметно более интенсивная, чем у комплекса **1-Tb**. Данные о люминесценции кристаллических образцов комплексов тербия систематизированы в таблице 3.3.

**Таблица 3.3.** Фотофизические данные для комплексов тербия.

Вещество	$\lambda_{\text{ex}}$ , nm	Переход ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J, J$	% от общей эмиссии	$\Phi$ , %	Время жизни, $\mu\text{s}$	$\Phi$ в растворе, %
<b>1-Tb</b>	280	6	16.4	<1	551	3
		5	64.9			
		4	11.0			
		3	6.8			
		2	0.9			
<b>2-Tb</b>	390	6	19.4	18	366	76
		5	63.8			
		4	8.1			
		3	6.7			
		2	2.0			
<b>3-Tb</b> $\cdot 0.5\text{thf}$	390	6	14.4	28	371	54
		5	63.6			
		4	11.0			
		3	8.2			
		2	2.8			
<b>4-Tb</b> $\cdot 2\text{tol}$	380	6	16.0	<1	26	46 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 5 (Толуол)
		5	63.9			
		4	9.5			
		3	8.7			
		2	1.9			



**Рисунок 3.6.** Спектры возбуждения и люминесценции комплексов тербия а) в растворе: для комплексов **1–3** в ТГФ, для **4-Tb<sup>#</sup>** в толуоле (зелёная линия), **4-Tb<sup>\*</sup>** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (фиолетовая линия); б) в твёрдом виде.

Предполагалось, что, удалив ТГФ и создав окружение из тяжёлых атомов (S) вокруг Tb удастся повысить квантовый выход люминесценции, но из-за димеризации вместо  $\pi$ -координации второго тиолата локальное окружение  $\text{Tb}^{3+}$  в **4-Tb** оказывается более



высокосимметричным, и квантовый выход и интенсивность его люминесценции ниже, чем у содержащего ТГФ комплекса **2-Tb**. Другой причиной более низкого квантового выхода для комплекса **4-Tb** может быть отсутствие прямой координации фенильного кольца тиолата и, соответственно, менее эффективный перенос энергии на катион  $Tb^{3+}$ . Также влияние может оказывать координация дикетимината, близкая к  $\eta^5$ , в результате которой рядом с металлоцентром оказываются метильные группы, высокоэнергетические колебания C–H связей которых могут приводить к безызлучательной релаксации. В пользу последнего говорит и на порядок меньшее время жизни люминесценции, чем в комплексах **1-3-Ln**.

Рассчитанные квантовые выходы люминесценции **1-3-Tb** в растворе гораздо выше, чем в кристаллическом виде (3, 76 и 54% соответственно), что объясняется отсутствием тушащих люминесценцию специфических межмолекулярных взаимодействий (включая  $\pi$ -стэкинг), проявляющихся в кристаллической упаковке. Более высокий квантовый выход эмиссии **2-Tb**, чем у **3-Tb**, по сравнению с кристаллическими образцами может быть обусловлен минорными изменениями в молекулярной геометрии комплексов при переходе в раствор и менее жёстким координационным окружением. Для раствора **4-Tb** в  $CH_2Cl_2$  квантовый выход достигает 46%. В таких мягких условиях, в некоординирующем растворителе, мы не предполагаем диссоциацию биядерного комплекса на моноядерные частицы. Скорее, увеличению квантового выхода способствуют менее жёсткое координационное окружение, в котором дикетиминат менее склонен к  $\eta^5$ -координации, и ослабление  $\pi$ -стэкинговых взаимодействий между лигандами. В пользу последнего говорит низкий квантовый выход (5%) для раствора **4-Tb** в толуоле, который может взаимодействовать с арильными заместителями тиолатов и сопряжённой системой дикетимината. В спектрах эмиссии **2-Tb** и **3-Tb** не наблюдается расщепления пика для перехода  $^5D_4-^7F_5$ , однако оно проявляется в спектре **4-Tb** в  $CH_2Cl_2$ . Это может говорить об изменении геометрии соединения при переходе в раствор и понижении молекулярной симметрии.

Кристаллические образцы комплексов диспрозия проявляют слабую люминесценцию в типичной для них области с переходами  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$  ( $J = 13 \div 9$ ) на 485, 573 и 666 нм, в растворе зарегистрировать люминесценцию не удалось (рисунок 3.7 а). Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для **2-Dy**, но она оказалась недостаточной для определения квантового выхода. В спектре комплекса **1'-Dy** эмиссия катиона  $Dy^{3+}$  значительно перекрывается внутрелигандной эмиссией, несмотря на более высокий по энергии триплетный уровень дикетимината по сравнению с тиолатами. Это может говорить как о менее эффективном переносе энергии с дикетимината, так и о неподходящей геометрии комплекса. Более эффективная эмиссия **2-Dy** и **3-Dy** может свидетельствовать о стабилизирующем эффекте атомов серы в тиолатах.

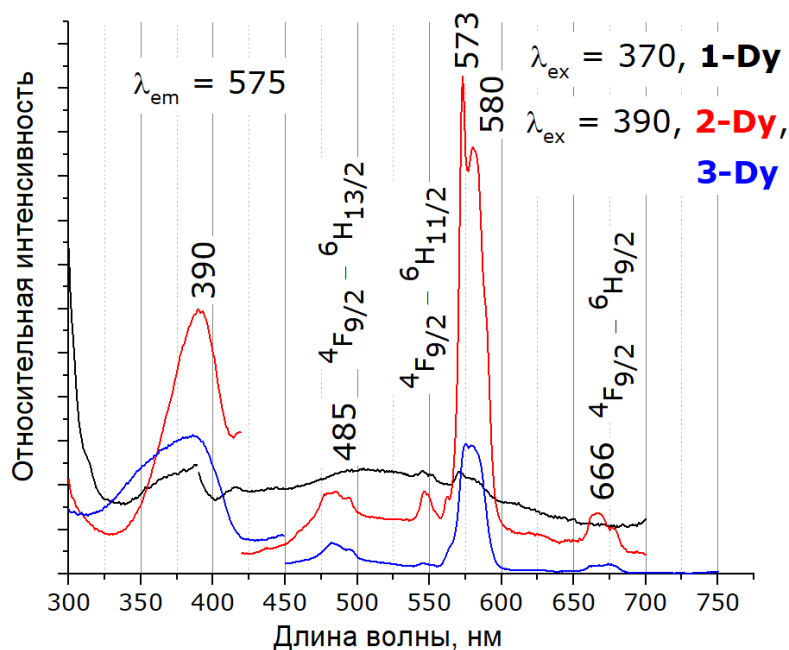


Рисунок 3.7. Твердотельные спектры возбуждения и эмиссии комплексов диспрозия **1-3-Dy**.

Материалы раздела 3.1 опубликованы в работах [141, 165].

### 3.2 Реакции 1-Ln (Ln = Nd, Sm) с моно- и дихалькогенидами калия

Ранее было показано, что реакции галогенидных комплексов лантаноидов  $[\text{Cp}^t\text{LnCl}_2(\text{thf})_2]_2$  и  $\{[\text{Cp}^t\text{Ln}(\text{thf})_2(\mu^2\text{-Cl})_2(\mu^3\text{-Cl})_3\text{Na}(\text{thf})_n]\}$  (Ln = Nd, Sm;  $\text{Cp}^t$  = *трет*-бутилциклопентадиенил) с полиселенидами ( $\text{Se}_5^{2-}$ ) щелочных металлов приводят к образованию халькогенидных комплексов лантаноидов состава  $[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{Ln}_6\text{Cp}^t_6(\mu^6\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_6]$  (Ln = Nd [166], Sm [167]) или  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Nd}_6\text{Cp}^t_6(\mu^6\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_6]$  [167]. Авторы не обсуждают особенности протекания реакции. Вероятно, анион  $\text{Se}_5^{2-}$  в этих комплексах лантаноидов оказывается менее устойчив, чем пентахалькогенид в моноядерных комплексах  $[\text{Nd}(\text{Isq})_2(\text{Q}_5)]$  (Isq = бис-(4,6-ди-*трет*-бутил-2-Дирр-иминосемихинон; Q = S, Se) [168] и  $[\text{Y}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{S}_5)(\text{thf})]$  ( $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  = трис-(3,5-диметилпиразолил)борат) [169], и диспропорционирует с образованием анионов  $\text{Se}^{2-}$  и  $\text{Se}_2^{2-}$ . Отсутствие информации в литературе побудило нас исследовать возможность получения халькогенидных комплексов в реакциях с моно- и дихалькогенидами калия. Предполагалось, что замещение двух иодидов на халькогенид или дихалькогенид приведёт к образованию биядерных комплексов с моно- или ди-халькогенидными мостиками. Движущей силой реакции должно выступать образование нерастворимого иодида калия, несмотря на невысокую растворимость халькогенидов и дихалькогенидов калия в ТГФ. С точки зрения термодинамики такой процесс возможен при соблюдении следующих условий. Можно оценить, что образование двух молей KI ( $\Delta_f G^\circ_{298} = -324.9$  кДж/моль) из одного моля  $\text{K}_2\text{S}$  ( $\Delta_f G^\circ_{298} = -364.0$  кДж/моль [170]) даёт

энергетический выигрыш в 285.8 кДж. При условии, что энергии Гиббса образования иодидного и халькогенидных комплексов лантаноида близки, этого выигрыша может быть достаточно для протекания реакции. Для других  $K_2Q_n$  в литературе нет данных о энергиях Гиббса образования.

Реакции проводились в условиях, аналогичных условиям получения тиолатных комплексов: при кипячении исходных веществ в ТГФ, однако с увеличением времени реакции до 1 недели. Исходные комплексы **1-Sm**, **1-Nd** получались *in situ*. О протекании (или об отсутствии) реакции судили по изменению цвета раствора и ИК спектрам растворимых соединений, отделённых от осадка центрифугированием и высушенных. Возможность оценки методом ИК спектроскопии обусловлена сопряжённой системой  $\beta$ -дикетимината, чувствительной к изменению координационного окружения (см. раздел 3.1.1).

Во всех случаях, кроме реакции **1-Sm** с  $K_2Se$ , протекание реакции не было обнаружено ни визуально, ни с помощью ИК спектроскопии. Спектры исходных комплексов в точности соответствовали спектрам твёрдых соединений, полученных при упаривании растворов.

В случае взаимодействия **1-Sm** с  $K_2Se$  наблюдалось медленное изменение окраски раствора с красной на коричневую на второй день, при продолжении нагрева смесь темнела вплоть до чёрно-зелёного. После прекращения изменения цвета раствора на третий день реакционная смесь выдерживалась ещё сутки, после чего нерастворимые продукты отделялись центрифугированием. Растворимые продукты были кристаллизованы медленным упариванием растворителя и представляют собой комплекс двухвалентного самария  $[Sm(Nacnac)I(thf)_2]$  (**6-Sm**) и небольшое количество кристаллов исходного комплекса **1-Sm**, свидетельствующего о неполном протекании реакции. ИК спектр продукта значительно отличается от спектра исходного комплекса из-за изменения в длинах связей Sm–N, Sm–O и общем влиянии изменения координационного окружения на  $\beta$ -дикетиминат (таблица 3.4). Отделённый осадок был проанализирован методом ЭДС; соотношение тяжёлых элементов K : I : Sm : Se составляет ~ 6 : 3 : 1 : 3, что приблизительно соответствует смеси продуктов  $3KI + 0.5Sm_2Se_3 + 1.5K_2Se$ .

**Таблица 3.4.** Сравнение характеристических частот колебаний в ИК спектрах комплексов самария **1-Sm** и **6-Sm**.

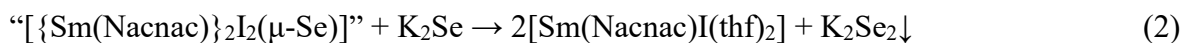
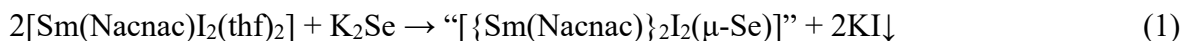
Вещество	Nacnac, $\nu(C=C) + \nu(C=N)$ , $\nu(C-CH_3)$	thf
H(Nacnac)	1622, 1550, 1322, 1174, 935	—
<b>1-Sm</b>	1528, 1398, 1314, 1166, 924	853
<b>6-Sm</b>	1551, 1381, 1324, 1174, 934	840

Комплекс **6-Sm** был выделен в индивидуальном виде в направленном синтезе, по реакции ионного обмена между диiodидом самария и дикетиминатом калия в ТГФ. Соединение хорошо растворимо в толуоле, менее растворимо в гексане и кристаллизуется в виде чёрных призм в

разных полиморфных модификациях, не содержащих кристаллизационного растворителя, при упаривании раствора в ТГФ (**6-Sm'**) или в смеси с гексаном (1:5, **6-Sm**). Молекулярная структура **6-Sm** обсуждается в разделе 3.3.4.

Восстановление  $\text{Sm}^{3+}$  до  $\text{Sm}^{2+}$  в отсутствие очевидных восстановителей необычно. Для исключения вероятности восстановления примесью металлического калия в  $\text{K}_2\text{Se}$ , он был синтезирован двумя методами: при взаимодействии реагентов в жидком аммиаке и в тетрагидрофуране в присутствии нафталина в качестве переносчика электронов. Во втором случае для обеспечения отсутствия примеси  $\text{K}_2\text{Se}_2$  калий брался в 7% избытке. Синтез проводился в двухсекционном сосуде Шленка, и очистка продукта от избытка калия проводилась декантацией окрашенного раствора в другую секцию, перепариванием растворителя обратно и повторной декантацией. Процедура повторялась до полного исчезновения зелёной окраски раствора, что говорит об отсутствии нафталида калия и металлического калия в продукте. Поскольку результаты титрования на селен хорошо согласуются с теорией, возможные остаточные количества свободного калия не могли привести к восстановлению значительных количеств исходного комплекса **1-Sm**.

В предположении, что в ходе реакции с  $\text{K}_2\text{Se}$  на первой стадии всё же образуется селенидный комплекс предполагаемого состава “[{Sm(Nacnac)}<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(μ-Se)]” (1), он может быть восстановлен  $\text{K}_2\text{Se}$  до комплекса **6-Sm**:

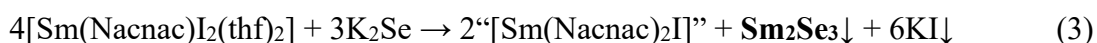


Поскольку для  $\text{K}_2\text{Se}$  и  $\text{K}_2\text{Se}_2$  окислительно-восстановительные потенциалы в ТГФ неизвестны, были проведены дополнительные качественные реакции для сравнения их окислительно-восстановительных свойств с парой  $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  ( $E^\circ = -1.41$  В для пары  $\text{SmI}_2^+/\text{SmI}_2$  в ТГФ относительно пары  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  [171]). В обоих случаях реагенты помещались в небольшие стеклянные ампулы, растворитель добавлялся перепариванием, и ампула запаивалась. В первом случае изучалось взаимодействие  $\text{SmI}_3$  с  $\text{K}_2\text{Se}$ . При 45°C изменений во внешнем виде реакционной смеси не наблюдалось в течение суток, после повышения температуры до 70°C наблюдалось обесцвечивание раствора и образование рыжего осадка, дальнейших изменений не происходило. Этот эксперимент показывает, что  $\text{K}_2\text{Se}$  — ожидаемо менее сильный восстановитель в ТГФ, чем  $\text{Sm}(\text{II})$ , и что взаимодействие с  $\text{SmI}_3$  приводит к обмену лигандов с образованием нерастворимых селен-содержащих солей  $\text{Sm}(\text{III})$ . Во втором эксперименте изучалось взаимодействие  $\text{SmI}_2$  с  $\text{K}_2\text{Se}_2$ . Реакция проводилась при 70°C в течение 20 дней. После 5 дней эксперимента наблюдалось образование жёлтых кристаллов  $\text{SmI}_3(\text{thf})_{3.5}$  (Refcode TOVZAF CCDC) на стенках ампулы, со временем их становилось больше, а раствор медленно обесцвечивался. На конец эксперимента он обесцветился не до конца, что говорит о неполном

протекании реакции. Проведённые качественные эксперименты говорят о том, что если в условиях реакции протекает восстановление  $\text{Sm}^{3+}$  селенидом калия, то именно координационное окружение  $\text{Sm}^{3+}$  в комплексе “[ $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\}_2\text{I}_2(\mu\text{-Se})$ ]” обеспечивает возможность его более лёгкого восстановления.

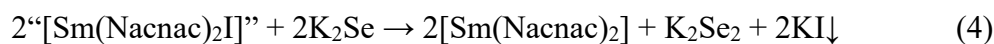
Восстановление  $\text{Sm}(\text{III})$  до  $\text{Sm}(\text{II})$  также может протекать в ходе так называемого стерически индуцированного восстановления (sterically induced reduction, SIR). Как следует из названия, оно протекает при образовании в ходе реакции стерически перегруженного комплекса. При этом один из анионных лигандов окисляется и уходит в виде нейтральной частицы (например,  $\text{Nacnac}^- - \bar{e} \rightarrow 0.5\text{Nacnac}_2$ ), в результате чего может происходить восстановление одного из оставшихся лигандов в координационной сфере или лантаноида, что приводит к снятию стерической загруженности КС. В случае  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов известно протекание стерически-индуцированного восстановления европия, обладающего наименьшим восстановительным потенциалом [62, 83]. Для самария известен единственный пример стерически-индуцированного восстановления до  $\text{Sm}^{2+}$ , которое протекает в реакции  $[\text{Sm}(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NMe}_2)\text{CH}_2)_3]$  с исключительно объёмным и жёстким циклопентадиеном  $\text{HCp}^{\text{BIG}}$  ( $\text{HC}_5(4\text{-}^n\text{BuPhen})_5$ ) [94]. В результате реакции даже в соотношении 1:1 образуется кинетически устойчивый комплекс  $[\text{SmCp}^{\text{BIG}}_2]$ , в случае же аналогичной реакции комплекса иттрия образуется монозамещённый гетеролептический комплекс  $[\text{YCp}^{\text{BIG}}(2\text{-Me}_2\text{N-benzyl})_2]$ , поскольку восстановительный потенциал  $\text{Y}^{2+}$  значительно выше, чем у самария.

В случае протекания стерически-индуцированного восстановления в реакции **1-Sm** с  $\text{K}_2\text{Se}$  должен образовываться стерически напряжённый комплекс, каким может быть интермедиат “[ $\text{Sm}(\text{Nacnac})_2\text{I}$ ]”. Протеканию этой реакции может способствовать перераспределение лигандов под действием  $\text{K}_2\text{Se}$  с образованием малорастворимых халькогенидов самария (3). Известно, что подобный комплекс тулия (ионный радиус  $\text{Tm}^{3+}$  меньше, чем у  $\text{Sm}^{3+}$ , на  $0.08\text{\AA}$  [89])  $[\text{Tm}(\text{Nacnac})_2]^+$  неустойчив и переходит в комплекс  $[\text{Tm}(\text{Nacnac})(\text{Nacnac}')]$  в присутствии оснований, но может быть стабилизирован анионным слабокоординирующим анионом в виде ионной пары  $[\text{Tm}(\text{Nacnac})_2][\text{BPh}_4]$  [58]. Кроме того, в недавнем исследовании был получен комплекс  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2(\text{NO}_2)]$ , показывающий возможность существования комплексов вида  $[\text{Sm}^{3+}(\text{Nacnac})_2\text{L}]$  (L — маленький анионный лиганд) [28].

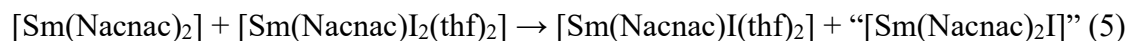


Как обсуждалось в части 1.2.2.2, при протекании стерически-индуцированного восстановления до комплекса  $[\text{Eu}(\text{Nacnac})_2]$ , в котором сам дикетиминат выступает восстановителем, образуется бис-дикетимин  $(\text{Nacnac})_2$  [62]. Другой вариант, для лантаноидов с большими восстановительными потенциалами — стерически-индуцированное депротонирование дикетимината (см. часть 1.2.2.1), и в таком случае образуются комплексы  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{Nacnac}')]$ , с

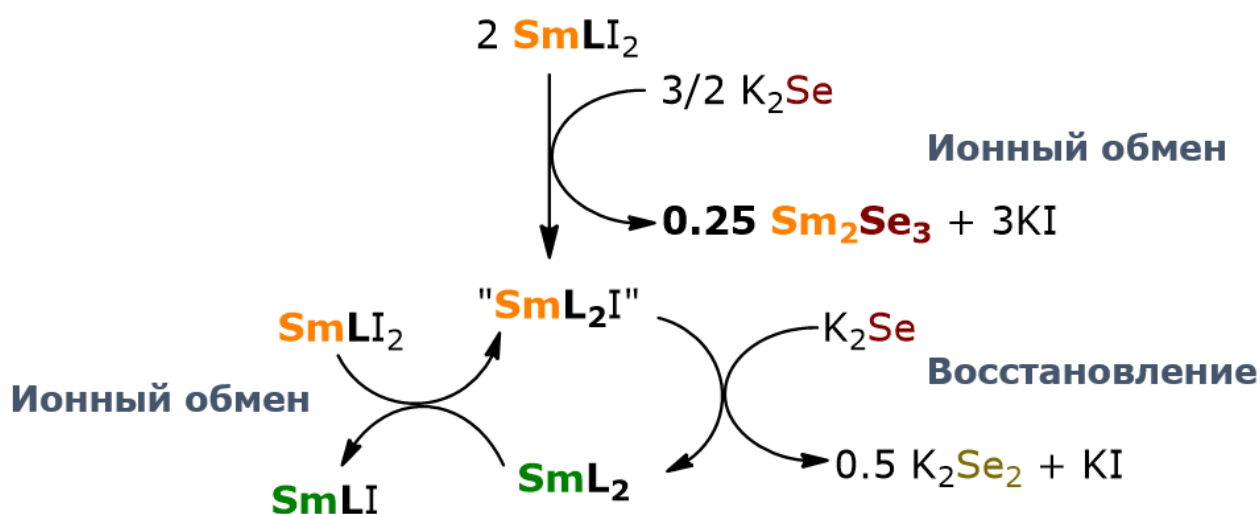
Ln(III). Однако ни белых (бесцветных) кристаллов  $(\text{Nacnac})_2$ , ни светлых красных или жёлтых кристаллов комплекса Sm(III) в ходе реакции и при кристаллизации не образовывалось. Это даёт основание предполагать, что в реакции присутствовал менее очевидный восстановитель, каким мог бы быть  $\text{K}_2\text{Se}$ . Его восстановительного потенциала недостаточно для восстановления  $\text{SmI}_3$ , однако неустойчивый перегруженный интермедиат “[ $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\}_2\text{I}$ ]” должен восстанавливаться легче:



Несмотря на прочную  $\kappa^2$  или  $\eta^5$  координацию,  $\beta$ -дикетиминаты — довольно лабильные лиганды в химии лантаноидов. Известно, что комплексы [ $\{\text{Yb}(\text{R}^{\text{Nacnac}}\text{R}^{\text{I}})(\text{thf})\}_2(\mu\text{-I})_2$ ] ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Dipp}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{Tms}$ ) могут быть выделены при проведении реакции между  $\text{YbI}_2$  и соответствующим бис-дикетиминатным комплексом в ТГФ [125]. Лабильность дикетимината также проявлялась при проведении реакции  $\text{LnCl}_3$  с  $\text{AM}(\text{Ph}^{\text{Nacnac}}\text{Tms})$  в эквимолярном соотношении. Несмотря на соотношение реагентов 1:1, наблюдалась кристаллизация только бис-дикетиминатных комплексов [ $\text{Ln}(\text{Ph}^{\text{Nacnac}}\text{Tms})_2\text{Cl}$ ]. Как обсуждалось в части 1.2.4, авторы объясняют это тем, что при концентрировании маточного раствора протекает лигандный обмен, приводящий к выпадению малорастворимого хлорида лантаноида и образованию бис-дикетиминатного комплекса [57, 61]. И на следующей стадии реакции может протекать лигандный обмен между непрореагировавшим [ $\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}_2(\text{thf})_2$ ] и [ $\text{Sm}(\text{Nacnac})_2$ ]:



При одной из кристаллизаций отделённого комплекса **6-Sm** в гексане было обнаружено небольшое количество кристаллов  $\text{SmI}_2(\text{thf})_5$ , что может служить подтверждением протекания такого лигандного обмена.



**Схема 3.2.** Возможные процессы в системе  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}_2(\text{thf})_2] + \text{K}_2\text{Se}$ . Молекулы ТГФ и комплексные скобки не показаны в связи с неизвестным строением промежуточных продуктов.

Образующийся в результате обмена (5) “[Sm(Nacnac)<sub>2</sub>I]” вступает в дальнейшую реакцию с K<sub>2</sub>Se. Суммарно возможные протекающие процессы в системе, включающие стерически-индуцированное восстановление, можно привести на упрощённой схеме 3.2. Исходя из сделанных предположений видно, что реакция не протекает до конца, и некоторые промежуточные продукты могут оставаться в реакционной смеси.

Материалы раздела 3.2 опубликованы в работе [172].

### ***3.3. Исследование олигомеризации комплекса 6-Sm при десольватации и влияния среды проведения реакции ионного обмена между SmI<sub>2</sub> и K(Nacnac) на состав и строение продуктов***

Помимо люминесцентных свойств, самарий наиболее интересен среди лантаноидов как восстановитель; он, вместе с европием и иттербием, имеет устойчивую степень окисления 2+ и обладает наибольшим восстановительным потенциалом ( $E^\circ = -1.41$  В для пары SmI<sub>2</sub><sup>+</sup>/SmI<sub>2</sub> в ТГФ относительно пары Fc<sup>+</sup>/Fc [171]). Иодид самария (II) широко используется в органической химии и известен как реагент Кагана [173, 174]. Как правило, реакции с органическими субстратами проводятся в полярных апротонных растворителях, таких как ТГФ и диэтиловый эфир. Реакции в неполярных растворителях, как толуол и гексан, относительно малоизучены. В отдельном примере, где изучалась кинетика восстановления галогеналканов (1-бромододекана и 1-хлорододекана) комплексом [Sm(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>], было показано, что в наиболее неполярном из выбранных растворителей — гексане — реакция идёт в три раза быстрее, чем в ТГФ [175]. Авторы связывают такую закономерность с уменьшением скорости переноса электрона при координации донорного растворителя и, соответственно, стабилизацией переходного состояния в неполярных растворителях. В других случаях координированные молекулы ТГФ могут уменьшать устойчивость комплексов с фосфор-донорными лигандами из-за раскрытия цикла ТГФ и его внедрения по связи Ln–P [104], представляющих интерес как активные FLP центры (см. часть 1.2.3). Таким образом, переход к неполярным растворителям представляется привлекательным для потенциальных применений в органическом синтезе.

С точки зрения металлоорганической химии, удаление из КС координирующего растворителя вызывает интерес в связи с возможностью изменения строения комплексных соединений и их реакционной способности. Зачастую координация растворителя приводит к образованию моноядерных комплексов, которые способны олигомеризоваться при удалении растворителя. Примеры направленной десольватации встречаются не так часто, как частичная десольватация при перекристаллизации комплексного соединения из неполярного растворителя, как было описано в части 1.2.4 литературного обзора для хлоро-β-дикетиминатных комплексов.

Известные работы по направленному удалению из КС координирующего растворителя относятся к циклопентаденильным комплексам лантаноидов.

### 3.3.1. Изучение условий десольватации комплекса **6-Sm** и образования промежуточных частично сольватированных форм

Как было показано в предыдущем разделе (3.2), комплекс  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})_2]$  (**6-Sm**) может быть получен при взаимодействии  $\text{SmI}_2$  и  $\text{K}(\text{Nacnac})$  в ТГФ. При этом было неизвестно, протекает ли реакция в аполлярных растворителях при низкой растворимости реагентов ( $\text{SmI}_2$  нерастворим в толуоле,  $\text{K}(\text{Nacnac})$  малорастворим). В результате случайного стечения обстоятельств, для первой реакции  $\text{SmI}_2$  с  $\text{K}(\text{Nacnac})$  в толуоле был взят дикетиминат калия, не полностью лишённый координированных молекул ТГФ и соответствующий формуле  $\text{K}(\text{Nacnac}) \cdot 0.6\text{thf}$  согласно данным ЯМР. В результате было выделено несколько кристаллов комплекса  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})\}\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}]$  (**9-Sm**), представляющего собой биядерный комплекс с одной молекулой ТГФ на два атома самария. Поскольку продукт не был проанализирован методом РФА, не удалось установить полноту протекания реакции и чистоту продукта, однако его образование натолкнуло на идею возможности существования комплексов большей нуклеарности, состоящих из фрагментов  $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}$ .

Предполагалось, что комплекс **9-Sm** можно направленно получить при десольватации комплекса **6-Sm** при кипячении в толуоле с параллельной отгонкой растворителя. Более высокая температура кипения толуола по сравнению с ТГФ способствует отрыву координированных

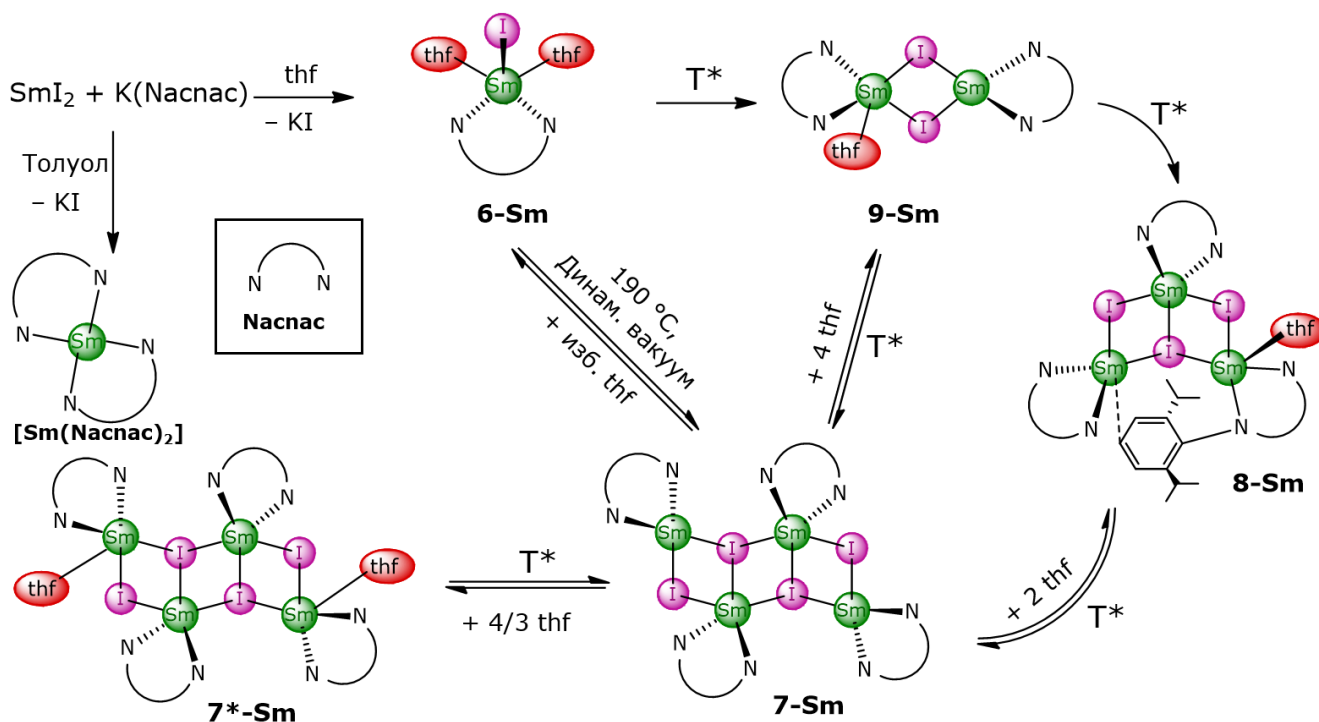
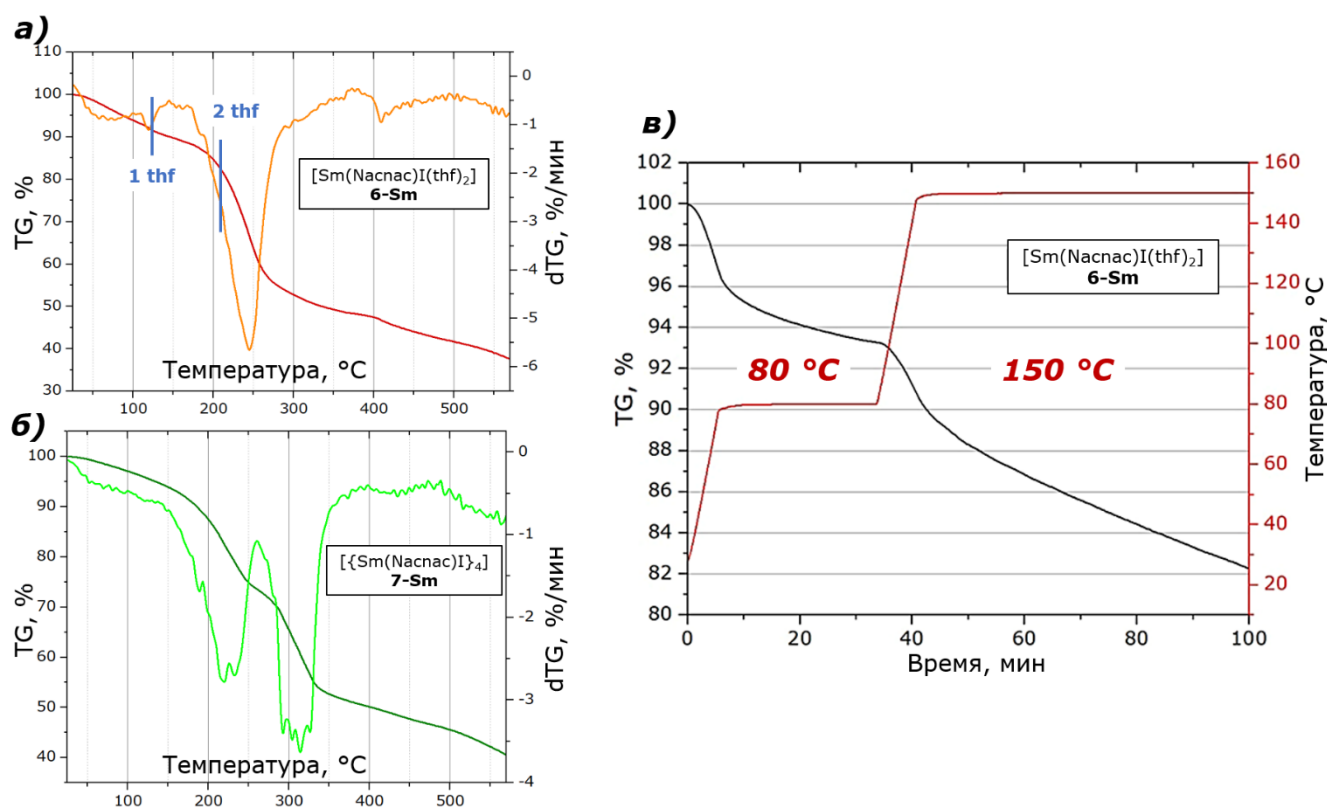


Схема 3.3. Олигомеризация комплекса **6-Sm** в ходе десольватации.  $\text{T}^*$  — «толуольное кипячение», для подробностей см. раздел 2.2.4.1.



молекул ТГФ и олигомеризации промежуточных фрагментов, чья координационная сфера недостаточно заполнена. Однако оказалось, что толуольное кипячение протекает неселективно, и наряду с **9-Sm** могут образовываться менее насыщенные ТГФ комплексы (схема 3.3). В разных экспериментах, в зависимости от количества взятого для эксперимента комплекса **6-Sm** и объёма толуола, наблюдалось образование монокристаллов комплексов  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})\}\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_2]$  (**8-Sm**) и  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_4]$  (**7-Sm**). Для лучшего понимания условий десольватации был проведён термогравиметрический анализ разложения комплекса **6-Sm**.

Учитывая высокую склонность к окислению соединений  $\text{Sm}^{2+}$ , термогравиметрические кривые пригодны только для качественной оценки. Несмотря на меры предосторожности для сохранения образца, подаваемый гелий мог содержать остаточные количества кислорода и повлиять на скорость потери массы образцом. Результаты термогравиметрии отражены на рисунке 3.8.



**Рисунок 3.8.** Термогравиметрические кривые для комплексов а)  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})_2]$  (**6-Sm**); б)  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_4]$  (**7-Sm**); в) термогравиметрическая кривая для  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})_2]$  (**6-Sm**) в изотермических условиях.

При линейном нагревании комплекса **6-Sm** в диапазоне 25–580°C (10°C/мин) происходит отрыв двух молекул ТГФ с неявно выраженными ступенями (рисунок 3.8a). При 124°C потеря массы достигает 8.6%, что соответствует отрыву одной молекулы ТГФ, а потеря массы, соответствующая потере двух молекул ТГФ происходит при 210°C. При 133°C потеря массы

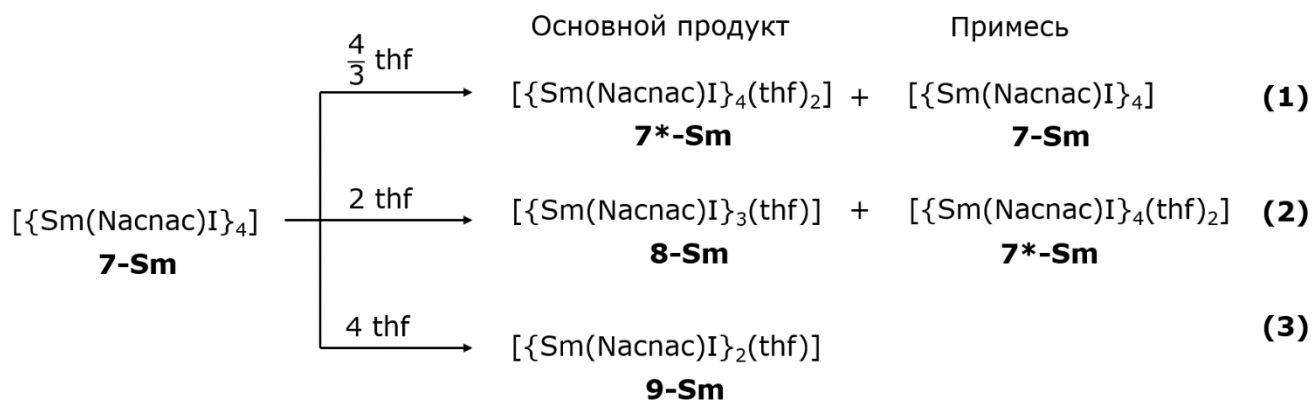
составляет 9.2%, и скорость замедляется вплоть до 170 °С. На дифференциальной кривой не наблюдается чётко различимых ступеней, а потеря второй молекулы ТГФ переходит в основную ступень разложения комплекса. Двухступенчатую последовательную потерю двух молекул ТГФ подтверждает изотермический эксперимент (рисунок 3.8в). Нагревание и выдерживание образца **6-Sm** при 80°С приводит к снижению массы до 93% по сравнению с исходной и соответствует отрыву 0.8 молекул ТГФ. При нагревании до 150°С за 1 час остаток массы доходит до 82.8% и продолжает снижаться с приблизительно одинаковой скоростью. Это продолжительное снижение массы в изотермическом режиме происходит при меньшей температуре, чем основная потеря массы в градиенте температуры. На результаты измерения в таком случае может значительно влиять примесь кислорода в токе гелия (не более 4 ppm), поскольку образец выдерживается при высокой температуре значительно большее время, чем в случае градиентного измерения (1 час против приблизительно 23 минут — от 25 до 255°С, когда начинается основной этап разложения). При этом могут протекать процессы медленного окисления самария и последующего отщепления иодидного и органических лигандов. В обоих случаях, при градиентном изменении температуры и при ступенчатом, не наблюдается ступеней, соответствующих образованию устойчивых промежуточных форм с содержанием ТГФ как в комплексах **8-Sm** (14.3%) и **9-Sm** (12.8%). Это подтверждает очевидное предположение о том, что в твёрдом теле не происходит взаимодействия между отдельными частицами  $\{Sm(Nacnac)I\}$ ,  $\{Sm(Nacnac)I(thf)\}$  и  $\{Sm(Nacnac)I(thf)_2\}$ , которое бы приводило к олигомеризации и частичной потере молекул ТГФ, соответствующей дробному количеству ТГФ относительно остова  $\{Sm(Nacnac)I\}$ . В таком случае, частицы с разным содержанием ТГФ переходят в комплексы большей ядерности при перекристаллизации из толуола.

При десольватации комплекса **7-Sm** сначала происходит незначительная постепенная потеря массы вплоть до 150°С, а затем наблюдаются две отчётливые ступени разложения в регионах 150–260°С и 260–350°С (рисунок 3.8б). Первая ступень разложения начинается при температурах меньших, чем основная ступень термораспада комплекса **6-Sm**. Это подтверждает идею о том, что агломерация не происходит при прямой десольватации твёрдого образца. Можно предположить, что разложение имеет такой ступенчатый характер из-за сформированного скелета тяжёлых атомов  $\{Sm_4I_4\}$ , в котором отрыв  $\mu^2$ - и  $\mu^3$ -иодидных лигандов затруднён по сравнению с мооядерным комплексом. При этом уход дикетимината, по-видимому, не затруднён по сравнению с мооядерным комплексом, а возможен и облегчен благодаря отталкиванию объёмных заместителей дикетиминатных лигандов в кристаллической структуре. Поскольку масса остатка после разложения не может быть соотнесена с какой-либо простой формулой, вероятно, происходит разрыв дикетимината и неполное удаление органической части.

Для подтверждения этого предположения необходимо исследование элементного и фазового состава остатка после разложения, которое не проводилось ввиду неустойчивости соединений на воздухе.

Несмотря на неточность определения температуры десольватации или разложения соединений, термогравиметрический анализ позволил оценить температуру полной десольватации **6-Sm**. Поскольку десольватация проводится в динамическом вакууме, возможно проводить её при несколько меньшей температуре, чем во время термогравиметрии, во избежание начала разложения вещества. Далее десольватация проводилась при 190 °С в динамическом вакууме ( $10^{-3}$  Торр), продукт перекристаллизовывался из толуола, что позволило получить **7-Sm** с хорошим выходом.

Промежуточные по содержанию ТГФ комплексы **8-Sm** и **9-Sm** могут быть получены при добавлении ТГФ к комплексу **7-Sm** (схема 3.4). Однако оказалось, что остов **7-Sm** устойчив к сольватации, и при добавлении количеств ТГФ, стехиометрически необходимых для получения комплекса **8-Sm** (Sm:ТГФ 3:1), вместо него образуется комплекс  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})\}_2\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_2]$  (**7-Sm\***), более насыщенный ТГФ, но сохраняющий скелет тяжёлых атомов предшественника, **7-Sm**. Для превращения основной части исходного комплекса в **8-Sm** необходимо добавление больших количеств ТГФ (Sm:ТГФ = 2:1). Согласно данным РФА, при стехиометрии Sm:ТГФ = 3:1 **7-Sm** не полностью переходит в **7-Sm\***, а при стехиометрии Sm:ТГФ = 2:1 основной продукт **8-Sm** загрязнён примесью **7-Sm\***. Тем не менее, **8-Sm** можно использовать для дальнейших реакций в виду незначительности количества примеси **7-Sm\***. Комплекс **9-Sm** получается в чистом виде при стехиометрии Sm:ТГФ = 1:1. Определение состава смесей и чистоты продуктов затрудняется тем, что по соотношению элементов С, Н, N соединения близки в пределах погрешности измерения, а ИК спектроскопия даёт лишь качественную оценку. Единственным надёжным методом является порошковая дифракция.



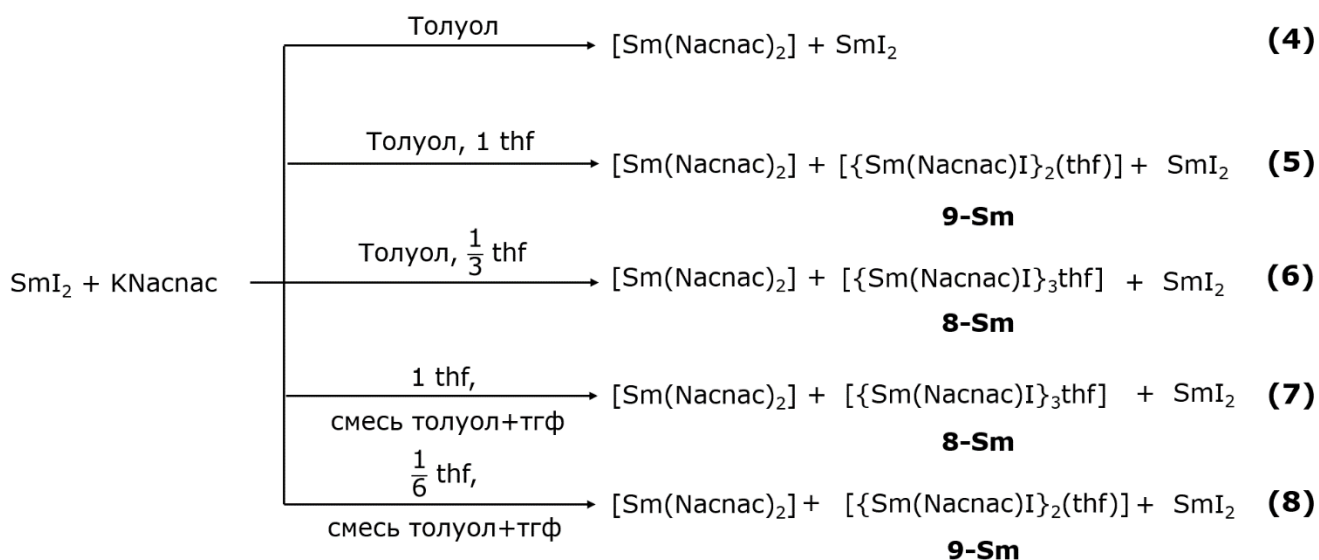
**Схема 3.4.** Частичная сольватация комплекса **7-Sm**. Фазовый состав определён по данным РФА (см. приложение 5).

### 3.3.2. Изучение влияния среды проведения реакции между $K(\text{Nacnac})$ и $\text{SmI}_2$ на состав продуктов

Для определения возможности получения комплексов **7–9-Sm** напрямую из  $\beta$ -дикетимината калия и иодида самария были проведены реакции  $K(\text{Nacnac}):\text{SmI}_2$  в соотношении 1:1 в средах с разным содержанием ТГФ. В чистом толуоле образуется исключительно известный бис-дикетиминатный комплекс  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]$ , а непрореагировавший иодид самария может быть отделён от продукта при экстракции. Образование форм большей ядерности не происходит даже при кипячении раствора ( $100^\circ\text{C}$ , см. подробности в разделе 2.2.4.4) в течение месяца и говорит об отсутствии лигандного обмена между  $\text{SmI}_2$  и  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]$  в толуоле. Результат не меняется при варьировании стехиометрии, времени и температуры реакции. По внешнему виду кристаллов комплекс  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]$  заметно отличается от прочих соединений в этой части работы, и его присутствие в реакционной смеси всегда легко определить визуально. Так, он кристаллизуется в виде крупных тёмных винно-красных игл  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]\cdot\text{ToI}$ , а иодо-дикетиминатные комплексы  $\text{Sm}(\text{II})$  имеют тёмно-зелёную окраску и форму от небольших игл до пластинок.

Для получения комплексов с разным содержанием ТГФ использовались два метода: в первом случае к твёрдой смеси реагентов добавлялся толуол, а затем быстро — нужное количество ТГФ, во втором случае использовались заранее приготовленные смеси ТГФ-толуол с заданным количеством ТГФ. Во всех случаях, согласно данным РФА, образуется комплекс  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]$  и остаётся непрореагировавший  $\text{SmI}_2$ , а комплекс **7-Sm** не образуется ни в одной реакции. В присутствии ТГФ порошкограммы содержат пики, соответствующие **8-Sm** и **9-Sm** в нестехиометричных количествах. Таким образом, (частично) десольватированные производные **7–9-Sm** не могут быть получены в чистом виде напрямую из  $\beta$ -дикетимината калия и иодида самария, и единственный способ их синтеза — полная десольватация **6-Sm** и добавление заданных количеств ТГФ к образовавшемуся комплексу **7-Sm**.

Поскольку в первый раз комплекс **9-Sm** был получен при добавлении  $K(\text{Nacnac})\cdot 0.6\text{thf}$  к  $\text{SmI}_2$  в толуоле, условия реакций **(5)–(8)** должны были имитировать условия первой пробной реакции. Однако результаты отличались. Предположительно, ТГФ в калиевой соли содержался не в виде сольватной молекулы, а был координирован к катиону калия, поэтому оказался близко к реакционному центру и перешёл на катион самария. Для подтверждения возможности координации ТГФ к калию  $K(\text{Nacnac})$  был перекристаллизован из смеси ТГФ-гексан. В результате была получена новая структура  $[K(\text{Nacnac})(\text{thf})_2]$ , в которой две молекулы ТГФ дополняют КС катиона калия (приложение 9).



**Схема 3.5.** Набор продуктов реакций  $\text{SmI}_2$  с  $\text{K}(\text{Nacnac})$  в зависимости от насыщенности среды ТГФ и порядка добавления растворителей. Над стрелками указано количество ТГФ на 1 Sm. Фазовый состав определён на основании данных РФА (приложение 5з, приложение 6), непрореагировавший  $\text{SmI}_2$  оставался в виде нерастворимого осадка при экстракции.

Как видно из схемы 3.5 и будет подробно описано в части 3.3.4, комплекс **9-Sm** является димером **7\*-Sm**. Подобные случаи координационной олигомерии очень редки в химии комплексов лантаноидов. Так, трис-дипивалоилметанатный комплекс диспрозия может существовать как в виде мономера  $[\text{Dy}(\text{dpm})_3]$ , образующегося при сублимации ( $10^{-2}$  Торр, 165–170 °C), так и в виде димера  $[\text{Dy}(\text{dpm})_3]_2$ , который кристаллизуется при упаривании раствора вещества в гептане [187]. При димеризации происходит перестроение структуры с образованием кислородных мостиков двух координированных бидентатно-циклически дипивалоилметанатов. Тот факт, что **9-Sm** и **7\*-Sm** образуются и существуют в одинаковых условиях, указывает либо на существование равновесия между этими формами, либо большую кинетическую стабильность одного из комплексов. Для изучения возможного равновесия между формами, комплекс **9-Sm** был получен *in situ* из **7-Sm** (согласно данным РФА, **9-Sm** является единственным продуктом при добавлении 1 экв. ТГФ к **7-Sm**) и нагревался в толуоле при 100 °C в течение суток. Кристаллический продукт, полученный после аккуратного упаривания растворителя, содержал в сравнимых количествах все три комплекса **9-Sm**, **8-Sm** и **7\*-Sm** (см. порошкограмму в приложении 8). Согласно анализу порошкограммы в программном пакете GSAS-II, смесь содержит порядка 7% **9-Sm**, 53% **8-Sm** и 40% **7\*-Sm**, однако эти значения не могут считаться достоверными для количественной оценки в связи с особенностями проведения порошкового эксперимента. Таким образом, происходит не только димеризация **9-Sm**, но и образование

комплексов большей ядерности. Этот процесс может протекать через фрагментацию исходного комплекса, чему способствует повышение температуры

### 3.3.3. Реакции окисления комплексов 7-Sm и 8-Sm

Комплексы 7-Sm и 8-Sm, потенциально, могут выступать в качестве многоэлектронных восстановителей (на 4 и 3  $e^-$  соответственно). Для изучения их реакционной способности были изучены реакции 7-Sm с элементарным иодом и источником селена — SePPh<sub>3</sub>, а также 7-Sm и 8-Sm с источником теллура — TeP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> (схемы 3.6 и 3.7). Во избежание сольватации исходных соединений все реакции окисления проводились в толуоле.

Реакция 7-Sm с I<sub>2</sub> в мольном соотношении 1:1 (Sm:I = 4:2) протекает с быстрым изменением цвета раствора с чёрного на коричневый. В результате медленного упаривания образуются пластинки кристаллов двух цветов, коричневого и красного. Первое соединение

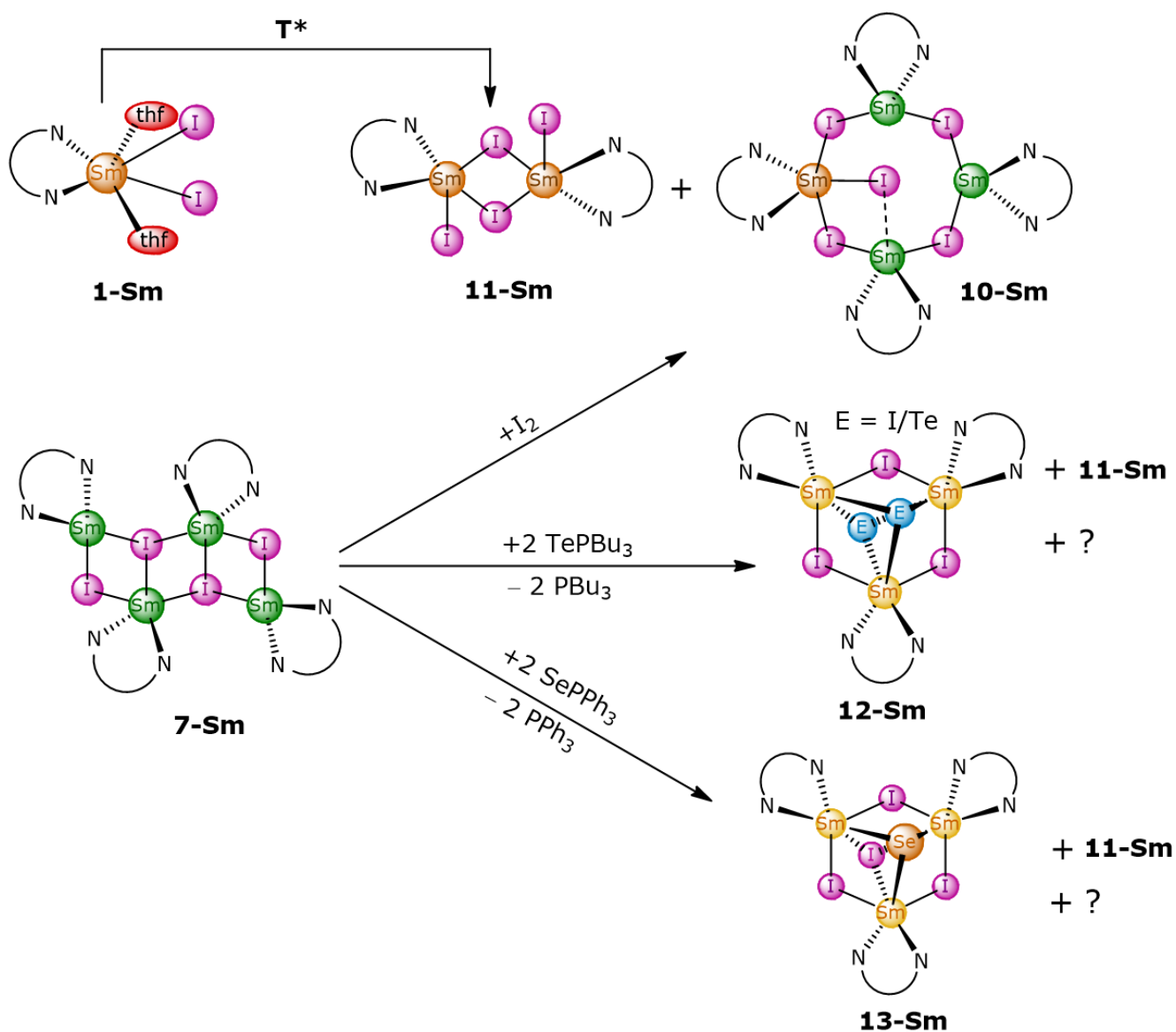


Схема 3.6. Реакции 7-Sm с разными окислителями. T\* — «толуольное кипячение», для подробностей см. разделы 2.2.4.5 и 2.2.4.6.

представляет собой гетеровалентный четырёхъядерный комплекс  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_4\text{I}]$  (**10-Sm**) — результат частичного окисления комплекса **7-Sm** в соотношении  $\text{Sm}:\text{I} = 4:1$ . Формально, он содержит три катиона  $\text{Sm}^{2+}$  и один катион  $\text{Sm}^{3+}$ , связанный с дополнительным иодидным лигандом. Второй продукт реакции — комплекс трёхвалентного самария  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}_2\}_2]$  (**11-Sm**). Продукты могут быть разделены за счёт разной растворимости в гексане (**11-Sm** нерастворим, **10-Sm** растворим), однако в более чистом виде они могут быть получены при проведении окисления **7-Sm** в необходимой стехиометрии, при добавлении 0.5 и 2 эквивалентов  $\text{I}_2$ , соответственно. Комплекс **11-Sm** также был получен при десольватации **1-Sm** при толуольном кипячении. Других промежуточных продуктов окисления, содержащих  $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  в иных соотношениях между 3 (как в **10-Sm**) и 0 (как в **11-Sm**), не было обнаружено.

В качестве другого доступного окислителя был выбран  $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$ . В отличие от  $\text{I}_2$ ,  $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$  предоставляет возможность двухэлектронного окисления с введением одного атома теллура. Теллуридные комплексы лантаноидов наиболее интересны с фундаментальной точки зрения, поскольку теллур обладает наиболее выраженными металлическими свойствами среди халькогенов и, как следствие, менее склонен к образованию дианионного лиганда. Зачастую комплексы с теллуrom термически и фоточувствительны. Кроме того, дианион  $\text{Te}^{2-}$  мог бы занять позицию центрального иодида в комплексе **10-Sm** и образовать мостик между двумя катионами  $\text{Sm}^{3+}$ .

Реакция **7-Sm** с 2 экв.  $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$  ( $\text{Sm}:\text{Te} = 2:1$ ) протекает без значительного изменения окраски раствора. При медленном упаривании раствора образуется смесь кристаллических продуктов, содержащая единичные кристаллы **11-Sm**. Более растворимые продукты реакции были экстрагированы гексаном, растворитель был заменён на бензол. При медленном упаривании раствора часть малорастворимых продуктов перекристаллизовалась в виде призм комплекса  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_3\text{E}_2]$  (**12-Sm**), сокристаллизующегося с тремя молекулами бензола. Продукт не может быть выделен в чистом виде в виду близкой растворимости с остальными неизвестными продуктами реакции. Мостиковые атомы  $\mu^3\text{-E}$  не могут быть определены с помощью РСА, поскольку теллурид и иодид изоэлектронны, а молекула комплекса находится в частной позиции, на зеркально-поворотной оси третьего порядка, проходящей через оба атома E. Атомы E могут быть двумя иодидными лигандами, и тогда комплекс содержит два катиона  $\text{Sm}^{3+}$  и один  $\text{Sm}^{2+}$ , а могут быть иодидным и теллуридным лигандами, и в таком случае все катионы —  $\text{Sm}^{3+}$ . В любом случае, в комплексе **12-Sm** соотношение  $\text{Sm}:\text{I}$  больше, чем 1:1, как в **7-Sm**. Очевидно, среди неидентифицированных продуктов содержатся соединения, более насыщенные теллуrom и с меньшим содержанием иода по отношению к исходному комплексу. Несмотря на невозможность идентификации всех продуктов реакции, образование **11-Sm** и **12-Sm** говорит о том, что комплекс **7-Sm** не реагирует как единый многоэлектронный восстановитель, и реакции

окисления могут приводить к его фрагментации, образованию продуктов меньшей нуклеарности и перераспределению иодидных лигандов.

При взаимодействии **7-Sm** с 2 экв.  $\text{SePPh}_3$  ( $\text{Sm}:\text{Se} = 2:1$ ) цвет раствора быстро меняется на красный. Кристаллизация при медленном упаривании раствора приводит к образованию двух типов кристаллов: красных призм **11-Sm** и оранжевых призм соединения  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_3\text{ISe}]\cdot\text{PPh}_3$  (**13-Sm** $\cdot\text{PPh}_3$ ). Продукты не проявляют признаков разложения в диапазоне температур  $\text{RT}-80^\circ\text{C}$  и в перспективе могут быть очищены от  $\text{PPh}_3$  его возгонкой в динамическом вакууме. Однако, комплексы **11-Sm** и **13-Sm** обладают близкой растворимостью и не могут быть полностью разделены, к тому же, они оба содержат больше иода на атом самария, чем исходный комплекс **7-Sm**, что указывает на присутствие в смеси других продуктов, с меньшим содержанием иода и большим содержанием селена, чем в **7-Sm**. Несмотря на то, что **13-Sm** не изоструктурен комплексу **12-Sm**, близость их молекулярного строения (см. раздел 3.3.5) косвенно подтверждает аналогичный состав **12-Sm**, то есть  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_3\text{ITe}]$ .

Для комплекса **8-Sm** также было изучено взаимодействие с 2 экв.  $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$  (схема 3.7). Реакция приводит к быстрому изменению цвета с чёрного на коричневый. При упаривании раствора образуется мелкокристаллический осадок, и получить пригодные для ПСА кристаллы из толуола не удаётся. При замене растворителя на бензол и медленном концентрировании были получены кристаллы комплекса  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_3\text{Te}_2(\text{thf})]$  (**14-Sm**), сокристаллизующегося в виде **14-Sm** $\cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$ . Комплекс сохраняет состав тяжёлых атомов  $\text{Sm}_3\text{I}_3$  исходного **8-Sm**, фрагментации и перераспределения лигандов в этом случае не происходит. Он содержит дителлуридный мостик  $\text{Te}_2^{2-}$ , что указывает на зарядовое состояние катионов самария как два  $\text{Sm}^{3+}$  и один  $\text{Sm}^{2+}$ . В реакции образовывался побочный продукт розового цвета, имеющий меньшую растворимость по сравнению с основным продуктом. Это может быть следствием того, что комплекс **8-Sm** содержал примесь **7\*-Sm**. Для надёжной очистки **14-Sm** от побочных продуктов, реакционная смесь упаривалась, растворимые продукты экстрагировались гексаном, растворитель заменялся на бензол, и **14-Sm** выделялся в чистом виде после перекристаллизации. Стоит отметить, что в кристаллической упаковке молекулы бензола расположены в каналах между молекулами

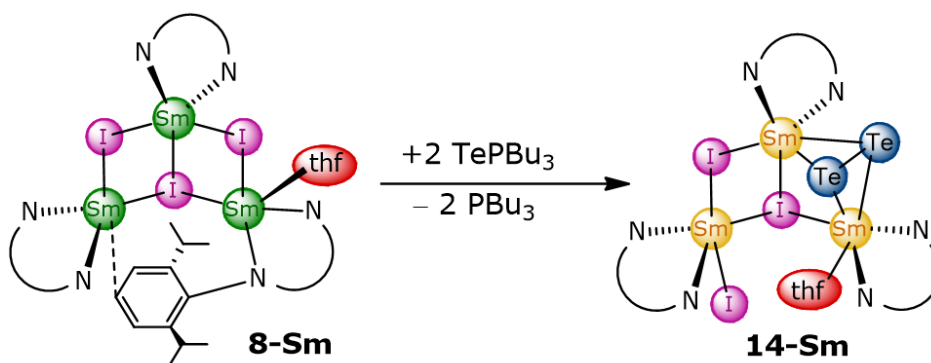


Схема 3.7. Реакция **8-Sm** с источником теллура.

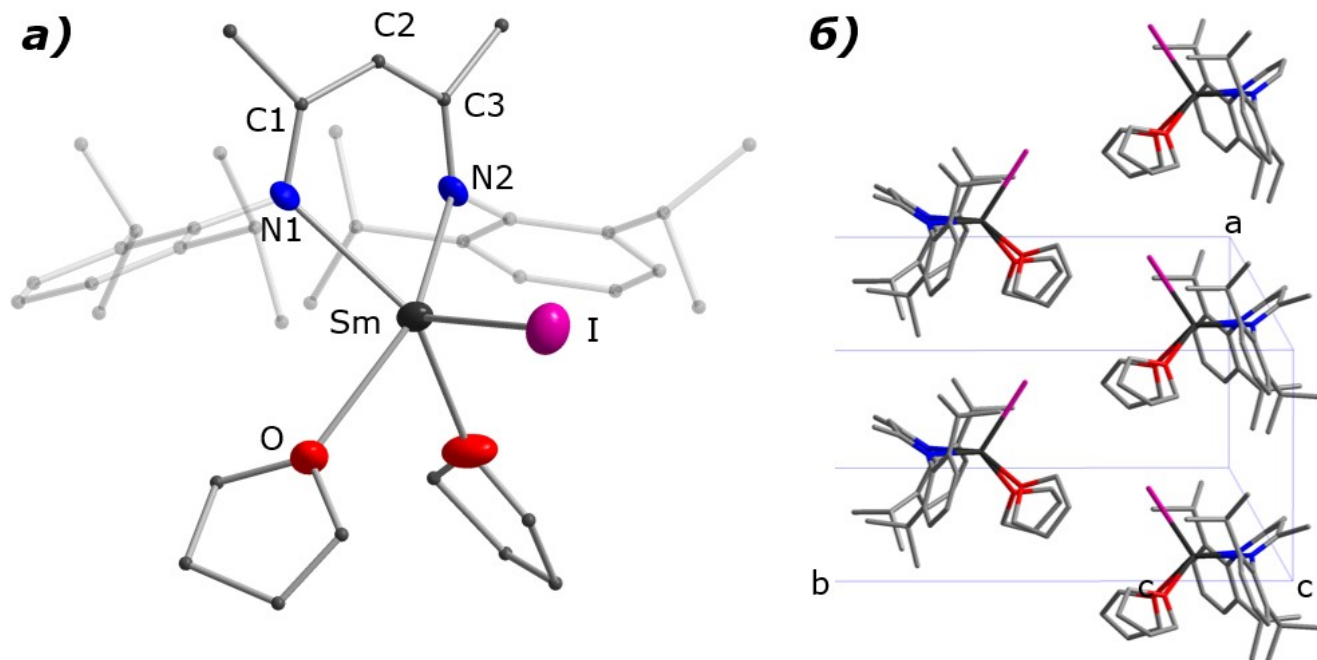


комплекса, и даже после непродолжительного хранения в кристаллическом виде происходила аморфизация вещества. Порошкограмму, подтверждающую фазовую чистоту **14-Sm**·4C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, удалось получить для свежезакристаллизованного и не высушенного в вакууме образца.

### 3.3.4. Молекулярные структуры **6-9-Sm**

Комплекс **6-Sm** кристаллизуется в двух кристаллических модификациях в зависимости от растворителя кристаллизации (ТГФ, **6-Sm'**, или гексан-ТГФ 5:1, **6-Sm**), но обе не содержат кристаллизационного растворителя. В каждом случае ЭЯ содержит две кристаллографически независимые молекулы, молекулярное строение отличается только значениями углов и длин связей как между молекулами одной модификации, так и между двумя разными модификациями. Молекулы **6-Sm** в обеих модификациях ориентированы одинаково друг относительно друга; атом иода одной молекулы располагается между циклами ТГФ соседней молекулы, формируя стопки, распространяющиеся вдоль оси *a* (рисунок 3.9 б). Отличие в модификациях заключается во взаимном расположении стопок.

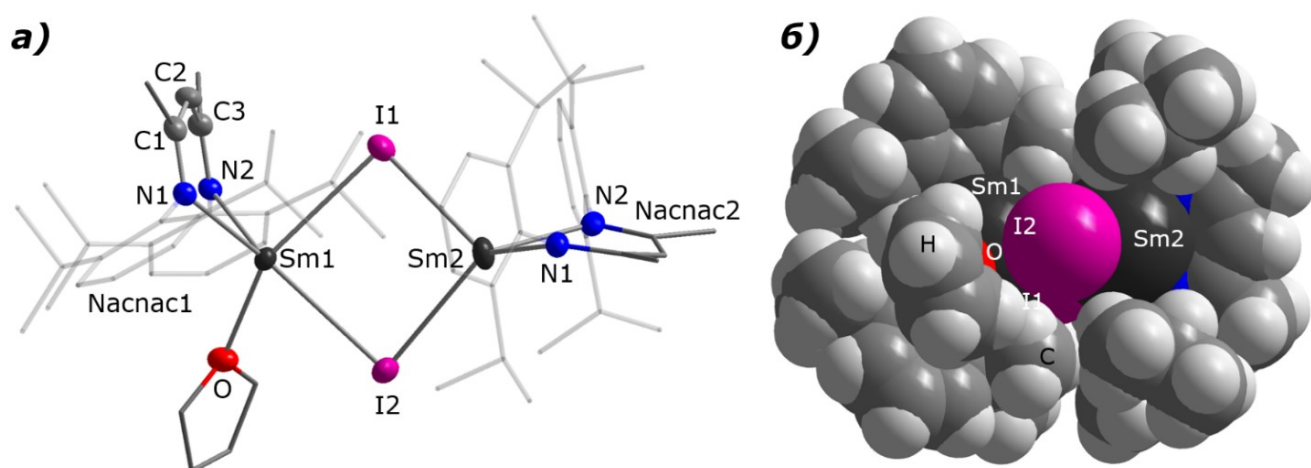
В комплексе **6-Sm** катион Sm<sup>2+</sup> имеет низкое КЧ = 5, которое встречалось ранее для β-дикетиминатных комплексов Ln(II) только в родственном комплексе иттербия [ $\{Yb(Nаспас)(\mu-I)(thf)\}_2$ ] [125]. Сравнивая оба комплекса, можно заметить, что комплекс Yb<sup>2+</sup> с ионным радиусом катиона меньше, чем у Sm<sup>2+</sup> (1.08 и 1.22 Å при КЧ = 7, соответственно [89]), имеет димерное строение. Это позволяет заключить, что молекула ТГФ занимает больше места в КС, чем иодид-



**Рисунок 3.9.** а) Молекулярная структура **6-Sm**; для лиганда показана нумерация атомов углерода сопряжённой системы, тепловые эллипсоиды не-углеродных атомов изображены с 50% вероятностью. б) Взаимное расположение стопок молекул в структуре **6-Sm'**. Атомы водорода не показаны для ясности.

ион. В **6-Sm** атом иода и молекулы ТГФ формируют квадратную пирамиду с атомами кислорода и азота β-дикетимината в основании и атомом иода в вершине. Сам β-дикетиминат имеет координацию типа «лодка», относящуюся к промежуточной координации между η<sup>5</sup> и κ<sup>2</sup>-NN с расстояниями (N1 C1 C3 N2)–Sm (*d*(Sm–Nacnac)) 0.96 Å (**6-Sm**) или 1.08 и 1.11 Å (**6-Sm'**). Длины связей Sm–N, Sm–O и Sm–I в молекуле **6-Sm** удлинены на 0.1 Å по сравнению с комплексом Sm<sup>3+</sup> **1-Sm**, что связано с большим катионным радиусом Sm<sup>2+</sup> и его меньшим положительным зарядом. Это также влияет на положения полос в ИК спектре (см. раздел 3.2, таблица 3.4). Данные о длинах связей и углах в молекулах комплексов приведены в таблице 3.5 в конце раздела.

Десольватация комплекса **6-Sm** по первой ступени приводит к образованию комплекса [{Sm(Nacnac)I(thf)} {Sm(Nacnac)I}] (**9-Sm**), кристаллизующегося с одной молекулой толуола. Комплекс **9-Sm** биядерный, с одной молекулой ТГФ на два атома самария, которые соединены иодидными мостиками (рисунок 3.10). Цикл Sm<sub>2</sub>I<sub>2</sub> не плоский, но отклонения атомов самария и иода от среднеквадратичной плоскости невелико и составляет 0.14 и 0.15 Å соответственно. Плоскости лигандов развёрнуты практически перпендикулярно основной плоскости Sm<sub>2</sub>I<sub>2</sub> под углами 81 и 83°. Nacnac1 и Nacnac2 проявляют разные типы координации. Nacnac1 формирует с катионом самария изогнутый металлоцикл с расстоянием *d*(Sm1–Nacnac1) равным 1.23 Å и имеет промежуточный тип координации между η<sup>5</sup> и κ<sup>2</sup>-NN. Арильные заместители развёрнуты таким образом, что изопропильные группы располагаются по сторонам от мостиковых атомов иода и молекулы ТГФ. Nacnac2, напротив, образует более плоский металлоцикл с Sm2 с расстоянием *d*(Sm2–Nacnac2) в 0.78 Å. Поскольку Sm2 не координирует молекулу ТГФ, его формальное КЧ равно 4. Кинетической стабилизации катиона Sm<sup>2+</sup> с таким низким КЧ способствует разворот 2,6-диизопропилфенильных заместителей, в результате которого атом Sm2 оказывается закрыт с

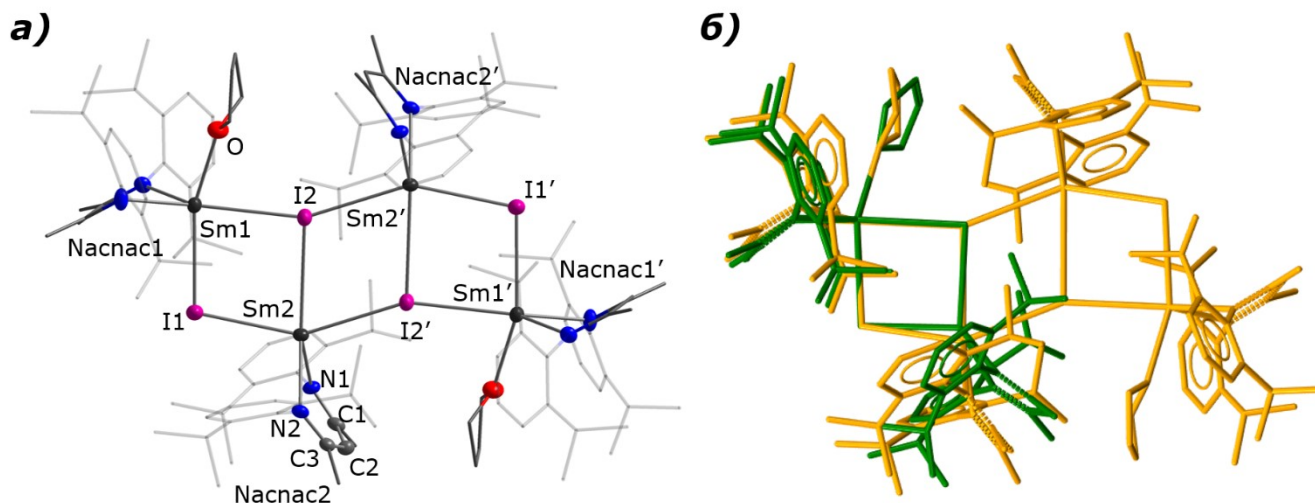


**Рисунок 3.10.** Молекулярная структура комплекса **9-Sm**. а) Атомы водорода не показаны для простоты восприятия, на примере левого лиганда Nacnac1 показана нумерация атомов углерода в сопряжённой системе β-дикетимината. Тепловые эллипсоиды не-углеродных атомов изображены с 50% вероятностью. б) В виде Ван-дер-Ваальсовых сфер.

четырёх сторон: сверху и снизу (относительно плоскости  $\text{Sm}_2\text{I}_2$ ) — изопропильными группами, слева и справа — мостиковыми иодидами и плоскостью  $\text{Nacnac}_2$ . При рассмотрении структуры в виде Ван-дер-Ваальсовых сфер со стороны  $\text{thf}$  и  $\text{I}_2$  заметно, что атом  $\text{Sm}_2$  остаётся достаточно открытым (рисунок 3.10 б) с ненасыщенной координационной сферой, что нетипично для катионов лантаноидов.

На примере комплекса **9-Sm** видна неоднозначность сопоставления типа координации  $\beta$ -дикетимината от большей или меньшей загруженности КС. В родственных комплексах иттербия  $[\{\text{Yb}(\text{Nacnac})(\mu\text{-I})(\text{thf})\}_2]$  [125] и  $[\{\text{Yb}(\text{}^t\text{BuNacnac})(\mu\text{-I})(\text{thf})\}_2]$  [130] наблюдается чёткая корреляция между расстоянием  $d(\text{Yb-Nacnac})$  и координацией. Так, в менее загруженном  $[\{\text{Yb}(\text{Nacnac})(\mu\text{-I})(\text{thf})\}_2]$   $d(\text{Yb-Nacnac}) = 0.59 \text{ \AA}$ , что соответствует  $\kappa^2$ -координации с достаточным насыщением координационной сферы. При появлении объёмных трет-бутильных заместителей расстояния  $d(\text{Yb-}^t\text{BuNacnac})$  увеличиваются до  $1.78 \text{ \AA}$ , и тип координации меняется на  $\eta^5$  в комплексе  $[\{\text{Yb}(\text{}^t\text{BuNacnac})(\mu\text{-I})(\text{thf})\}_2]$ . При подобном составе комплексы иттербия показывают, что изгиб  $\beta$ -дикетимината и  $\eta^5$ -координация появляются из-за возрастающих стерических напряжений в КС. В то же время такое же поведение дикетимината возможно при недостаточном насыщении КС, как обсуждалось в части 1.1.3, для обеспечения большей закрытости КС. В комплексе **9-Sm** можно было бы ожидать более плоскую координацию лиганда со стороны  $\text{Sm}_1$  с КЧ = 5 и большой изгиб по линии N–N со стороны  $\text{Sm}_2$  для компенсации низкого КЧ = 4, однако наблюдается обратная ситуация. Этот факт говорит о гибкости  $\beta$ -дикетимината и способности подстраиваться под координационное окружение лантаноида при жёсткости сопряжённой системы лиганда.

Открытость  $\text{Sm}_2$  в **9-Sm** обуславливает возможность образования комплекса **7\*-Sm** в процессе десольватации. Его можно представить как координацию неподелённой электронной пары атома иода  $\text{I}_2$  к катиону  $\text{Sm}_2$  другой молекулы и, следовательно, димеризацию с образованием практически плоского остова  $\{\text{Sm}_4\text{I}_4\}$  (отклонения атомов от основной плоскости не превышают  $0.11 \text{ \AA}$ ). Молекула комплекса **7\*-Sm** центросимметричная, и её независимую часть ( $\text{Sm}_1 \text{ I}_2 \text{ Sm}_2 \text{ I}_1$ ) можно сравнить по строению с молекулой комплекса **9-Sm**. В структуре **7\*-Sm** связь  $\text{Sm}_2\text{-I}_2$  значительно удлинена ( $3.61$  против  $3.22 \text{ \AA}$ , рисунок 3.11 б), что вызвано  $\mu^3$ -координацией  $\text{I}_2$  между  $\text{Sm}_1$ ,  $\text{Sm}_2$  и  $\text{Sm}_3$ , вытягивающей ромб ( $\text{Sm}_1 \text{ I}_2 \text{ Sm}_2 \text{ I}_1$ ) вдоль оси  $\text{Sm}_1\text{-Sm}_2$ . Вместе с этим лиганд  $\text{Nacnac}_2$  изгибается больше так, что заместители  $\text{Dirp}$  смещаются и освобождают место для координации атома  $\text{Sm}_2$  ещё одним атомом иода. Отклонения атомов  $\text{Sm}_1$  и  $\text{Sm}_2$  от основных плоскостей  $\text{Nacnac}_1$  и  $\text{Nacnac}_2$  соответственно составляют  $1.20$  и  $1.05 \text{ \AA}$ , что соответствует промежуточному типу координации.

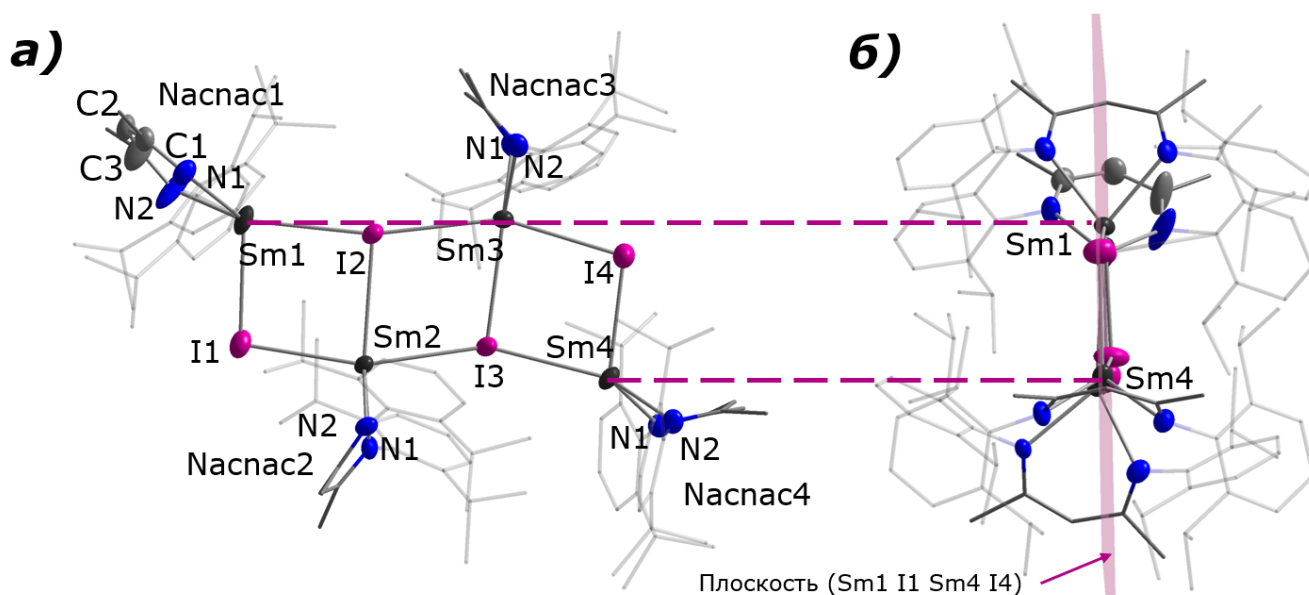


**Рисунок 3.11.** а) Молекулярная структура комплекса **7\*-Sm**: атомы водорода не показаны для простоты восприятия, на примере лиганда **Nacnac2** показана нумерация атомов углерода в сопряжённой системе  $\beta$ -дикетимината. Тепловые эллипсоиды не-углеродных атомов изображены с 50% вероятностью. б) Наложение молекулярной структуры **9-Sm** (зелёная) на независимую половину структуры **7\*-Sm** (жёлтая).

Молекулярное строение комплекса **7-Sm** (рисунок 3.12) похоже на строение **7\*-Sm** благодаря сохранению плоской геометрии остова тяжёлых атомов Sm и I, которые отклоняются от основной плоскости не более чем на  $0.13 \text{ \AA}$  (за исключением **Sm3** —  $0.24 \text{ \AA}$ ). Молекула находится в общей позиции, в ней нет значительно удлинённых связей Sm–I (длины связей лежат в пределах  $3.18\text{--}3.40 \text{ \AA}$ ), и все три цикла  $\{\text{Sm}_2\text{I}_2\}$  близки по геометрии. Основные плоскости лигандов **Nacnac** развёрнуты практически перпендикулярно плоскости тяжёлых атомов, таким образом закрывая изопротильными заместителями катионы самария с боков.

Интересно то, что отрыв двух оставшихся молекул ТГФ (в сравнении с **7\*-Sm**) не влечёт больших изменений в структуре, связанных с перегруппировкой остова или олигомеризацией. Хотя лиганды достаточно гибки для стабилизации обоих типов структур, более или менее координационно насыщенных, увеличения нуклеарности при удалении ТГФ из **7\*-Sm** не происходит из-за закрытости КС крайних атомов самария в **7-Sm**. Внешние фрагменты  $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}_2\}$  (**Sm1** и **Sm4**) координационно эквивалентны ненасыщенному фрагменту  $\{\text{Sm}_2 \text{Nacnac}_2 \text{I}_1 \text{I}_2\}$  в структуре **9-Sm**, однако атомы **Sm1** и **Sm4** выглядят более закрытыми в представлении в виде Ван-дер-Ваальсовых сфер (рисунок 3.13 б). Причиной тому может служить иной изгиб крайних  $\beta$ -дикетиминатов в **7-Sm**; расстояния от соответствующих атомов самария до основных плоскостей **Nacnac1** и **Nacnac4** составляют  $0.44$  и  $1.48 \text{ \AA}$  соответственно, и относятся к  $\text{N},\text{N}'\text{-}\kappa^2$  и  $\eta^5$ -типам координации. Стоит обратить внимание на то, что основные плоскости лигандов **Nacnac2** и **Nacnac3** наклонены по направлению к **Nacnac1**, что вызывает отталкивание

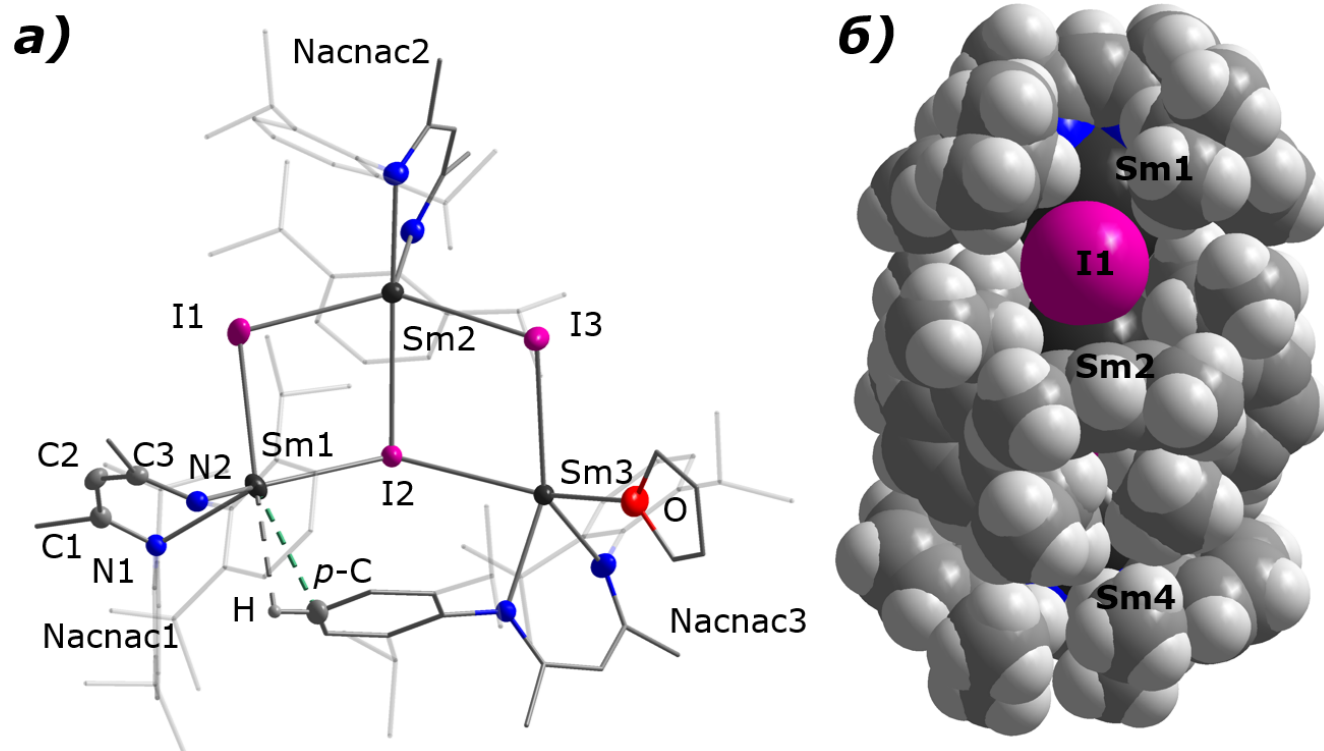
диизопропильных заместителей в парах Nacnac1–Nacnac2 и Nacnac1–Nacnac3 и приводит к более плоской координации Nacnac1, в то время как с другой стороны координационная сфера атома Sm4 насыщается за счёт большого изгиба лиганда.



**Рисунок 3.12.** Молекулярная структура комплекса **7-Sm**: атомы водорода не показаны для простоты восприятия, на примере лиганда Nacnac1 показана нумерация атомов углерода в сопряжённой системе  $\beta$ -дикетимината. Тепловые эллипсоиды не-углеродных атомов изображены с 50% вероятностью. а) вид на плоскость (Sm1 I1 Sm4 I4), б) вид перпендикулярно плоскости (Sm1 I1 Sm4 I4).

Структура **8-Sm** занимает промежуточное положение между **9-Sm** и **7-Sm** по количеству координированных молекул ТГФ (рисунок 3.13). Ядро из трёх атомов самария и трёх атомов иода могло образоваться при взаимодействии и частичном разрыве трёх молекул **9-Sm**. Предположительно, в таком процессе образуются моноядерные фрагменты  $\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}$ , которые затем присоединяются к молекулам **9-Sm**. В соединении **8-Sm** остов тяжёлых атомов имеет неплоскую геометрию и больше напоминает раскрытую книгу с практически плоскими циклами (Sm1 I1 Sm2 I2) и (Sm2 I2 Sm3 I3), в отличие от комплексов **7-Sm** и **7\*-Sm**. Это приводит к уменьшению суммы углов Sm–I–Sm (таблица 3.5) вокруг центрального  $\mu^3$ -координированного атома I2 до  $326^\circ$  ( $360^\circ$  в комплексах **7-Sm** и **7\*-Sm**), то есть к вытягиванию циклов (Sm1 I1 Sm2 I2) и (Sm2 I2 Sm3 I3) вдоль оси I1I2. В то время как в (Sm1 I1 Sm2 I2) атомы не удаляются от основной плоскости более чем на  $0.13 \text{ \AA}$ , фрагмент (Sm2 I2 Sm3 I3) ближе к геометрии бабочки с углом  $11.4^\circ$  между плоскостями (Sm2 I2 I3) и (Sm3 I2 I3) (отклонения атомов от их средней плоскости  $0.33\text{--}0.36 \text{ \AA}$ ). Вероятно, такое искажение вызвано не дополнительно координированной молекулой ТГФ, а координацией одного из диизопропилфенильных заместителей Nacnac3 по *пара*-положению к Sm1. Это взаимодействие

может рассматриваться либо как координация  $\pi$ -системы к координационно ненасыщенному атому Sm, либо как агостическое взаимодействие *para*-C–H связи. Оно так же приводит к развороту плоскости Nacnac3 относительно перпендикулярного положения к плоскости (Sm3 I2 I3) до  $68^\circ$  и выталкиванию из неё молекулы ТГФ (связи Sm–O). Лиганд Nacnac1 в значительной степени изгибается по оси N–N, освобождая место в КС для возможности координации фенильного кольца.



**Рисунок 3.13.** а) Молекулярная структура комплекса **8-Sm**: атомы водорода не показаны для простоты восприятия, на примере лиганда Nacnac1 показана нумерация атомов углерода в сопряжённой системе  $\beta$ -дикетимината. Тепловые эллипсоиды не-углеродных атомов изображены с 50% вероятностью. б) Вид на молекулу **7-Sm**, представленную в виде Ван-дер-Ваальсовых сфер.

Подобная координация арильных колец в структурах **7-Sm** и **7\*-Sm** не наблюдается, предположительно, из-за энергетически невыгодного скручивания практически плоских циклов  $\{Sm_2I_2\}$ . По видимости, в четырёхъядерных системах **7-Sm** и **7\*-Sm** для обеспечения координационной насыщенности достаточно гибкости подстраивающегося под окружение  $\beta$ -дикетимината.



Таблица 3.5. Характеристичные расстояния и углы в структурах 6-9-Sm.

КС	Атом Sm	Расстояние (Å)			Угол (°)	
		Sm–N1, Sm–N2	Sm–In, $n = 1\div 4$	Sm–Nacnac	I1–Sm–I2 или I3–Sm–I4	I2–Sm–I3 или I2–Sm–I4
6-Sm <sup>a</sup>	—	2.52, 2.52; 2.51, 2.52	3.16; 3.16	0.96; 0.96	95.9, 109.4; 97.0, 106.8 <sup>b</sup>	77.8; 77.4 <sup>c</sup>
6'-Sm <sup>c</sup>	—	2.51, 2.52	3.16	1.08	94.3, 106.3 <sup>b</sup>	75.6 <sup>c</sup>
9-Sm	1	2.46, 2.45	3.26, 3.33	1.23	85.0	—
	2	2.47, 2.46	3.14, 3.22	0.78	88.9	
8-Sm	1	2.45, 2.46	3.23, 3.32	1.48	78.9	—
	2	2.51, 2.47	3.26, 3.41, 3.27	0.77	77.2	78.0
	3	2.49, 2.52	3.26, 3.39	0.99	—	78.4
7-Sm	1	2.46, 2.40	3.20, 3.35	0.44	85.4	—
	2	2.44, 2.42	3.23, 3.39, 3.25	1.23	84.4	77.6
	3	2.47, 2.48	3.40, 3.33, 3.26	1.43	80.49	76.4
	4	2.44, 2.45	3.27, 3.18	1.48	82.5	—
7-Sm*	1	2.44, 2.44	3.25, 3.28	1.20	83.9	—
	2	2.49, 2.50	3.21, 3.61, 3.31	1.05	79.3	69.4

<sup>a</sup> Данные приведены для независимых молекул в ЭЯ

<sup>b</sup> Углы I–Sm–O1 и I–Sm–O2

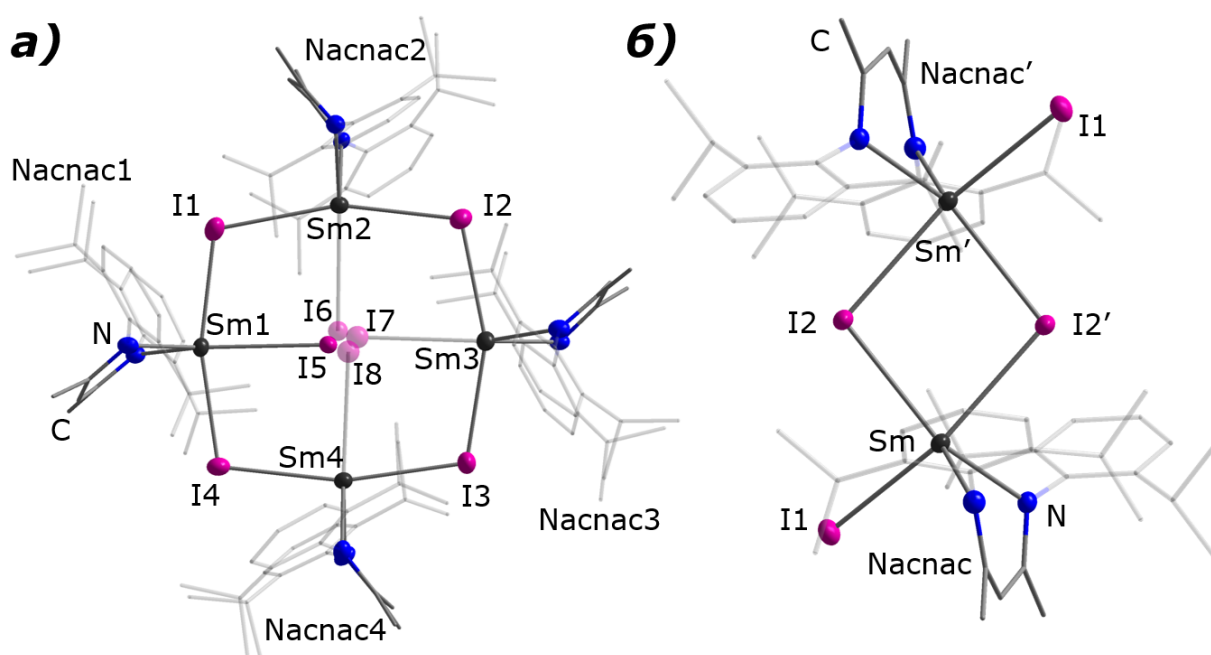
<sup>c</sup> Угол O1–Sm–O2

<sup>d</sup> Данные приведены для не разупорядоченной молекулы

### 3.3.5. Молекулярные структуры 10-14-Sm

Комплексы **10-Sm** и **11-Sm** кристаллизуются из толуола без сокристаллизованного растворителя. Молекула **10-Sm** (рисунок 3.14а) представляет собой плоский ромб, сформированный из четырёх фрагментов {Sm(Nacnac)}, попарно соединённых  $\mu^2$ -мостиковыми иодидами. Диагонали ромба практически равны по длине ( $d(\text{Sm}\cdots\text{Sm}) = 7.34$  и  $7.08$  Å), искажение вызвано дополнительным центральным атомом иода I5. Он разупорядочен по четырём позициям с заселённостями 0.71, 0.10, 0.05 и 0.14 (I5–I8 соответственно). В каждой позиции разупорядоченный атом иода смещён в сторону соответствующего атома самария, расстояния до ближайшего атома самария лежат в пределах 3.24–3.32 Å. Можно рассматривать комплекс как содержащий один Sm<sup>3+</sup> (Sm1) и три Sm<sup>2+</sup> катиона, без полной делокализации заряда между атомами самария, на что указывают более короткие длины связей Sm1–N (данные о длинах связей и углах в молекулах комплексов приведены в таблице 3.6 в конце раздела). Смещение центрального иодида незначительно влияет на геометрию внешнего ромба тяжёлых атомов благодаря плотной упаковке  $\beta$ -дикетиминатных лигандов, не допускающей больших отклонений

атомов самария. Соответственно, основные плоскости дикетиминатов расположены практически перпендикулярно (под углами 86–88°) к плоскости ромба тяжёлых атомов, и все циклы {Sm(Nacnac)} согнуты в одном направлении вокруг перпендикулярной оси молекулы таким образом, что изопропильные заместители одного лиганда находятся в полостях отклонившегося соседнего лиганда. В результате молекула имеет квази- $C_{4h}$  геометрию. Центральный иодид практически полностью закрыт внешними ароматическими заместителями дикетиминатов. Похожая геометрия плоского цикла  $Sm_3I$  со слабым связыванием центрального иодида наблюдалась ранее в комплексе  $[K(thf)_6][SmL_3I]$  ( $L = MePhC(C_4H_3N)_2$ ) с метилфенилбис(2-пирролил)метанатными лигандами, где длины связей Sm–I лежат в пределах 3.52–3.56 Å [177].



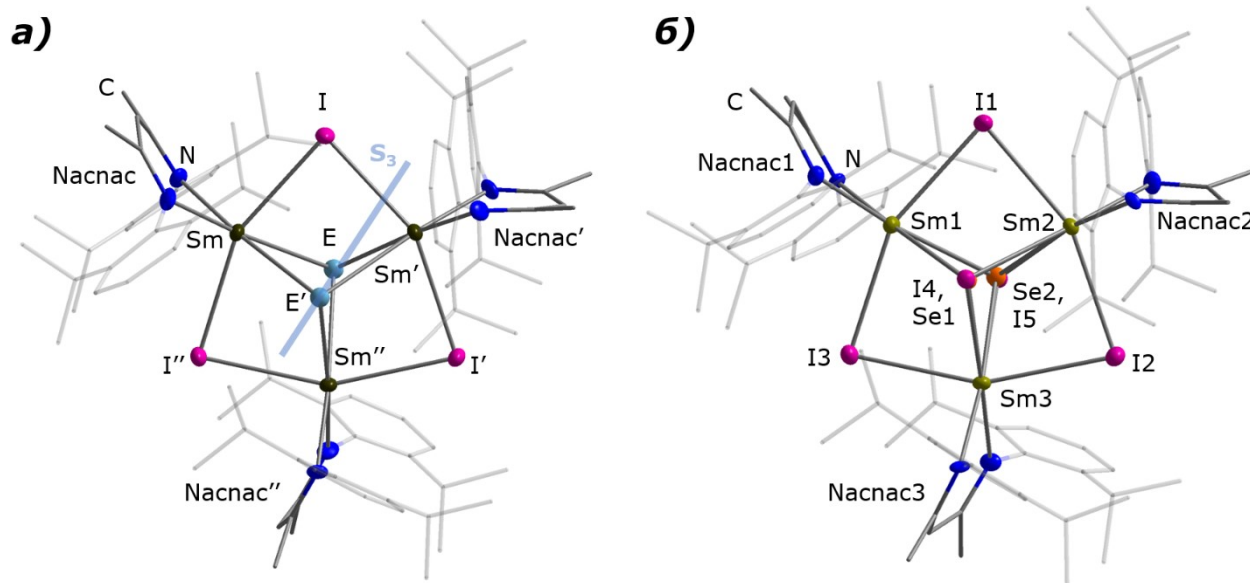
**Рисунок 3.14.** Молекулярные структуры а) **10-Sm** и б) **11-Sm**. Атомы водорода не показаны для простоты восприятия, тепловые эллипсоиды не-углеродных атомов изображены с 50% вероятностью.

Комплекс **11-Sm** кристаллизуется в пространственной группе симметрии  $C2/c$ . Молекула комплекса находится в частной позиции на центре инверсии, и фрагмент ( $Sm\ I2\ Sm'\ I2'$ ) имеет плоское строение (рисунок 3.14 б). Два терминальных иодида отклоняются от этой плоскости на 0.77, а угол между основной плоскостью дикетимината и циклом ( $Sm\ I2\ Sm'\ I2'$ ) составляет 68.4°. Оба катиона самария имеют заряд  $3+$ , что сказывается на длинах связей Sm–N (таблица 3.6), хотя длины связей Sm–I лишь немногим короче, чем в комплексах  $Sm^{2+}$ . Интересно, что на момент исследования комплекс **11-Sm** представлял собой единственный пример иододикетиминатного комплекса Ln(III), в котором иодиды занимают мостиковые позиции. Как



отмечалось в главе 1, комплексы Ln(III) с мостиковыми галогенидными лигандами известны только в случае хлоридов, тогда как комплексы с иодидными мостиками более характерны для Ln(II).

Комплекс **12-Sm** (рисунок 3.15 а) был получен при перекристаллизации смеси продуктов из бензола и содержит в структуре три молекулы кристаллизационного растворителя (бензола) на молекулу комплекса. Пространственная группа симметрии кристалла  $P6_3/m$ , а молекула комплекса находится в частной позиции с симметрией  $C_{3h}$ . Комплекс состоит из 6-членного плоского цикла, образованного тремя атомами самария и мостиковыми атомами иода.  $\beta$ -Дикетиминатные лиганды развёрнуты перпендикулярно этой плоскости, диизопропилфенильные заместители закрывают аксиальные атомы Е с одной стороны и атомы самария с другой. Такое же строение имеют известные комплексные катионы  $[\{RE(NacnacR')(\mu-Cl)\}_3(\mu^3-Cl)_2]^+$  ( $RE = Y, R' = o-Xyl; RE = Gd, R' = o-Et_2C_6H_3$ ) [72]. Ядро из атомов RE и Cl значительно меньше ядра  $Sm_3I_3E_2$  из-за меньшего размера катионов  $RE^{3+}$  и анионов хлора, и все длины связи укорочены относительно комплекса **12-Sm** ( $l(Y-Cl) = 2.65 \div 2.83 \text{ \AA}$ , см. наложение молекулярных структур комплексов в приложении 10).



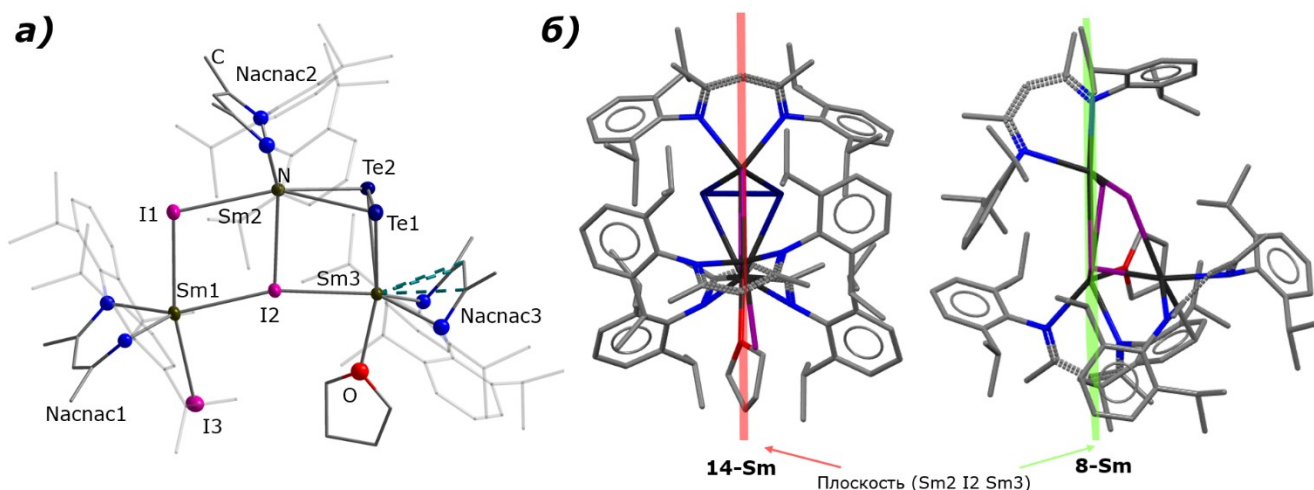
**Рисунок 3.15.** Молекулярные структуры а) **12-Sm** и б) **13-Sm**. Атомы водорода не показаны для простоты восприятия, тепловые эллипсоиды не-углеродных атомов изображены с 50% вероятностью.

Ввиду симметричности молекулы **12-Sm**, все атомы самария эквивалентны, эквивалентны и аксиальные атомы Е, имеющие  $\mu^3$ -мостиковую координацию. Расстояние  $E \cdots E$  составляет  $3.99 \text{ \AA}$ , что исключает возможность связывания  $E-E$  (и, соответственно, присутствие  $Te_2^{2-}$  аниона в комплексе). Поскольку анионы  $Te^{2-}$  и  $I^-$  неразличимы с точки зрения РСА, из структурных данных нет возможности определить природу атомов Е. Фазовый анализ (РФА, ЭДС, элементный

анализ) неинформативен из-за присутствия в кристаллической фазе других, структурно не охарактеризованных, продуктов реакции. Таким образом, атомы E могут быть двумя атомами иода, и тогда один катион самария имеет заряд  $2+$ , а остальные два — заряд  $3+$ . В случае если один атом E — иод, а второй — теллур, они компенсируют заряд трёх катионов самария  $3+$ . Отрицательный заряд двух анионов  $Te^{2-}$  не может быть скомпенсирован положительным зарядом катионов самария, так что этот вариант не реализуем. Сравнение длин связей Sm–N также не даёт чёткий ответ на этот вопрос. Они лежат между диапазоном значений, характерным для комплексов двухвалентных и трёхвалентных лантаноидов, что может быть вызвано как стерической загруженностью вокруг катионов Sm(III) и некоторым удлинением связей Sm–N для её компенсации (на  $0.08$ – $0.05$  Å), так и присутствием катиона Sm(II) с разупорядочением по трём позициям.

Комплекс **13-Sm** имеет молекулярное строение, аналогичное комплексу **12-Sm** (рисунок 3.15 б), однако кристаллизуется в другой ЭЯ (P–1) как из-за присутствия сокристаллизованных молекул толуола и  $PPh_3$ , так и из-за присутствия более лёгкого  $\mu^3$ -Se лиганда. В структуре наблюдается разупорядочение аксиальных иодидного и селенидного лигандов по двум позициям с заселённостью по 50%, однако локализовать атомы удаётся благодаря значительной разнице в электронной плотности  $Se^{2-}$  и I. Длины связей Sm–Se короче на  $0.2$  Å, чем связи Sm–E в **12-Sm**, а длины связей Sm–I с аксиальными и экваториальными иодидами близки к таковым в **12-Sm**. Остов экваториальных тяжёлых атомов не абсолютно плоский, и атомы иода I1–I3 выходят из плоскости (Sm1 Sm2 Sm3) на  $0.09$ – $0.16$  Å. Аналогичное смещение наблюдается и для C2 атомов углеродной цепи дикетиминатных лигандов. При всех незначительных искажениях геометрии, строение молекулы **13-Sm** весьма близко к строению **12-Sm**, что даёт основания предполагать аналогичный состав комплексов:  $[Sm(Nacnac)I]_3SeI$  и  $[Sm(Nacnac)I]_3TeI$ , соответственно.

Комплекс **14-Sm** (рисунок 3.16 а) кристаллизуется из бензола с четырьмя молекулами растворителя на одну формульную единицу в ПГС P–1 и содержит две кристаллографически неэквивалентные молекулы приблизительно одинаковой геометрии (расхождение в длинах связей в пределах  $0.04$  Å). Молекулы бензола находятся в каналах, образованных молекулами комплекса (приложение 11). По-видимому, лёгкость ухода бензола из каналов отражается в заниженных значениях содержания C и H по данным элементного анализа, а также в расхождении порошкограммы кристаллического образца, хранившегося в инертной атмосфере или тщательно высушенного в вакууме, и теоретической порошкограммы. Порошкограмму удовлетворительного качества удалось получить для свежескристаллизованного образца, смоченного бензолом.



**Рисунок 3.16.** а) Молекулярная структура **14-Sm**; б) сравнение геометрий молекул **14-Sm** и **8-Sm**. Атомы водорода не показаны для простоты восприятия, тепловые эллипсоиды неуглеродных атомов изображены с 50% вероятностью.

В отличие от предшественника, **8-Sm**, молекула **14-Sm** имеет плоское строение остова тяжёлых атомов (отклонения от средней плоскости (Sm2 I2 Sm3) не превышают 0.05 Å, терминальный атом I3 выходит из неё на 0.39 Å). Соответственно, плоскости β-дикетиминатных лигандов расположены практически перпендикулярно к ней, также как и дителлуридный лиганд ( $d(\text{Te}-\text{Te}) = 2.73 \text{ \AA}$ ). В молекуле **14-Sm** не наблюдается дополнительной координации фенильного кольца заместителя, как в **8-Sm**, а его координационное место занимает атом I3. В соответствии с составом, один катион самария имеет заряд 2+, остальные окислены до заряда 3+. Это, тем не менее, не приводит к укорачиванию длин связей Sm–N для двух из трёх катионов Sm(III), как в комплексе **10-Sm**, по которому можно было бы определить локализацию разнозаряженных катионов. Для Nacnac3 наблюдается значительный изгиб металлоцикла Sm(Nacnac) с  $d(\text{Sm3}-\text{Nacnac3}) = 1.76 \text{ \AA}$ , приводящий к η<sup>5</sup>-координации дикетимината. По-видимому, это обусловлено большой стерической загруженностью вокруг Sm3. На первый взгляд, его окружение и окружение Sm2 близки, однако, как отмечалось при обсуждении структур **6-Sm** и **9-Sm**, молекула ТГФ занимает больше места в координационной сфере, чем иодид. Таким образом, изгиб Nacnac3 компенсирует загруженность координационной сферы и приводит к такому развороту диизопропилфенильных заместителей, при котором изопропильные группы располагаются ближе к дителлуридному лиганду и не перекрываются с молекулой ТГФ.

Таблица 3.6. Характеристичные расстояния и углы в структурах 10-14-Sm.

КС	Атом Sm	Расстояние (Å)			Угол (°)	
		Sm-N1, Sm-N2	Sm-In, $n = 1 \div 5^a$ ; Sm-E	Sm- Nаснас	Ii-Sm-Ij, $j > i$ ; $i, j =$ 1 ÷ 4	Ii-Sm-I5, $i = 1 \div 4$ или I-Sm-E
10-Sm	1	2.33, 2.33	3.06, 3.10, 3.28	1.15	164.9	82.3, 82,6
	2	2.44, 2.42	3.28, 3.16, 3.60	1.16	162.4	78.6, 83.9
	3	2.42, 2.43	3.20, 3.17, 4.07	1.17	158.4	76.6, 82.6
	4	2.43, 2.43	3.24, 3.20, 3.52	1.17	165.3	79.5, 86.0
11-Sm	1	2.30, 2.30	2.99, 3.15, 3.15	1.22	92.0, 79.6	163.0 <sup>б</sup>
12-Sm	1	2.38, 2.38	3.14, 3.17, 3.16 <sup>в</sup>	0.79	155.3	80.3, 80.6
13-Sm	1	2.39, 2.41	3.14, 3.14, 3.18, 3.25; 2.88, 2.98	0.82	155.9 <sup>в</sup> , 82.0, 80.1; 83.0, 79.2 <sup>д</sup>	81.6, 78.4; 81.3, 79.6; 68.7 <sup>е</sup>
	2	2.36, 2.41	3.13, 3.13, 3.13, 3.27; 2.90, 2.94	0.88	156.9 <sup>в</sup> , 83.0, 80.0; 83.6, 79.6 <sup>д</sup>	81.7, 79.2; 82.6, 79.4; 69.2 <sup>е</sup>
	3	2.38, 2.45	3.16, 3.15, 3.18, 3.18; 2.89, 2.93	0.78	156.8 <sup>в</sup> , 82.5, 80.7; 82.7, 79.9 <sup>д</sup>	82.3, 79.2; 80.9, 79.9; 69.2 <sup>е</sup>
14-Sm <sup>жс</sup>	1	2.34, 2.35	3.17, 3.09, 3.02	1.10	77.9, 166.9, 90.4	—
	2	2.39, 2.39	3.22, 3.13; 3.16, 3.14	1.07	76.6	84.7, 84.4
	3	2.39, 2.40	3.08; 3.28, 3.21	1.76	—	84.3, 83.9

<sup>а</sup> Расстояния даны в порядке возрастания  $n$

<sup>б</sup> Угол I1-Sm-I2'

<sup>в</sup> С аксиальными атомами E

<sup>в</sup> Угол между экваториальными иодидами

<sup>д</sup> Приведены углы между экваториальными и аксиальными иодидами в порядке возрастания номера In

<sup>е</sup> Угол E1-Sm-E2

<sup>жс</sup> Данные для одной из двух независимых молекул

Материалы раздела 3.3 опубликованы в работе [178].

### 3.4. Заключение

Иодиды лантаноидов могут использоваться в качестве удобных реагентов для получения иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов, причём последние могут быть получены в одну стадию в реакции со смесью калиевых солей лигандов. Реакции образования иодидных комплексов **1-Ln** протекают быстро при комнатной температуре, но для последующего полного замещения иодидных лигандов на тиолаты, необходимо увеличение времени реакции и температуры. При неполном замещении образуются смешаннолигандные иодо- $\beta$ -дикетиминат-тиолатные комплексы, которые сокристаллизуются с бис-тиолатными, занимая те же позиции в кристаллической структуре.

$\beta$ -Дикетиминат обеспечивает достаточно закрытое координационное окружение для стабилизации моно- и биядерных комплексов **1-4-Ln**. Оставшееся место в КС могут занимать координированные молекулы донорного растворителя. При уменьшении ионного радиуса катионов  $Ln^{3+}$  меняется геометрия координационного окружения. Для исследованных катионов первой половины ряда, Nd, Sm и Gd, геометрия одинакова, и комплексы содержат две молекулы ТГФ. При переходе к Tb наблюдается смещение иодидных лигандов с нарушением зеркальной симметрии молекулы, а комплекс Dy содержит только одну молекулу ТГФ даже при избытке ТГФ в кристаллизационной смеси растворителей. При этом ТГФ достаточно лабилен, и комплекс неодима легко теряет одну его молекулу при перекристаллизации из толуола с образованием  $[Nd(Nacnac)_2(thf)]$  (**1'-Nd**).

В зависимости от донорных возможностей лиганда тиолатного лиганда, могут образовываться как бессольватные (SPy), так и содержащие ТГФ комплексы (SPh). Для кристаллических образцов комплексов Tb наблюдалось увеличение квантового выхода фотолюминесценции в случае бессольватного пиридилтиолатного комплекса (**3-Tb**) относительно тиофенолятного (**2-Tb**), содержащего одну молекулу ТГФ. В растворе, напротив, интенсивность люминесценции тиофенолятного комплекса была выше. При полном удалении ТГФ из КС комплекса **2-Tb** был получен биядерный тиофенолятный комплекс **4-Tb**. Однако для него наблюдалось уменьшение квантового выхода и интенсивности люминесценции относительно комплекса **3-Tb** как в кристаллическом виде, так и в растворе. Это может быть связано с изменением геометрии КС и наклоном фенильного кольца тиофенолята к сопряжённой системе  $\beta$ -дикетимината, из-за чего становится возможным перенос энергии возбуждения между этими лигандами и последующее её рассеяние. Таким образом, было установлено, что геометрия КС комплексов Tb имеет большее влияние на эффективность люминесценции, чем присутствие координированного ТГФ.

Было установлено, что  $\beta$ -дикетиминат — недостаточно эффективная антенна для эффективного возбуждения люминесценции  $Dy^{3+}$ , а в комплексах  $Tb^{3+}$  не приводит к высоким квантовым выходам. Тиолаты оказались более эффективными в обоих случаях как за счёт антенных свойств, так и за счёт создаваемого ими окружения тяжёлых атомов, стабилизирующих возбуждённое состояние.

Реакции между иодидными комплексами **1-Ln** ( $Ln = Nd, Sm$ ) и  $K_2Q_n$  ( $Q = S, Se, Te, n = 1, 2$ ) не протекают даже при длительном нагревании реагентов в ТГФ. Это может быть обусловлено неустойчивостью гипотетических комплексов “[ $\{Ln(Nacnac)\}_2(\mu-Q)_2$ ]” (терминальные моно- или дихалькогенидные лиганды не встречаются среди комплексов лантаноидов) и других промежуточных форм, или же отсутствием значительной движущей силы реакции из-за низкой растворимости (ди)халькогенидов калия.

При взаимодействии **1-Sm** и  $K_2Se$  происходит неожиданное восстановление  $Sm^{3+}$  до  $Sm^{2+}$ . В отсутствие других восстановителей, предположительно, протекает образование неустойчивого промежуточного комплекса “[ $Sm(Nacnac)_2I$ ]” или “[ $\{Sm(Nacnac)I\}_2(\mu-Se)$ ]”, который затем легко восстанавливается из-за стерической загруженности КС. Исключительная реакционная способность  $K_2Se$  по отношению к **1-Sm** может проистекать из удачного сочетания растворимости, энергий Гиббса образования и восстановительных свойств реагентов. Образующийся в ходе реакции комплекс **6-Sm** может быть получен селективно по реакции ионного обмена между  $SmI_2$  и  $K(Nacnac)$  в ТГФ.

На строение  $\beta$ -дикетиминатных комплексов  $Sm(II)$  в значительной степени влияет среда проведения реакции ионного обмена. В чистом ТГФ образуется моноядерный комплекс  $[Sm(Nacnac)I(thf)_2]$  (**6-Sm**), в чистом толуоле, независимо от соотношения реагентов, образуется исключительно  $[Sm(Nacnac)_2]$ . Варьирование соотношения ТГФ–толуол в реакционной смеси приводит к смеси продуктов, среди которых преобладает бис-дикетиминатный комплекс.

Комплекс **6-Sm** может быть десольватирован при нагревании в вакууме или при двукратном толуольном кипячении с образованием комплекса  $[Sm_4(Nacnac)_4I_4]$  (**7-Sm**). При добавлении заданных количеств ТГФ к полностью десольватированному комплексу могут быть направленно получены частично сольватированные формы —  $[Sm_2(Nacnac)_2I_2(thf)]$  (**9-Sm**),  $[Sm_3(Nacnac)_3I_3(thf)]$  (**8-Sm**) и  $[Sm_4(Nacnac)_4I_4(thf)_2]$  (**7\*-Sm**). Комплекс **7\*-Sm** представляет собой структурный димер комплекса **9-Sm**. При нагревании **9-Sm** в растворе произошла частичная димеризация, но смесь продуктов содержала также трёхъядерный комплекс **8-Sm**. Из этого можно заключить, что при повышенной температуре образуется смесь олигомерных форм.

Для комплекса **7-Sm** было изучено окисление элементарным иодом. В соотношении  $[Sm_4(Nacnac)_4I_4] : I_2 = 1:1$  образуется смесь полностью окисленного биядерного комплекса  $[Sm_2(Nacnac)_2I_4]$  (**11-Sm**) и продукта неполного окисления, гетеровалентного комплекса

$[\text{Sm}_4(\text{Nacnac})_4\text{I}_5]$  (**10-Sm**). Эти продукты образуются селективно при использовании в реакции стехиометрических количеств иода, в соотношении 1:2 и 2:1, соответственно.

Комплексы **7-Sm** и **8-Sm** проявляют свойства многоэлектронных восстановителей в реакциях с источниками халькогена. В зависимости от строения исходного соединения, реакции с  $\text{TeP}^{\text{IV}}\text{Bu}_3$  могут протекать как с сохранением геометрии остова тяжёлых атомов, так и с перегруппировкой до продуктов меньшей ядерности, что говорит о слабой координации иодидных мостиков. Так, в случае комплекса **8-Sm** формально сохраняется исходный остов  $\text{Sm}_3\text{I}_3$  с переходом одного иодида в терминальное положение и включением дителлуридного мостика  $\text{Te}_2^{2-}$ . В случае комплекса **7-Sm** образуется смесь малорастворимых продуктов, среди которых были идентифицированы полностью окисленный комплекс **11-Sm**, не содержащий теллура, и комплекс  $[\text{Sm}_3(\text{Nacnac})_3\text{I}_3\text{E}_2]$  (**12-Sm**), в котором  $\mu^3$ -атомы E могут быть как двумя атомами иода, так и одним иодом и одним теллуром. Атомы E эквивалентны с точки зрения PCA, и их природа не может быть определена, а поскольку комплекс **12-Sm** не был выделен в индивидуальном виде, определить природу атомов E физико-химическими методами так же не было возможности. Однако, в аналогичной реакции **7-Sm** с  $\text{SePPh}_3$  образуется комплекс  $[\text{Sm}_3(\text{Nacnac})_3\text{I}_4\text{Se}]$  (**13-Sm**) с таким же молекулярным строением, в котором удаётся определить  $\mu^3$ -атомы как один иод и один селен, разупорядоченные по двум позициям с заселённостью по 50%. На основании сходства молекулярного строения продуктов реакции **7-Sm** с источниками халькогена в аналогичных условиях можно предположить, что комплекс **12-Sm** также содержит один  $\mu^3$ -I и один  $\mu^3$ -Te мостики.

## Выводы

1. Было установлено, что реакции ионного обмена являются удобным и универсальным методом получения иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов. Уменьшение радиуса катиона приводит к искажению геометрии иодидных комплексов и уходу одной молекулы ТГФ. Схожее влияние оказывает использование недонорного растворителя при кристаллизации.

2. Синтез бессольватных  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов лантаноидов требует индивидуального подхода с учётом растворимости исходных соединений и разного ионного радиуса лантаноидов, влияющего на возможность удаления ТГФ из координационной сферы (КС).

3. Для  $\beta$ -дикетиминатного и тиолатных (SPh, 2-SPy) лигандов впервые определены положения триплетных уровней и установлено, что они могут служить антеннами разной эффективности для лантаноидов, излучающих в видимой области ( $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ). Геометрия КС оказывает большее влияние на эффективность люминесценции тиофенолятного комплекса Tb, чем удаление молекул ТГФ из КС.

4. Получение  $\beta$ -дикетиминат-халькогенидных комплексов Nd, Sm невозможно при помощи реакций ионного обмена между иодидным комплексом и  $K_2Q_n$  ( $Q = S, Se, Te; n = 1, 2$ ). В исключительном случае взаимодействие с  $K_2Se$  приводит к восстановлению  $[Sm^{3+}(Nacnac)I_2(thf)_2]$  (**1-Sm**) до  $[Sm^{2+}(Nacnac)I(thf)_2]$  (**6-Sm**).

5. Удаление ТГФ из комплекса  $[Sm(Nacnac)I(thf)_2]$  (**6-Sm**) приводит к ступенчатой олигомеризации с образованием комплексов  $[ \{ Sm(Nacnac)I \}_x (thf)_y ]$  ( $x = 2, 3; y = 1; x = 4, y = 0, 2$ ). Формы с промежуточным содержанием ТГФ могут быть получены при добавлении ТГФ к полностью десольватированному комплексу  $[Sm_4(Nacnac)_4I_4]$  (**7-Sm**). Взаимное расположение объёмных заместителей дикетимината определяет уникальную плоскую геометрию остовов  $Sm_xI_x$ .

6. Частично сольватированные комплексы  $[ \{ Sm(Nacnac)I \}_x (thf)_y ]$  не образуются селективно в реакции  $K(Nacnac)$  и  $SmI_2$  в присутствии ТГФ. При проведении реакции в толуоле с добавлением ТГФ всегда образуется смесь продуктов с комплексом  $[Sm(Nacnac)_2]$  в качестве основного компонента.

7. Полиядерные комплексы  $[Sm_3(Nacnac)_3I_3(thf)]$  (**8-Sm**) и  $[Sm_4(Nacnac)_4I_4]$  (**7-Sm**) проявляют свойства многоэлектронных восстановителей. При окислении **7-Sm** источником халькогена ( $SePPh_3$  или  $TeP^nBu_3$ ) происходит фрагментация комплекса и перераспределение иодидных лигандов; при частичном окислении  $I_2$  комплекс сохраняет свою нуклеарность. При частичном окислении **8-Sm** комплекс присоединяет дителлуридный фрагмент в виде мостикового лиганда.



## Список литературы

1. Platt, A. W. G. Variable Valency. // *Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications.* / Atwood, D.A. (ed.) – John Wiley & Sons, 2013. – P. 35–42.
2. Kumar, G. A., Riman, R. E., Brennan, J. G. NIR emission from molecules and clusters with lanthanide-chalcogen bonds. // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 273–274. – P. 111–124.
3. Kornienko, A., Banerjee, S., Kumar, G. A., Riman, R. E., Emge, T. J., Brennan, J. G. Heterometallic chalcogenido clusters containing lanthanides and main group metals: Emissive precursors to ternary solid-state compounds. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – N. 40. – P. 14008–14014.
4. Moore, B. F., Kumar, G. A., Tan, M. C., Kohl, J., Riman, R. E., Brik, M. G., Emge, T. J., Brennan, J. G. Lanthanide clusters with chalcogen encapsulated Ln: NIR emission from nanoscale NdSe<sub>x</sub>. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – N. 2. – P. 373–378.
5. Brennan, J. G. Lanthanides: Sulfur, Selenium, and Tellurium Compounds. // *Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications.* / Atwood, D.A. (ed.) – John Wiley & Sons, 2013. – P. 215–223.
6. Zhou, Y., Jiang, S., Xu, X. Isospecific Polymerization of Methyl Methacrylate by Intramolecular Rare-Earth Metal Based Lewis Pairs. // *Chin. J. Chem.* – 2021. – Vol. 39. – N. 1. – P. 149–156.
7. Cui, P., Huang, X., Du, J., Huang, Z. P-C Bond Cleavage Induced Ni(II) Complexes Bearing Rare-Earth-Metal-Based Metalloligand and Reactivities toward Isonitrile, Nitrile, and Epoxide. // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – N. 5. – P. 3249–3258.
8. Yao, T., Xu, P., Xu, X. Scandium complexes containing  $\beta$ -diketiminato ligands with pendant phosphanyl groups: Competition between Sc/ $\gamma$ -C [4 + 2] cycloaddition and Sc/P frustrated Lewis pair reactions. // *Dalton Trans.* – 2019. – Vol. 48. – N. 22. – P. 7743–7754.
9. Xu, P., Yao, Y., Xu, X. Frustrated Lewis Pair-Like Reactivity of Rare-Earth Metal Complexes: 1,4-Addition Reactions and Polymerizations of Conjugated Polar Alkenes. // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – N. 6. – P. 1263–1267.
10. Lu, E., Chen, Y., Zhou, J., Leng, X. C-P or C-H bond cleavage of phosphine oxides mediated by an yttrium hydride. // *Organometallics.* – 2012. – Vol. 31. – N. 12. – P. 4574–4578.
11. Han, X., Xiang, L., Lamsfus, C. A., Mao, W., Lu, E., Maron, L., Leng, X., Chen, Y. Synthesis and Reactivity of a Scandium Terminal Hydride: H<sub>2</sub> Activation by a Scandium Terminal Imido Complex. // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – N. 59. – P. 14728–14732.
12. Wang, C., Mao, W., Xiang, L., Yang, Y., Fang, J., Maron, L., Leng, X., Chen, Y. Monomeric Rare-Earth Metal Silyl-Thiophosphinoyl-Alkylidene Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity.

// Chem. Eur. J. – 2018. – Vol. 24. – N. 52. – P. 13903–13917.

13. Zhu, X., Li, Y., Guo, D., Wang, S., Wei, Y., Zhou, S. Versatile reactivities of rare-earth metal dialkyl complexes supported by a neutral pyrrolyl-functionalized  $\beta$ -diketiminato ligand. // Dalton Trans. – 2018. – Vol. 47. – N. 11. – P. 3947–3957.

14. Knight, L. K., Piers, W. E., McDonald, R. Bimolecular extrusion of  $\text{TeR}_2$  from  $\beta$ -diketiminato supported scandium bis-tellurolates. // Chem. Eur. J. – 2000. – Vol. 6. – N. 23. – P. 4322–4326.

15. Zhang, Z. Q., Shen, Q., Zhang, Y., Yao, Y. M., Lin, J. Synthesis and characterization of  $\beta$ -diketiminate terbium complex. // Inorg. Chem. Commun. – 2004. – Vol. 7. – N. 2. – P. 305–307.

16. Kumar, G. A., Riman, R. E., Diaz Torres, L. A., Banerjee, S., Romanelli, M. D., Emge, T. J., Brennan, J. G. Near-infrared optical characteristics of chalcogenide-bound  $\text{Nd}^{3+}$  molecules and clusters. // Chem. Mater. – 2007. – Vol. 19. – N. 12. – P. 2937–2946.

17. Jaroschik, F., Shima, T., Li, X., Mori, K., Ricard, L., Le Goff, X. F., Nief, F., Hou, Z. Synthesis, characterization, and reactivity of mono(phospholyl) lanthanoid(III) bis(dimethylaminobenzyl) complexes. // Organometallics. – 2007. – Vol. 26. – N. 23. – P. 5654–5660.

18. Schoo, C., Bestgen, S., Schmidt, M., Konchenko, S. N., Scheer, M., Roesky, P. W. Sterically induced reductive linkage of iron polypnictides with bulky lanthanide complexes by ring-opening of THF. // Chem. Commun. – 2016. – Vol. 52. – N. 90. – P. 13217–13220.

19. Pushkarevsky, N. A., Ilyin, I. Y., Petrov, P. A., Samsonenko, D. G., Ryzhikov, M. R., Roesky, P. W., Konchenko, S. N. Different reductive reactivities of  $\text{SmCp}^{x_2}(\text{THF})_n$  ( $\text{Cp}^x = \text{C}_5\text{Me}_5$  and  $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2$ ) samarocenes toward  $\text{P}_2\text{Ph}_4$ : THF ring-opening and ligand-exchange pathways. // Organometallics. – 2017. – Vol. 36. – N. 7. – P. 1287–1295.

20. Sanden, T., Gamer, M. T., Fagin, A. A., Chudakova, V. A., Konchenko, S. N., Fedushkin, I. L., Roesky, P. W. Synthesis of unsupported Ln-Ga bonds by salt metathesis and Ga-Ga bond reduction. // Organometallics. – 2012. – Vol. 31. – N. 11. – P. 4331–4339.

21. Woen, D. H., Huh, D. N., Ziller, J. W., Evans, W. J. Reactivity of Ln(II) Complexes Supported by  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})^{1-}$  Ligands with THF and  $\text{PhSiH}_3$ : Isolation of Ring-Opened, Bridging Alkoxyalkyl, Hydride, and Silyl Products. // Organometallics. – 2018. – Vol. 37. – N. 18. – P. 3055–3063.

22. Dalal, A., Nehra, K., Hooda, A., Singh, D., Kumar, P., Kumar, S., Malik, R. S., Rathi, B. Luminous lanthanide diketonates: Review on synthesis and optoelectronic characterizations. // Inorg. Chim. Acta. – 2023. – Vol. 550. – C. 121406.

23. Nehra, K., Dalal, A., Hooda, A., Bhagwan, S., Kumar, R. Lanthanides  $\beta$ -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. // J. Mol. Struct. – 2022. – Vol. 1249.

24. Evans, W. J. The importance of questioning scientific assumptions: Some lessons from *f*-element chemistry. // Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46. – N. 9. – P. 3435–3449.

25. C. Wedal, J., J. Evans, W. A Rare-Earth Metal Retrospective to Stimulate All Fields. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2021. – Vol. 143. – N. 44. – P. 18354–18367.
26. Maron, A. L., Han, X., Xiang, L., Alvarez, C., Mao, W., Lu, E., Leng, X., Han, X., Xiang, L., Lamsfus, C. A., Mao, W., Lu, E., Maron, L. Synthesis of Scandium Terminal Hydride From H<sub>2</sub> Activation by Scandium Terminal Imido Complex and Its Reactivity. // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – N. 59. – P. 14728–14732.
27. Wen, Q., Feng, B., Xiang, L., Leng, X., Chen, Y. Divalent Ytterbium Hydrido Complex Supported by a  $\beta$ -Diketiminato-Based Tetradentate Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity. // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – N. 18. – P. 13913–13919.
28. Velzen, N. J. C. van, Harder, S. Synthesis and reactivity of a  $\beta$ -diketiminato Sm(II) complex. // *Aust. J. Chem.* – 2022. – Vol. 75. – N. 9. – P. 549–557.
29. M. Budzelaar, P. H., van Oort, A. B., Orpen, A. G.  $\beta$ -Diiminato Complexes of V(III) and Ti(III) – Formation and Structure of Stable Paramagnetic Dialkylmetal Compounds. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 1998. – N. 10. – P. 1485–1494.
30. Vitanova, D. V., Hampel, F., Hultsch, K. C. Linked bis( $\beta$ -diketiminato) yttrium and lanthanum complexes as catalysts in asymmetric hydroamination/cyclization of aminoalkenes (AHA). // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696. – N. 1. – P. 321–330.
31. Moore, D. R., Cheng, M., Lobkovsky, E. B., Coates, G. W. Mechanism of the Alternating Copolymerization of Epoxides and CO<sub>2</sub> Using  $\beta$ -Diiminate Zinc Catalysts: Evidence for a Bimetallic Epoxide Enchainment. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2003. – N. 125. – P. 11911–11924.
32. Vitanova, D. V., Hampel, F., Hultsch, K. C. Rare earth metal complexes based on  $\beta$ -diketiminato and novel linked bis( $\beta$ -diketiminato) ligands: Synthesis, structural characterization and catalytic application in epoxide/CO<sub>2</sub>-copolymerization. // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690. – N. 1. – P. 5182–5197.
33. Piesik, D. F. J., Range, S., Harder, S. Bimetallic calcium and zinc complexes with bridged  $\beta$ -diketiminato ligands: Investigations on epoxide/CO<sub>2</sub> copolymerization. // *Organometallics.* – 2008. – Vol. 27. – N. 23. – P. 6178–6187.
34. Neculai, D., Roesky, H. W., Neculai, A. M., Magull, J., Schmidt, H. G., Noltemeyer, M. Synthesis and structure of monomeric and solvent-free LPrX<sub>2</sub> compounds supported by a new  $\beta$ -diketiminato ligand [L = Et<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NC(Me)CHC(Me)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>, X = Cl, Br, BH<sub>4</sub>]. // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – Vol. 643–644. – P. 47–52.
35. Dulong, F., Thuéry, P., Ephritikhine, M., Cantat, T. Synthesis of N-aryloxy- $\beta$ -diketiminato ligands and coordination to zirconium, ytterbium, thorium, and uranium. // *Organometallics.* – 2013. – Vol. 32. – N. 5. – P. 1328–1340.
36. Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., Liu, D.-S. Transformation of the Bis(trimethylsilyl)methyl

into a  $\beta$ -diketiminato Ligand; the X-Ray Structure of  $[\text{Li}(\text{L}'\text{L}')_2, \text{SnCl}(\text{Me})_2(\text{L}'\text{L}')$  and  $\text{SnCl}(\text{Me})_2(\text{LL})$ ,  $[\text{L}'\text{L}' = \text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{NR}$ ,  $\text{LL} = \text{N}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{NH}$ ,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  // *Chem. Commun.* – 1994. – P. 1699.

37. Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., Liu, D.-S. Transformation of the Bis(trimethylsilyl)methyl into Aza-allyl and  $\beta$ -diketiminato Ligands. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – Vol. 53. – N. 22. – P. 2637–2638.

38. Skvortsov, G. G., Fukin, G. K., Cherkasov, A. V., Kovylyna, T. A., Trifonov, A. A. Monoanionic triketiminate ligands: Peculiarity of coordination mode to lithium and rare earth ions. // *Inorganica Chim. Acta.* – 2020. – Vol. 508. – P. 119623.

39. Bourget-Merle, L., Lappert, M. F., Severn, J. R. The Chemistry of  $\beta$ -Diketiminato-metal Complexes. // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102. – N. 9. – P. 3031–3065.

40. Behrle, A. C., Schmidt, J. A. R. Insertion reactions and catalytic hydrophosphination of heterocumulenes using  $\alpha$ -metalated N,N-dimethylbenzylamine rare-earth-metal complexes. // *Organometallics.* – 2013. – Vol. 32. – N. 5. – P. 1141–1149.

41. Cheng, J., Hou, Z. Cationic terminal hydrido rare earth complexes bearing an amidinate ancillary ligand. // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – N. 6. – P. 814–816.

42. Chu, J., Lu, E., Chen, Y., Leng, X. Reversible Addition of the Si–H Bond of Phenylsilane to the Sc–N Bond of a Scandium Terminal Imido Complex. // *Organometallics.* – 2013. – Vol. 32. – P. 1137–1140.

43. Pi, C., Li, X., Zhang, L., Liu, R., Weng, L., Zhou, X. A new strategy for ring modification of metallocenes: Carbodiimide insertion into the  $\eta^5\text{-Y-C}_5\text{H}_5$  bond and subsequent isomerization. // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49. – N. 17. – P. 7632–7634.

44. Edelmann, F. T. Recent Progress in the Chemistry of Metal Amidinates and Guanidinates. Syntheses, Catalysis and Materials / *Advances in organometallic chemistry.* – 2013. – T. 61. – C. 55–374.

45. Hitchcock, P. B., Holmes, S. A., Lappert, M. F., Tian, S. Synthesis, Structures and Reactions of Ytterbium(II) Alkyls. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – P. 2691–2692.

46. Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., Tian, S. Synthesis, characterisation and alkylation reactions of lanthanide  $\beta$ -diketiminates; crystal structures of  $[\text{Nd}(\text{L-L})_2\text{Cl}]$  and  $[\text{Ce}(\text{L-L})(\text{CHR}_2)_2]$   $[\text{L-L} = \text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{NR}$ ,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ]. // *Dalton Trans.* – 1997. – N. 11. – P. 1945–1952.

47. Avent, A. G., Caro, C. F., Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., Li, Z., Wei, X. H. Synthetic and structural experiments on yttrium, cerium and magnesium trimethylsilylmethyls and their reaction products with nitriles; with a note on two cerium  $\beta$ -diketiminates. // *Dalton Trans.* – 2004. – N. 10. – P. 1567–1577.

48. Avent, A. G., Hitchcock, P. B., Khvostov, A. V., Lappert, M. F., Protchenko, A. V. Synthesis

and structures of the ytterbium (II) -diketiminates  $[\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{R}^4)\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2]$  ( $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Ph}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ , or  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph-4}$ ; or  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ ,  $\text{R}^4 = 1\text{-adamantyl}$ ). // Dalton Trans. – 2003. – Vol. 2. – P. 1070–1075.

49. Olejník, R., Padělková, Z., Fridrichová, A., Horáček, M., Merna, J., Růžička, A. Structure and potential applications of amido lanthanide complexes chelated by bifunctional  $\beta$ -diketiminato ligand. // J. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 759. – P. 1–10.

50. Xu, C., Ye, Z., Xiang, L., Yang, S., Peng, Q., Leng, X., Chen, Y. Insertion of Metal-Substituted Silylene into Naphthalene's Aromatic Ring and Subsequent Rearrangement for Silaspiro-Benzocycloheptenyl and Cyclobutenosilaindan Derivatives. // Angew. Chemie Int. Ed. – 2021. – Vol. 60. – N. 6. – P. 3189–3195.

51. Vitanova, D. V, Hampel, F., Hultsch, K. C. Synthesis and structural characterisation of novel linked bis(b-diketiminato) rare earth metal complexes. // Dalton Trans. – 2005. – Vol. 559. – N. 3. – P. 1565–1566.

52. Zhang, Y., Qiu, W., Yao, Y. Synthesis and characterization of  $\beta$ -diketiminato lanthanide amide complexes and their catalytic activity toward L-lactide polymerization. // J. Organomet. Chem. – 2021. – Vol. 937. – P. 121728.

53. Dulong, F., Bathily, O., Thuéry, P., Ephritikhine, M., Cantat, T. A N-aryloxy- $\beta$ -diketiminato ligand in 4d, 4f and 5f-metals complexes. // Dalton Trans. – 2012. – Vol. 41. – N. 39. – P. 11980–11983.

54. Miao, H., Wang, S., Zhu, X., Zhou, S., Wei, Y., Yuan, Q., Mu, X. Synthesis, characterization and catalytic activity of rare-earth metal amides incorporating cyclohexyl bridged bis( $\beta$ -diketiminato) ligands. // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – N. 68. – P. 42792–42799.

55. Xu, X., Chen, Y., Zou, G., Sun, J. Single, double and triple deprotonation of a  $\beta$ -diketimine bearing pendant pyridyl group and the corresponding rare-earth metal complexes. // Dalton Trans. – 2010. – Vol. 39. – N. 16. – P. 3952–3958.

56. Sun, S., Nie, K., Tan, Y., Zhao, B., Zhang, Y., Shen, Q., Yao, Y. Bimetallic lanthanide amido complexes as highly active initiators for the ring-opening polymerization of lactides. // Dalton Trans. – 2013. – Vol. 42. – N. 8. – P. 2870–2878.

57. Cheng, Y., Hitchcock, P. B., Khvostov, A. V., Lappert, M. F.  $\beta$ -Diiminatolanthanoid(III) halides revisited. // Inorganica Chim. Acta. – 2009. – Vol. 362. – N. 13. – P. 4678–4684.

58. Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., Protchenko, A. V. New reactions of  $\beta$ -diketiminatolanthanoid complexes: Sterically induced self-deprotonation of  $\beta$ -diketiminato ligands. // Chem. Commun. – 2005. – Vol. 301. – N. 7. – P. 951–953.

59. Zheng, Y., Jiao, R., Shen, X. D., Xue, M. Q., Yao, Y. M., Zhang, Y., Shen, Q. Bis( $\beta$ -diketiminato) lanthanide amides: Synthesis, structure and catalysis for the polymerization of L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone. // Appl. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 28. – N. 6. – P. 461–470.

60. Li, L., Wu, C., Liu, D., Li, S., Cui, D. Binuclear rare-earth-metal alkyl complexes ligated by phenylene-bridged  $\beta$ -diketiminato ligands: Synthesis, characterization, and catalysis toward isoprene polymerization. // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32. – N. 11. – P. 3203–3209.
61. Wei, X., Cheng, Y., Hitchcock, P. B., Lappert, M. F. Syntheses, structures and reactions of a series of  $\beta$ -diketiminato yttrium compounds. // *Dalton Trans.* – 2008. – N. 38. – P. 5235–5246.
62. Shen, X., Zhang, Y., Xue, M., Shen, Q. Reduction of sterically hindered  $\beta$ -diketiminato europium(III) complexes by the  $\beta$ -diketiminato anion: A convenient route for the synthesis of  $\beta$ -diketiminato europium(II) complexes. // *Dalton Trans.* – 2012. – Vol. 41. – N. 13. – P. 3668–3674.
63. Xue, M., Zheng, Y., Hong, Y., Yao, Y., Xu, F., Zhang, Y., Shen, Q. Catalytic addition of amines to carbodimides by bis( $\beta$ -diketiminato)lanthanide(II) complexes and mechanistic studies. // *Dalton Trans.* – 2015. – Vol. 44. – N. 46. – P. 20075–20086.
64. Drees, D., Magull, J. New Results in the Chemistry of Lanthanoid Complexes. The Crystal Structures of  $[(C_{11}H_{21}N_2)_2LnBr]$  ( $Ln = Sm, Gd$ ). // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1995. – Vol. 621. – P. 948–952.
65. Neculai, A. M., Neculai, D., Roesky, H. W., Magull, J. Synthesis and structure of  $LLnBr_2$  ( $L = Et_2NCH_2CH_2NC(Me)CHC(Me)NCH_2CH_2NEt_2$ ;  $Ln = Y, Sm, \text{ and } Yb$ ). // *Polyhedron*. – 2004. – Vol. 23. – N. 1. – P. 183–187.
66. Richardson, G. M., Douair, I., Cameron, S. A., Bracegirdle, J., Keyzers, R. A., Hill, M. S., Maron, L., Anker, M. D. Hydroarylation of olefins catalysed by a dimeric ytterbium(II) alkyl. // *Nat. Commun.* – 2021. – Vol. 12. – N. 1. – P. 1–7.
67. Richardson, G. M., Douair, I., Cameron, S. A., Maron, L., Anker, M. D. Ytterbium (II) Hydride as a Powerful Multielectron Reductant. // *Chem. Eur. J.* – 2021. – Vol. 27. – N. 52. – P. 13144–13148.
68. Jiao, R., Yao, Y., Shen, Q., Weng, L. CCDC Refcode WADWII. // *Zhongguo Xitu Xuebao*. – 2003. – Vol. 21. – P. 608–5.
69. Xue, M.-Q., Yao, Y.-M., Zhang, Y., Shen, Q. CCDC Refcode EVEQAX. // *Jiegou Huaxue*. – 2004. – Vol. 23. – P. 275.
70. Yao, Y. M., Luo, Y. J., Jiao, R., Shen, Q., Yu, K. B., Weng, L. H. Synthesis of lanthanide chlorides supported by  $\beta$ -diketiminato ligands and molecular structures of  $L^1SmCl_2(THF)_2$  and  $L_2SmCl_2(THF)_2$  [ $L^1 = PhNC(Me)CHC(Me)NPh$ ;  $L^2 = p\text{-ClPhNC(Me)CHC(Me)NPh}(2,6\text{-Pr}^i_2)$ ]. // *Polyhedron*. – 2003. – Vol. 22. – N. 3. – P. 441–446.
71. Drees, D., Magull, J. New Complexes of the Lanthanoides with Bidentate Ligands. The Crystal Structures of  $[(C_{17}H_{17}N_2)GdBr_2(thf)_2]$  and  $[(C_{17}H_{17}N_2)_3Ln]$  ( $Ln = Sm, Gd$ ). // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1994. – Vol. 620. – P. 814–818.
72. Li, D., Li, S., Cui, D., Zhang, X.  $\beta$ -diketiminato rare-earth metal complexes. Structures,

catalysis, and active species for highly cis-1,4-selective polymerization of isoprene. // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29. – N. 9. – P. 2186–2193.

73. Xue, M., Jiao, R., Zhang, Y., Yao, Y., Shen, Q. Syntheses and structures of tris- $\beta$ -diketiminato lanthanide complexes and their high activity for ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and L-lactide. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – N. 27. – P. 4110–4118.

74. Jiao, R., Xue, M., Shen, X., Zhang, Y., Yao, Y., Shen, Q. A comparative study on the reactivity of tris- $\beta$ -diketiminato ytterbium complexes: Steric effect of  $\beta$ -diketiminato ligands. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – N. 17. – P. 2523–2529.

75. Sun, S., Sun, Q., Zhao, B., Zhang, Y., Shen, Q., Yao, Y. Unexpected C-H bond activation promoted by bimetallic lanthanide amido complexes bearing a META-phenylene-bridged Bis( $\beta$ -diketiminato) ligand. // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32. – N. 6. – P. 1876–1881.

76. Zhu, X., Wang, Z., Zha, L., Zhang, Y., Qi, Y., Yuan, Q., Zhou, S., Wang, S. Synthesis and Characterization of N,N,C and N,N,O Tridentate  $\beta$ -Diketiminato Rare-Earth Metal Alkyl Complexes and Their Catalytic Performances on the Dimerization of Aldehydes or Terminal Alkynes. // *Organometallics*. – 2022. – Vol. 41. – N. 9. – P. 1087–1098.

77. Casey, K. C., Appiah, J. K., Robinson, J. R. Low-Symmetry  $\beta$ -Diketimine Aryloxide Rare-Earth Complexes: Flexible, Reactive, and Selective. // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – N. 20. – P. 14827–14837.

78. Liu, X., Xiang, L., Louyriac, E., Maron, L., Leng, X., Chen, Y. Divalent Ytterbium Complex-Catalyzed Homo- and Cross-Coupling of Primary Arylsilanes. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141. – N. 1. – P. 138–142.

79. Lu, E., Chen, Y., Leng, X. Yttrium anilido hydride: Synthesis, structure, and reactivity. // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30. – N. 20. – P. 5433–5441.

80. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* – 1976. – Vol. 32. – P. 751.

81. Lazarov, B. B., Hampel, F., Hultsch, K. C. Synthesis and structural characterization of  $\beta$ -diketiminato yttrium complexes and their application in epoxide/ $\text{CO}_2$ -copolymerization. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2007. – Vol. 633. – N. 13–14. – P. 2367–2373.

82. Zhuang, Q., Mou, Z., Gu, J., Xie, H., Luo, Y.  $\beta$ -Diketiminato Rare-Earth Metal Complexes: The Influence of Monoatomic Substituents in the N-aryl Moieties on Structures and Properties. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2020. – Vol. 646. – N. 2. – P. 70–76.

83. Jiao, R., Shen, X., Xue, M., Zhang, Y., Yao, Y., Shen, Q. New reaction of  $\beta$ -diketiminatoeuropium complex: Sterically induced oxidation-coupling of  $\beta$ -diketiminato ligands. // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46. – N. 23. – P. 4118–4120.

84. Zhu, L., Xu, Y., Yuan, D., Wang, Y., Yao, Y. Synthesis and structural characterization of lanthanide monoborohydride complexes supported by 2-tertbutylphenyl substituted  $\beta$ -diketiminato, and their application in the ring-opening polymerization of lactide. // *J. Organomet. Chem.* – 2021. – Vol. 934.
85. Jiao, R., Xue, M., Shen, X., Zhang, Y., Yao, Y., Shen, Q. Deprotonation of  $\beta$ -diketiminato in sterically demanding  $\beta$ -(diketiminato)-lanthanide complexes: Influence of lanthanide metals. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – N. 9. – P. 1448–1453.
86. Karl, M., Harms, K., Seybert, G., Massa, W., Stefan, F., Frenking, G., Dehnicke, K. Deprotonation reactions of silylated amido complexes of rare earth elements. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – Vol. 625. – N. 12. – P. 2055–2063.
87. Zhang, Y., Zhang, J., Hong, Q., Weng, L., Zhou, X. Reactivity of Homoleptic Dianionic  $\beta$ -Diketiminato-Supported Yttrium Complexes toward  $\text{CS}_2$ : Construction of Neutral or Anionic Dihydropyridinethione. // *Organometallics.* – 2017. – Vol. 36. – N. 9. – P. 1699–1706.
88. Petrov, P. A., El'tsov, I. V. Lanthanum complex with mono- and dideprotonated diketoimine. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2017. – Vol. 43. – N. 9. – P. 600–603.
89. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // *Acta Crystallogr.* – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.
90. Driess, M., Yao, S., Brym, M., Van Wüllen, C. A heterofulvene-like germylene with a betain reactivity. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – N. 26. – P. 4349–4352.
91. Evans, W. J., Perotti, J. M., Kozimor, S. A., Champagne, T. M., Davis, B. L., Nyce, G. W., Fujimoto, C. H., Clark, R. D., Johnston, M. A., Ziller, J. W. Synthesis and comparative  $\eta^1$ -alkyl and sterically induced reduction reactivity of  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ln}$  complexes of La, Ce, Pr, Nd, and Sm. // *Organometallics.* – 2005. – Vol. 24. – N. 16. – P. 3916–3931.
92. Sheng, E., Zhou, S., Wang, S., Yang, G., Wu, Y., Feng, Y., Mao, L., Huang, Z. Homolysis of the Ln-N (Ln = Yb, Eu) bond - Synthesis, structure, and catalytic activity of ytterbium(II) and europium(II) complexes having (dimethylamino)propyl- and (dimethylamino)ethyl-functionalized indenyl ligands. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – N. 14. – P. 2923–2932.
93. Bashirov, D. A., Kolybalov, D. S., Mironova, O. A., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N. On the usability of salt metathesis reactions for the synthesis of sterically crowded tris-formamidinate Ln(III) complexes: success and limits. Spontaneous reduction of Eu(III) to Eu(II). // *New J. Chem.* – 2022. – Vol. 46. – P. 11994–12001.
94. Ruspic, C., Moss, J. R., Schürmann, M., Harder, S. Remarkable Stability of Metallocenes with Superbulky Ligands: Spontaneous Reduction of SmIII to SmII. // *Angew. Chemie. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 120. – N. 11. – P. 2151–2156.
95. Nikiforov, G. B., Roesky, H. W., Labahn, T., Vidovic, D., Neculai, D. Synthesis and structure



of the first holmium and erbium diiodide complexes of composition  $LLnI_2$  ( $Ln = Ho, Er$ ). // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – Vol. 2. – N. 3. – P. 433–436.

96. Neculai, D., Roesky, H. W., Neculai, A. M., Magull, J., Herbst-Irmer, R., Walfort, B., Stalke, D. The first  $\beta$ -diketiminato complex of terbium containing two alkyl groups: A model compound for  $LLnR_2$  ( $Ln = \text{lanthanide}$ ,  $R = \text{alkyl}$ ) systems. // *Organometallics*. – 2003. – Vol. 22. – N. 11. – P. 2279–2283.

97. Xu, X., Xu, X., Chen, Y., Sun, J. Dialkyl lanthanide complexes containing new tridentate monoanionic ligands with nitrogen donors. // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27. – N. 4. – P. 758–763.

98. Lu, E., Gan, W., Chen, Y. Monoalkyl lanthanide complexes with new  $\beta$ -diketiminato derivative dianionic ligand. // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – N. 7. – P. 2318–2324.

99. Liu, X., Shang, X., Tang, T., Hu, N., Pei, F., Cui, D., Chen, X., Jing, X. Achiral lanthanide alkyl complexes bearing N,O multidentate ligands. Synthesis and catalysis of highly heteroselective ring-opening polymerization of rac-lactide. // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – N. 10. – P. 2747–2757.

100. Liddle, S. T., Arnold, P. L. Synthesis and characterisation of yttrium complexes supported by the  $\beta$ -diketiminate ligand  $\{\text{ArNC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{NAr}\}^-$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$ ). // *Dalton Trans.* – 2007. – N. 30. – P. 3305–3313.

101. Sun, S., Ouyang, H., Luo, Y., Zhang, Y., Shen, Q., Yao, Y. Synthesis of  $\beta$ -diketiminate-ligated bimetallic and monometallic lanthanide amide complexes and their reactivity with isoprene and  $\text{AlMe}_3$ . // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol. 42. – N. 46. – P. 16355–16364.

102. Yao, Y., Zhang, Y., Shen, Q., Yu, K. Synthesis, reactivity, and structure of mixed-ligand ytterbium complexes supported by  $\beta$ -diketiminate. // *Organometallics*. – 2002. – Vol. 21. – N. 5. – P. 819–824.

103. Cui, C., Shafir, A., Schmidt, J. A. R., Oliver, A. G., Arnold, J. Synthesis and characterization of mono  $\beta$ -diketiminosamarium amides and hydrocarbyls. // *Dalton Trans.* – 2005. – P. 1387–1393.

104. Yao, Y., Zhang, Z., Peng, H., Zhang, Y., Shen, Q., Lin, J. Synthesis and structural characterization of  $\beta$ -diketiminate-lanthanide amides and their catalytic activity for the polymerization of methyl methacrylate and  $\epsilon$ -caprolactone. // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45. – N. 5. – P. 2175–2183.

105. Sánchez-Barba, L. F., Hughes, D. L., Humphrey, S. M., Bochmann, M. Ligand transfer reactions of mixed-metal lanthanide/magnesium allyl complexes with  $\beta$ -diketimines: Synthesis, structures, and ring-opening polymerization catalysis. // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25. – N. 4. – P. 1012–1020.

106. Johnson, K. R. D., Côté, A. P., Hayes, P. G. Four-coordinate erbium organometallic and coordination complexes: Synthesis and structure. // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – Vol. 695. – N. 25–26. – P. 2747–2755.

107. Zhang, Z. Q., Yao, Y. M., Zhang, Y., Shen, Q., Wong, W. T. Synthesis, characterization and structural diversity of lanthanide chlorides supported by the  $\beta$ -diketiminato ligand  $[\{(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}]^-$ . // *Inorganica Chim. Acta.* – 2004. – Vol. 357. – N. 11. – P. 3173–3180.
108. Beattie, R. J., Sutton, A. D., Scott, B. L., Clark, D. L., Kiplinger, J. L., Gordon, J. C. Lutetium functionalities supported by a sterically encumbered  $\beta$ -diketiminato ligand. // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – Vol. 857. – P. 187–190.
109. Yao, Y., Xue, M., Luo, Y., Zhang, Z., Jiao, R., Zhang, Y., Shen, Q., Wong, W., Yu, K., Sun, J. Synthesis and characterization of  $\beta$ -diketiminato lanthanide complexes: The effect of the bulkiness of ancillary ligand on the reaction. // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – Vol. 678. – N. 1–2. – P. 108–116.
110. Bashirov, D. A., Kolybalov, D. S., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N. Synthesis and Structure of Heteroleptic Tm Bis(Formamidinate) Complexes. // *J. Struct. Chem.* – 2020. – Vol. 61. – N. 4. – P. 550–558.
111. Schmid, M., Guillaume, S. M., Roesky, P. W.  $\beta$ -Diketiminato rare earth borohydride complexes: Synthesis, structure, and catalytic activity in the ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and trimethylene carbonate. // *Organometallics.* – 2014. – Vol. 33. – N. 19. – P. 5392–5401.
112. Skvortsov, G. G., Cherkasov, A. V., Trifonov, A. A. Triketiminato bis(borohydride) complexes of rare-earth metals  $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CBu}^t)]\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$  (Ln = Y, Nd): synthesis, structure, and catalytic activity in polymerization of rac-lactide,  $\epsilon$ -caprolactone, and isoprene. // *Russ. Chem. Bull.* – 2017. – Vol. 66. – N. 9. – P. 1665–1674.
113. Shen, X., Xue, M., Jiao, R., Ma, Y., Zhang, Y., Shen, Q. Bis( $\beta$ -diketiminato) rare-earth-metal borohydrides: Syntheses, structures, and catalysis for the polymerizations of L-lactide,  $\epsilon$ -caprolactone, and methyl methacrylate. // *Organometallics.* – 2012. – Vol. 31. – N. 17. – P. 6222–6230.
114. Liu, P., Zhang, Y., Yao, Y., Shen, Q. Synthesis of Dianionic  $\beta$ -Diketiminato Lanthanide Amides  $\text{L}'\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  by Deprotonation of the  $\beta$ -Diketiminato Ligand L ( $\text{L} = \{[(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}\}^-$ ) and the Transformation with  $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$  to the Cationic Samarium Amide  $[\text{LSmN}(\text{SiMe}_3)_2][\text{BPh}_4]$ . // *Organometallics.* – 2012. – Vol. 31. – P. 1017–1024.
115. Neculai, A. M., Roesky, H. W., Neculai, D., Magull, J. Synthesis of new  $\beta$ -diketiminato complexes of scandium(III): Unprecedented formation of a multicyclic aggregate. // *Organometallics.* – 2001. – Vol. 20. – N. 26. – P. 5501–5503.
116. Карпов, А. В. Синтез, строение и реакционная способность бисалкильных, алкиларильных и алкил-гетарильных комплексов редкоземельных металлов в амидинатном и амидопиридинатном лигандном окружении. // Дис. канд. хим. наук: 02.00.08 / Карпов Александр Владимирович; науч. рук. Трифонов А.А.; ИМХ РАН. – Нижний Новгород, 2014.

117. Kenward, A. L., Piers, W. E., Parvez, M. Low-coordinate organoyttrium complexes supported by  $\beta$ -diketiminato ligands. // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – N. 10. – P. 3012–3020.
118. Matsumura, S., Hlil, A. R., Lepiller, C., Gaudet, J., Guay, D., Shi, Z., Holdcroft, S., Hay, A. S. Stability and Utility of Pyridyl Disulfide Functionality in RAFT and Conventional Radical Polymerizations. // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2008. – Vol. 46. – N. April. – P. 7207–7224.
119. Mao, W., Xiang, L., Maron, L., Leng, X., Chen, Y. Nonchelated Phosphoniomethylidene Complexes of Scandium and Lutetium. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – N. 49. – P. 17759–17762.
120. Bambirra, S., Perazzolo, F., Boot, S. J., Sciarone, T. J. J., Meetsma, A., Hessen, B. Strategies for the synthesis of lanthanum dialkyl complexes with monoanionic ancillary ligands. // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27. – N. 4. – P. 704–712.
121. Zhang, Y., Zhang, J., Hong, J., Zhang, F., Weng, L., Zhou, X. Versatile reactivity of  $\beta$ -diketiminato-supported yttrium dialkyl complex toward aromatic N-heterocycles. // *Organometallics*. – 2014. – Vol. 33. – N. 24. – P. 7052–7058.
122. Sánchez-Barba, L. F., Hughes, D. L., Humphrey, S. M., Bochmann, M. New bis(allyl)(diketiminato) and tris(allyl) lanthanide complexes and their reactivity in the polymerization of polar monomers. // *Organometallics*. – 2005. – Vol. 24. – N. 15. – P. 3792–3799.
123. Liu, D., Yao, C., Wang, R., Wang, M., Wang, Z., Wu, C., Lin, F., Li, S., Wan, X., Cui, D. Highly isoselective coordination polymerization of ortho-methoxystyrene with  $\beta$ -diketiminato rare-earth-metal precursors. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – N. 17. – P. 5205–5209.
124. Chai, Y., Wang, L., Liu, D., Wang, Z., Run, M., Cui, D. Polar-Group Activated Isospecific Coordination Polymerization of ortho-Methoxystyrene: Effects of Central Metals and Ligands. // *Chem. Eur. J.* – 2019. – Vol. 25. – N. 8. – P. 2043–2050.
125. Hitchcock, P. B., Khvostov, A. V., Lappert, M. F., Protchenko, A. V. Heteroleptic ytterbium(II) complexes supported by a bulky  $\beta$ -diketiminato ligand. // *Dalton Trans.* – 2009. – N. 13. – P. 2383–2391.
126. Harder, S. The chemistry of CaII and YbII: Astoundingly similar but not equal! // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – N. 20. – P. 2714–2718.
127. Zhang, Y., Yao, Y. M., Luo, Y. J., Shen, Q., Cui, Y., Yu, K. B. Ytterbium complexes supported by  $\beta$ -diketiminato ligands: Cyclopentadienyl, indenyl, and aryloxy derivatives. // *Polyhedron*. – 2003. – Vol. 22. – N. 9. – P. 1241–1247.
128. Maitland, B., Stasch, A., Jones, C. Extremely bulky  $\beta$ -diketiminato complexes of calcium(II) and ytterbium(II). // *Aust. J. Chem.* – 2022. – Vol. 75. – P. 543–548.
129. Liu, X., Wen, Q., Xiang, L., Leng, X., Chen, Y. Samarium(II) Monoalkyl Complex Supported by a  $\beta$ -Diketiminato-Based Tetradentate Ligand: Synthesis, Structure, and Catalytic

Hydrosilylation of Internal Alkynes. // *Chem. - A Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – N. 24. – P. 5494–5499.

130. Jones, C., Nembenna, S., Stasch, A. Synthesis and crystal structure of a bulky  $\beta$ -diketiminato ytterbium(II) iodide complex. // *J. Chem. Crystallogr.* – 2011. – Vol. 41. – N. 10. – P. 1490–1493.

131. Nikiforov, G. B., Roesky, H. W., Vidovic, D., Magull, J. Synthesis and structure of the heterobimetallic Yb(II) complex of composition  $L_2Yb_2LiI_3$  supported with the  $\beta$ -diketiminato ligand [ $L = Et_2NCH_2CH_2NC(Me)CHC(Me)NCH_2CH_2NEt_2$ ]. // *J. Mol. Struct.* – 2003. – Vol. 656. – N. 1–3. – P. 155–160.

132. Ruspic, C., Spielmann, J., Harder, S. Syntheses and structures of ytterbium(II) hydride and hydroxide complexes: Similarities and differences with their calcium analogues. // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – N. 13. – P. 5320–5326.

133. Ruggiero, C. E., Carrier, S. M., Tolman, W. B. Reductive Disproportionation of NO Mediated by Copper Complexes: Modeling  $N_2O$  Generation by Copper Proteins and Heterogeneous Catalysts. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1994. – Vol. 33. – N. 8. – P. 895–897.

134. Bank, S., Juckett, D. A. Reactions of Aromatic Radical Anions. 12. Kinetic Studies of the Reaction of Radical Anions of Varying Reduction Potential with *n*-Hexyl Bromides, Iodides, and Chlorides. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98. – N. 24. – P. 7742–7746.

135. Feldman, J., McLain, S. J., Parthasarathy, A., Marshall, W. J., Calabrese, J. C., Arthur, S. D. Electrophilic metal precursors and a  $\beta$ -diimine ligand for nickel(II)- and palladium(II)-catalyzed ethylene polymerization. // *Organometallics.* – 1997. – Vol. 16. – N. 8. – P. 1514–1516.

136. Monreal, M. J., Wright, R. J., Morris, D. E., Scott, B. L., Golden, J. T., Power, P. P., Kiplinger, J. L. Thorium(IV) and uranium(IV) halide complexes supported by bulky  $\beta$ -diketiminate ligands. // *Organometallics.* – 2013. – Vol. 32. – N. 5. – P. 1423–1434.

137. Zingaro, R. A. Tributylphosphine telluride. // *J. Organomet. Chem.* – 1963. – Vol. 1. – P. 200.

138. Thompson, D. P., Boudjouk, P. A convenient synthesis of alkali metal selenides and diselenides in tetrahydrofuran and the reactivity differences exhibited by these salts toward organic bromides. Effect of ultrasound. // *J. Org. Chem.* – 1988. – Vol. 53. – N. 9. – P. 2109–2112.

139. Mossbauer, F., Lss, O. Homo- and Heteropolychalcogenide Anions  $Ch^{2-}$ ,  $HCh^-$ ,  $Ch_2^{2-}$ ,  $Ch_3^{2-}$ , and  $Ch_4^{2-}$  ( $Ch = Se$  and/or  $Te$ ): Solution  $^1H$ ,  $^{77}Se$ ,  $^{123}Te$ , and  $^{125}Te$  NMR Spectroscopy. // *Inorg. Chem.* – 1991. – Vol. 30. – N. 11. – P. 2540–2547.

140. Ярембаш, Е. И., Елисеев, А. А. Халькогениды редкоземельных элементов: синтез и кристаллохимия / Ярембаш, Е. И., Елисеев, А. А. – Наука, 1975.

141. Mironova, O. A., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Synthesis, structural and IR spectral studies of lanthanide (Nd, Sm) phenyl- and 2-pyridylthiolates supported by bulky 2,6-diisopropylphenyl substituted  $\beta$ -diketiminate ligand. // *Polyhedron.* – 2019. – Vol. 159. – P.

337–344.

142. Lyle, S. J., Rahman, M. Complexometric Titration of Yttrium and the Lanthanons-I. // *Talanta*. – 1963. – Vol. 10. – P. 1177–1182.

143. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* – 2008. – Vol. 64. – N. 1. – P. 112–122.

144. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* – 2015. – Vol. A71. – N. 1. – P. 3–8.

145. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H. OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – Vol. 42. – N. 2. – P. 339–341.

146. Alexeev, A. V., Gromilov, S. A. Quantitative Phase Analysis On A Single Crystal X-Ray Diffractometer Equipped With A Two-Dimensional Flat Detector. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2010. – Vol. 51. – N. 1. – P. 156–165.

147. Alexeev, A. V., Gromilov, S. A. X-Ray Diffraction Study of Micro Amounts of Polycrystalline Samples. // *J. Struct. Chem.* – 2010. – Vol. 51. – N. 4. – P. 744–757.

148. Prescher, C., Prakapenka, V. B. DIOPTAS: A program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. // *High Press. Res.* – 2015. – Vol. 35. – N. 3. – P. 223–230.

149. Bonnet, F., Visseaux, M., Barbier-Baudry, D., Hafid, A., Vigier, E., Kubicki, M. M. Organometallic early lanthanide clusters: Syntheses and x-ray structures of new monocyclopentadienyl complexes. // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43. – N. 12. – P. 3682–3690.

150. Imamoto, T., Ono, M. The Reaction of Samarium(III) Iodide with Samarium Metal in Tetrahydrofuran, A New Method for the Preparation of Samarium(II) Iodide. // *Chem. Lett.* – 1987. – Vol. 16. – N. 3. – P. 501–502.

151. Melman, J. H., Emge, T. J., Brennan, J. G. Octanuclear Lanthanide Sulfido Clusters: Synthesis, Structure, and Coordination Chemistry. // *Inorg. Chem.* – 1999. – Vol. 38. – N. 9. – P. 2117–2122.

152. Kornienko, A., Melman, J. H., Hall, G., Emge, T. J., Brennan, J. G. Chalcogen rich lanthanide clusters from halide starting materials (II): Selenido compounds. // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41. – N. 1. – P. 121–126.

153. Fitzgerald, M., Emge, T. J., Brennan, J. G. Chalcogen-rich lanthanide clusters with fluorinated thiolate ligands. // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41. – N. 13. – P. 3528–3532.

154. Banerjee, S., Kumar, G. A., Emge, T. J., Riman, R. E., Brennan, J. G. Thiolate-Bound Thulium Compounds: Synthesis, Structure, and NIR Emission. // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – N. 13. – P. 4367–4373.

155. Ilichev, V. A., Pushkarev, A. P., Romyantsev, R. V., Yablonskiy, A. N., Balashova, T. V.,

Fukin, G. K., Grishin, D. F., Andreev, B. A., Bochkarev, M. N. Luminescent properties of 2-mercaptobenzothiazolates of trivalent lanthanides. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – N. 16. – P. 11000–11005.

156. Pushkarev, A. P., Yablonskiy, A. N., Yunin, P. A., Burin, M. E., Andreev, B. A., Bochkarev, M. N. Features of spectral properties of  $\text{Sm}^{3+}$  complexes with dithia- and diselenophosphinate ligands. // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2016. – Vol. 163. – P. 134–139.

157. Ilichev, V. A., Silantyeva, L. I., Yablonskiy, A. N., Andreev, B. A., Rumyantsev, R. V., Fukin, G. K., Bochkarev, M. N. Synthesis, structure and long-lived NIR luminescence of lanthanide ate complexes with perfluorinated 2-mercaptobenzothiazole. // *Dalt. Trans.* – 2019. – Vol. 48. – N. 3. – P. 1060–1066.

158. Bashirov, D. A., Kolybalov, D. S., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N. Synthesis, Structure, And Photoluminescent Properties Of Lanthanide (Ln = Dy, Tb) Chlorides And Thiophenolates Supported By Formamidinate Ligands. // *J. Struct. Chem.* – 2020. – Vol. 61. – N. 8. – P. 1219–1226.

159. Jones, P. G., Roesky, H. W., Nikiforov, G. B. Experimental Crystal Structure Determination (CSD refcode UGUWOK). // CCDC 1061400. – 2015.

160. Alvarez, S. A cartography of the van der Waals territories. // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol. 42. – N. 24. – P. 8617–8636.

161. Evans, W. J., Seibel, C. A., Ziller, J. W. Unsolvated lanthanide metallocene cations  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}][\text{BPh}_4]$ : Multiple syntheses, structural characterization, and reactivity including the formation of  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Nd}$ . // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – N. 27. – P. 6745–6752.

162. Allen, F. H. research papers The Cambridge Structural Database : a quarter of a million crystal structures and rising research papers. // *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci.* – 2002. – Vol. 58. – P. 380–388.

163. Mironova, O. A., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Experimental Crystal Structure Determination (CSD Refcode LIPXAM) / CCDC 1874056. – 2018.

164. Regulacio, M. D., Pablico, M. H., Vasquez, J. A., Myers, P. N., Gentry, S., Prushan, M., Stoll, S. L., V, G. U., Washington, D. C. Luminescence of Ln (III) Dithiocarbamate Complexes (Ln) La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – N. 5. – P. 1512–1523.

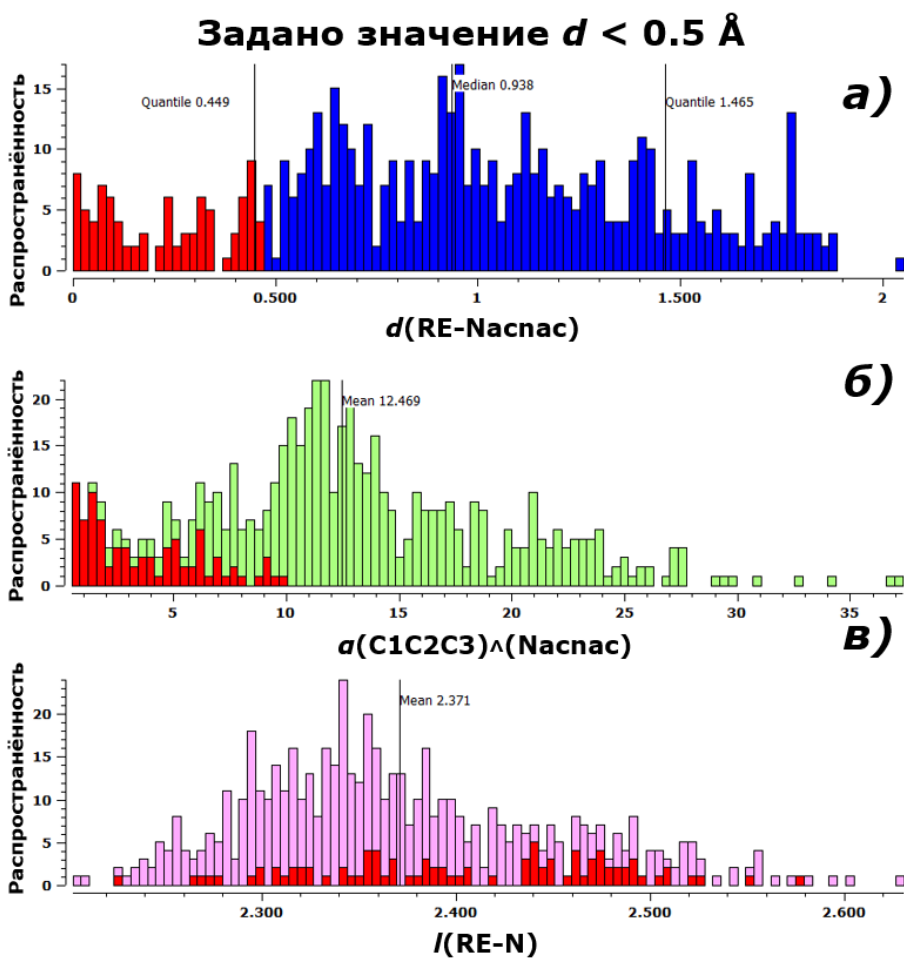
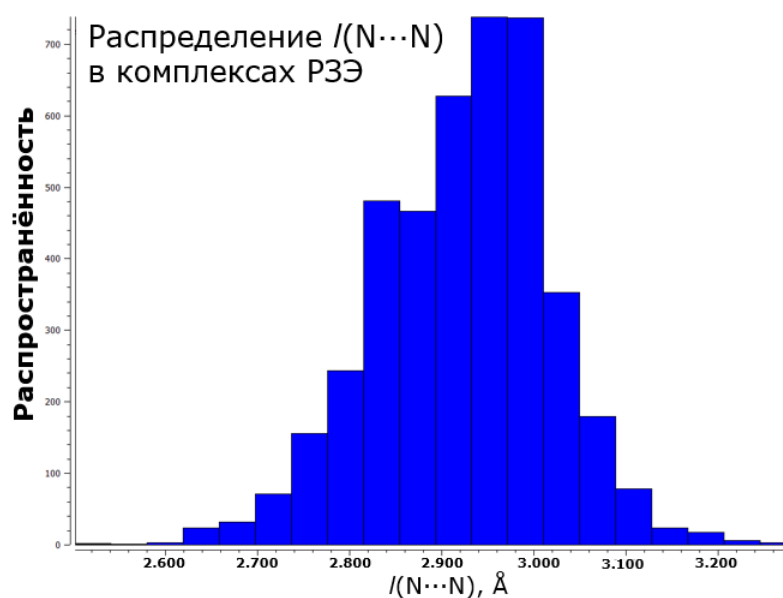
165. Mironova, O. A., Ryadun, A. A., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Synthesis and luminescence studies of lanthanide complexes (Gd, Tb, Dy) with phenyl- and 2-pyridylthiolates supported by a bulky  $\beta$ -diketiminato ligand. Impact of the ligand environment on terbium(III) emission. // *New J. Chem.* – 2020. – Vol. 44. – N. 45. – P. 19769–19779.

166. Jin, G.-X., Cheng, Y., Lin, Y. Synthesis and X-ray Structure of a Highly Symmetrical Selenium-Centered Hexanuclear Neodymium Complex,  $[\text{Cp}'_6\text{Nd}_6\text{Se}_{13}]^-$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-Bu}'\text{C}_5\text{H}_4$ ). // *Organometallics.* – 1999. – Vol. 18. – N. 6. – P. 947–949.

167. Cheng, Y., Jin, G.-X., Shen, Q., Lin, Y. Synthesis and characterization of polynuclear half-sandwich lanthanoid complexes  $[\text{Na}(\text{THF})_6]_2[\text{Cp}_6\text{Sm}_6\text{Se}_{13}]$  and  $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Cp}_6\text{Nd}_6\text{Se}_{13}]$ . // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – Vol. 631. – P. 94–98.
168. Coughlin, E. J., Zeller, M., Bart, S. C. Neodymium(III) Complexes Capable of Multi-Electron Redox Chemistry. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2017. – Vol. 56. – N. 40. – P. 12142–12145.
169. Zhang, F., Zhang, J., Zhou, X. Facile Construction of Yttrium Pentasulfides from Yttrium Alkyl Precursors: Synthesis, Mechanism, and Reactivity. // *Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 56. – N. 4. – P. 2070–2077.
170. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97<sup>th</sup> edition. / W.M. Haynes (ed.) – CRC Press, 2016.
171. Enemærke, R. J., Daasbjerg, K., Skrydstrup, T. Is samarium diiodide an inner- or outer-sphere electron donating agent? // *Chem. Commun.* – 1999. – N. 4. – P. 343–344.
172. Миронова О. А., Сухих Т. С., Конченко С. Н., Пушкаревский Н. А. Исследование возможности применения реакций ионного обмена для синтеза  $\beta$ -дикетиминат-халькогенидных комплексов неодима и самария. Неожиданное восстановление Sm(III) до Sm(II). // *Коорд. химия.* – 2020. – Т. 46. – С. 221–231.
173. Procter, D. J., Flowers, R. A., Skrydstrup, T. Organic Synthesis using Samarium Diiodide: A Practical Guide. – 2009.
174. Choquette, K. A., Flowers, R. A. Samarium and Ytterbium Reagents. // *Comprehensive Organic Synthesis.* / Knochel, P., Molander, G.A. (ed.). – Newnes, 2014. – P. 278-343.
175. Chciuk, T. V., Maity, S., Flowers, R. A. Kinetic solvent effects in the reduction of alkyl halides by  $\{\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2\}$ . // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – Vol. 857. – P. 52–57.
176. Shen, H., Berezin, A. S., Antonova, O. V., Zvereva, V. V., Korolkov, I. V., Pervukhina, N. V., Prokhorova, S. A., Stabnikov, P. A. Crystal Structures of  $[\text{Dy}(\text{dpm})_3]_2$  and  $\text{Dy}(\text{dpm})_3$ , Luminescent and X-Ray Fluorescent Study of Lanthanide(III) Tris-Dipivaloylmethanates. // *J. Struct. Chem.* – 2018. – Vol. 59. – N. 3. – P. 676–683.
177. Dube, T., Conoci, S., Gambarotta, S., Yap, G. P. A. Divalent and Mixed-Valence Samarium Clusters Supported by Dipyrrolide Ligand. // *Organometallics.* – 2000. – Vol. 19. – P. 1182–1185.
178. Mironova, O. A., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Structural Diversity and Multielectron Reduction Reactivity of Samarium(II) Iodido- $\beta$ -diketiminat Complexes Dependent on Tetrahydrofuran Content. // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61. – P. 15484–15498.

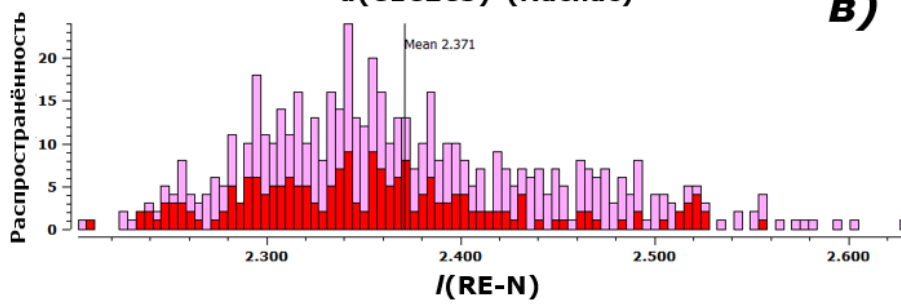
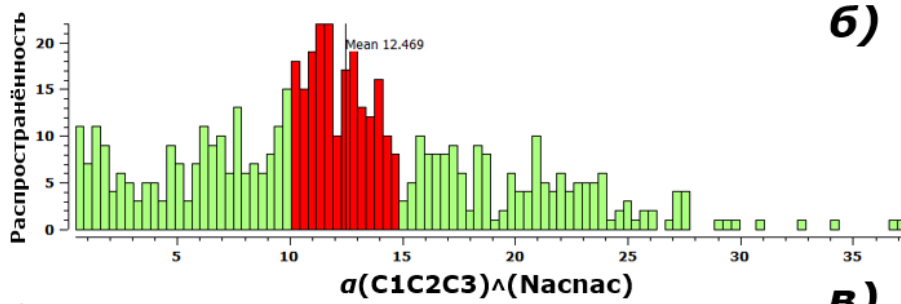
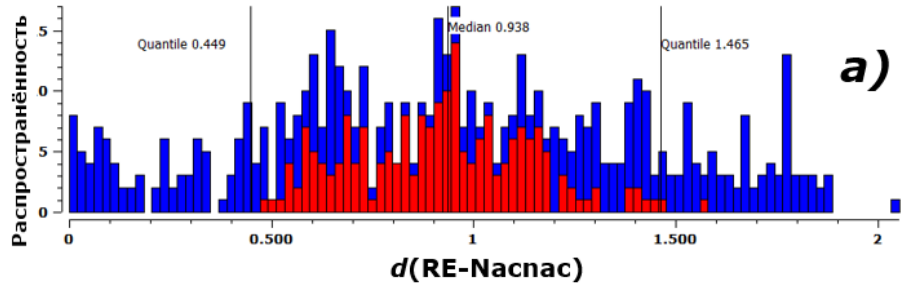
## Приложение

**Приложение 1.** Отдельная гистограмма показывает распределение расстояний  $l(N\cdots N)$  дикетимината в комплексах РЗЭ. На тройных гистограммах собраны статистические данные о распределении в  $\beta$ -дикетиминатных комплексах лантаноидов а) расстояний  $RE-(Nacnac)$ , Å; б) углов  $(C1C2C3)\wedge(Nacnac)$ , °; в) длин связей  $RE-N$ , Å. Красным выделены столбцы, соответствующие выбранным значениям углов  $(C1C2C3)\wedge(Nacnac)$  или расстояний  $RE-(Nacnac)$ .

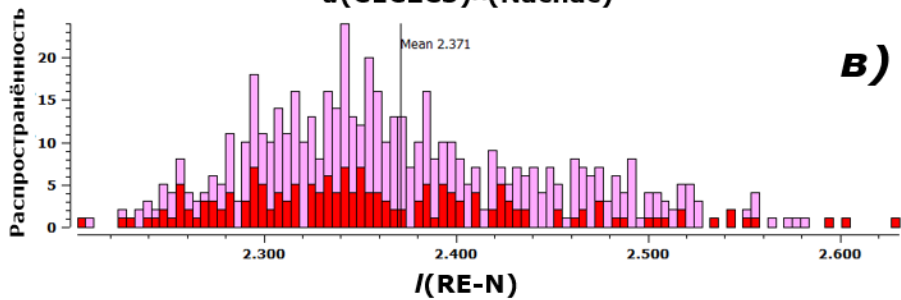
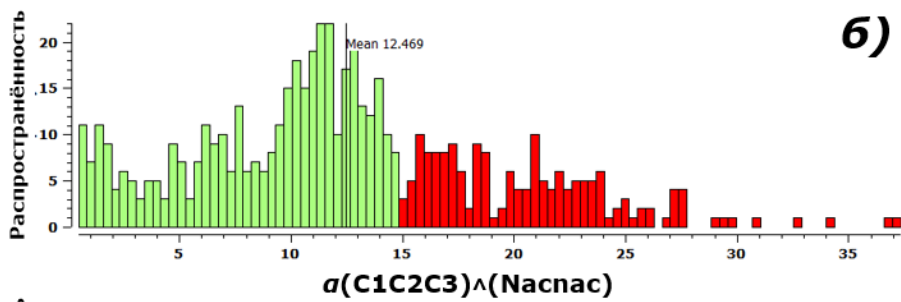
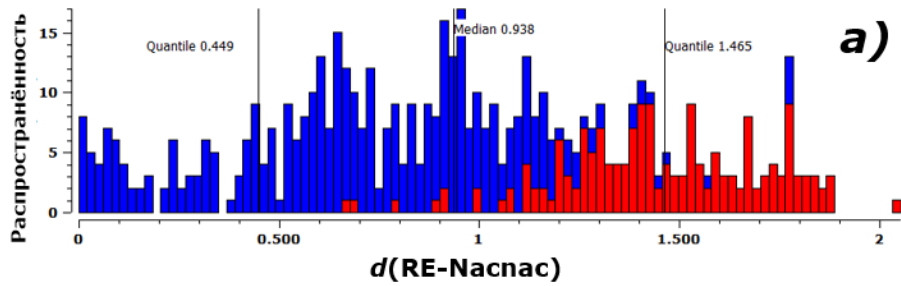




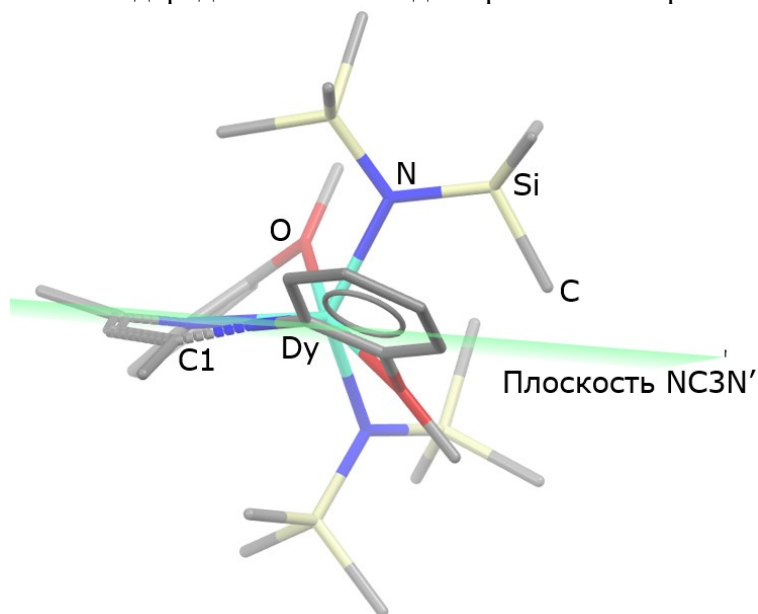
**Задано значение  $10^\circ < \alpha < 15^\circ$**



**Задано значение  $\alpha > 15^\circ$**

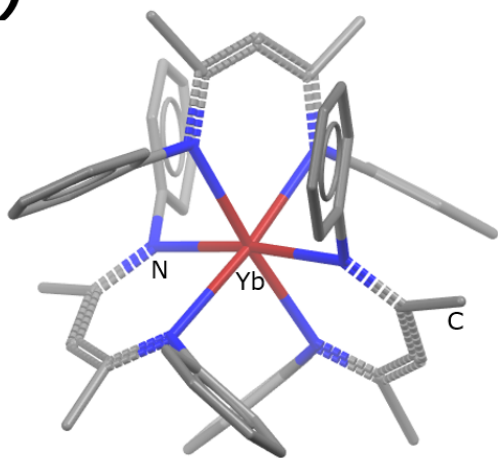


**Приложение 2.** Искажение плоскости дикетимината в  $[\text{Dy}(\text{Nacnac}^{o\text{-OMePh}})(\text{NTms})_2]$  в sapped sticks отображении. Атомы водорода не показаны для простоты восприятия.

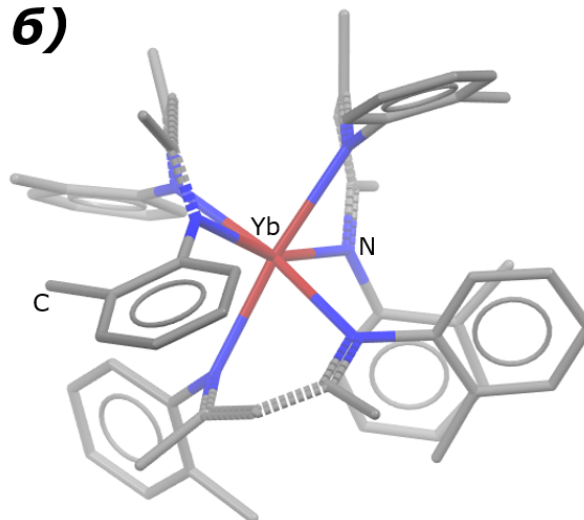


**Приложение 3.** Сравнение структур комплексов а)  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{\text{Ph}})_3]$  и б)  $[\text{Yb}(\text{Nacnac}^{o\text{-Tol}})_3]$  в sapped sticks отображении. Атомы водорода не показаны для простоты восприятия.

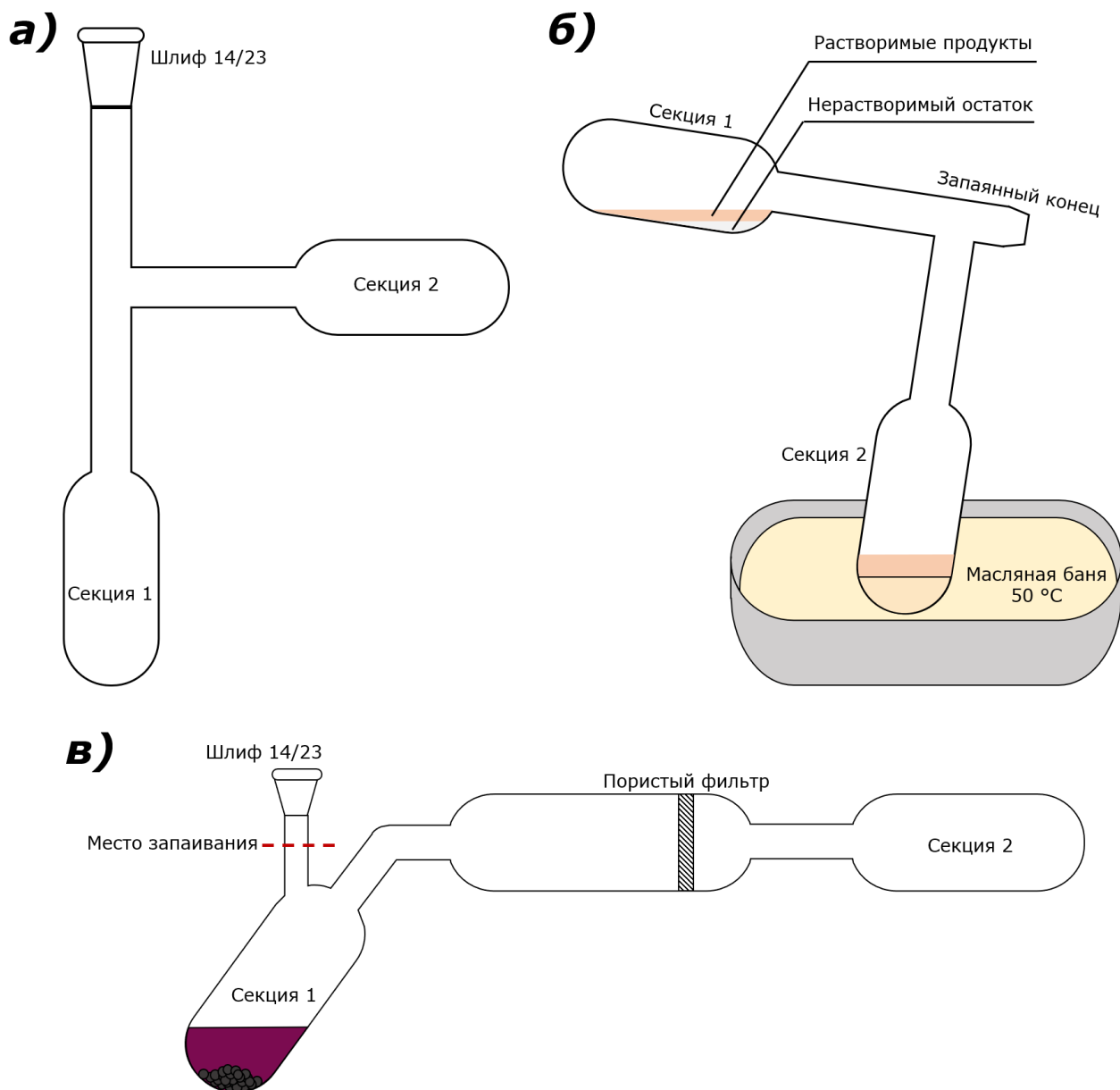
**а)**



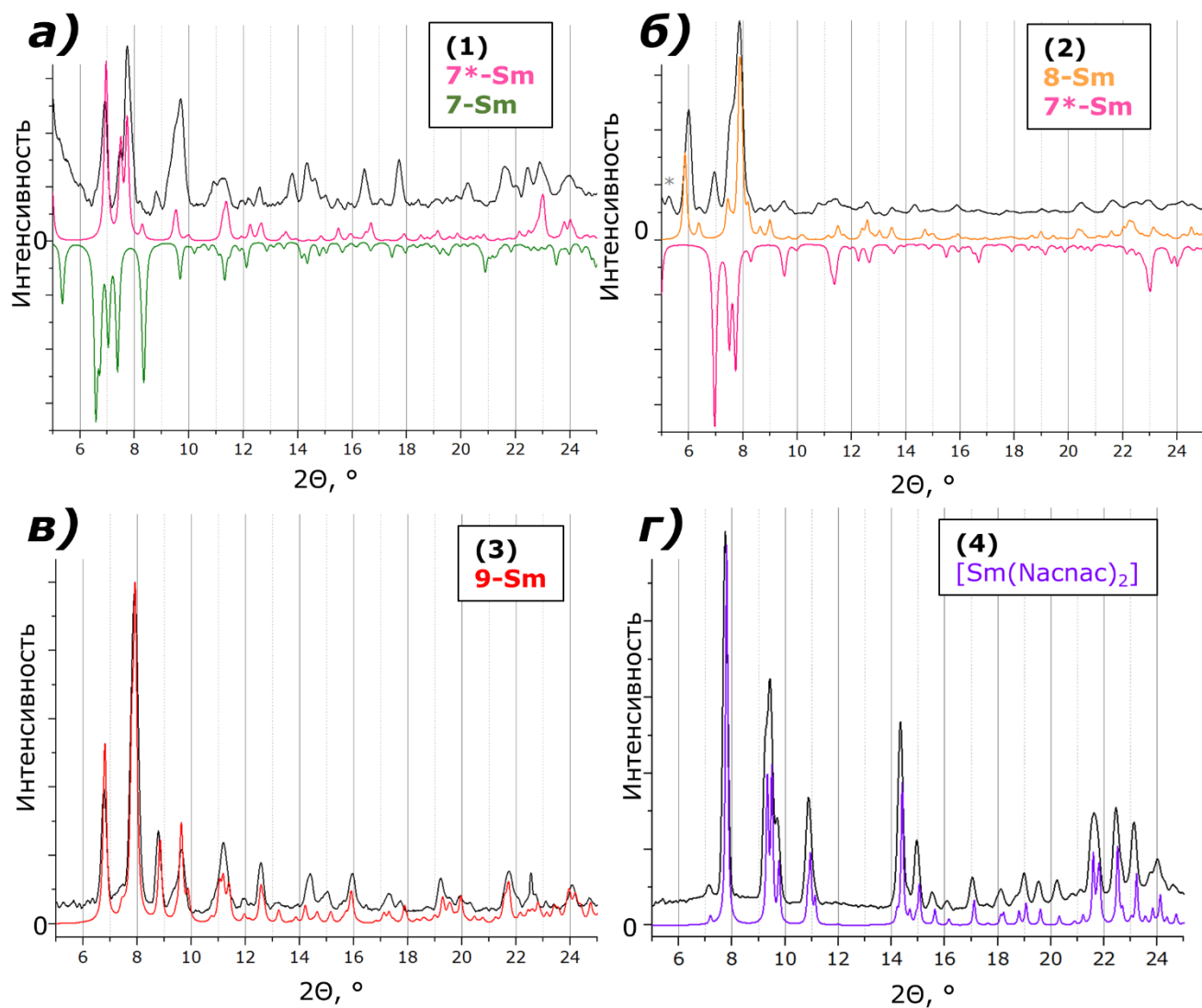
**б)**



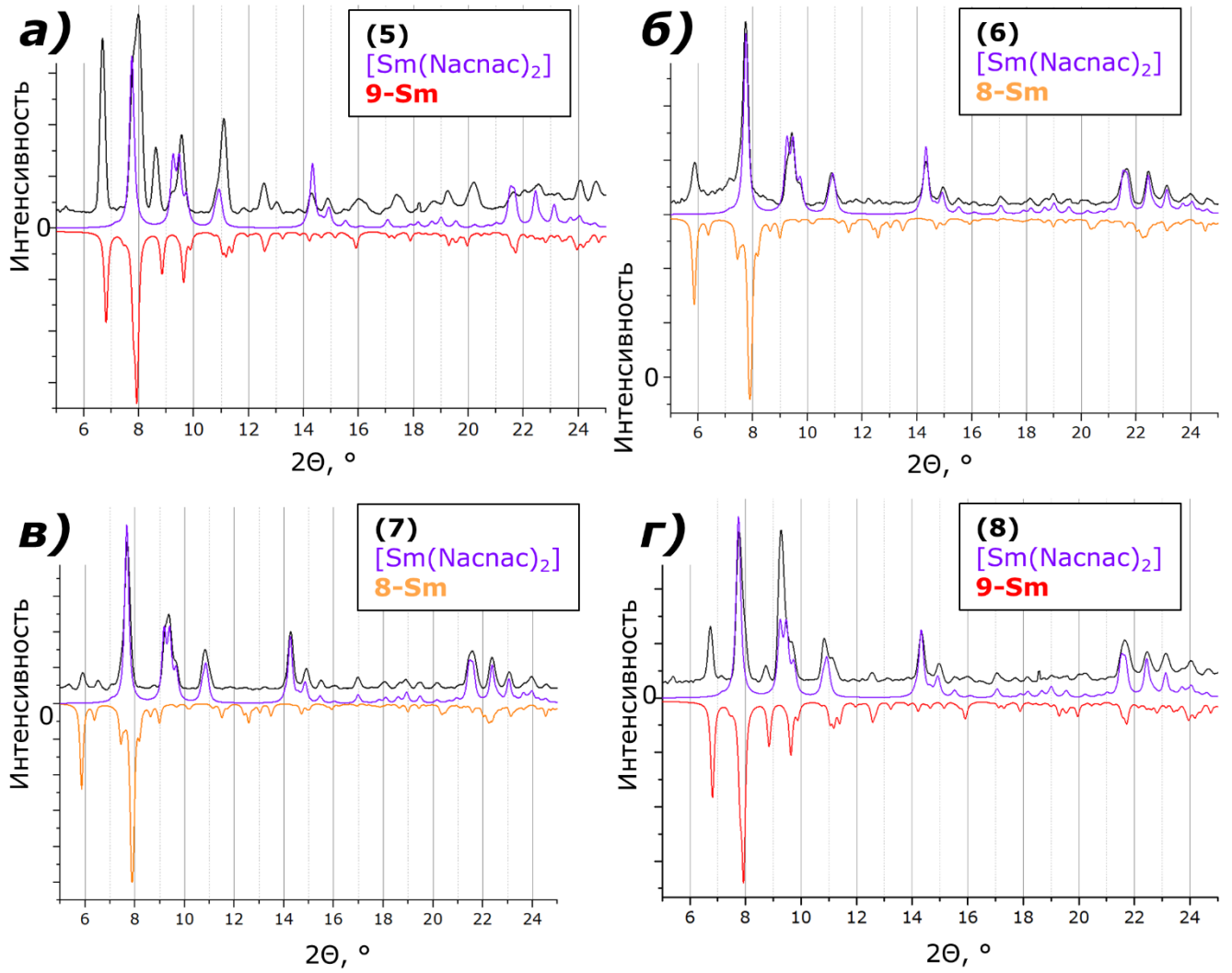
**Приложение 4.** Двухсекционная ампула, используемая для проведения процедуры экстракции:  
а) в незапаянном виде; б) во время экстракции. в) Экстрактор для синтеза иодидов лантаноидов.



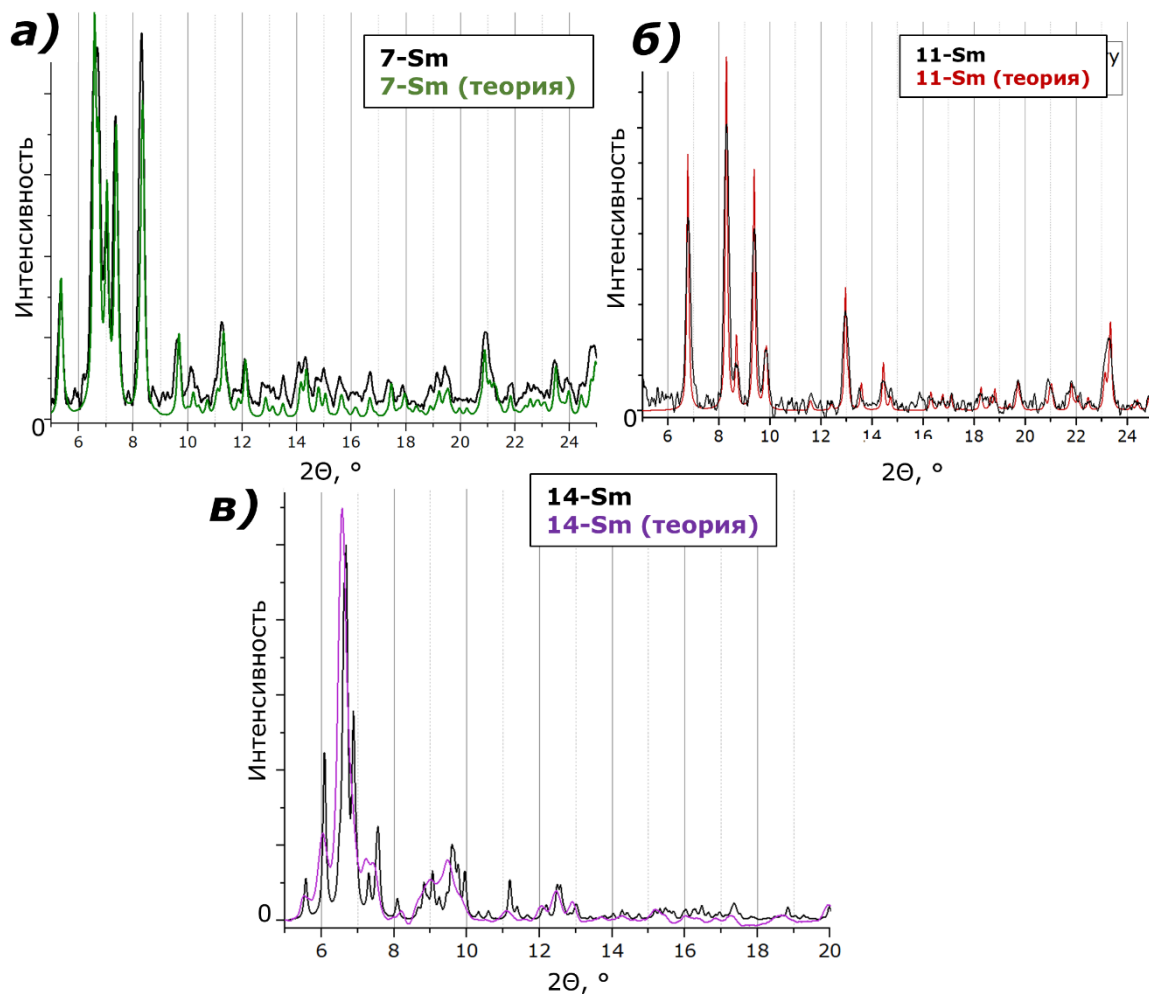
Приложение 5. Порошкограммы продуктов реакций 1-3 (схема 3.4) и продукта реакции 4 (схема 3.5).



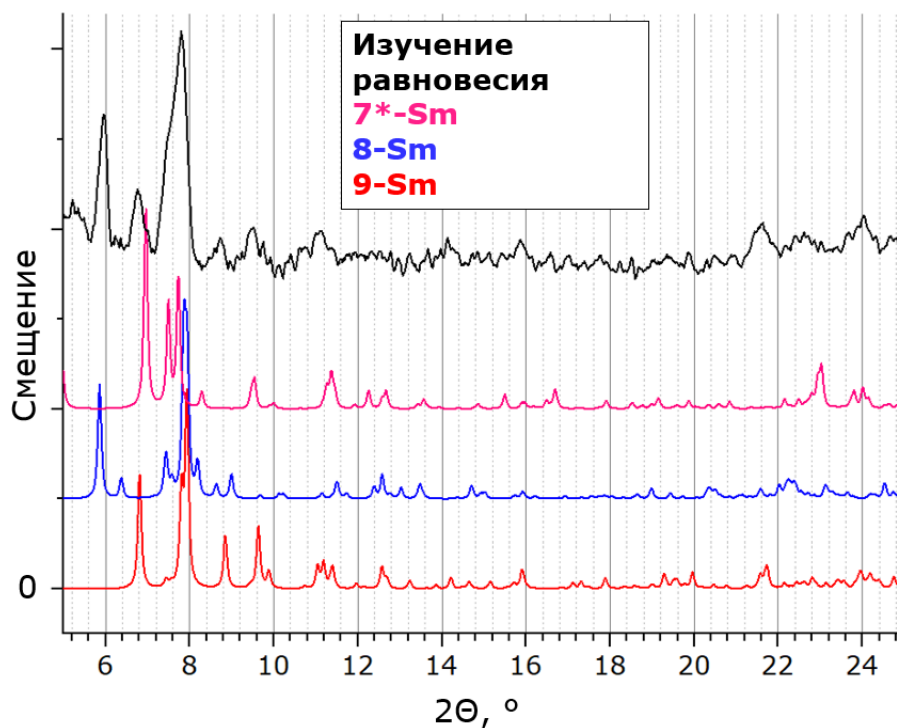
## Приложение 6. Порошкограммы продуктов реакций 5-8 (схема 3.5).



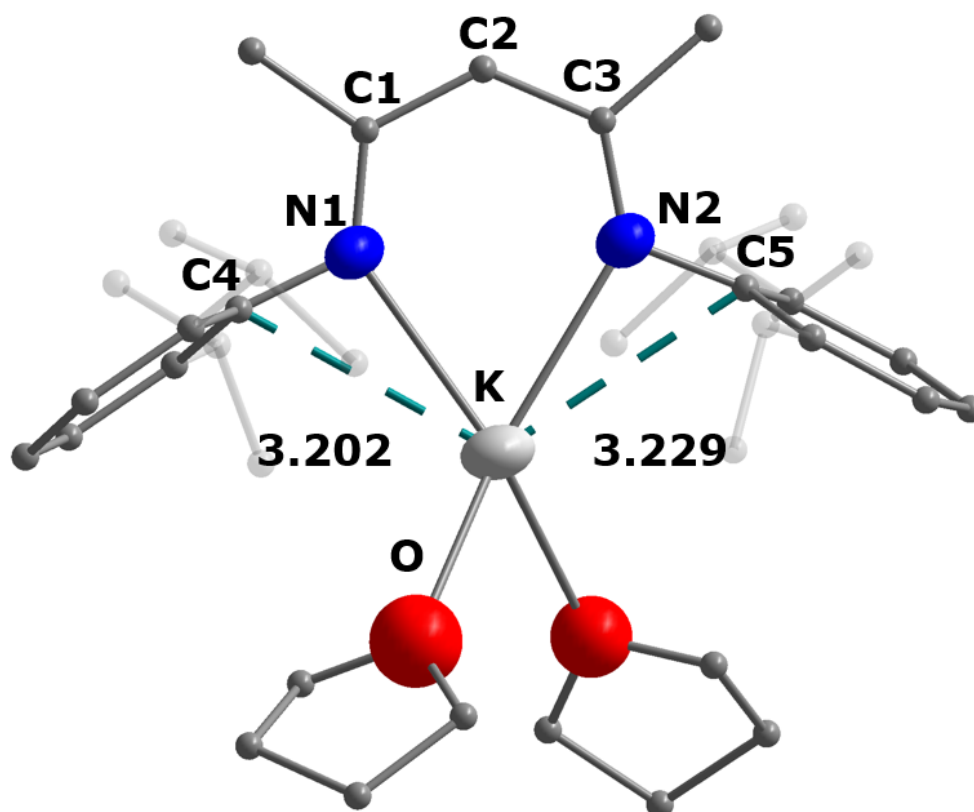
Приложение 7. Порошкограммы чистых веществ 7-Sm, 11-Sm и 14-Sm.



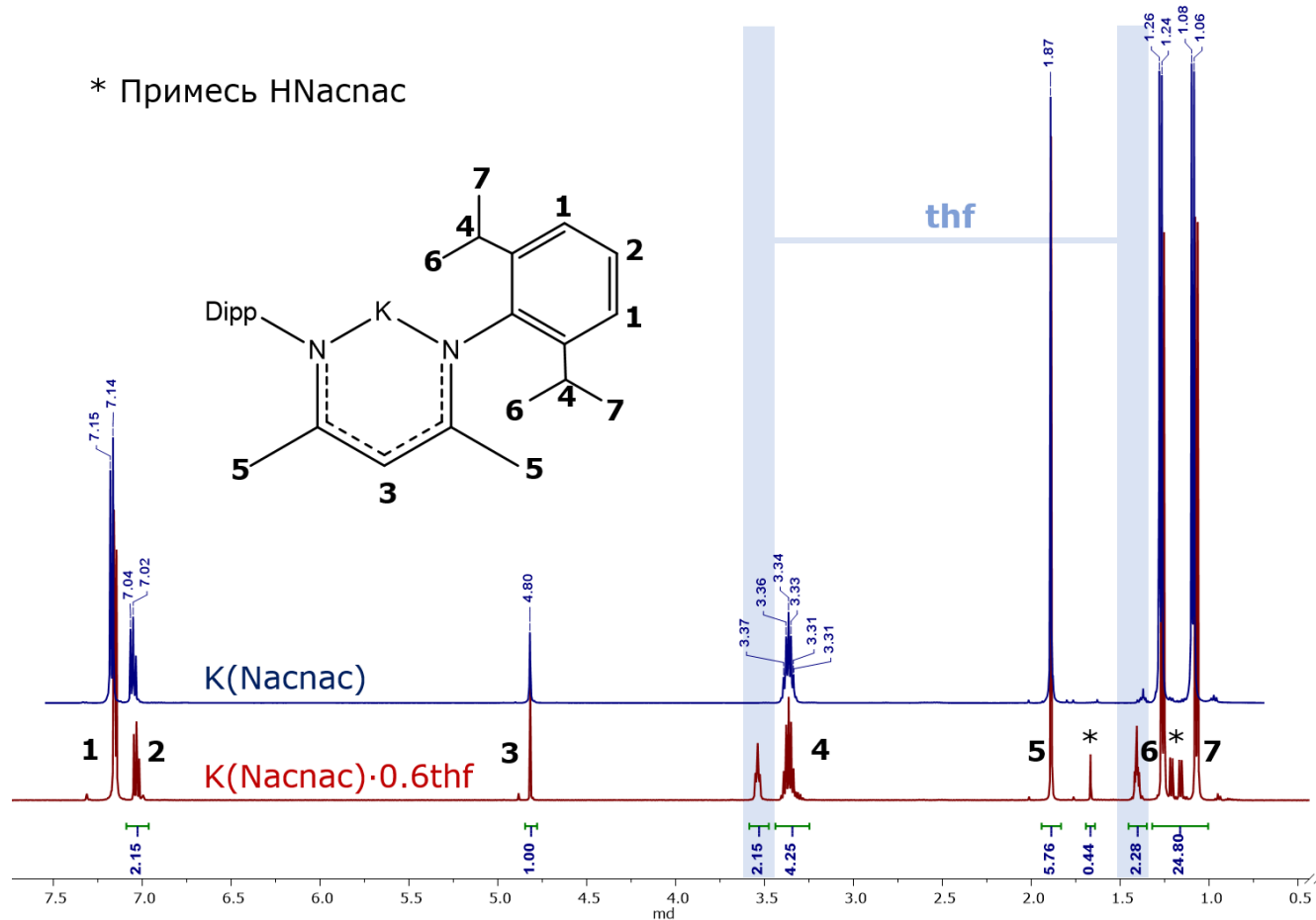
Приложение 8. Сравнение порошкограммы продукта эксперимента по изучению равновесия  $7^*-\text{Sm} \leftrightarrow 9-\text{Sm}$  и теоретические порошкограммы чистых веществ.



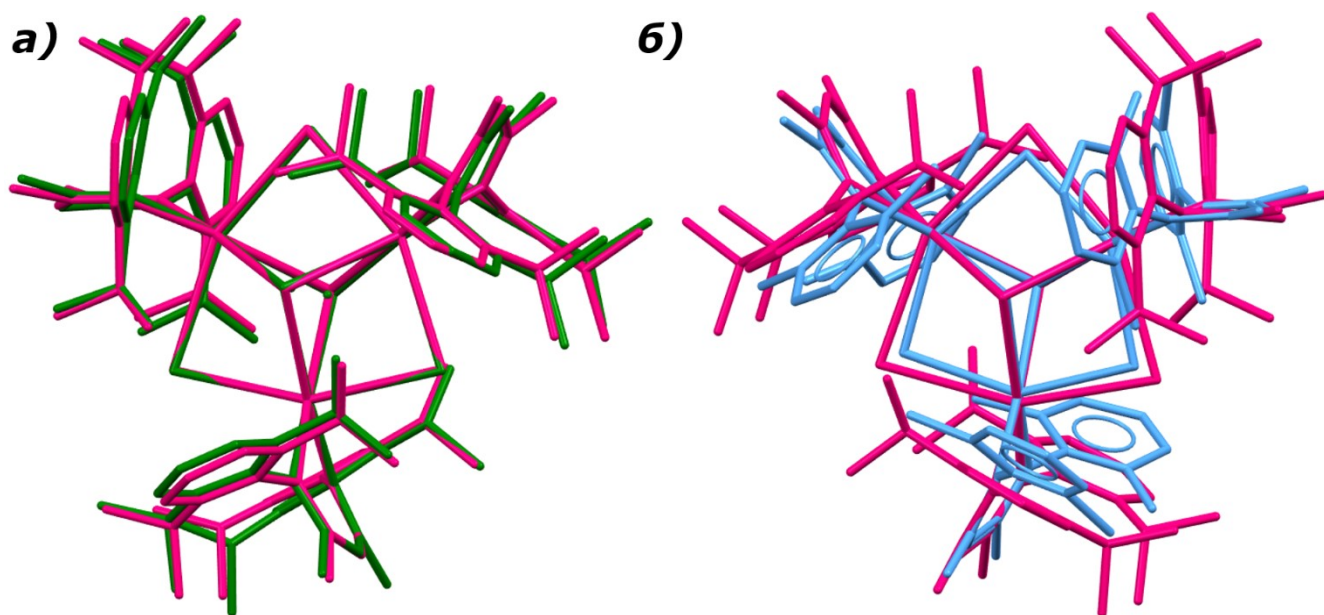
**Приложение 9.** Молекулярная структура соли  $[K(Nacnac)(thf)_2]$ ; данные ЯМР спектроскопии соединения с остаточным содержанием ТГФ и полностью высушенного в  $C_6D_6$ .



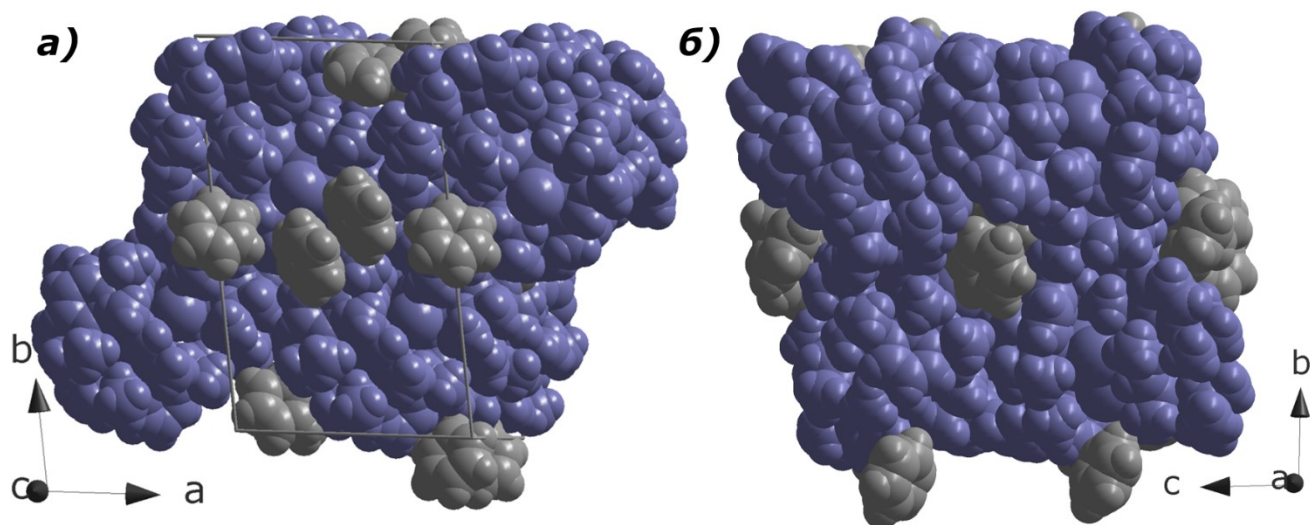
\* Примесь HНаснас



**Приложение 10.** Наложение молекул комплексов **12-Sm** (розовый), **13-Sm** (зелёный) и комплексного катиона  $[\{Y(Nacnac^{o-Xyl})(\mu-Cl)\}_3(\mu^3-Cl)_2]^+$  (голубой, CCDC Refcode IJAZID).



**Приложение 11.** Отображение упаковки комплекса **14-Sm** в виде Ван-дер-Ваальсовых сфер. Синим отображены молекулы комплекса, серым — кристаллизационные молекулы бензола.





**Приложение 12.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

Соединение	1-Nd·1.5Tol	1-Nd	1'-Nd·0.5Tol	1-Sm·thf
Формула	C <sub>47.5</sub> H <sub>69</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NdO <sub>2</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>57</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NdO <sub>2</sub>	C <sub>36.5</sub> H <sub>53</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NdO	C <sub>41</sub> H <sub>65</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sm
Мол. масса	1098.08	959.88	933.85	1038.10
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Пространственная группа	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>
<i>a</i> (Å)	10.752(2)	16.9416(7)	15.1186(11)	10.2949(7)
<i>b</i> (Å)	19.154(4)	12.3642(5)	12.2101(9)	20.0079(13)
<i>c</i> (Å)	23.433(5)	19.3087(8)	21.3672(15)	10.6284(7)
$\alpha$ (°)	90	90	90	90
$\beta$ (°)	100.31(3)	96.9280(10)	102.262(2)	92.868(2)
$\gamma$ (°)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4747.9(17)	4015.0(3)	3854.4(5)	2186.5(3)
<i>Z</i>	4	4	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ (г/см <sup>3</sup> )	1.536	1.588	1.609	1.577
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	2.431	2.862	2.977	2.791
<i>F</i> (000)	2200.0	1900.0	1840.0	1034.0
Область измерений, 2 $\theta$ (°)	4.124 to 50.054	3.92 to 57.448	3.864 to 55.816	3.836 to 51.362
Индексы областей	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Собрано рефлексов	38220	45858	49475	19022
Независимых рефлексов	8344	10 391	9215	4276
Поправка на поглощение макс./мин.	64/520	0/427	122/446	18/239
Добротность ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.928	1.110	1.075	1.163
Индексы [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0324 / 0.0688	0.0166 / 0.0379	0.0189 / 0.0429	0.0276 / 0.0555
Индексы ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ) [все данные]	0.0482 / 0.0722	0.0185 / 0.0388	0.0218 / 0.0444	0.0353 / 0.0601
Макс./мин. рефлекс (ε Å <sup>-3</sup> )	1.07/-1.87	0.55/-0.47	0.72/-0.55	1.52/-1.31

**Приложение 13.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

Соединение	1-Gd·thf	1-Tb	1-Tb (super)	1'-Dy·0.5thf
Формула	C <sub>41</sub> H <sub>65</sub> GdI <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>57</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Tb	C <sub>37</sub> H <sub>57</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Tb	C <sub>35</sub> H <sub>53</sub> DyI <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>1.5</sub>
Мол. масса	1045.00	974.56	974.56	942.09
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10.2426(4)	12.7128(5)	19.1978(6)	31.9845(6)
<i>b</i> (Å)	20.0490(9)	19.5799(6)	19.5799(6)	12.1125(3)
<i>c</i> (Å)	10.6372(7)	16.8372(5)	22.8398(8)	21.4148(5)
$\alpha$ (°)	90	94.1500(10)	102.7210(10)	90
$\beta$ (°)	92.955(2)	79.6990(10)	106.1380(10)	116.2470(10)
$\gamma$ (°)	90	107.4440(10)	97.7610(10)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2181.49(19)	3933.1(2)	7866.1(4)	7441.0(3)
<i>Z</i>	2	4	8	8
$\rho_{\text{calc}}$ (г/см <sup>3</sup> )	1.591	1.646	1.646	1.682
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	2.971	3.399	3.399	3.697
<i>F</i> (000)	1038.0	1920.0	3840.0	3688.0
Излучение	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Область измерений, 2 $\theta$ (°)	3.982 to 49.228	3.254 to 52.896	1.928 to 52.9	3.894 to 52.954
Индексы областей	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 5	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-40 ≤ <i>h</i> ≤ 33, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Собрано рефлексов	5152	35394	71164	24646
Независимых рефлексов	2613	16094	32268	7616
Поправка на поглощение макс./мин.	27/238	90/860	118/1663	21/385
Добротность ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.035	1.021	1.015	1.032
Индексы [ <i>I</i> >= 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0249 / 0.0560	0.0404 / 0.0881	0.0459 / 0.0993	0.0274 / 0.0502
Индексы ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ) [все данные]	0.0290 / 0.0579	0.0564 / 0.0959	0.0906 / 0.1202	0.0367 / 0.0530

**Приложение 14.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

Соединение	2-Nd	2-Sm	3-Nd·0.5thf	3-Sm·0.5Tol
Формула	C <sub>45</sub> H <sub>59</sub> N <sub>2</sub> NdOS <sub>2</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>59</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> Sm	C <sub>40.92</sub> H <sub>52.43</sub> I <sub>0.09</sub> N <sub>3.92</sub> NdO <sub>0.58</sub> S <sub>1.91</sub>	C <sub>42.5</sub> H <sub>53</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Sm
Мол. масса	852.30	858.41	824.86	834.36
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Пространственная группа	P-1	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	11.1865(4)	11.1790(8)	13.0036(9)	16.1365(3)
b (Å)	11.3643(4)	11.3678(8)	19.8211(15)	12.0457(3)
c (Å)	18.3806(6)	18.3725(13)	15.2826(11)	21.0881(6)
α (°)	89.3310(10)	89.106(2)	90	90
β (°)	81.5060(10)	81.413(2)	92.891(3)	95.9890(10)
γ (°)	64.6660(10)	64.768(2)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2085.31(13)	2085.3(3)	3934.0(5)	4076.64(17)
Z	2	2	4	4
ρ <sub>calc</sub> (г/см <sup>3</sup> )	1.357	1.367	1.393	1.359
μ (мм <sup>-1</sup> )	1.380	1.543	1.523	1.576
F(000)	886.0	890.0	1701.0	1720.0
Область измерений, 2θ (°)	3.972 to 51.486	3.966 to 54.49	3.368 to 51.51	2.538 to 57.474
Индексы областей	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 22	-14 ≤ h ≤ 14, -9 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 22	-15 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24, -18 ≤ l ≤ 18	-21 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 28
Собрано рефлексов	27,551	19,823	55,958	32,568
Независимых рефлексов	7952	9230	7506	10 544
Поправка на поглощение макс./мин.	2/480	0/470	10/465	35/454
Добротность (F <sup>2</sup> )	1.097	1.045	1.082	1.018
Индексы [I ≥ 2σ(I)] (R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> )	0.0172 / 0.0432	0.0325 / 0.0826	0.0245 / 0.0607	0.0333 / 0.0638
Индексы (R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> ) [все данные]	0.0179 / 0.0435	0.0364 / 0.0850	0.0286 / 0.0628	0.0502 / 0.0705

**Приложение 15.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

Соединение	2-Tb	2-Dy	3-Dy·0.34thf
Формула	C <sub>45</sub> H <sub>59</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> Tb	C <sub>44.84</sub> H <sub>58.87</sub> DyI <sub>0.03</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>1.98</sub>	C <sub>40.38</sub> H <sub>51.76</sub> DyN <sub>4</sub> O <sub>0.34</sub> S <sub>2</sub>
Мол. масса	866.98	870.94	825.28
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	11.1634(4)	11.1737(3)	12.8956(5)
<i>b</i> (Å)	11.3600(5)	11.3349(4)	19.6998(7)
<i>c</i> (Å)	18.3231(9)	18.2940(5)	15.2240(7)
$\alpha$ (°)	88.633(2)	88.5000(10)	90
$\beta$ (°)	81.303(2)	81.1760(10)	93.257(2)
$\gamma$ (°)	65.0100(10)	65.0310(10)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2079.83(16)	2073.65(11)	3861.3(3)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ (г/см <sup>3</sup> )	1.384	1.395	1.420
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	1.836	1.955	2.077
<i>F</i> (000)	896.0	898.0	1691.0
Область измерений, 2 $\theta$ (°)	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Индексы областей	4.076 to 52.962	4.072 to 55.888	3.384 to 51.456
Собрано рефлексов	-12 $\leq$ h $\leq$ 13, -13 $\leq$ k $\leq$ 14, -22 $\leq$ l $\leq$ 22	-14 $\leq$ h $\leq$ 14, -14 $\leq$ k $\leq$ 14, -24 $\leq$ l $\leq$ 21	-15 $\leq$ h $\leq$ 15, -22 $\leq$ k $\leq$ 24, -18 $\leq$ l $\leq$ 14
Независимых рефлексов	16619	17676	29367
Поправка на поглощение макс./мин.	7/479	7/484	6/446
Добротность (F <sup>2</sup> )	1.047	1.045	1.021
Индексы [ <i>I</i> $\geq$ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0252 / 0.0521	0.0195 / 0.0434	0.0239 / 0.0463
Индексы ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ) [все данные]	0.0252 / 0.0521	0.0195 / 0.0434	0.0239 / 0.0463

**Приложение 16.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

Соединение	4-Tb·2Tol	4-Nd·2Tol	[K(Nacnac)(thf) <sub>2</sub> ]
Формула	C <sub>96</sub> H <sub>118</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Tb <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>59</sub> N <sub>2</sub> NdS <sub>2</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>57</sub> KN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Мол. масса	1774.02	872.33	600.94
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Пространственная группа	P-1	P-1	Cc
<i>a</i> (Å)	11.4580(6)	11.5146(5)	10.9388(3)
<i>b</i> (Å)	14.6416(7)	14.6086(6)	47.7951(13)
<i>c</i> (Å)	15.2678(6)	15.3425(6)	21.1608(5)
$\alpha$ (°)	92.345(2)	92.132(2)	90
$\beta$ (°)	111.744(2)	111.633(2)	91.9760(10)
$\gamma$ (°)	111.629(2)	111.647(2)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2164.40(18)	2184.56(16)	11056.7(5)
<i>Z</i>	1	2	12
$\rho_{\text{calc}}$ (г/см <sup>3</sup> )	1.361	1.326	1.083
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	1.764	1.326	0.175
<i>F</i> (000)	916.0	1.326	3936.0
Область измерений, 2 $\theta$ (°)	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Индексы областей	4.004 to 55.83	4.176 to 51.428	3.408 to 48.832
Собрано рефлексов	-15 $\leq h \leq$ 15, -19 $\leq k \leq$ 19, -20 $\leq l \leq$ 13	-14 $\leq h \leq$ 14, -17 $\leq k \leq$ 17, -18 $\leq l \leq$ 18	-11 $\leq h \leq$ 12, -55 $\leq k \leq$ 55, -24 $\leq l \leq$ 24
Независимых рефлексов	36467	35540	74022
Поправка на поглощение макс./мин.	384/675	0/454	411/1349
Добротность ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.046	1.047	1.029
Индексы [ <i>I</i> $\geq$ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]			
Индексы ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ) [все данные]	0.0193 / 0.0449	0.0501 / 0.1063	0.0877 / 0.1587

**Приложение 17.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

Соединение	6'-Sm	6-Sm	7-Sm·Tol	8-Sm·0.5Tol
Формула	C <sub>37</sub> H <sub>57</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sm	C <sub>37</sub> H <sub>57</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sm	C <sub>123</sub> H <sub>172</sub> I <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Sm <sub>4</sub>	C <sub>94.5</sub> H <sub>135</sub> I <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Sm <sub>3</sub>
Мол. масса	839.09	839.09	2871.68	2202.83
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.8354(6)	8.5558(7)	17.3901(8)	13.1658(5)
<i>b</i> (Å)	39.068(2)	18.8555(16)	18.1179(4)	16.3099(7)
<i>c</i> (Å)	22.3398(14)	23.909(2)	39.9357(17)	24.2781(10)
$\alpha$ (°)	90	88.869(3)	90	78.6870(10)
$\beta$ (°)	98.594(2)	80.891(3)	90	84.096(2)
$\gamma$ (°)	90	86.627(3)	90	69.7250(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	7624.7(8)	3801.7(6)	12582.6(8)	4791.8(3)
<i>Z</i>	8	4	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ (г/см <sup>3</sup> )	1.462	1.466	1.516	1.527
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	2.381	2.388	2.867	2.826
<i>F</i> (000)	3392.0	1696.0	5704.0	2194.0
Излучение	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Область измерений, 2 $\theta$ (°)	2.118 to 51.478	1.726 to 49.426	4.08 to 48.814	3.3 to 61.002
Индексы областей	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 47, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -46 ≤ <i>l</i> ≤ 44	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Собрано рефлексов	68526	28301	60752	142506
Независимых рефлексов	14478	12767	19830	29229
Данные/ограничения/параметры	14478/594/947	12767/242/884	19830/207/1240	29229/241/1077
Добротность ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.039	0.946	1.025	1.036
Итоговые индексы <i>R</i> [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> )	0.0441 / 0.0775	0.0464 / 0.0688	0.0511 / 0.1118	0.0296 / 0.0559
Индексы ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ) [все данные]	0.0751 / 0.0855	0.0981 / 0.0822	0.0718 / 0.1255	0.0418 / 0.0617

**Приложение 18.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

Соединение	9-Sm·Tol	7*-Sm·Tol	10-Sm	11-Sm
Формула	C <sub>69</sub> H <sub>98</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub>	C <sub>131</sub> H <sub>188</sub> I <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Sm <sub>4</sub>	C <sub>116</sub> H <sub>164</sub> I <sub>5</sub> N <sub>8</sub> Sm <sub>4</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>82</sub> I <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Sm <sub>2</sub>
Мол. масса	1554.01	3015.88	2906.44	1643.57
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Пространственная группа	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	18.8922(4)	19.5589(10)	16.0554(5)	26.4238(4)
<i>b</i> (Å)	15.5827(3)	15.8084(8)	16.8461(5)	11.0446(2)
<i>c</i> (Å)	24.0773(4)	23.3407(13)	24.1330(7)	21.6109(3)
$\alpha$ (°)	90	90	101.0260(10)	90
$\beta$ (°)	103.7860(10)	114.0519(17)	101.3010(10)	99.6670(10)
$\gamma$ (°)	90	90	104.6150(10)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	6884.0(2)	6590.2(6)	5991.0(3)	6217.37(17)
<i>Z</i>	4	2	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ (г/см <sup>3</sup> )	1.499	1.520	1.611	1.756
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	2.628	2.742	3.266	3.893
<i>F</i> (000)	3112.0	3012.0	2858.0	3176.0
Излучение	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Область измерений, $2\theta$ (°)	3.43 to 55.754	3.44 to 51.424	2.836 to 52.744	5.332 to 61.018
Индексы областей	-23 $\leq h \leq$ 23, -20 $\leq k \leq$ 20, -31 $\leq l \leq$ 31	-23 $\leq h \leq$ 23, -19 $\leq k \leq$ 19, -27 $\leq l \leq$ 28	-20 $\leq h \leq$ 18, -20 $\leq k \leq$ 21, -30 $\leq l \leq$ 30	-37 $\leq h \leq$ 37, -15 $\leq k \leq$ 15, -30 $\leq l \leq$ 29
Собрано рефлексов	64965	55949	92228	57989
Независимых рефлексов	16005	12519	24333	9162
Данные/ограничения/параметры	16005/45/748	12519/113/724	24333/1/1253	9162/0/317
Добротность ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.019	1.014	1.017	1.024
Итоговые индексы <i>R</i> [ <i>I</i> $\geq$ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> )	0.0390 / 0.0713	0.0373 / 0.0668	0.0433 / 0.0826	0.0242 / 0.0480
Индексы ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ) [все данные]	0.0561 / 0.0799	0.0635 / 0.0763	0.0715 / 0.0960	0.0305 / 0.0508

**Приложение 19.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

Соединение	<b>12-Sm</b> ·3C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<b>13-Sm</b> ·PPh <sub>3</sub> ·Tol	<b>14-Sm</b> ·4C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Формула	C <sub>105</sub> H <sub>141</sub> I <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Sm <sub>3</sub> Te	C <sub>112</sub> H <sub>146</sub> I <sub>4</sub> N <sub>6</sub> PSeSm <sub>3</sub>	C <sub>115</sub> H <sub>155</sub> I <sub>3</sub> N <sub>6</sub> OSm <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>
Мол. масса	2573.58	2644.92	2724.4
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Пространственная группа	<i>P6<sub>3</sub>/m</i>	P-1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	16.6243(7)	14.7532(7)	16.0062(12)
<i>b</i> (Å)	16.6243(7)	16.3601(7)	26.6818(18)
<i>c</i> (Å)	22.5114(12)	22.7452(12)	26.7142(16)
$\alpha$ (°)	90	88.520(2)	92.069(2)
$\beta$ (°)	90	83.257(2)	90.006(2)
$\gamma$ (°)	120	85.007(2)	97.966(2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	5387.9(5)	5430.5(5)	11291.3(13)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ (г/см <sup>3</sup> )	1.586	1.618	1.603
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	3.064	3.135	2.912
<i>F</i> (000)	2358.0	2614.0	5208.0
Излучение	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Область измерений, 2 $\theta$ (°)	5.224 to 55.738	1.804 to 51.448	3.084 to 57.4
Индексы областей	-21 $\leq h \leq$ 15, -19 $\leq k \leq$ 21, -29 $\leq l \leq$ 29	-17 $\leq h \leq$ 17, -19 $\leq k \leq$ 19, -27 $\leq l \leq$ 27	-21 $\leq h \leq$ 21, -36 $\leq k \leq$ 36, -36 $\leq l \leq$ 36
Собрано рефлексов	33435	63953	57813
Независимых рефлексов	4370	20492	57813
Данные/ограничения/параметры	4370/0/171	20492/36/1065	57813/90/2114
Добротность ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.231	1.164	1.023
Итоговые индексы R [ <i>I</i> $\geq$ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> )	0.0805 / 0.1683	0.0872 / 0.1367	0.0667 / 0.1820
Индексы ( <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ) [все данные]	0.0862 / 0.1708	0.1163 / 0.1491	0.0807 / 0.1916