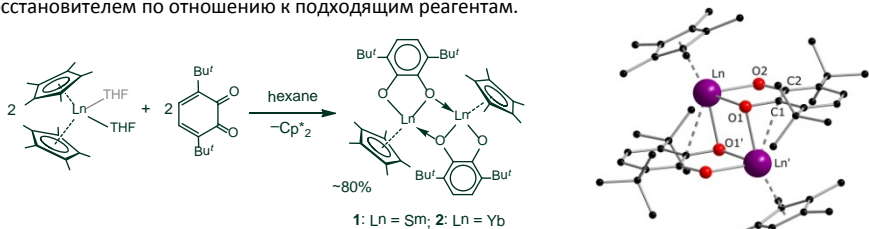


## ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ЛАНТАНОЦЕНОВ: ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ, СТЕРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ ФАКТОРОВ

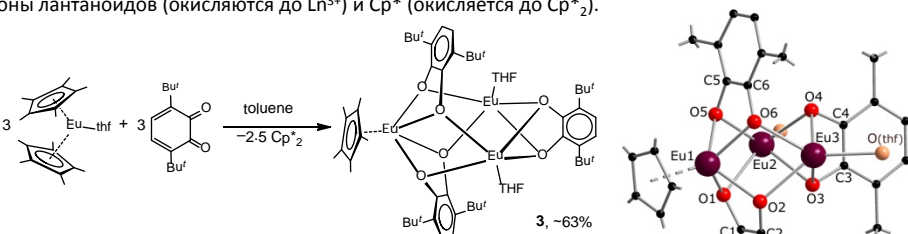
Н.А. Пушкаревский,<sup>а,б</sup> П.А. Петров,<sup>а,б</sup> С.Н. Конченко<sup>а,б</sup>

а) ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск; б) Новосибирский государственный университет

Двухвалентные лантаноиды [LnCr<sup>x</sup><sub>2</sub>L<sub>n</sub>] с различными замещёнными циклами Cr<sup>x</sup> давно и активно изучаются в металлорганической химии лантаноидов. Обычно используются их выраженные восстановительные свойства, характерные в большей или меньшей степени для всех таких соединений (как правило, Ln(II) = Sm, Eu, Yb). Очевидно, что сам по себе лиганд (Cr<sup>x</sup>) также способен служить восстановителем по отношению к подходящим реагентам.

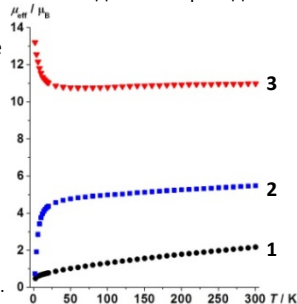


Мы обнаружили [1], что в реакциях 3,6-ди-*m*-бутил-*o*-бензохинона (3,6-dbbq) с LnCr<sup>x</sup><sub>2</sub>(thf)<sub>n</sub> (Ln = Sm, Eu, Yb) в восстановлении действительно участвует Cr<sup>x</sup>, но продукты реакции зависят также и от восстановительной способности лантаноида. Соединения Sm и Yb дают в реакции двухъядерные комплексы, в которых хинон находится в катехолатной форме; восстановителями в реакции служат ионы лантаноидов (окисляются до Ln<sup>3+</sup>) и Cr<sup>x</sup> (окисляется до Cr<sup>3+</sup>).



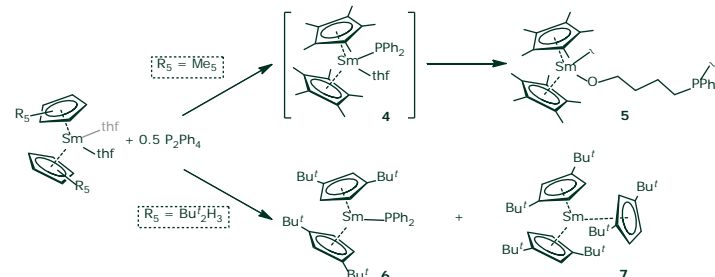
С Eu образуется трёхъядерный комплекс, в котором атомы Eu неравноценны: два атома остаются в степени окисления 2+, а один окисляется до 3+, при этом Eu<sup>2+</sup> теряет оба лиганда Cr<sup>x</sup>. Все хиноновые лиганды также восстанавливаются до катехолатного состояния. Во всех реакциях в ходе первой быстрой стадии образуются семихинолятные комплексы, предположительно [Cr<sup>x</sup><sub>2</sub>Ln(3,6-dbsq)], которые далее относительно медленно переходят в конечные продукты.

Данные магнетометрии показывают практически полное отсутствие магнитного взаимодействия между ионами Sm в комплексе 1, наличие антиферромагнитного взаимодействия в комплексе Yb (2) и слабого ферромагнитного взаимодействия в комплексе Eu (3). Измерения в переменном магнитном поле для 3 показали отсутствие сигналов, характерных для мономолекулярных магнетиков. Величины магнитного момента соответствуют ожидаемым для приписанному ионам металла степеней окисления.



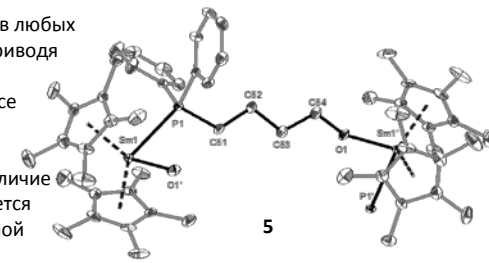
[1] N. A. Pushkarevsky, M. A. Ogienko, A. I. Smolentsev, I. N. Novozhilov, A. Witt, M. M. Khusniyarov, V. K. Cherkasov, S. N. Konchenko, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 1269.

В реакции [SmCr<sup>x</sup><sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] с P<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub> разные результаты были получены для разных Cr<sup>x</sup> лигандов:

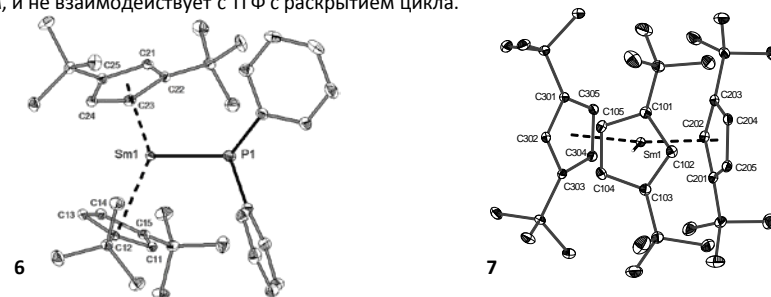


Для Cr<sup>x</sup> известная реакция [2] легко протекает в любых растворителях (алканы, толуол, ТГФ), быстро приводя к продукту восстановления дифосфина — фосfidному комплексу Sm(III). В этом комплексе быстро происходит раскрытие цикла ТГФ с образованием бутоксиангидного производного.

Последнее было охарактеризовано РСА, и, в отличие от подобного арсенидного комплекса [2], является координационным полимером с дополнительной связью Sm—P.



Для Cr<sup>II</sup> подобная реакция не идёт в ТГФ: предположительно, избыток ТГФ за счёт координации затрудняет доступ дифосфина к металлоцентру и его восстановление. В гексане реакция протекает только при нагревании, что, видимо, связано с необходимостью первоначальной десольватации. Реакция в алканах и в толуоле приводит к образованию заметного количества побочного продукта [SmCr<sup>x</sup>]<sub>3</sub>. Целевой продукт [SmCr<sup>x</sup><sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)] за счёт стерического влияния Cr<sup>x</sup> является бездонорным комплексом, и не взаимодействует с ТГФ с раскрытием цикла.



[2] W. J. Evans, J. T. Leman, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4283.

**Благодарности:** Авторы благодарны Российскому Научному Фонду (проект № 14-23-00013) за финансовую поддержку.

e-mail: nikolay@niic.nsc.ru