

**МАСЛОВА
ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА**

**ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА
В КОМПЛЕКСАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
С АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОМ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Федюшкин Игорь Леонидович

Официальные оппоненты: Доктор химических наук
Конченко Сергей Николаевич

Кандидат химических наук
Бубнов Михаил Павлович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится "08" сентября 2011 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Металлоорганическая химия редкоземельных элементов – относительно новое направление химической науки. Впервые о синтезе органических производных лантаноидов сообщили Уилкинсон и Бермингем в 1954 году. Однако систематические исследования в этой области появились только в середине 70-х годов двадцатого века и были связаны с работами Цуцуи, Дикона, Шумана, Андерсена, Эванса, Лапперта, Разуваева, Бочкарёва, Белецкой, Долгопласка, Булычева, Петрова и других. К настоящему времени химия органических производных лантаноидов сформировалась в отдельную, интенсивно развивающуюся область металлоорганической химии. Сегодня органические производные редкоземельных элементов имеют важное синтетическое и прикладное значение. Металлоорганические соединения лантаноидов применяются в катализе и органическом синтезе, используются для создания материалов с заданными электрическими, оптическими и магнитными свойствами, а также для создания получивших широкое распространение OLED-устройств¹.

Уникальность физико-химических свойств органических производных лантаноидов во многом обусловлена электронным строением f-элементов. Одной из особенностей этого семейства является способность семи металлов (Eu, Yb, Sm, Tm, Dy, Nd, La) образовывать соединения в степенях окисления как +2, так и +3. В ряду лантаноидов производные иттербия(II) и самария(II) наилучшим образом сочетают такие свойства как стабильность и реакционная способность. Действительно, двухвалентные производные этих металлов находят широкое применение в органическом и металлоорганическом синтезе в качестве одноэлектронных восстановителей ($\text{Ln}^{+2} \rightarrow \text{Ln}^{+3} + \text{e}^-$).

Примечательно, что не только металлы могут обладать редокс-активными свойствами. Органические лиганды, способные образовывать комплексы с металлами в нескольких степенях восстановления, называются редокс-

¹ OLED = organic light emitting diodes, органические светоизлучающие диоды.

активными. К ним относятся, например, о-бензохиноны, кетимины, ациклические α -диимины, а также аценафтен-1,2-диимины (bian). Последние демонстрируют уникальные редокс-свойства. Сочетание в аценафтен-1,2-диимидах нафталиновой и дииминовой систем позволяет им обратимо и последовательно восстанавливаться до моно-, ди-, три- и тетраанионного состояния. Наиболее ярко редокс-активность bian-лигандов проявляется в реакциях одноэлектронного окисления аценафтен-1,2-дииминовых комплексов *редокс-неактивных* металлов, таких как магний, кальций или алюминий. Ключевая роль в таких реакциях принадлежит не металлу, но bian-лиганду, который переходит из дианионного в моноанионное состояние, $(\text{bian})^{2-} \rightarrow (\text{bian})^{-} + e^{-}$.

Согласно литературным данным к настоящему моменту наибольшее развитие получила химия аценафтен-1,2-дииминовых комплексов d-переходных металлов, которые обладают каталитической активностью. Производные непереходных металлов с bian-лигандами интенсивно исследуются в ИМХ РАН с 2002 года. С того момента синтезированы десятки комплексов на основе металлов 1, 2, 13 и 14 групп. Однако, химия аценафтен-1,2-дииминовых производных f-элементов до последнего времени оставалась в тени. К началу данной работы было известно только пять комплексов редкоземельных элементов с bian-лигандами.^{2,3} Поэтому в качестве **объектов исследования** в данной работе были выбраны комплексы иттербия и самария с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен-1,2-дииминовым лигандом (dpp-bian). Лантаноид в сочетании с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом дает систему, включающую два различных редокс-активных центра, для которой можно ожидать необычные спектральные, магнитные и химические свойства, в том числе

² H. Schumann, M. Hummert, A.N. Lukoyanov, V.A. Chudakova, I.L. Fedushkin. Organometallic Compounds of the Lanthanides 182 [1]. Calcium and Neodymium Complexes Containing the dpp-BIAN Ligand System: Synthesis and Molecular Structure of $[(\text{dpp-BIAN})\text{CaI}(\text{THF})_2]_2$ and $[(\text{dpp-BIAN})\text{NdCl}(\text{THF})_2]_2$ // Z. Naturforsch. – 2007. – V. 62b. – P. 1107-1111.

³ K. Vasudevan A.H. Cowley. Synthesis and structures of 1,2-bis(imino)acenaphthene (BIAN) lanthanide complexes that involve the transfer of zero, one, or two electrons // Chem. Commun. – 2007. – P. 3464-3466.

«двухэлектронные» редокс-процессы. Более того, комплексы, в которых редокс-активным является не только металл, но и лиганд, являются целевыми объектами для реализации и изучения явления редокс-изомерии – обратимого внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд. Данный феномен впервые зафиксировали Пьерпонт и Буханан в 1980 году в *o*-бензохиноновом комплексе кобальта⁴ и Абакумов, Неводчиков и Черкасов на *o*-бензохиноновом производном родия.⁵ Позднее обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд был реализован на многочисленных комплексах *d*-металлов, содержащих редокс-активные лиганды. Сохраняющийся интерес к явлению обратимого внутримолекулярного переноса электрона обусловлен возможным применением редокс-изомерных систем в создании молекулярных сенсоров и наноразмерных устройств записи и хранения информации.

С учетом вышеизложенного **цель диссертационной работы** была сформулирована следующим образом: *изучение процессов внутри- и межмолекулярного переноса электрона в комплексах редкоземельных элементов с dpp-bian лигандом.*

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

- 1) синтез комплексов двухвалентных лантаноидов с дианионом dpp-bian.
- 2) проведение реакций окисления синтезированных комплексов иттербия и самария и сравнение их редокс-свойств.
- 3) установление распределения заряда между металлом и dpp-bian лигандом в продуктах реакций окисления с помощью спектральных, дифракционных и магнетохимических методов.
- 4) реализация внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд в комплексах лантаноидов с редокс-активным dpp-bian лигандом.

⁴ R.M. Buchanan, C.G. Pierpont. Tautomeric Catecholate-Semiquinone Interconversion via Metal-Ligand Electron Transfer. Structural, Spectral, and Magnetic Properties of (3,5-Di-tert-butylcatecholato)(3,5-di-tert-butylsemiquinone) (bipyridyl)cobalt(III), a Complex Containing Mixed-Valence Organic Ligands // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – V. 102. – P. 4951-4957.

⁵ Г.А. Абакумов, В.И. Неводчиков, В.К. Черкасов. Обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд в орто-семихиноновых комплексах родия. Явление редокс-изомерии в парамагнитных комплексах металлов // Докл. Акад. Наук СССР. – 1984. – Т. 278. – С. 641-645.

Методы исследования. Все синтезированные в работе комплексы чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому манипуляции, связанные с их синтезом, выделением и идентификацией, выполнялись с использованием стандартной техники Шленка в вакууме или атмосфере инертного газа. Состав и строение новых соединений устанавливали с использованием спектральных (ЭСП, ЯМР, ИК), дифракционных (РСА) и магнетохимических методов.

Научная новизна и практическая ценность работы заключаются в следующем:

- получено и охарактеризовано современными физико-химическими методами 22 новых комплекса редкоземельных элементов с dpp-bian лигандом, в том числе соединения двухвалентных иттербия и самария с дианионом dpp-bian, которые являются удобными стартовыми реагентами для синтеза аценафтен-1,2-дииминовых комплексов лантаноидов.
- установлено, что окисление комплексов двухвалентных иттербия и самария, содержащих дианион dpp-bian, может происходить как с участием металла, так и лиганда. Это позволило реализовать процессы двухэлектронного окисления аценафтен-1,2-дииминового комплекса самария, которые неосуществимы для аналогичных соединений щелочноземельных металлов.
- на примере галогенидных комплексов иттербия с dpp-bian обнаружен и экспериментально подтвержден феномен редокс-изомерии в соединениях редкоземельных элементов.
- установлено, что распределение заряда между металлом и аценафтен-1,2-диимином в синтезированных мономерных комплексах иттербия не зависит от температуры и природы растворителя.

На защиту выносятся следующие положения:

- методы получения новых комплексов иттербия и самария на основе редокс-активного лиганда dpp-bian.
- результаты исследования межмолекулярного переноса электрона в реакциях комплексов иттербия и самария с окислителями.

- термоиндуцированный обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд dpp-bian в комплексах иттербия в растворе и кристаллическом состоянии.
- данные о строении комплексов кальция, иттербия и самария с dpp-bian.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на 4 российских и 3 международных конференциях: XIII Нижегородская сессия молодых ученых (Нижний Новгород, 2008 г.), «International conference on organometallic and coordination chemistry» (Нижний Новгород, 2008 г.), «IV International Conference High-spin Molecules and Molecular Magnets» (Екатеринбург, 2008 г.), XIV Нижегородская сессия молодых ученых (Нижний Новгород, 2009 г.), XII конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода (2009 г.), XV Нижегородская сессия молодых ученых (Нижний Новгород, 2010 г.), «Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry» (Нижний Новгород, 2010 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и 7 тезисах докладов, две статьи направлены в печать (I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, E.V. Baranov, S. Demeshko, F. Meyer «Genuine redox isomerism in ytterbium complexes»; I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, E.V. Baranov, S. Demeshko «Monomeric ytterbium complexes with 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene»).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (325 наименований). Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, включает 20 таблиц, 55 схем и 40 рисунков.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00430), Минобрнауки РФ (контракт П1106) и фонда Александра фон Гумбольдта (Договор межинститутского партнерства между Техническим университетом Берлина и Учреждением Российской академии наук Институтом металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Комплексы лантаноидов(II) с дианионом dpp-bian. Подобно щелочноземельным металлам, иттербий и самарий, активированные йодом, восстанавливают 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian) до дианиона при кипячении в диметоксиэтаноле (dme) с образованием производных двухвалентных лантаноидов (dpp-bian)Yb(dme)₂ (**1**) и (dpp-bian)Sm(dme)₃ (**2**). Соединения **1** и **2** были выделены в виде темно-красных кристаллов с выходами 75 и 85 % соответственно.

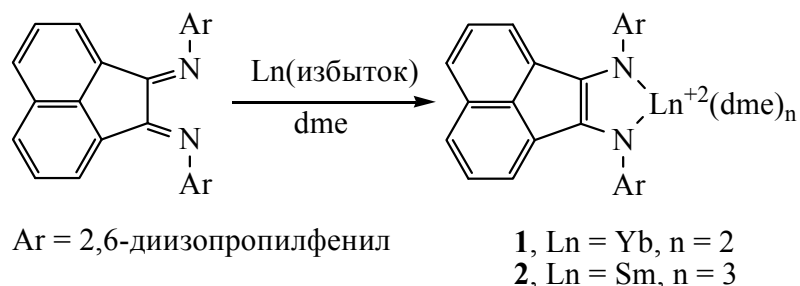


Схема 1

Комплексы **1** и **2** охарактеризованы элементным анализом, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопией. В отличие от диамагнитного производного **1** (Yb⁺², 4f¹⁴6s⁰), комплекс самария **2** парамагнитен (Sm⁺², 4f⁶6s⁰), его эффективный магнитный момент, определенный в thf методом Эванса (298 К), составляет 3.6 μ_B. Молекулярная структура **1** установлена методом РСА (Рис. 1). Длины связей в дииминовом фрагменте в (dpp-bian)Yb(dme)₂ указывают на дианионное состояние лиганда. Так, расстояния C(1)–N(1) и C(2)–N(2) (1.391(3) и 1.378 Å) в **1** заметно удлинены по сравнению со связями C–N в нейтральном dpp-bian (обе 1.282 Å, *Изв. АН, Сер. хим.* **2004**, № 12, 2634) и близки по значениям к таковым в комплексах щелочноземельных металлов с дианионом dpp-bian, (dpp-bian)Mg(thf)₃ и (dpp-bian)Ca(thf)₄ (ср. 1.390 и 1.397 Å соответственно, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3336). Длины связей Yb(1)–N(1) и Yb(1)–N(2) (2.347(2) и 2.363(2) Å) указывают на двухвалентное состояние иттербия в комплексе **1**.

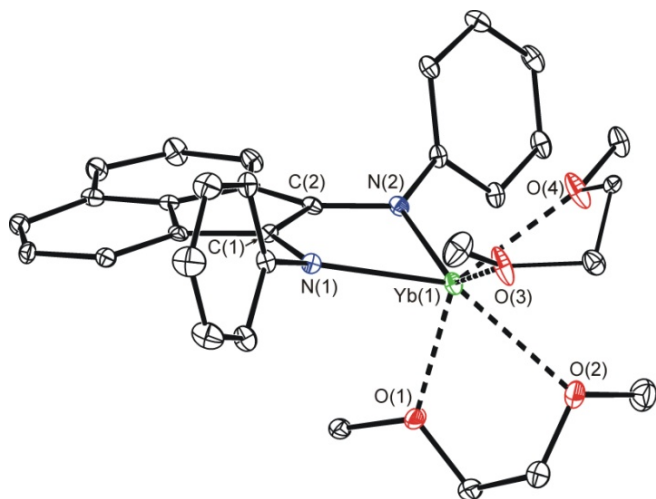


Рис. 1. Структура $(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2$ (**1**).

Так, Yb–N в $(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2$ значительно длиннее расстояний металл–азот в соединении иттербия(III) с дианионным 1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-1,3-бутадиеном (dpp-dad), $[(\text{dpp-dad})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]_2$ (ср. 2.222 Å; *Organometallics* **2010**, 29, 2610). В то же время Yb(1)–N(1) и Yb(1)–N(2) в соединении **1** близки к значениям длин связей Ca–N в $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$ (2.396(2) и 2.382(2) Å; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3336). Сравнение расстояний Ca–N и Yb–N корректно, поскольку ионные радиусы кальция(II) и иттербия(II) практически совпадают (1.00 и 1.02 Å соответственно; *Acta Crystallogr., Sect. A.* **1976**, 32, 751).

Межмолекулярный перенос электрона в аценафтен-1,2-дииминовых комплексах иттербия и самария. В отличие от родственных производных щелочноземельных металлов комплексы **1** и **2** содержат два редокс-активных центра, локализованных на металле и на аценафтен-1,2-дииминовом лиганде. Следовательно, в реакциях окисления **1** и **2** донором электрона может быть как ион лантаноида $\text{Ln}^{+2} \rightarrow \text{Ln}^{+3} + \text{e}^-$, так и лиганд $\text{dpp-bian}^{2-} \rightarrow \text{dpp-bian}^- + \text{e}^-$. При *одноэлектронном окислении* соединений **1** и **2** галогенсодержащими субстратами, нами была получена серия комплексов с общей формулой $[(\text{dpp-bian})\text{Ln}(\mu\text{-X})(\text{dme})_2]$ (Ln = Yb, Sm; X = галоген). Кроме того, для сравнения строения и свойств были синтезированы галогенидные аналоги, производные кальция $[(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\mu\text{-X})(\text{dme})_2]$ (Схема 2). Молекулярные структуры комплексов **3**, **4**, **6**, **7**, **8**, **9** и **10** были установлены методом РСА. Все соединения изоструктурны и представляют собой centrosymmetric димеры, образованные за счет мостиковых атомов галогена (Рис. 2).

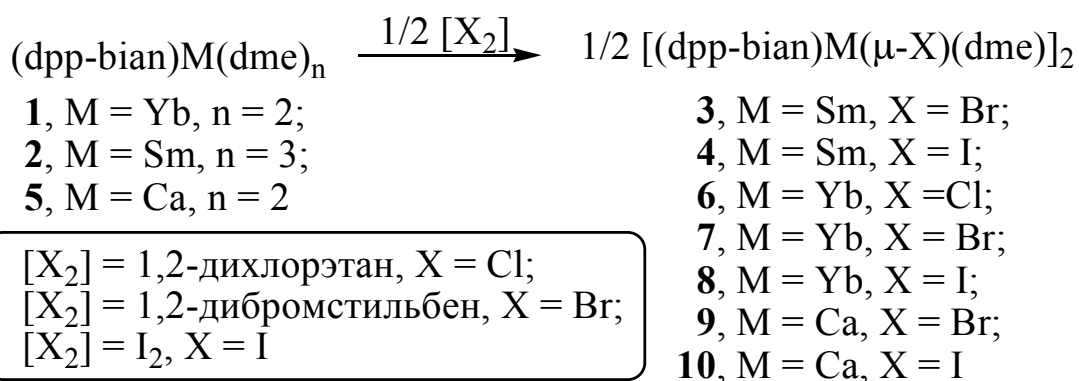


Схема 2

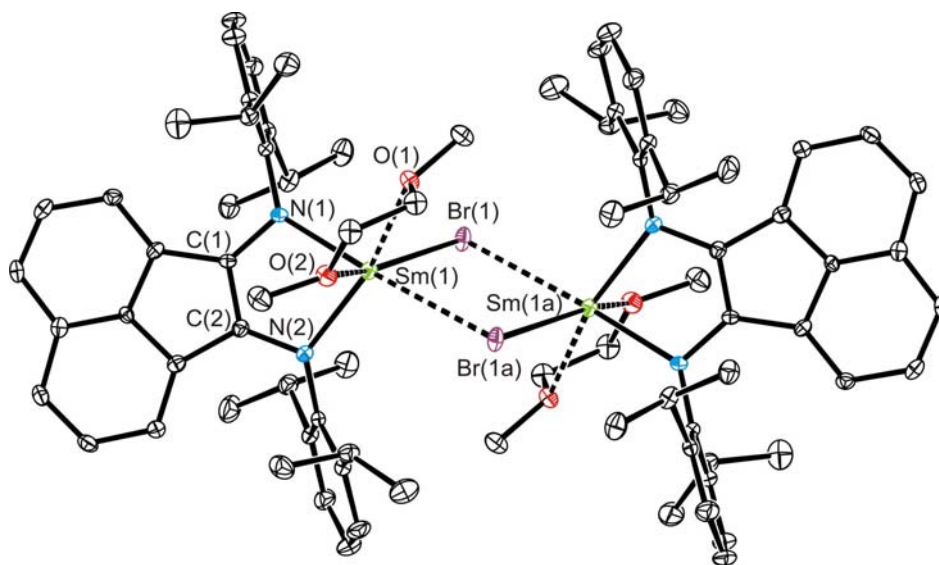


Рис. 2. Молекулярная структура $[(\text{dpp-bian})\text{Sm}(\mu\text{-Br})(\text{dme})]_2$ (**3**).

Несмотря на близкую геометрию молекул, электронное строение соединений **3**, **4**, **6-10** различно. Исследование распределения заряда между металлом и аценафтен-1,2-диимином широким набором физико-химических методов показало, что **3** и **4** являются производными трехвалентного самария, связанного с дианионом dpp-bian, а соединения кальция **9** и **10**, наоборот, содержат двухвалентный металл и анион-радикальный дииминовый лиганд. Комплексы трехвалентных металлов с дианионом dpp-bian имеют характерное синее окрашивание (максимум полосы поглощения лежит в области 620-690 нм), в то время как соединения с анион-радикалом dpp-bian вишнево-красного цвета (максимум полосы поглощения лежит в области 510-530 нм) (Рис.3).

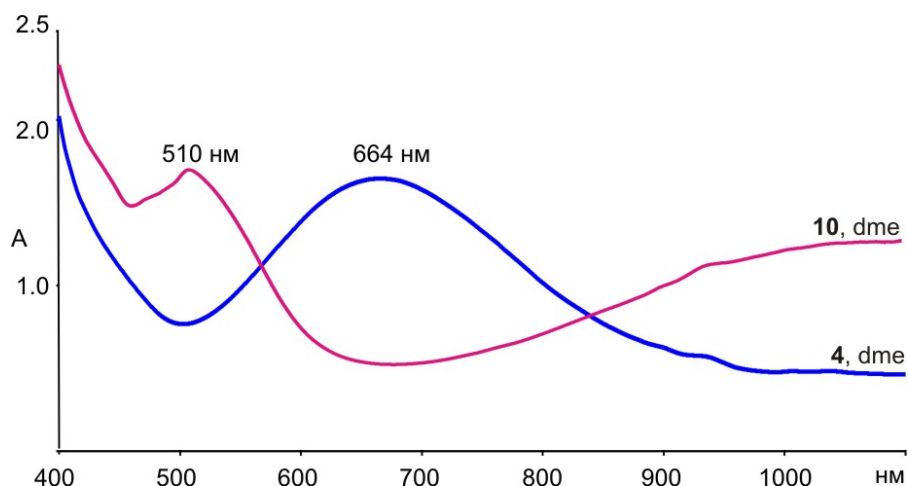
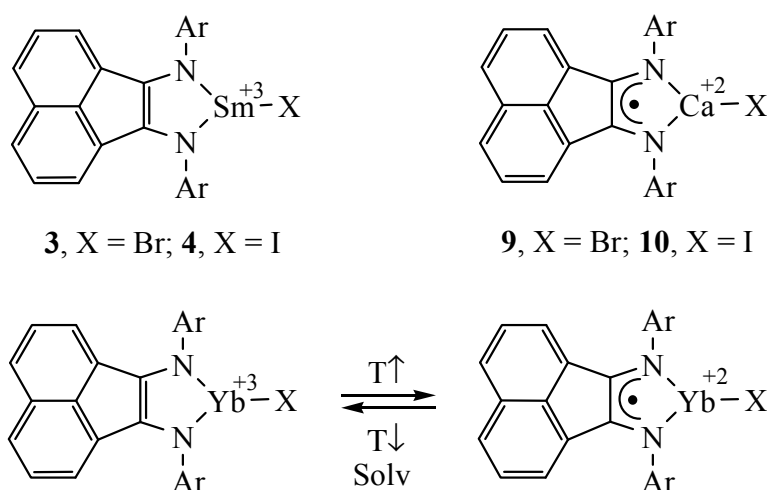


Рис. 3. Электронные спектры поглощения $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Sm}^{+3}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$ (**4**) и $[(\text{dpp-bian})^-\text{Ca}^{+2}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$ (**10**) в dme при 298 К.

Растворы комплексов иттербия **6-8** обладают интересным свойством, состоящим в изменении цвета в зависимости от температуры. Синий цвет в области низких температур сменяется красным при нагревании, что обусловлено обратимым термоиндуцированным внутримолекулярным переносом электрона металл-лиганд и будет рассмотрено во второй части автореферата. Распределение зарядов в $[(\text{dpp-bian})\text{M}(\mu\text{-X})(\text{dme})]_2$ представлено на Схеме 3.



6, X = Cl, Solv = dme, thf; **7**, X = Br, Solv = dme, thf; **8**, X = I, Solv = thf, Py

Схема 3

Наличие в комплексах $(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2$ (**1**) и $(\text{dpp-bian})\text{Sm}(\text{dme})_3$ (**2**) двух редокс-активных центров позволяет ожидать для них *двухэлектронные редокс-процессы*. Реакции соединений **1** и **2** с галогенсодержащими субстратами показывают, что окисляться может как металл, так и dpp-bian лиганд. В этом состоит главное отличие комплексов лантаноидов с dpp-bian от аналогичных производных магния и кальция, $(\text{dpp-bian})\text{Mg}^{+2}(\text{thf})_3$ и $(\text{dpp-bian})\text{Ca}^{+2}(\text{thf})_4$, для атомов металлов которых известна единственная степень окисления (+2). Однако, взаимодействие $(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2$ (**1**) с одним мольным эквивалентом йода в dme или thf протекает также, как реакции двухэлектронного окисления аценафтен-1,2-дииминных комплексов редокс-неактивных щелочноземельных металлов, $(\text{dpp-bian})\text{Mg}^{+2}(\text{thf})_3$ и $(\text{dpp-bian})\text{Ca}^{+2}(\text{thf})_4$ (*Изв. АН, Сер. хим.* **2004**, № 12, 2641). Иттербий(II) сохраняет свою степень окисления в ходе реакции, а $(\text{dpp-bian})^{2-}$ окисляется до нейтрального состояния и перестает быть связанным с металлом, вследствие чего комплекс разрушается.

В отличие от комплекса **1** взаимодействие $(\text{dpp-bian})\text{Sm}(\text{dme})_3$ (**2**) с одним мольным эквивалентом 1,2-дибромстильбена в dme или одним мольным эквивалентом йода в thf приводит к образованию продуктов двухэлектронного окисления $(\text{dpp-bian})\text{SmBr}_2(\text{dme})$ (**11**) и $(\text{dpp-bian})\text{SmI}_2(\text{thf})_2$ (**12**) соответственно (Схема 4). Аналогично получен комплекс $(\text{dpp-bian})\text{SmI}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2](\text{dme})$ (**13**): к раствору **2** в dme последовательно добавляли 0.5 эквивалента йода и 0.5 эквивалента тетраметилтиурамдисульфида (Схема 4). По обменной реакции **12** с tBuOK в thf было получено соединение $[(\text{dpp-bian})\text{SmI}(\text{OtBu})(\text{thf})_2]$ (**14**) (Схема 4). При двухэлектронном окислении комплекса **2** цвет раствора реакционной смеси меняется с красно-коричневого на синий, соответствующий продукту одноэлектронного окисления, содержащему дианион dpp-bian, и далее на вишнево-красный, характерный для анион-радикала аценафтен-1,2-диимина. Комплексы **11-14** выделены в виде красных кристаллов и охарактеризованы элементным анализом, спектральными и магнетохимическими методами. Строение **11-14** установлено методом РСА. Соединения **11-14** представляют собой производные трехвалентного самария с анион-радикалом dpp-bian.

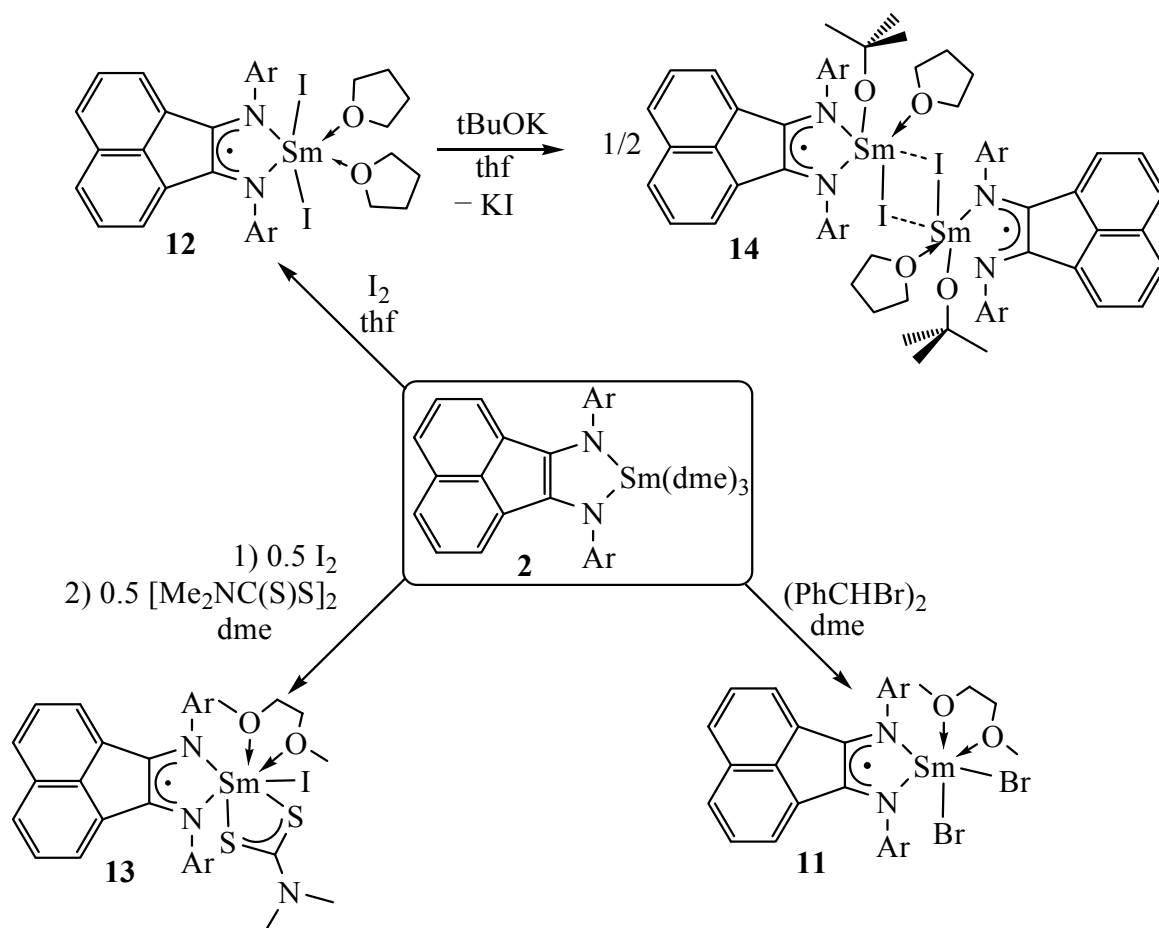


Схема 4

В продолжение изучения межмолекулярного переноса электрона мы исследовали взаимодействие соединения $(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2$ (**1**) с нейтральным dpp-bian . Продуктом реакции является комплекс, содержащий бислигандный анион, $[(\text{dpp-bian})_2\text{Yb}]^-[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]^+$ (**15**) (Схема 5). В реакции соединения **1** с калиевой солью $\text{K}(\text{dpp-bian})$ происходит восстановление анион-радикала dpp-bian до дианиона и образование *ate* комплекса, также включающего бислигандный фрагмент, $[(\text{dpp-bian})_2\text{Yb}][\text{K}(\text{dme})_3]$ (**16**) (Схема 6). Аналогичный *ate* комплекс $[(\text{dpp-bian})_2\text{Yb}][\text{K}(\text{thf})_2(\text{Et}_2\text{O})_3]$ (**16a**) образуется в реакции YbI_2 с калием и dpp-bian с последующей перекристаллизацией продукта из Et_2O . Комплекс самария с бислигандным анионом $[(\text{dpp-bian})_2\text{Sm}][\text{K}(\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**17**), аналог **16** и **16a**, получен по реакции SmI_2 с dpp-bian и металлическим калием в толуоле. Окисление соединения **17** йодом привело к образованию нейтрального бислигандного комплекса самария(III) $(\text{dpp-bian})_2\text{Sm}$ (**18**) (Схема 7).

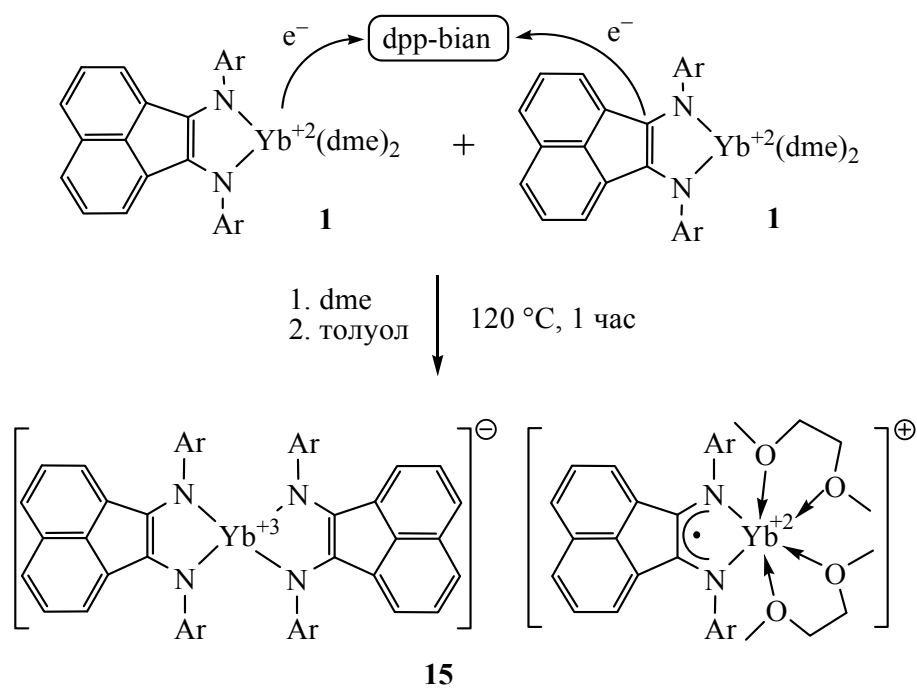


Схема 5

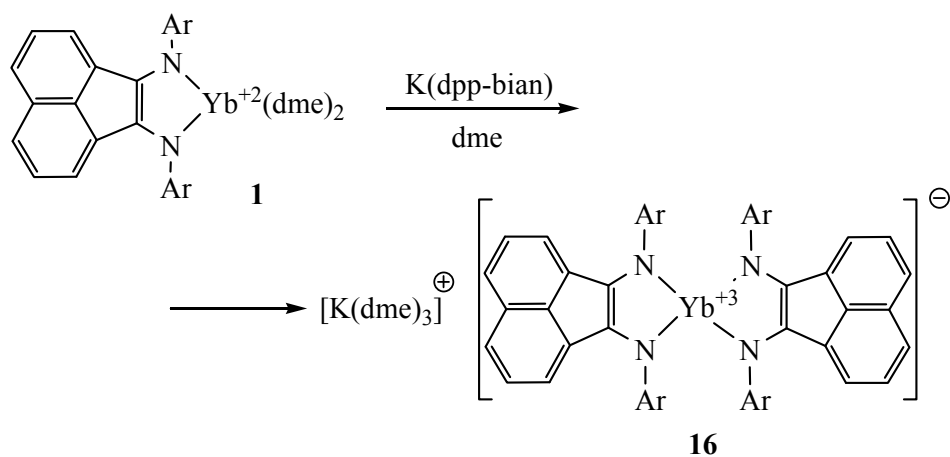


Схема 6

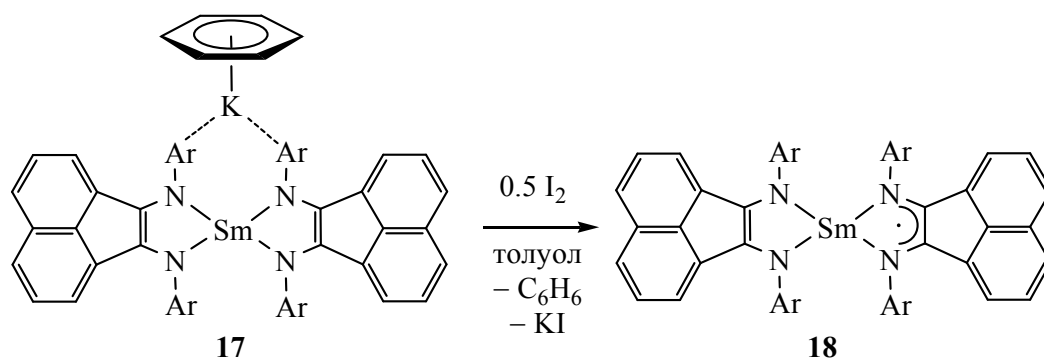


Схема 7

Соединения **15-18** были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы элементным анализом, ЭСП, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопией. Молекулярные структуры комплексов **15**, **16a**, **17** и **18** были установлены методом РСА.

Внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд в комплексах иттербия с dpp-bian. Комплексы иттербия $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-X})(\text{dme})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **6**; Br , **7**; I , **8**) привлекают внимание необычным поведением в растворе. В сольватирующих растворителях (**6** в dme и thf; **7** в dme и thf; **8** в thf и Py) соединения **6-8** обратимо изменяют цвет в зависимости от температуры: красный цвет при нагревании сменяется синим при охлаждении. Данное явление было отнесено к изменению распределения зарядов в молекулах комплексов в результате термоиндуцированного внутримолекулярного переноса электрона dpp-bian лиганд–металл (Схема 3). Мониторинг термохромных переходов проводился методом ЭСП в интервале 278-368 К. Электронные спектры поглощения соединения **7** в dme представлены на Рис. 4. Аналогичная спектральная картина наблюдалась для соединений **6** и **8** в dme и пиридине соответственно.

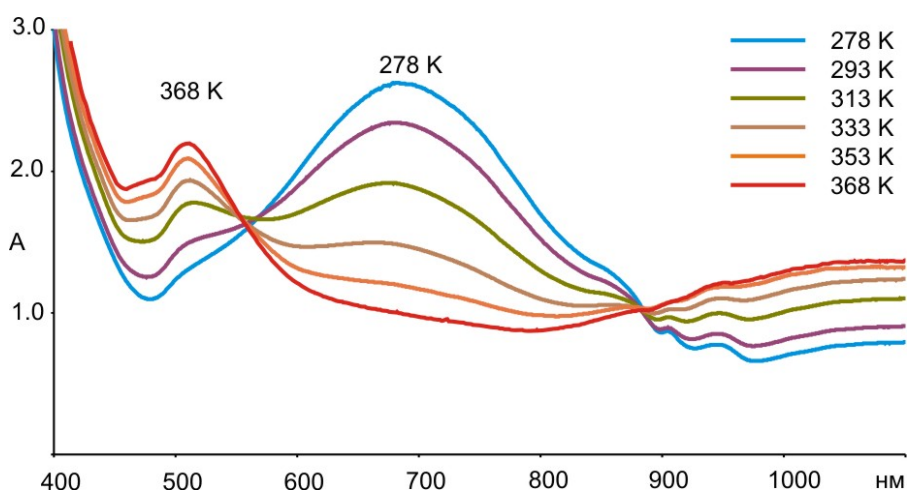


Рис. 4. Электронные спектры поглощения комплекса **7** в dme.

Как и ожидалось, при изменении температуры меняется не только цвет растворов $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-X})(\text{dme})]_2$, но и магнитный момент комплексов **6-8**,

измеренный в растворе методом Эванса. На Рис. 5 представлены зависимости μ_{eff} от T для **6-8** в растворах сольватирующих растворителей. Магнитные моменты **6-8** возрастают с понижением температуры, что подтверждает превращение формы с диамагнитным Yb(II) в форму с парамагнитным Yb(III) (в области 90-300 К μ_{eff} иона Yb^{+3} составляет $4.5 \mu_{\text{B}}$).⁶

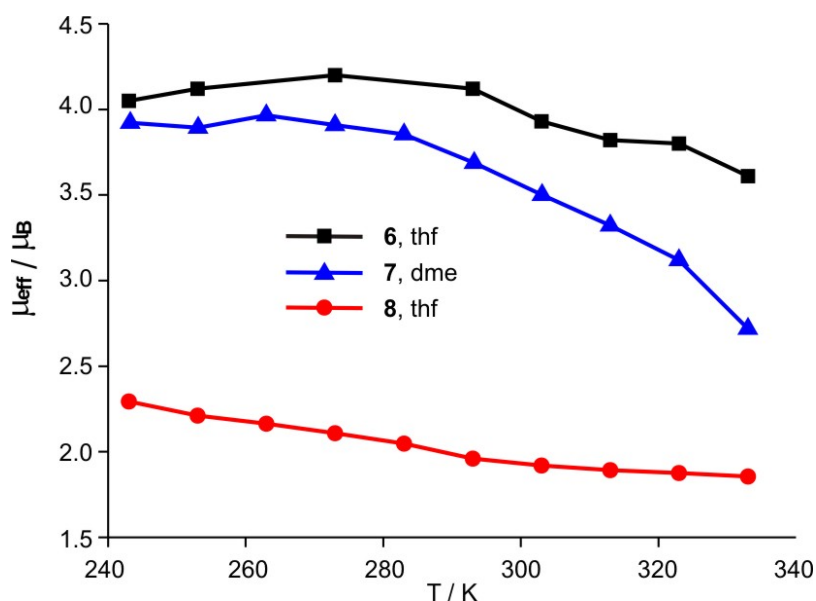


Рис. 5. Зависимость μ_{eff} (на один Yb) от T для комплексов **6**, **7** и **8** в растворе.

Для комплексов **6-8** в растворе была зафиксирована зависимость редокс-превращений от типа растворителя. В некоординирующих растворителях, таких как бензол или толуол, комплексы **6-8** не меняют цвет. Так, электронный спектр **7** в толуоле при 278 К содержит полосу поглощения с максимумом при 515 нм, соответствующую анион-радикалу dpp-bian. Однако, в электронном спектре поглощения комплекса **7** (Рис. 4) при той же температуре в dme наиболее интенсивной является полоса при 683 нм, относящаяся к дианиону dpp-bian. В ряде сольватирующих растворителей в поведении соединений **6-8** также наблюдаются отличия. Наиболее ярко они проявляются в йодном

⁶ The theory of electric and magnetic susceptibilities. J.H. Van Vleck / Oxford: Clarendon Press, 1932. – 384 p.

производном **8**: при переходе от пиридина к thf и далее к dme равновесие $[Yb(III)] \leftrightarrow [Yb(II)]$ сдвигается вправо, в сторону формы с двухвалентным иттербием и моноанионом dpp-bian. Влияние природы растворителя на равновесие форм говорит об особой роли сольватирующих молекул в редокс-превращениях **6-8**. Спектральные и магнитные данные **6-8**, полученные в различных растворителях, указывают на то, что внутримолекулярный перенос электрона в **6-8** в растворе сопровождается равновесием димер-мономер (Схема 8).

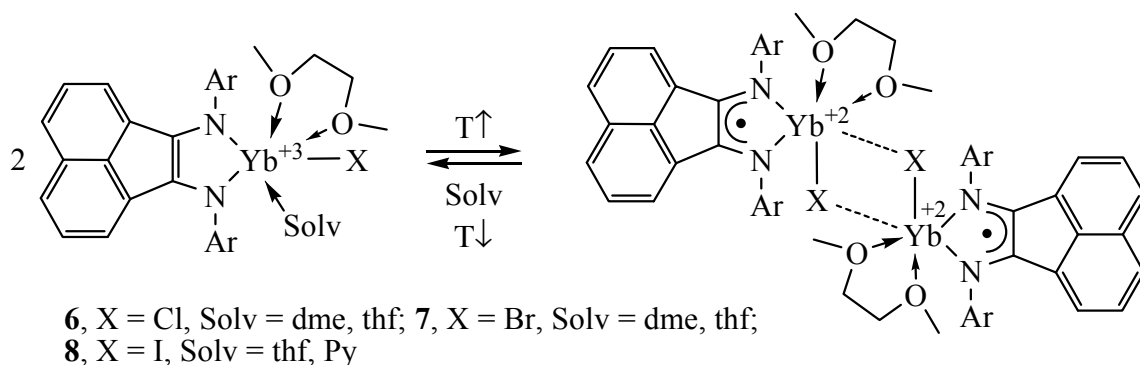


Схема 8

Температурные зависимости эффективных магнитных моментов комплексов **6-8** в кристаллическом состоянии определены на SQUID магнетометре (Рис. 6). Магнитные моменты хлорного и бромного производных (**6** и **7**) *возрастают с понижением температуры*. Такое магнитное поведение соединений иттербия ранее не наблюдалось: соединения иттербия(II) диамагнитны, а магнитные моменты соединений иттербия(III) монотонно уменьшаются с понижением температуры. Возрастание μ_{eff} при охлаждении соответствует превращению Yb(II) в Yb(III), то есть термически индуцированному внутримолекулярному переносу электрона с металла на лиганд. Особенностью соединений **6** и **7** является несовпадение зависимостей μ_{eff} от T при охлаждении и последующем нагревании. Это обусловлено магнитной анизотропией кристаллов, которые ориентируются в магнитном поле при низких температурах, вызывая появление намагниченности образца. Тот же эффект объясняет несовпадение первой кривой μ_{eff} от T (**6-1**) с последующими в случае хлорного комплекса (Рис. 6).

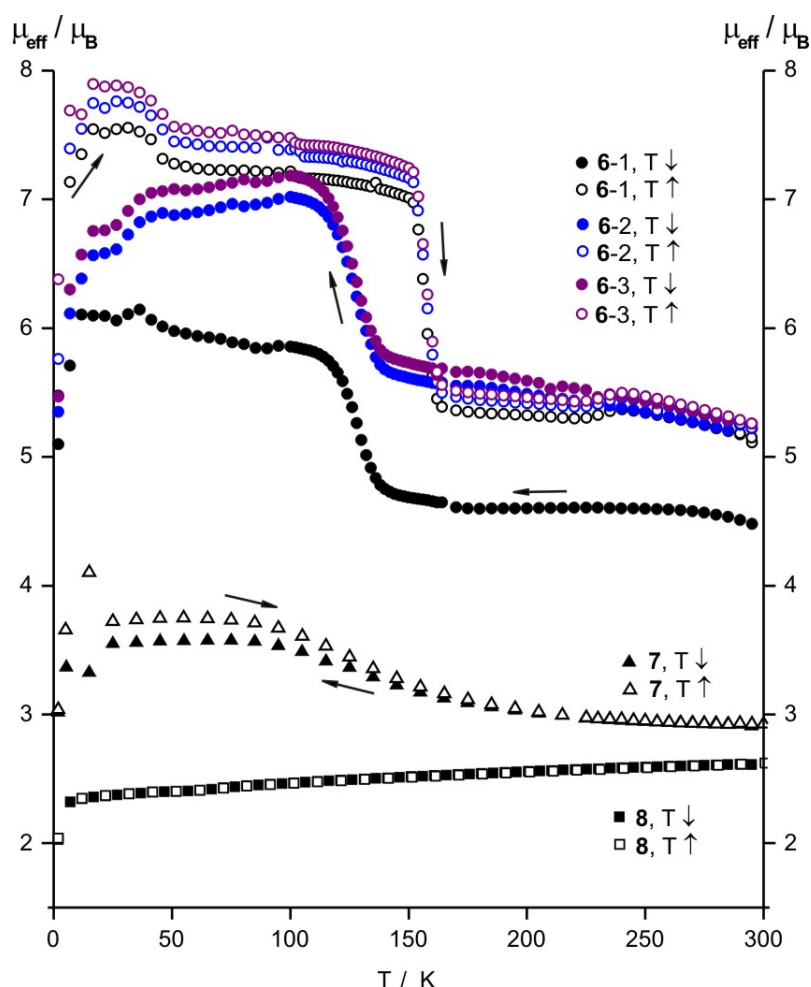
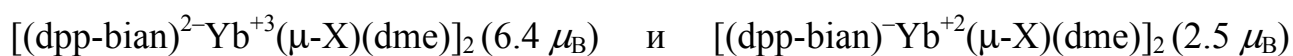


Рис. 6. Зависимость μ_{eff} (на 2Yb) от T для кристаллических образцов **6-8**.

Величины μ_{eff} для соединения **6** значительно превышают таковые для **7**. В основе этих различий лежит возможность существования в твердой фазе трех электронных форм: двух «крайних»



и «промежуточной»



То есть, для соединений **6** и **7** превращение происходит между разными парами редокс-изомеров (Схемы 9 и 10). В отличие от **6** и **7** йодный комплекс **8** не демонстрирует редокс-изомерных превращений в кристаллическом состоянии. С понижением температуры от 300 до 12 К значение μ_{eff} комплекса **8** практически не меняется (300 К: $\mu_{\text{eff}} = 2.6 \mu_{\text{B}}$; 12 К: $\mu_{\text{eff}} = 2.4 \mu_{\text{B}}$) (Рис. 6).

Среднее значение $\mu_{\text{eff}} = 2.5 \mu_{\text{B}}$ совпадает с величиной, ожидаемой для изомера $[(\text{dpp-bian})^{-}\text{Yb}^{+2}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$.

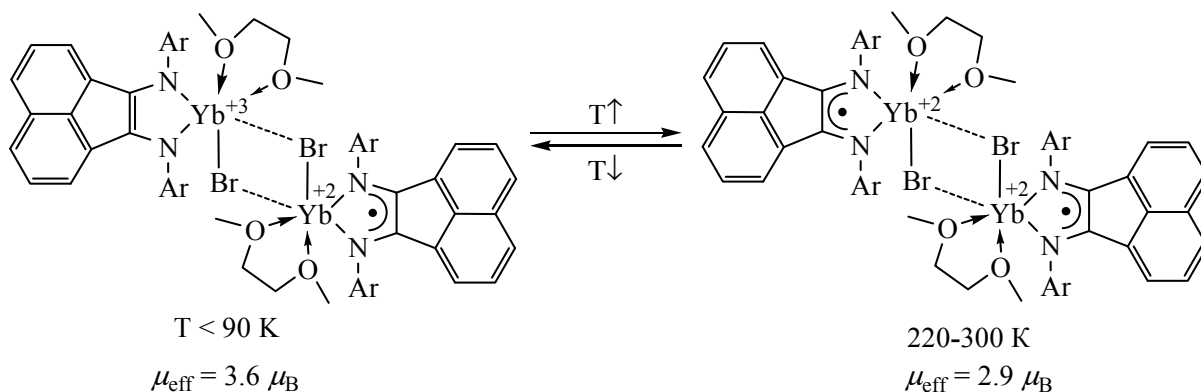


Схема 9

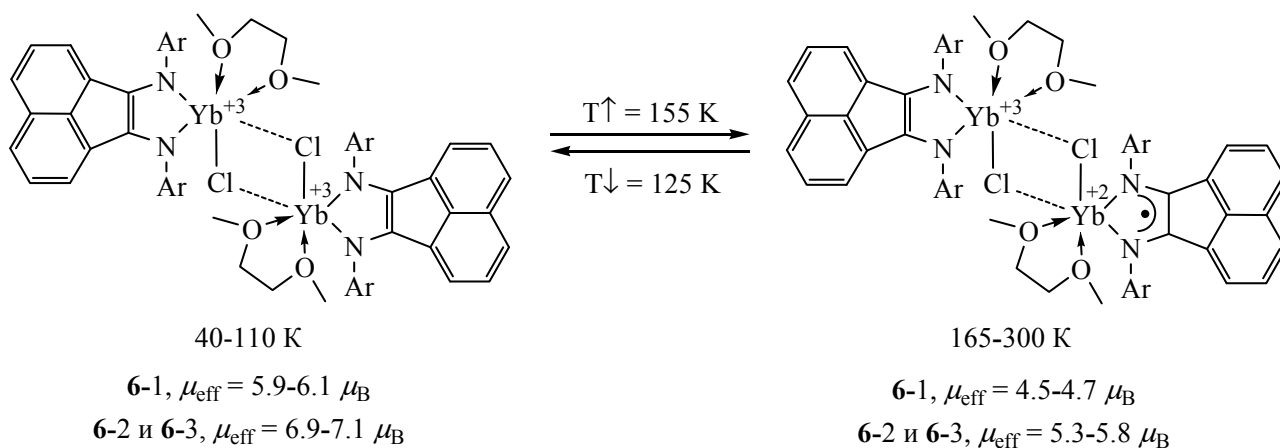


Схема 10

Мономерные комплексы иттербия с dpp-bian лигандом. Димерное строение галогенидных производных иттербия **6-8** вносит некоторые трудности в изучение внутримолекулярного переноса электрона. В сольватирующих растворителях димеры могут диссоциировать. Кроме того, наличие нескольких парамагнитных центров усложняет интерпретацию магнитных данных. С целью получения новых редокс-изомерных комплексов, а также для сравнения спектральных и магнитных свойств нами синтезирована серия мономерных комплексов иттербия: циклопентадиенильное производное $(\text{dpp-bian})\text{Yb}[\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]$ (**20**), фенолятное $(\text{dpp-bian})\text{Yb}[2,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2\text{O}](\text{dme})$ (**21**), дитиокарбаматное $(\text{dpp-bian})\text{Yb}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2](\text{dme})$ (**22**) и бипиридилное

(dpp-bian)Yb(bpy)₂ (**23**). Комплексы **20** и **21** синтезированы обменными реакциями производного [(dpp-bian)Yb(μ-I)(dme)]₂ (**8**) с соответствующими солями калия (Схема 11), соединения **22** и **23** получены окислением соединения **1** тетраметилтиурамдисульфидом и 2,2'-бипиридилем соответственно.

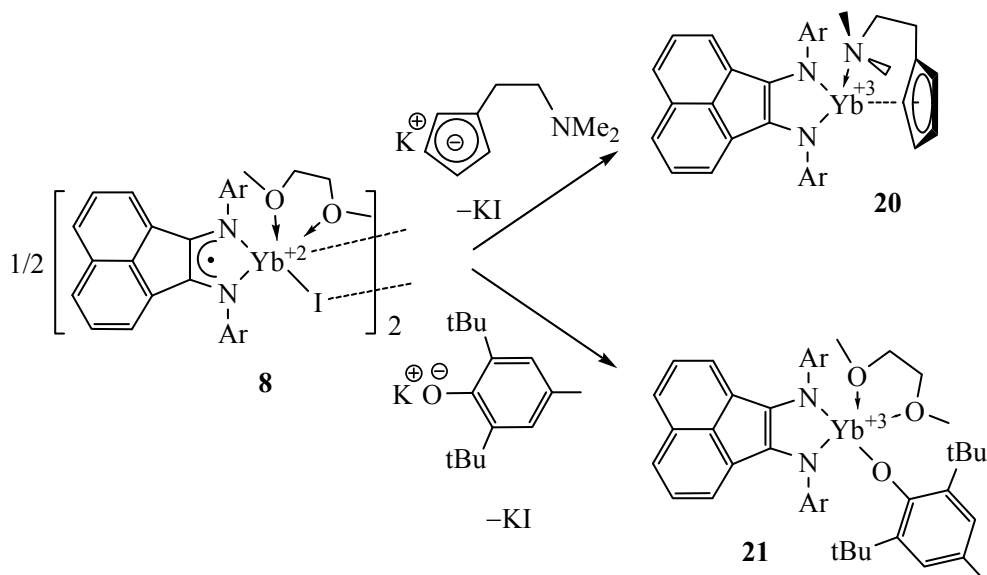


Схема 11

При синтезе комплексов **20** и **21** происходит внутримолекулярный перенос электрона с металла на dpp-bian из-за изменения редокс-свойств металлоцентра, что, в свою очередь, вызвано изменением природы лиганда-зрителя. Так, исходный комплекс **8** содержит Yb(II) и анион-радикал dpp-bian, в то время как продукты обменных реакций **20** и **21** являются производными трехвалентного иттербия с дианионным ацецнафтен-1,2-диимином. Очевидно, что Yb(II) в сочетании с циклопентаденильным или с фенолятным лигандом является более сильным восстановителем, чем [YbI]⁺. Таким образом, лиганд-зритель, связанный с металлоцентром, изменяет его потенциал и тем самым определяет распределение заряда между металлом и dpp-bian. Мономерные комплексы **20-23** выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы элементарным анализом, спектральными (ИК, ЭСП) и дифракционными методами (РСА), а также магнетохимически. Согласно полученным данным соединения **20-23** являются производными трехвалентного иттербия и содержат дианион dpp-

bian. Так, в электронных спектрах комплексов **21-23** присутствует интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 660-700 нм, характерная для соединений Ln(III) с дианионом dpp-bian. Магнитные моменты **20**, **21** и **23** при 300 К составляют $4.4 \mu_B$, $4.3 \mu_B$ и $4.5 \mu_B$ соответственно, что подтверждает трехвалентное состояние металла в этих соединениях. В отличие от редокс-изомерных комплексов **6-8**, электронная структура мономерных производных **20-23** не меняется при изменении температуры и природы растворителя.

Таким образом, при выполнении работы синтезировано 24 новых органических производных кальция, иттербия и самария. Все соединения исследованы современными физико-химическими методами. Молекулярные структуры всех соединений, кроме комплексов **2** и **16**, установлены методом РСА. Строение и свойства комплексов иттербия и самария с аценафтен-1,2-диимином исследованы в контексте внутри- и межмолекулярного переноса электрона.

ВЫВОДЫ

1. Прямым синтезом получены аценафтен-1,2-дииминовые комплексы иттербия и самария, содержащие два редокс-активных центра: редкоземельный металл и дииминовый лиганд. Установлено, что одноэлектронное окисление полученных соединений может происходить как с участием металла, так и дианионного dpp-bian лиганда.
2. Показано, что соединения двухвалентных кальция и иттербия одного и того же состава являются изоструктурными, поскольку величины ионных радиусов этих металлов близки.
3. На комплексе самария(II) с дианионом dpp-bian был реализован процесс двухэлектронного окисления, что позволило получить серию производных трехвалентного самария с анион-радикалом dpp-bian.
4. На примере нейтрального и катионного производных иттербия, $(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2$ и $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})_2]^+$, показано, что использование редокс-

активных лигандов в химии лантаноидов позволяет получать изоструктурные комплексы с различным электронным состоянием лиганда.

5. В галогенидных комплексах иттербия с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом в кристаллическом состоянии обнаружена термоиндуцированная редокс-изомерия – обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд. Превращение одного редокс-изомера в другой сопровождается значительными изменениями спектральных и магнитных свойств.
6. Мономерные комплексы иттербия, содержащие наряду с dpp-bian моноанионные органические лиганды (циклопентадиен, дитиокарбамат, фенолят, бипиридил), представлены единственной редокс-изомерной формой, которая включает дианион dpp-bian и трехвалентный иттербий. Распределение заряда между металлом и лигандом в этих мономерных соединениях не зависит от температуры.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [1] Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S. Redox Isomerism in the Lanthanide Complex $[(dpp-Bian)Yb(DME)(\mu-Br)]_2$ (dpp-Bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 2355-2357.
- [2] Fedushkin I.L., Maslova O.V., Hummert M., Schumann H. One- and Two-Electron-Transfer Reactions of $(dpp-Bian)Sm(dme)_3$ // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 2901-2910.
- [3] Fedushkin I.L., Maslova O.V., Lukoyanov A.N., Fukin G.K. Anionic and Neutral Bis(diimine)lanthanide Complexes // *Comptes Rendus Chimie* – 2010. – V. 13. – P. 584-592.
- [4] Маслова О.В., Федюшкин И.Л. Синтез, строение и свойства комплексов иттербия и самария с 1,2-бис[(2,6- диизопропилфенил)имино]аценафтенем / XIII Нижегородская сессия молодых ученых. – Н. Новгород. – 2008. – Тез. докл. – С. 163.

- [5] Maslova O.V., Fedushkin I.L., G.K. Fukin. First example of redox-isomerism phenomenon in the rare earth metal complex in solution / International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry. – Nizhny Novgorod, Russia. – 2008. – Y 12.
- [6] Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V. First example of redox-isomerism phenomenon in the rare earth metal complex in solution / IV International Conference High-spin Molecules and Molecular Magnets. – Ekaterinburg, Russia. – 2008. – P. 61.
- [7] Маслова О.В., Федюшкин И.Л. Явление редокс-изомерии в аценафтен-1,2-дииминовом комплексе иттербия / XIV Нижегородская сессия молодых ученых. – Н. Новгород. – 2009. – Тез. докл. – С. 88-89.
- [8] Маслова О.В., Федюшкин И.Л. Явление редокс-изомерии в дииминовом комплексе иттербия / Двенадцатая конференция молодых ученых-химиков. – Н. Новгород. – 2009. – Тез. докл. – С. 57-58.
- [9] Maslova O.V., Fedushkin I.L., Baranov E.V., Demeshko S., Meyer G. Redox-isomerism in the ytterbium complexes / International conference “Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry”. – Nizhny Novgorod, Russia. – 2010. – Y 9.
- [10] Маслова О.В., Федюшкин И.Л. Явление редокс-изомерии в комплексах иттербия с аценафтен-1,2-диимином в растворе и в твердом состоянии / XV Нижегородская сессия молодых ученых. – Н. Новгород. – 2010. – Тез. докл. – С. 123-124.