

УДК 547.567.4:546.6

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ НА ОСНОВЕ ЛИГАНДОВ *o*-ИМИНОХИНОНОВОГО ТИПА

© 2020 г. И. В. Ершова¹, А. В. Пискунов^{1, *}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: pial@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019 г.

После доработки 30.10.2019 г.

Принята к публикации 31.10.2019 г.

Представлены и проанализированы известные к настоящему моменту литературные данные о синтезе, строении и химических свойствах комплексов металлов III группы на основе би-, три- и тетрадентатных редокс-активных лигандов *o*-иминохинонового типа.

Ключевые слова: *o*-иминобензохинон, редокс-активные лиганды, металлы III группы

DOI: 10.31857/S0132344X20030020

Химия комплексов металлов с редокс-активными лигандами интенсивно развивается в последние несколько лет благодаря богатому разнообразию практически полезных свойств, приобретаемых соединениями этого типа за счет органического фрагмента [1–6]. Все больше необычных химических превращений становятся доступными за счет способности лигандов к обратимому окислительно-восстановительному превращению в координационной сфере металла [7–13]. Другим важным аспектом химии рассматриваемых соединений является возможность направленного дизайна магнитоактивных производных металлов с радикальными формами редокс-активных лигандов. Особенно важными эти свойства становятся при рассмотрении химии непереходных металлов, которые не обладают способностью легко изменять свою степень окисления и для которых не характерны парамагнитные формы устойчивых ионов. Недавно была опубликована работа, посвященная координационной химии

непереходных элементов IV группы с редокс-активными *o*-иминохиноновыми лигандами [14]. В настоящем обзоре собраны литературные данные по синтезу, строению, а также химическим свойствам комплексов элементов III группы, включая редкоземельные металлы и актиноиды, с лигандами данного типа.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ С БИДЕНТАТНЫМИ *o*-ИМИНОХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

В координационной сфере металла бидентатные ON-хелатирующие редокс-активные *o*-иминобензохиноновые лиганды могут находиться в одной из трех редокс-форм: в нейтральном (*o*-иминобензохинон, **imQ**⁰), однократно восстановленном (*o*-иминобензосемихинолят, **imSQ**⁻), или дважды восстановленном (*o*-амидофенолят, **AP**²⁻) состоянии (схема 1).

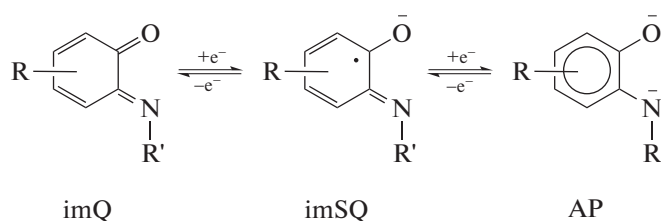


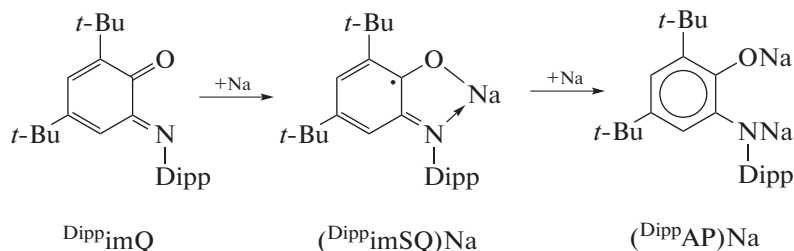
Схема 1.

Основные методы синтеза *o*-иминобензохиноновых комплексов металлов III группы в целом

схожи и включают прямое взаимодействие металлов (или их амальгам) с *o*-иминобензохинонами,

обменные реакции между соответствующими производными щелочных металлов с галогенидами металлов III группы, а также реакции окислительного присоединения *o*-иминобензохионов к соединениям металлов в низких степенях окисления. В подавляющем большинстве синтетических подходов к получению *o*-иминобензохио-

новых производных Al, Ga, In и Tl стартовыми реагентами являются пространственно затрудненный 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*o*-иминобензохион (^{Dipp}imQ) и его моно- ($^{Dipp}imSQNa$) и динатриевая ($^{Dipp}APNa_2$) соли (схема 2).



Dipp = 2,6-ди-*изо*-пропилфенил

Схема 2.

В ряде случаев, когда соответствующие *o*-иминобензохионы неустойчивы в растворе, исходными соединениями для синтеза *o*-иминобензохионов производных металлов являются отвечающие им *o*-аминофенолы (дважды восстановленная протонированная форма *o*-иминобензохиона ($(AP^{2-})H_2$)).

Комплексы элементов подгруппы бора. Поскольку химия бора существенно отличается от других элементов III группы, при получении его *o*-иминохионов производных не используется ни один из рассмотренных выше наиболее общих способов. В качестве исходных соединений для синтеза большинства известных *o*-аминофенолятов бора выступают *o*-аминофенолы и производные борной кислоты [15, 16].

Взаимодействие двух эквивалентов фенолбороновой кислоты с *бис*-*o*-аминофенолами протекает в достаточно жестких условиях и приводит к образованию *бис*-оксаборолидинов (**1**), содержащих два плоских пятичленных цикла $CCNBO$, в которых каждый атом бора имеет тригональную геометрию (схема 3) [16]. Таким образом, несмотря на то, что в качестве исходных соединений были использованы формально тетраэдратные $ONNO$ -лиганды, комплексы (**1**) представляют собой два *o*-аминофенолятных фрагмента ($(AP)BPh$), связанных алкильными мостиками. В растворе все соединения типа (**1**) симметричны за счет наличия поворотной оси C_2 , однако в кристалле данная симметрия нарушается. Наличие в одной молекуле сразу двух льюисовских кислотных центров делает (**1**) интересными объектами для бимолекулярного катализа.

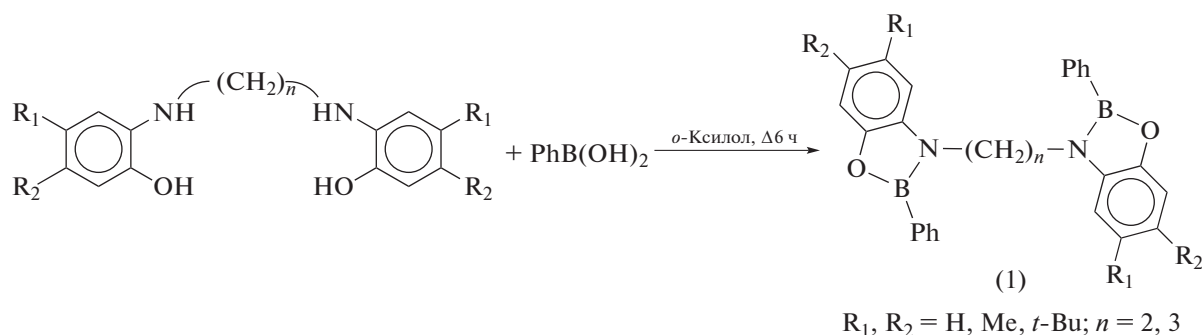


Схема 3.

Иной тип комплекса, содержащего в одной молекуле два фрагмента $(AP)B$, получен с невысоким выходом при взаимодействии незамещен-

ного *o*-аминофенола с дибораном $B_2(NMe_2)_4$ (схема 4) [17]. Димерный комплекс (**2**) лежит на центре инверсии: атомы O и группы NH в двух

фрагментах (AP)B располагаются в *транс*-положении относительно друг друга. Согласно РСА в кристаллической упаковке (2) наблюдается π -стэкинг с межплоскостным расстоянием 3.48 Å. Кроме того,

каждая молекула в (2) связана с четырьмя другими молекулами в двух соседних колонках за счет контактов NH...O (2.32 Å), образуя бесконечные листы водородно-связанных молекул.

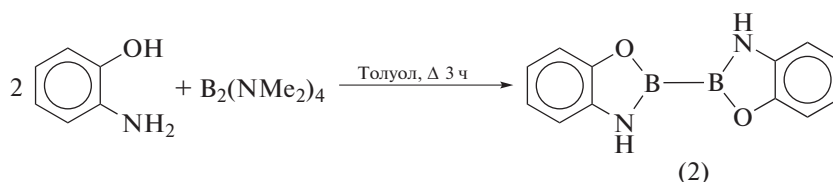


Схема 4.

Борсодержащие ферроценильные комплексы (3), образующиеся при взаимодействии производных борной кислоты с *о*-аминофенолом, функционализированным бис(дифенилфосфин)ферроценильной группой (схема 5) – перспективные лиганды для осуществления асимметричного катализа за счет возможности вторичных взаимодействий (secondary interactions) между боронатной группой, являющейся слабым льюисовским кислотным

центром, и субстратом-основанием Льюиса [15]. Соединения (3) образуют устойчивые металлокомплексы (4) при взаимодействии с $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{COD})$ (COD = циклооктадиен) (схема 5), а также стабильные аддукты с производными Rh(I), проявляющими каталитическую активность в реакциях гидрирования и гидроформилирования простых субстратов.

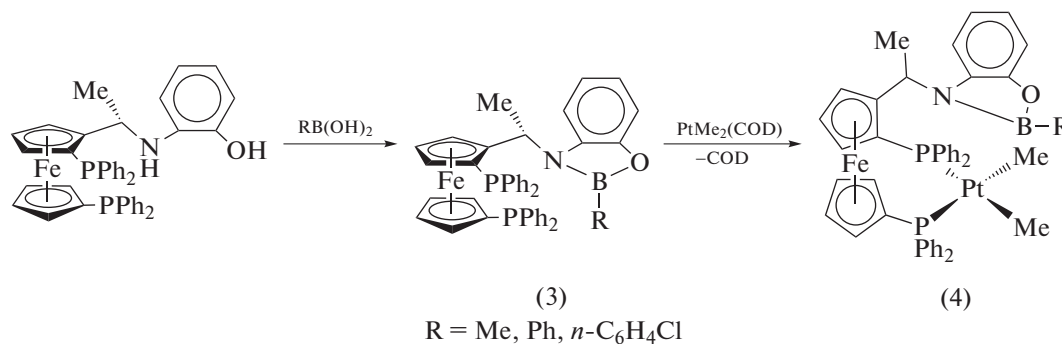


Схема 5.

В то же время при взаимодействии незамещенного *о*-аминофенола с Me_3Ga происходит депротонирование только гидроксильной группы лиганда и продуктом реакции является не *о*-аминофенолятный, а *о*-аминофенолятный комплекс (схема 6) [18]. Анализ кристаллической структуры (5) показал, что молекулы комплекса не образуют димеров, но связаны с соседними молекулами за счет образования водородных связей NH...O.

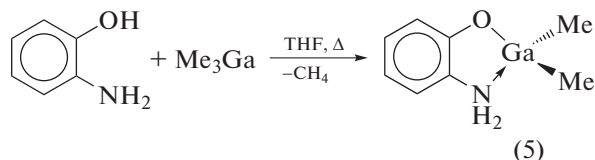


Схема 6.

Металлический галлий не реагирует с $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{imQ}$, однако в ходе реакции с амальгамой металла происходит неполное восстановление $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{imQ}$ с обра-

зованием смешанолигандного комплекса (6) (схема 7) [19]. О наличии двух разнозаряженных *о*-иминохиноновых лигандов в (6) однозначно свидетельствуют данные спектроскопии ЭПР, указывающие на наличие быстрой (во временной шкале ЭПР) миграции неспаренного электрона между двумя редокс-активными лигандами. Декординация молекулы THF при растворении (6) в гексане приводит к изменению геометрии в образующемся четырехкоординационном комплексе (7) на тетраэдрическую, при которой делокализация неспаренного электрона по обоим лигандам невозможна. Комплекс (8), образующийся при добавлении пиридина к раствору (7), выделен в индивидуальном состоянии. В растворе его структура аналогична структуре комплекса (6) и сохраняется в кристаллическом состоянии, о чем свидетельствует наличие полосы переноса заряда лиганд–лиганд (~2010 нм) в ближней ИК-области.

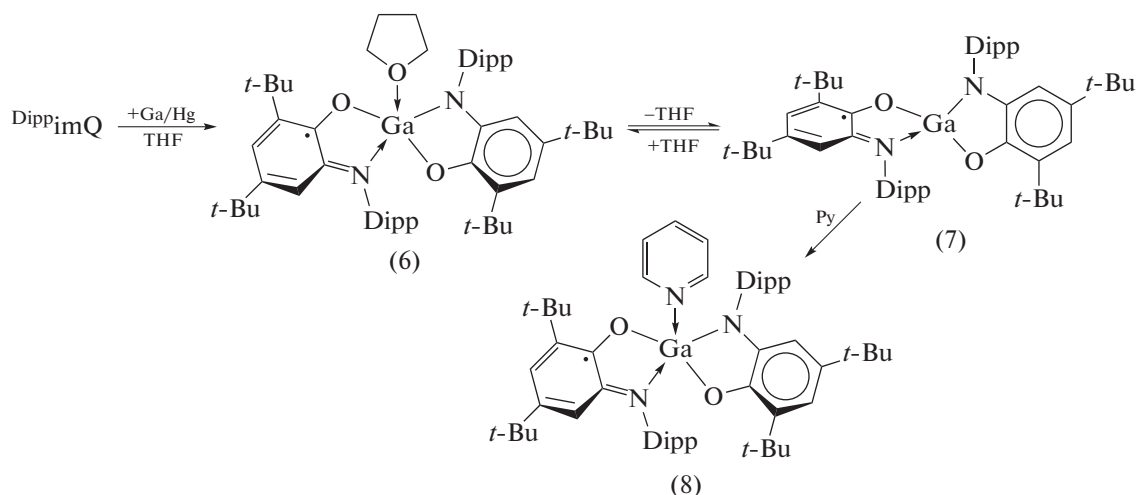


Схема 7.

Одним из удобных методов синтеза металлокомплексов, содержащих редокс-активный лиганд в дианионном состоянии, является восстановление *o*-иминохинона галогенидами металлов в низких степенях окисления. Взаимодействие

DippimQ с “GaI” приводит к образованию *o*-амидофенолята (9), который также можно синтезировать при взаимодействии DippimQ с металлическим галлием в присутствии стехиометрических количеств иода (схема 8) [19].

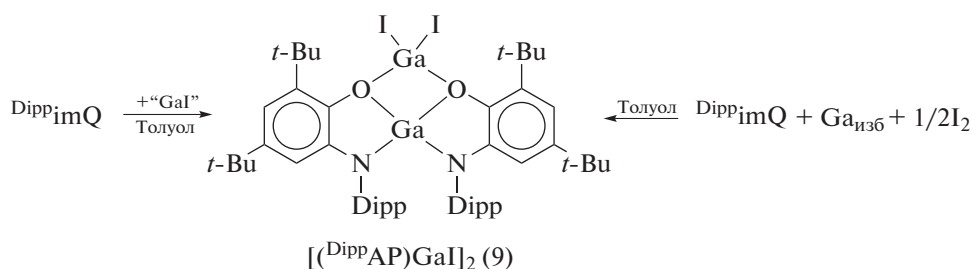


Схема 8.

При использовании $(\text{DippAP})\text{Na}_2$ в качестве стартового соединения *o*-амидофенолятные производные галлия образуются по его реакции обмена с галогенидами металла: димерный *o*-амидофенолят галлия (10) получали по реакции между

$(\text{DippAP})\text{Na}_2$ и MeGaI_2 (схема 9) [20], тогда как образование (11) [21] либо (12) [19] в ходе взаимодействия $(\text{DippAP})\text{Na}_2$ с GaI_3 зависит от соотношения исходных реагентов (2 : 1 или 3 : 2 соответственно) (схема 10).

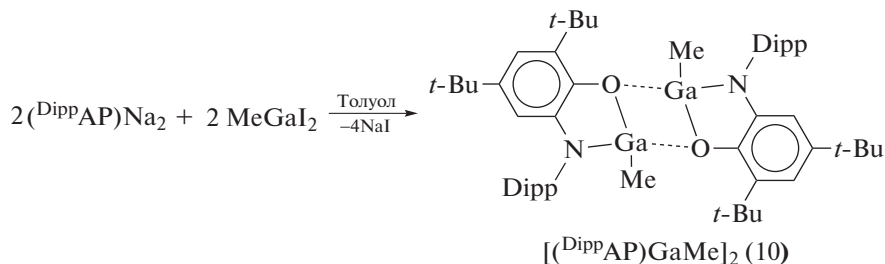


Схема 9.

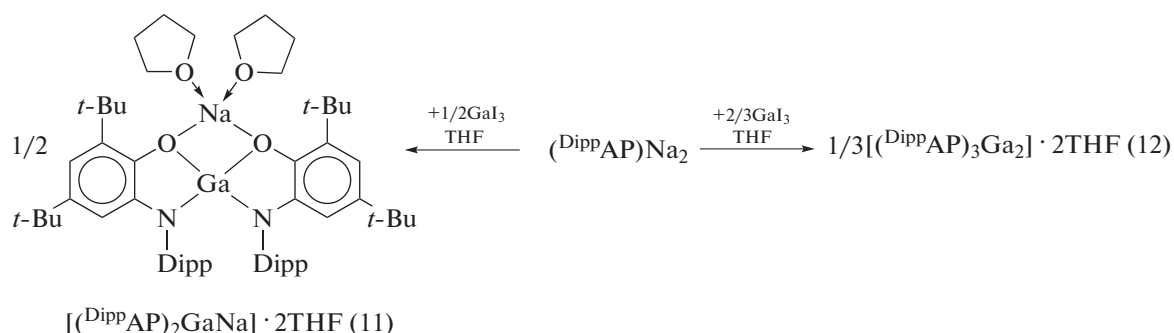


Схема 10.

Взаимодействие DippimQ с иодидами индия в низких степенях окисления не приводит к образованию *o*-амидофенолятных производных металла: продуктом реакции DippimQ с InI является бирадикальный комплекс (13), а In_2I_4 в присутствии DippimQ подвергается диспропорциониро-

ванию, в результате чего в ходе реакции образуется смесь продуктов (13) и (14) (схема 11) [22]. Комплекс (14), содержащий координированный на металлоцентр нейтральный лиганд DippimQ , можно также получить при непосредственном взаимодействии DippimQ с InI_3 в толуоле.

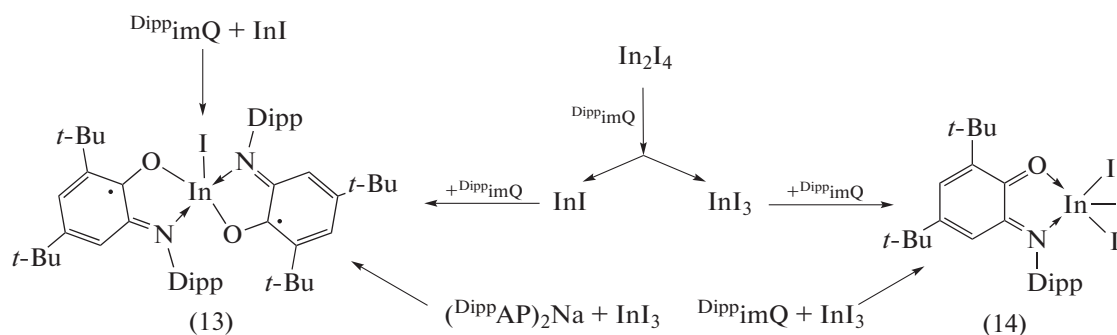


Схема 11.

При взаимодействии $(\text{DippAP})\text{Na}_2$ с InI_3 в неполярных растворителях происходит окисление *o*-амидофенолятного лиганда ионом In^{3+} , и продуктом реакции также является парамагнитный комплекс (13) (схема 11). С целью исключить протекание редокс-процесса между $(\text{DippAP})^{2-}$ и ионом In^{3+} авторы [23] использовали стратегию, позволяю-

щую понизить электроноакцепторность иона In^{3+} за счет введения в координационную сферу металла нейтрального N-донорного лиганда, а также за счет замены электроноакцепторного атома иода на электронодонорную алкильную группу, что позволило получить *o*-амидофеноляты индия (15), (16) (схема 12).

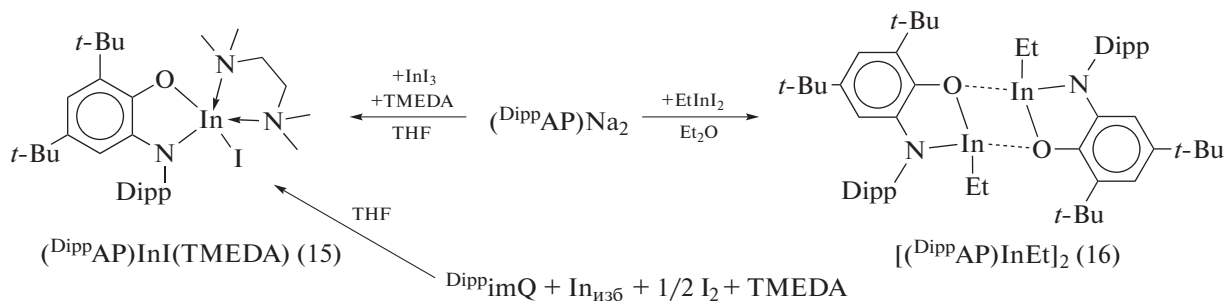


Схема 12.

Полученный по обменной реакции $(\text{DippAP})\text{Na}_2$ с InI_3 (2 : 1) в среде ТНФ *бис-о*-амидофенолят индия, в отличие от галлиевого аналога (11), представляет собой ионный комплекс $[(\text{DippAP})_2\text{In}]^-\text{[Na(DME)}_3\text{]}^+$ (17)

(схема 13) [24]. Комплекс (17) также образуется в результате восстановления анион-радикального лиганда $(\text{DippimSQ})^-$ ионом одновалентного индия (схема 13).

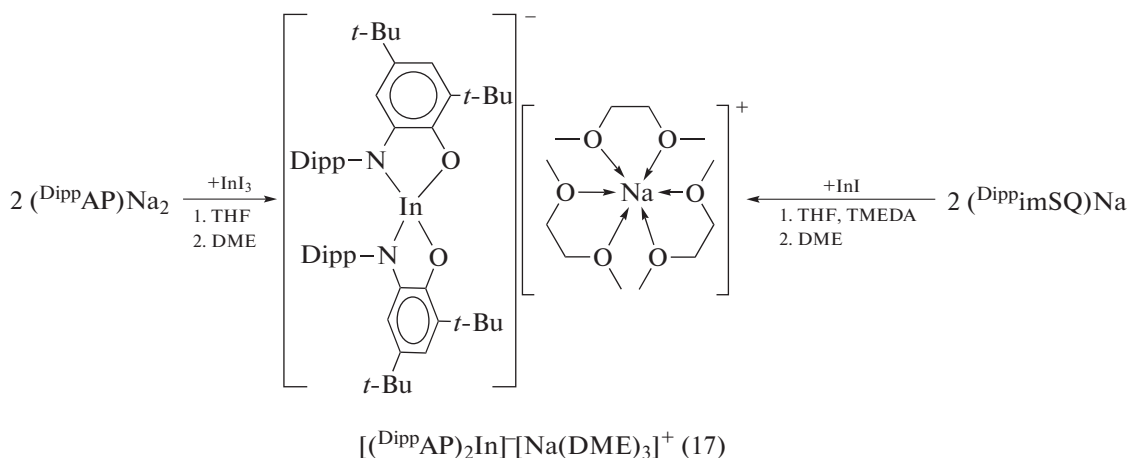


Схема 13.

При взаимодействии *бис-о*-амидофенолятов галлия (11) и индия (17) с избытком алкил/аллил галогенидов (RHal) происходит окислительное присоединение двух молекул RHal к комплексам непереходных металлов, сопровождающееся об-

разованием двух новых связей C—C [21, 24]. Реакции протекают в достаточно мягких условиях и приводят к образованию диамагнитных комплексов (18), содержащих лиганды иминоциклогекса-1,4-диенолятного типа (схема 14).

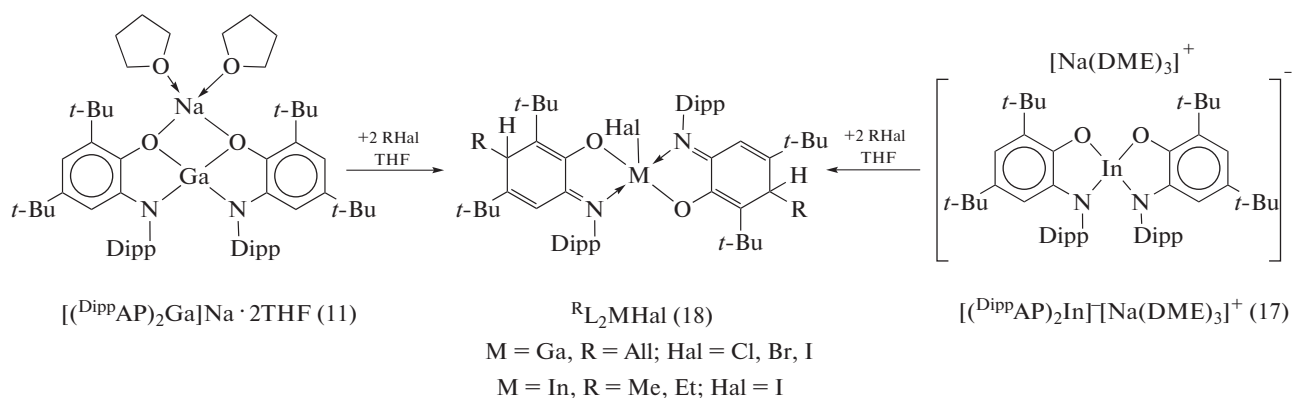


Схема 14.

Взаимодействие *о*-амидофенолятных комплексов галлия (9, 10) с одноэлектронными окислителями приводит к окислению лиганда $(\text{DippAP})^{2-}$ в исходных соединениях, в результате чего образуются новые парамагнитные производные металла (схема 15) [25]. На первых этапах реакций происходит образование про-

межуточных монорадикальных продуктов, детектируемых методом спектроскопии ЭПР, которые подвергаются дальнейшей симметризации с образованием бирадикальных металлокомплексов (19)–(22). Комплекс (19) также является основным продуктом окисления (10) кислородом [20].

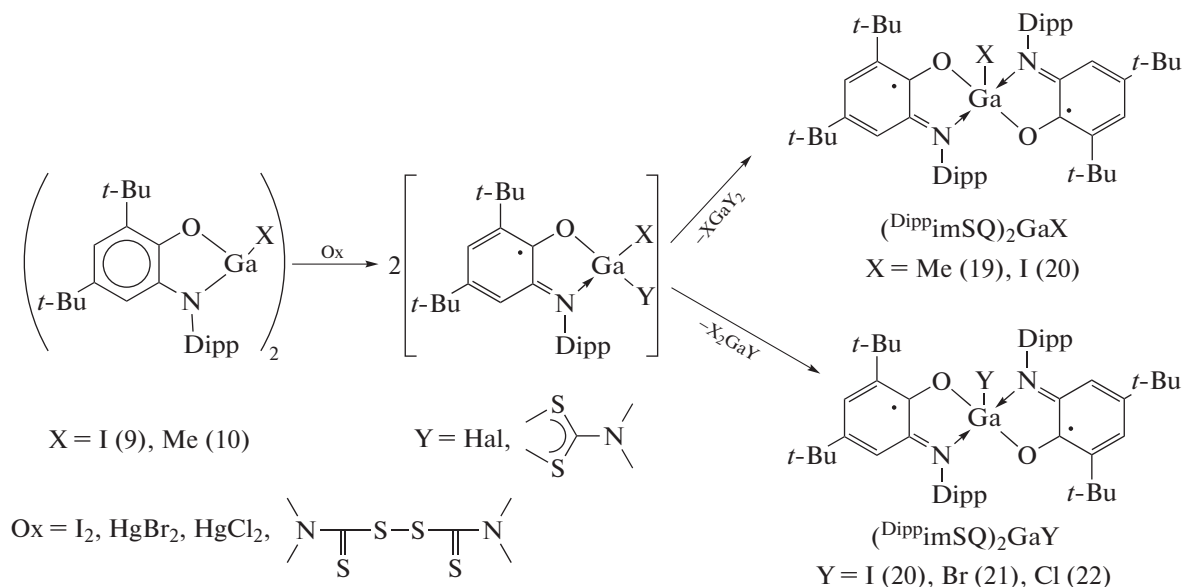


Схема 15.

Аналогичным образом проходит окисление *o*-аминофенолята индия [(DippAP)InEt]₂ (16) одноэлектронными окислителями и кислородом. Однако при симметризации промежуточных монадикальных комплексов во всех случаях происходит образование (DippimSQ)₂InEt (23) [26]. Окисление (DippAP)InI-(TMEDA) (15) кислородом также приводит к образо-

ванию бирадикального комплекса (DippimSQ)₂InI (13), в то время как продуктами его взаимодействия с I₂ и HgCl₂ являются монадикальные комплексы (24), (25) (схема 16) [26]. Устойчивость (24, 25) обусловлена координацией на металлоцентр нейтрального N-донорного лиганда, что предотвращает их последующую симметризацию [23].

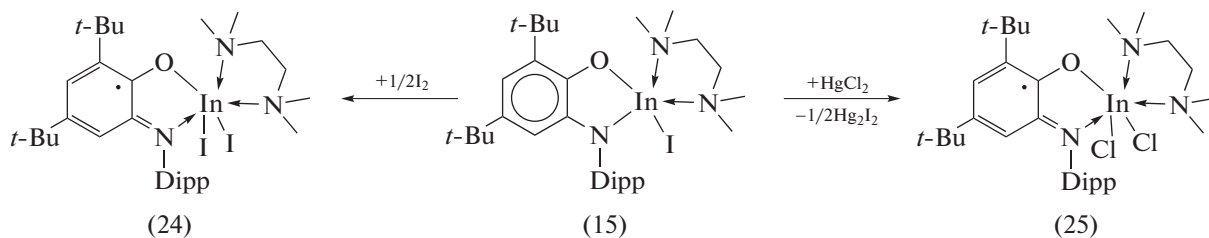


Схема 16.

Направление симметризации монадикальных комплексов индия определяется степенью заполнения координационной сферы металла в образующихся продуктах, ввиду этого образова-

ние шестикоординационного комплекса (26), а не пятикоординационного комплекса (13) при окислении (15) тетраметилтиурамдисульфидом вполне закономерно (схема 17) [26].

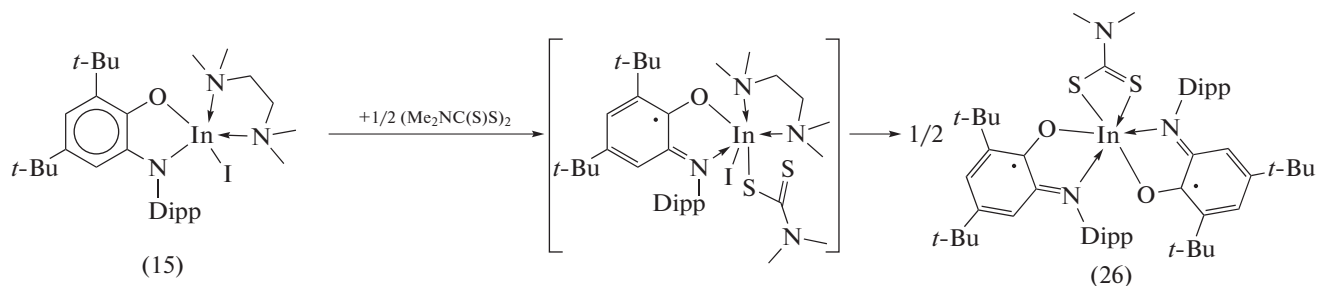


Схема 17.

Окисление *бис-о*-амидофенолятного комплекса индия (17) галогенидами ртути(II) также

приводит к образованию *бис-о*-иминобензосемихиноновых производных (27), (28) (схема 18) [27].

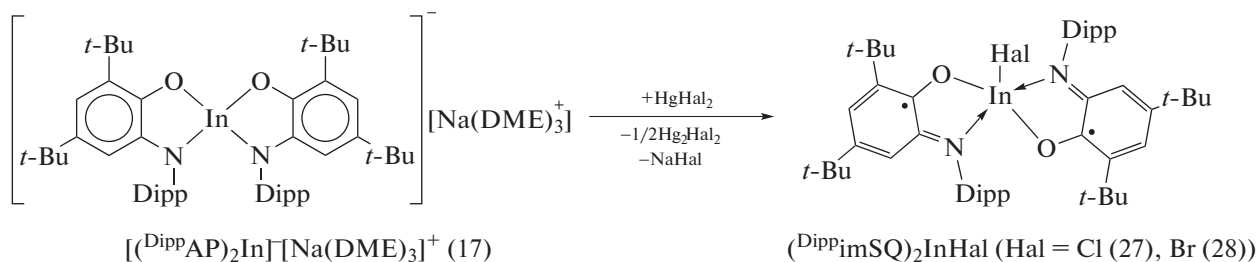


Схема 18.

Наиболее удобным методом синтеза бирадикальных производных галлия [25, 28] и индия [22, 26] – конечных продуктов окисления *о*-амидофенолятных комплексов (9), (10), (16), а

также алюминия [29] является реакция обмена между $(\text{DippimSQ})\text{Na}$ с галогенидами/алкилгалогенидами соответствующих металлов (схема 19).

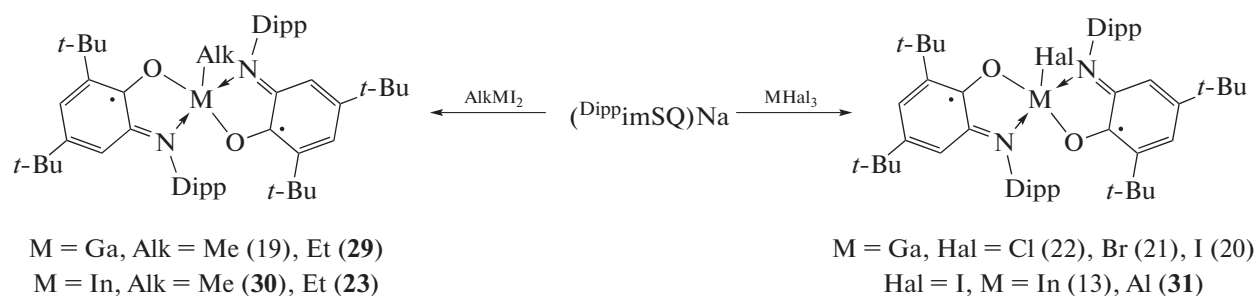


Схема 19.

С использованием $(\text{DippimSQ})_2\text{MI}$ ($\text{M} = \text{Al}$ (31), Ga (20)) в качестве исходных соединений по реакции обмена с избытком неорганических солей (NaN_3 , KNCS , KNCO), а также со стехиометрическими ко-

личествами фенолята натрия были получены комплексы алюминия и галлия с различными неорганическими (а также феноксильным) заместителями в апикальном положении (32)–(38) (схема 20) [27–29].

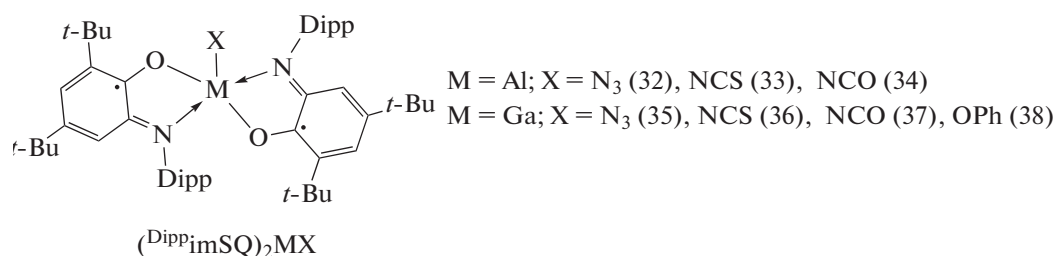


Схема 20.

Магнитные свойства серии комплексов $(\text{DippimSQ})_2\text{MX}$ (13), (19)–(23), (27)–(38) сильно зависят от природы апикального заместителя X. В комплексах с алкильными заместителями имеет место слабое ферромагнитное взаимодействие между неспаренными электронами анион-радикальных лигандов, а для производных с неорганическими заместителями и комплекса с феноксильной группой наблюдается доста-

точно сильный антиферромагнитный обмен между спинами органических лигандов. При помощи DFT расчетов, выполненных для серии комплексов $(\text{DippimSQ})_2\text{GaX}$, был обнаружен косвенный канал антиферромагнитного обмена, формируемый за счет взаимодействия *p*-орбиталей атомов кислорода и азота *о*-иминобензохиноновых лигандов с *p*- или π -орбиталями гетероатомов апикального заместителя X

[28]. При этом энергия магнитного обменного взаимодействия коррелирует с длиной связи Ga–X [27]. Координация нейтральных донорных лигандов на металлоцентр (схема 21) при-

водит к изменению геометрии комплексов с пяти- на шестикоординационную и нарушению косвенного канала магнитного обмена [27].

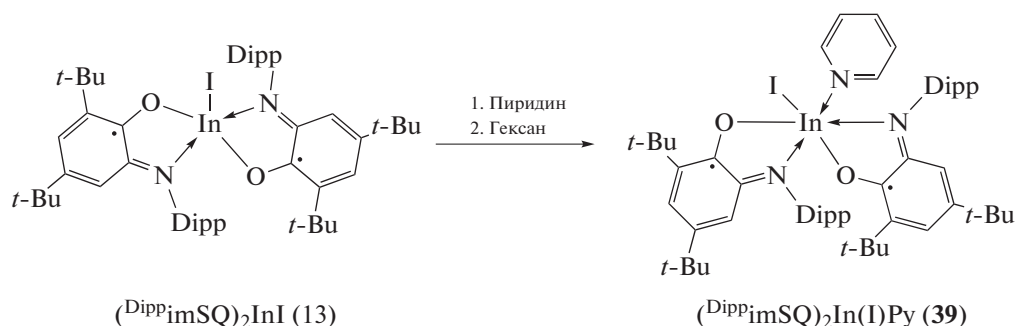


Схема 21.

Трис-*o*-иминобензосемихиноновые комплексы галлия $(\text{imSQ}^{\text{R}})_3\text{Ga}$ (**40**) образуются при взаимодействии соответствующих *o*-аминофенолов с GaCl_3 в присутствии основания и кислорода воздуха [30]. Однако отсутствие в *N*-арильном фрагменте заместителей в *орто*-положениях по отношению к азоту может приводить к неустойчивости такого типа трирадикальных соединений и сопровождаться внутри-

молекулярными превращениями радикальных лигандов, что продемонстрировано на примере комплекса, содержащего метокси группы [31]. В результате реакции был получен монорадикальный комплекс галлия (**41**), содержащий гексадентатный лиганд – продукт внутримолекулярной перегруппировки с активацией связей C–N и образованием новых связей C–N (схема 22).

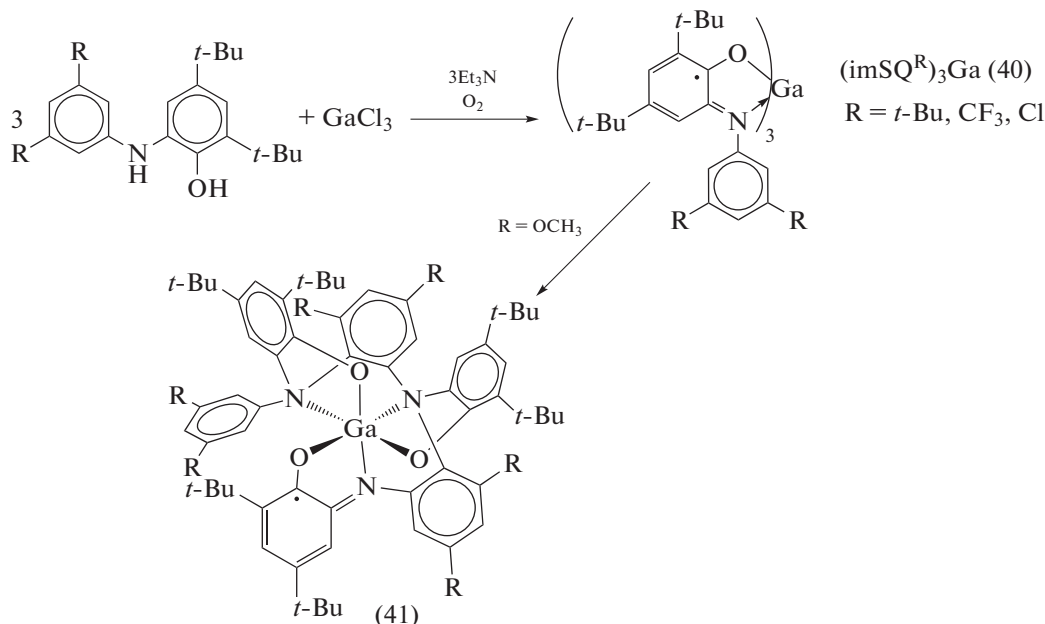


Схема 22.

В качестве лиганда для синтеза *o*-иминохиноновых комплексов также используется *N*-(2,6-диметилфенил)фенантрен-*o*-иминохинон (DmpPhenimQ). Взаимодействие эквимольной смеси DmpPhenimQ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в присутствии водорода в кипящем толуоле в

течение часа приводит к образованию смеси диамагнитного (**42**) и парамагнитного (**43**) продуктов, дальнейшее нагревание реакционной смеси сопровождается количественной конверсией (**42**) в *o*-амидофенолятный комплекс бора (**44**) (схема 23) [32].

Комплекс (43) – редкий пример структурно охарактеризованного полиароматического бо- роциклического радикала. Его устойчивость в аэробных условиях обусловлена делокализа-

цией спиновой плотности по ароматическому каркасу редокс-активного лиганда, что подтверждается данными спектроскопии ЭПР.

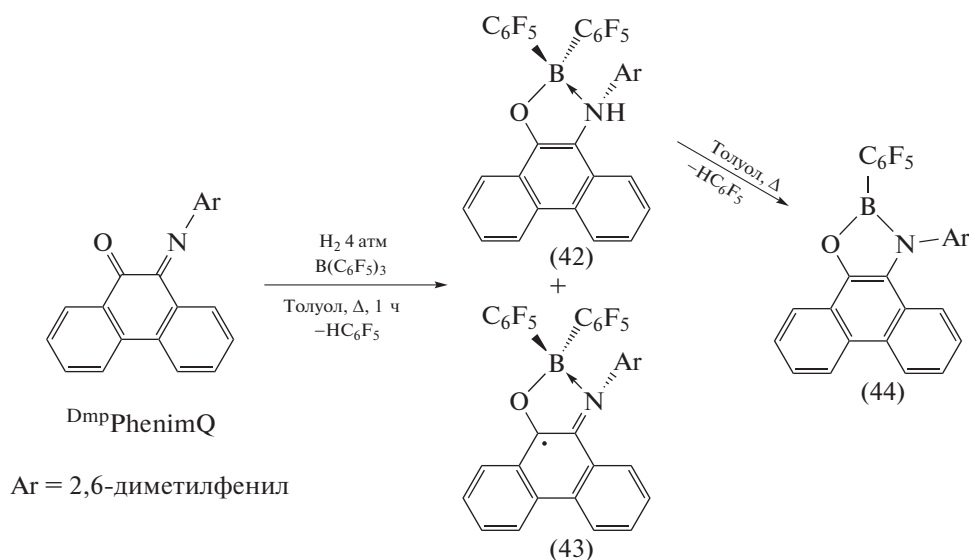


Схема 23.

Поскольку в синтезе, представленном на схеме 23, происходит образование трудноразделимой смеси комплексов (43), (44), для их получения были предложены альтернативные синтетические процедуры: по реакции $DmpPhenimQ$ с $H_2B(C_6F_5) \cdot SMe_2$ (1 : 1) при комнатной температуре для комплекса (44) и по реакции $DmpPhenimQ$ с $HB(C_6F_5)_2$ для комплекса (43).

Продуктом взаимодействия эквимольных количеств $DmpPhenimQ$ и Me_3Al является диамагнитный биядерный комплекс (45), при образовании которого происходит нарушение сопряженной структуры лиганда в результате миграции одной из метильных групп $AlMe_3$ к атому углерода, связанному с кислородным атомом лиганда, приводящей к образованию связи C–C (схема 24) [33].

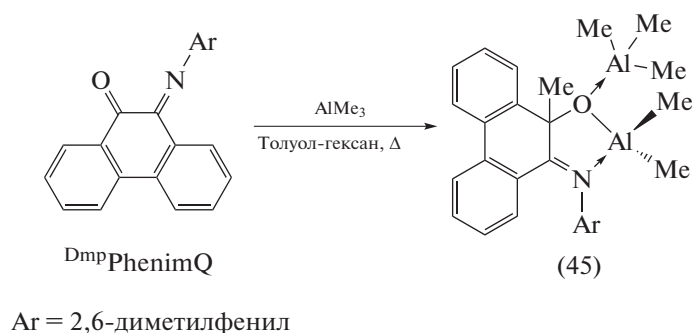


Схема 24.

Комплекс галлия, содержащий координированный нейтральный *o*-иминохиноновый лиганд, полу-

чен при взаимодействии $GaCl_3$ с аценафтен-1-имино-2-оном ($DiprMIAN$) (схема 25) [34]. Кристалличе-

ская ячейка (46) содержит отдельные ионы разовавшиеся при диспропорционировании первоначально образующего комплекса $(\text{DippMIAN})\text{GaCl}_3$.

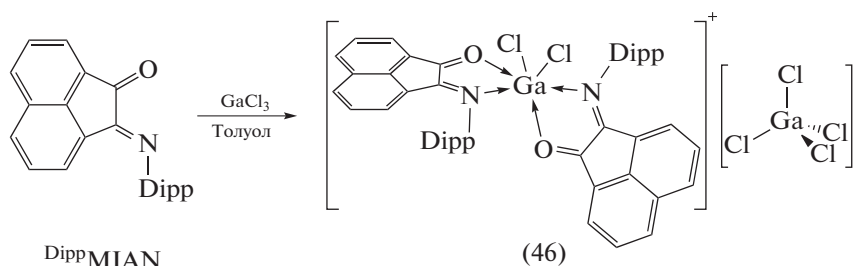


Схема 25.

Комплексы галлия, содержащие DippMIAN в моно- и дивосстановленной формах, получены постадийным восстановлением лиганда металлическим галлием в присутствии стехиометрических количеств иода (схема 26) [35]. Димерный

диамагнитный комплекс (48) реагирует с фенилацетиленом с образованием продукта циклоприсоединения (49), а также проявляет каталитическую активность в реакциях гидроаминирования и гидроарилрования непредельных субстратов.

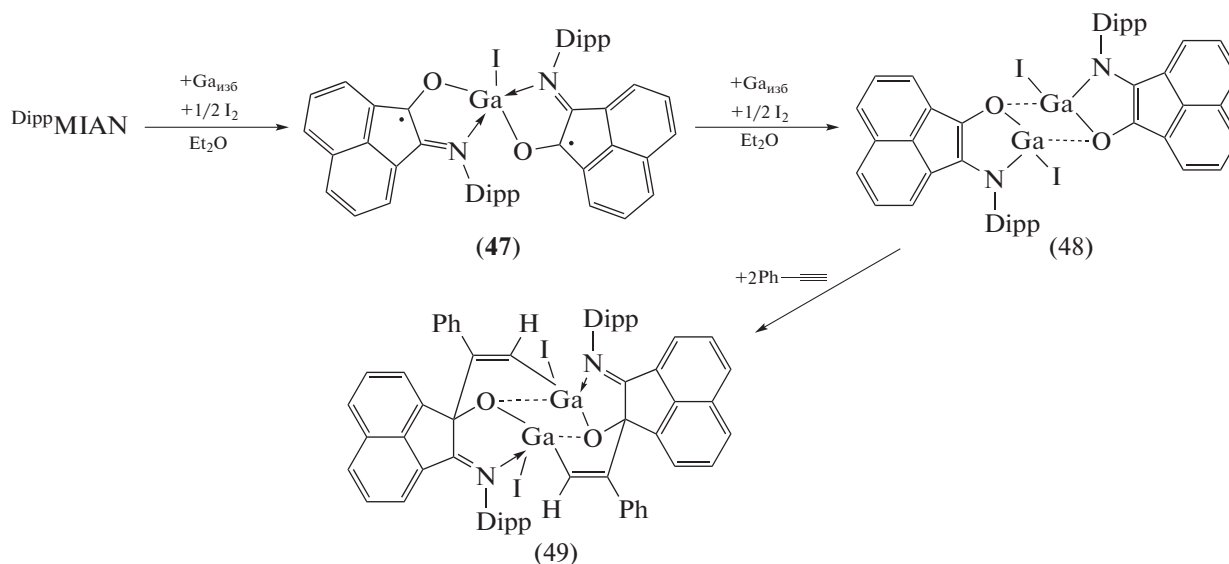


Схема 26.

Единственным известным на данный момент *o*-иминобензохиноновым производным таллия является *o*-иминобензосемихинолят таллия(I) $(\text{DippimSQ})\text{Tl}$ (50), образующийся при восстановлении DippimQ амальгамой таллия [36].

Комплексы редкоземельных металлов и актиноидов. Первые *o*-иминохиноновые комплексы редкоземельных металлов получены на основе *N*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)фенантрен-*o*-ими-

нохинона (DippPhenimQ) [37]. Продуктами окисления скандия и иттербия DippPhenimQ в бензоле являются *трис*-лигандные производные трехвалентных металлов (51), (52), содержащие эквивалентные анион-радикальные лиганды DippPhenimSQ . Однако, согласно спектроскопии ЯМР, в среде THF полученные комплексы находятся в равновесии с *o*-амидофенолятной формой (схема 27).

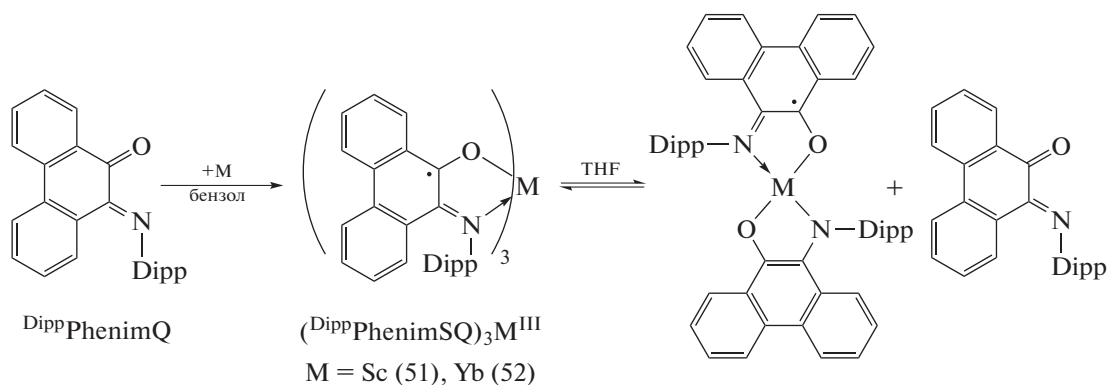


Схема 27.

Взаимодействие DippPhenimQ с иодидами двухвалентных неодима и диспрозия также приводит к образованию металлокомплексов трехвалентных лантанидов, но координационная сфера металла в (53), (54), наряду с двумя атомами иода, содержит два разнозаряженных редокс-активных лиганда DippPhenimQ и DippPhenimSQ . При этом в обоих лигандах реализуется крайне нетипичный

для *o*-иминохинонов η^1 -тип координации с металлом (схема 28). В ходе реакции происходит частичное диспропорционирование (53), (54) на трииодид лантанида и $(\text{DippPhenimSQ})_3\text{M}$, однако лишь комплекс диспрозия $(\text{DippPhenimSQ})_3\text{Dy}$ (55) (строение аналогично 51 и 52) удалось выделить из реакционной смеси.

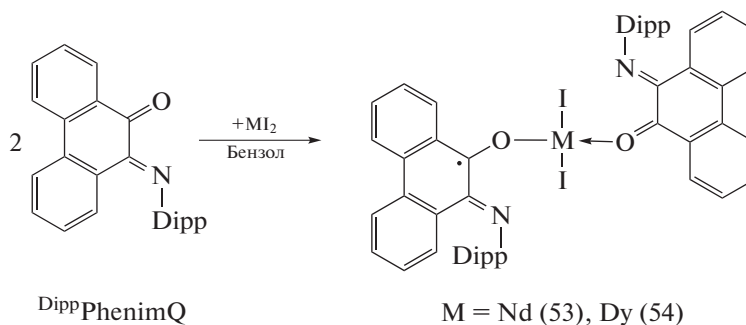


Схема 28.

При окислении иттербия и европия DippimQ образуются производные не трех-, а двухвалентных лантанидов (56), (57), которые также

можно получить по реакции обмена $(\text{DippAP})\text{K}_2$ с диiodидами соответствующих металлов (схема 29) [38].

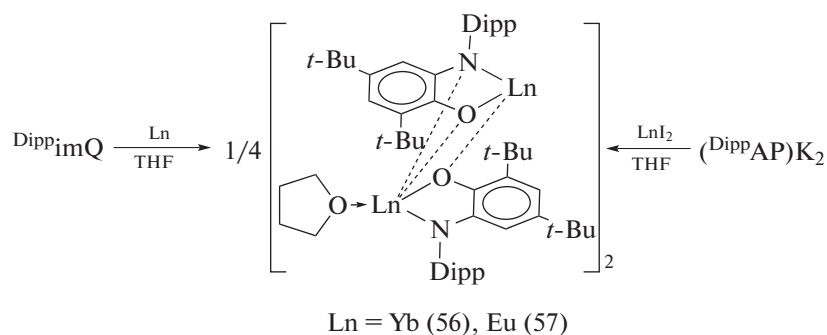


Схема 29.

В результате окислительного присоединения эквивалента DippimQ к *o*-амидофенолятным производным Yb(II) (56) и Eu(II) (57) происходит окисление металлоцентра до Ln(III) (Ln = Yb, Eu) и образование смешанолигандных производных (58), (59), альтернативным способом получения которых

является обменная реакция между $(\text{DippimSQ})\text{K}$ и LnI_2 (2 : 1). При окислении (56) в среде некоординирующего растворителя происходит образование димера (60), в котором *o*-амидофенолятные лиганды выступают в качестве мостиковых (схема 30).

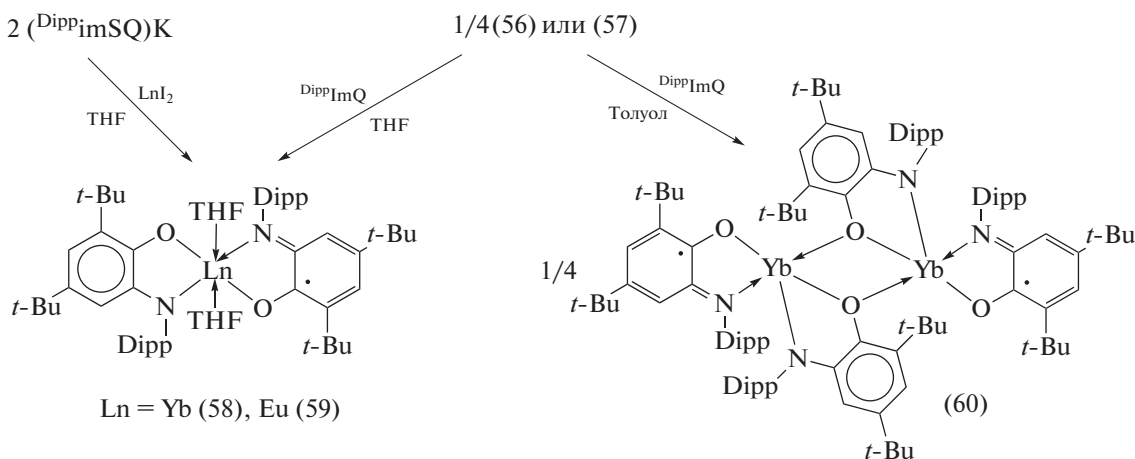


Схема 30.

На основе DippimQ получена серия *бис-о*-иминохиноновых комплексов неодима(III), координированных лигандом DippimQ в трех различных редокс-состояниях [39]. Комплекс $(\text{DippimQ})_2\text{NdI}_3$ (61), содержащий координированные нейтральные *o*-иминохиноновые лиганды, был получен при взаимодействии двух эквивалентов DippimQ с

$\text{NdI}_3 \cdot 3.5\text{THF}$. Последовательное восстановление лигандов DippimQ в координационной сфере (61) KC_8 приводит к образованию *бис-о*-иминобензосемихинонового (62) и *бис-о*-амидофенолятного (63) производных Nd(III). Комплекс (64), полученный при обработке (63) краун-эфиром, не содержит катиона калия в координационной сфере неодима (схема 31).

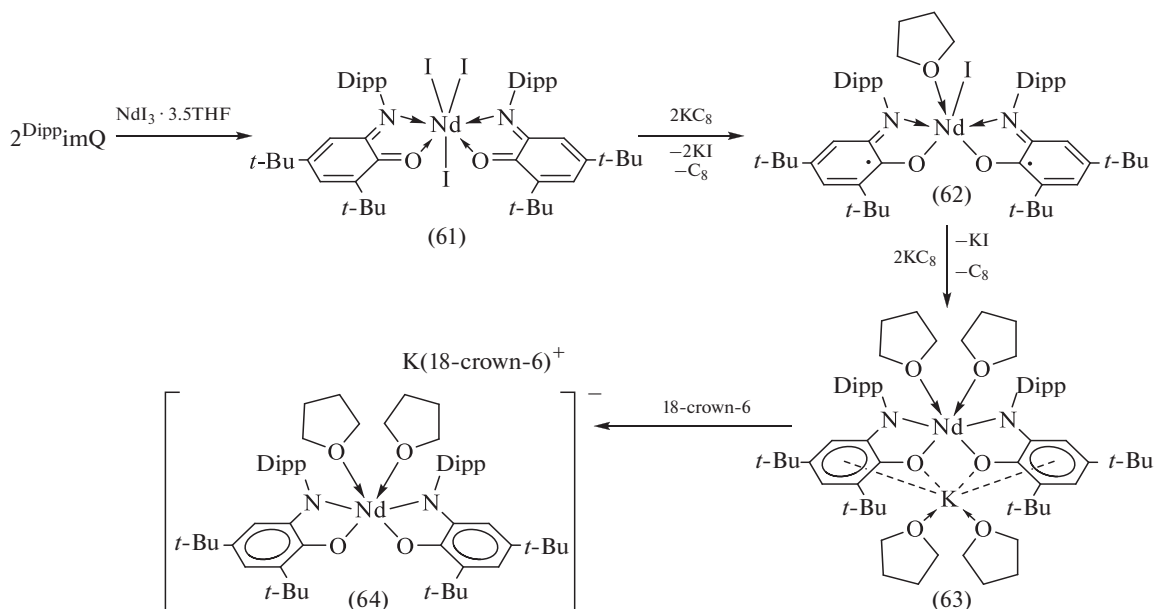


Схема 31.

Комплекс (64) мгновенно окисляется элементарными серой и селеном до *бис-о*-иминобензосемихиноновых комплексов (65) и (66), соответственно, в которых атомы халькогена при координации атомом неодима образуют шестичленное кольцо (схема 32). Эти реакции вызывают особый интерес ввиду того, что для редкоземельных элемен-

тов крайне нетипично участие в мультиэлектронных процессах. Комплекс (63) также реагирует с серой с образованием (65), в то же время его реакция с селеном не протекает по причине блокировки металлоцентра ионом калия, однако при добавлении к реакционной смеси краун-эфира образование (66) происходит мгновенно.

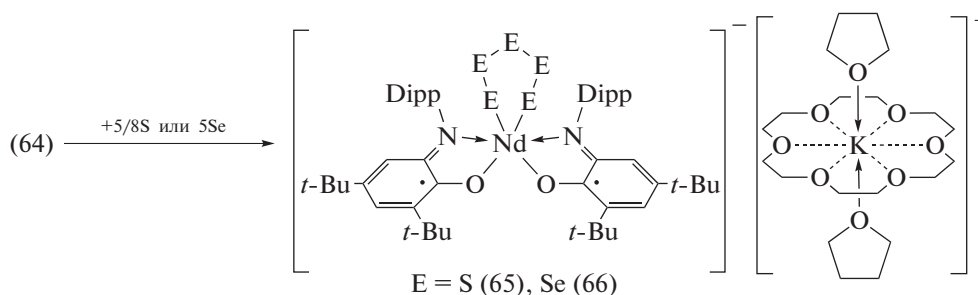


Схема 32.

Комплексы актинидов с *о*-иминохиноновыми лигандами представлены соединениями урана и тория. Комплекс урана(IV) (67), содержащий *о*-амидофенолятный лиганд $\text{Dip}^{\text{p}}\text{AP}$, образуется из тетрабензилурана в результате последовательного восстановления элиминирования бензильных радикалов под действием $\text{Dip}^{\text{p}}\text{imQ}$ [40]. Образование на первом этапе реакции моно *о*-иминосемихинонового интермедиата (68) было доказано при проведении эксперимента с $\text{U}(\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5)_4$, однако при его целенаправленном синтезе из реакционной смеси был выделен комплекс (67) (схема 33). Исходным соединением для целевого

синтеза (68) служит $(\text{Dip}^{\text{p}}\text{imSQ})\text{UI}_3(\text{THF})_2$ (69), образующийся в результате окислительного присоединения $\text{Dip}^{\text{p}}\text{imQ}$ к иодиду трехвалентного урана. При действии KC_8 на (69) происходит восстановление лиганда $(\text{Dip}^{\text{p}}\text{imSQ})$ и образуется *о*-амидофенолят урана(IV) $(\text{Dip}^{\text{p}}\text{AP})\text{UI}_2(\text{THF})_2$ (70). Обменная реакция (70) с одним эквивалентом PhCH_2K сопровождается образованием моноалкильного комплекса $(\text{Dip}^{\text{p}}\text{AP})\text{UI}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})_2$ (71), тогда как попытка получить (67) по реакции обмена (70) с двумя эквивалентами PhCH_2K приводит к разложению образующегося продукта.

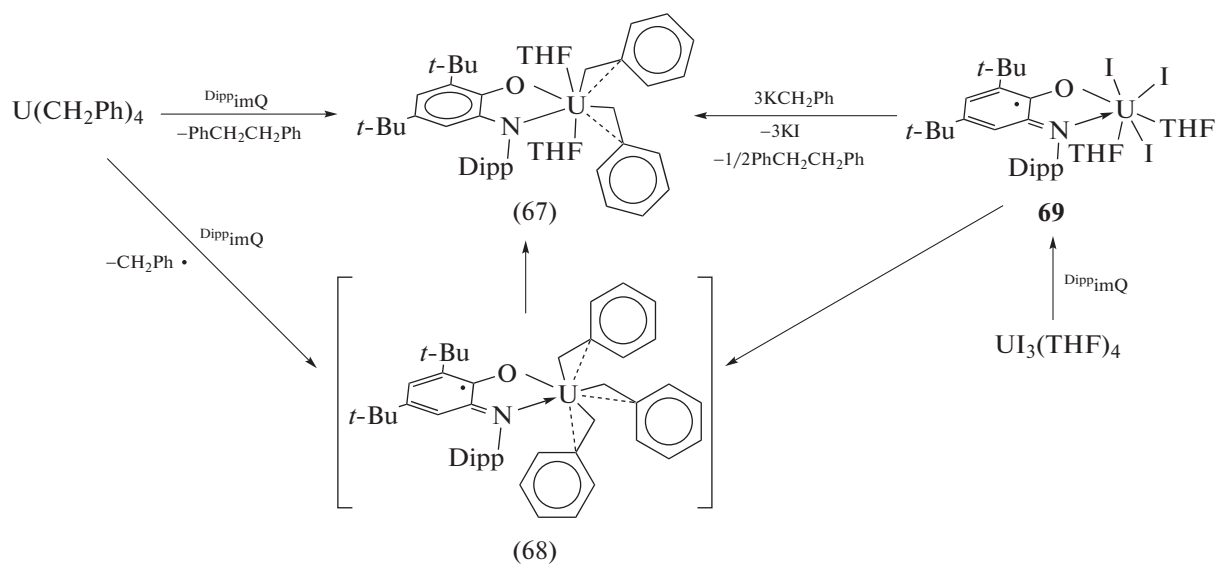


Схема 33.

Обменная реакция между *N*-*трет*-бутил-, *N*-адамантил- и *N*-*dipp*-замещенными *о*-амидофенолятами щелочных металлов и тетрахлоридом

урана в соотношении 2 : 1 приводит к образованию *бис-о*-амидофенолятных комплексов урана(IV) (72)–(74) (схема 34) [41].

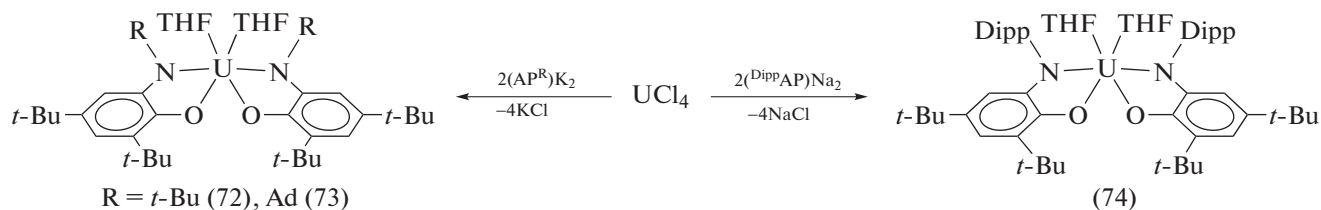


Схема 34.

При действии на (72)–(74) эквивалента хлористого фенилиодония происходит окислительное присоединение хлора к исходным комплексам, и образуются *бис-о*-иминосемихиноновые производные (75)–(77) (схема 35). *Бис-о*-иминосеми-

хиноновый комплекс $(\text{imSQ}^{t\text{-Bu}})_2\text{U}(\text{THF})_2$ (78) является продуктом окислительного присоединения иода к комплексу (72), тогда как реакция иода с комплексами (73), (74) приводит к их разложению.

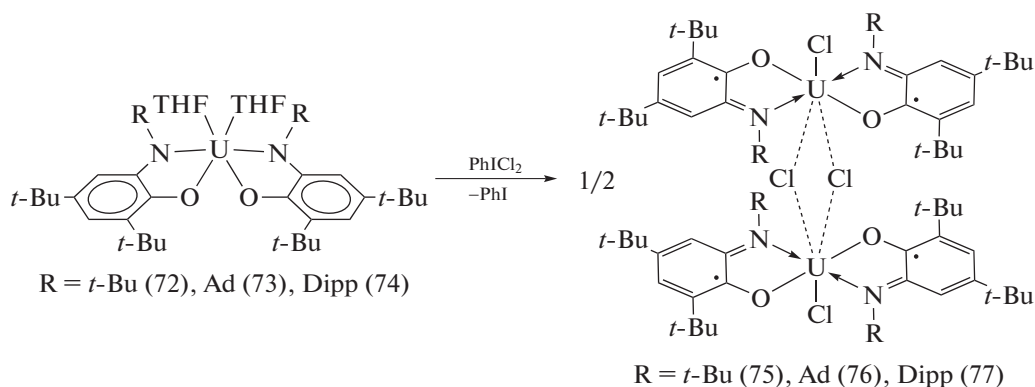


Схема 35.

Первые биядерные комплексы актиноидов, в которых металлоцентры связаны посредством хинонового мостика, получены при взаимодействии дианионной формы 2,5-*бис*[2,6-ди-*изо*-пропил)анилид]-1,4-бензохинона и 2,5-*бис*[2-(метокси)анилид]-1,4-бензохинона с комплексами четырехвалентных урана и тория на основе триподального *трис*[2-амидо(2-пиридил)этил]амин (L) (схема 36) [42]. Наличие лиганда L в координационной сфере актиноида обуславливает кинетическую и термодинамическую стабильность образующихся биядерных комплексов (79)–(81). Ком-

плексы тория (79, 80) диамагнитны, тогда как (81) содержит два магнитных центра U(IV). Однако, согласно данным магнетохимии, магнитное обменное взаимодействие между ними ничтожно слабое. Восстановленная форма (81) $[\text{K}(\text{18-c-6})(\text{THF})_2]^+[\text{81}^-]$ нестабильна и крайне чувствительна к кислороду и влаге воздуха, но данные РСА указывают, что она представляет собой новый тип комплекса $\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{IV}}$, в котором металлоцентры связаны анион-радикальным *пара*-иминохиноновым мостиком.

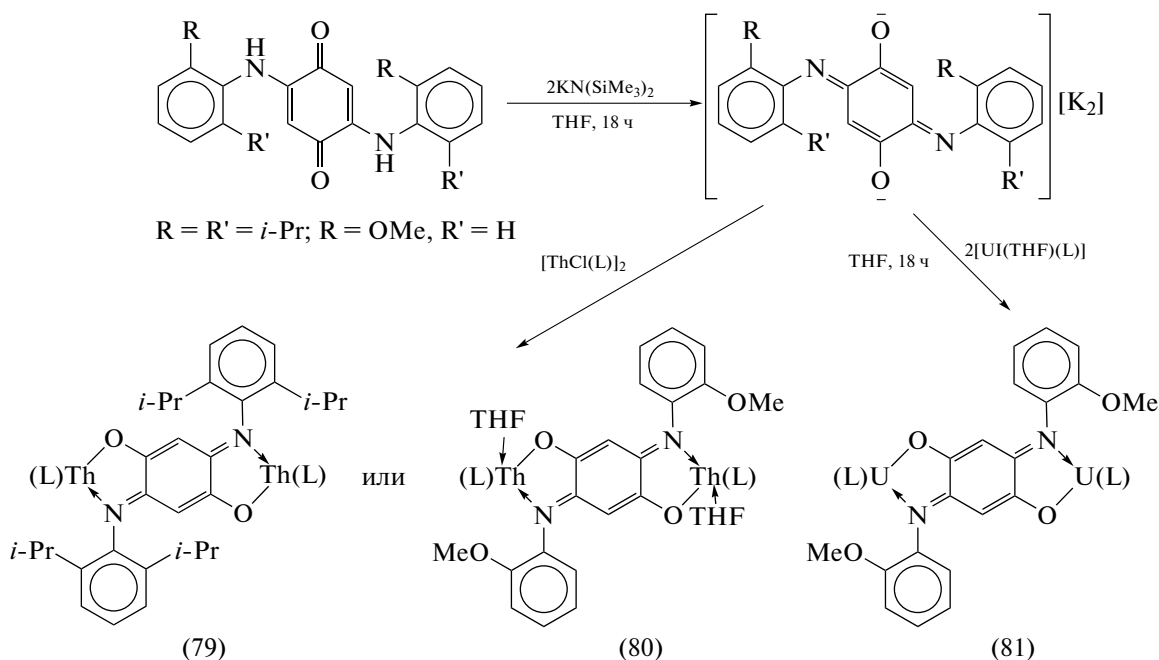


Схема 36.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ
С ТРИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ
o-ИМИНОКИНОНОВОГО ТИПА

Комплексы элементов подгруппы бора. Диметилные производные металлов IIIА группы, содержащие тридентатный ONN-лиганд, образуются при взаимодействии енаминой формы N-(1-(5,7-ди-*трет*-бутил-2-метил-2,3-дигидробензо[*d*]оксазол-2-ил)этилиден)-2,6-ди-*изо*-пропиланилина с Me₃M (M = Al, Ga, In, Tl) (схема 37) [43]. Несмотря на наличие двух алкильных групп

в координационной сфере металла, (82)–(85) в кристаллическом состоянии устойчивы по отношению к кислороду и влаге воздуха, однако в растворах различных растворителей в (82) наблюдается миграция одной из метильных групп от алюминия к группе C=N лиганда (схема 37). В отличие от производных алюминия и галлия, комплексы (84), (85) обладают интенсивной фотолюминесценцией при комнатной температуре, что делает их перспективными объектами для создания фотоактивных материалов.

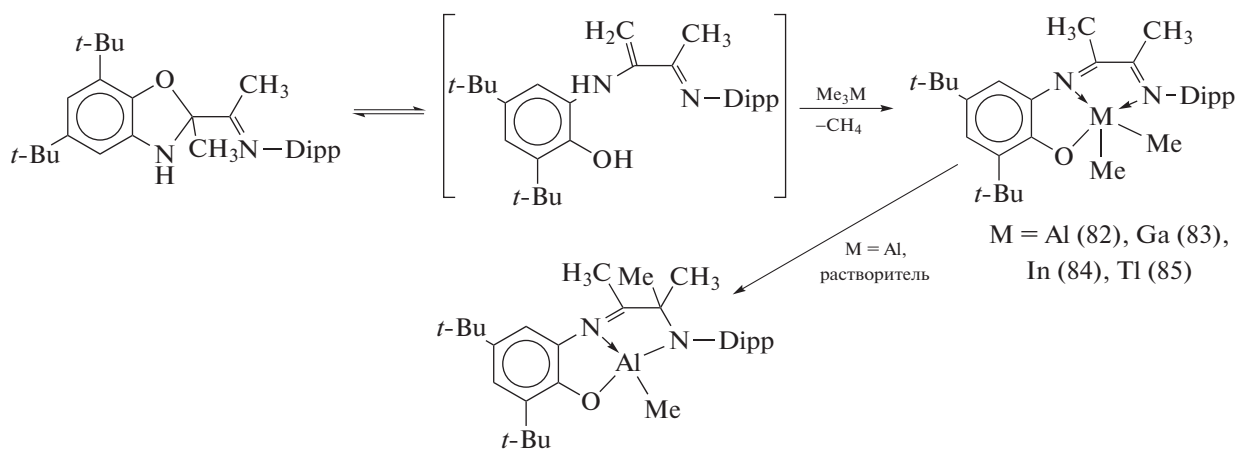


Схема 37.

По реакции конденсации несимметричных amino-бис-фенолов с различными арилборонными кислотами получена богатая серия мономерных боронатов (86) (схема 38) [44]. Атом бора в (86) имеет тетраэдрическое окруже-

ние, образованное за счет ковалентного связывания с атомами кислорода тридентатного лиганда и донорно-акцепторной координации протонированного *sp*³-гибридизованного атома азота.

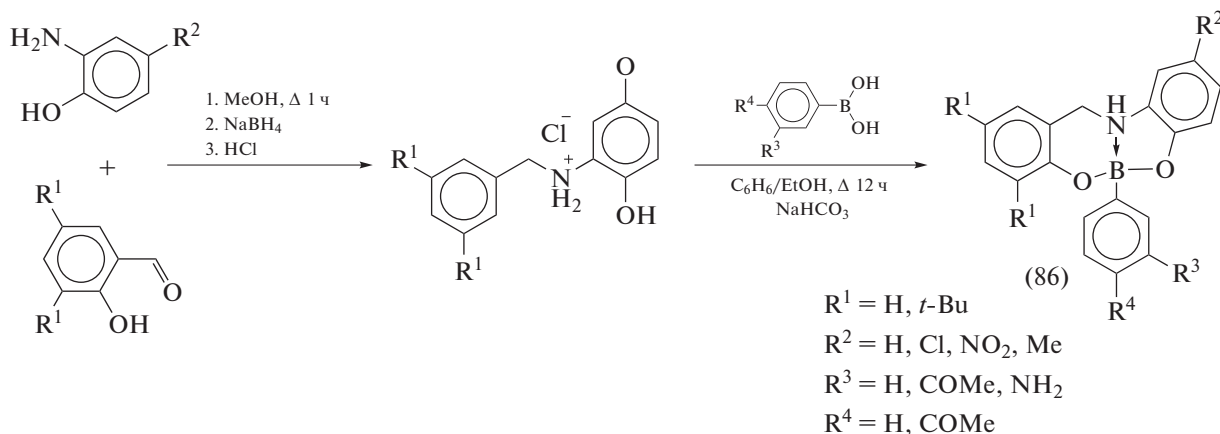


Схема 38.

Аналогичное координационное окружение имеет атом бора в производных (87), полученных

конденсацией незамещенных бис-феноламинов и фенилборной кислоты (схема 39) [45].

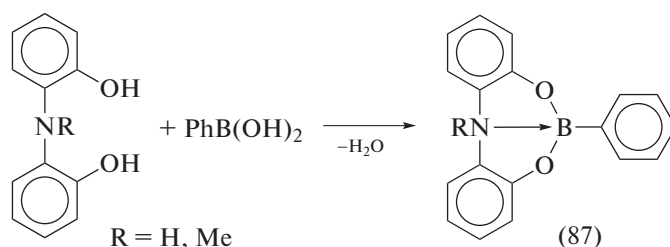


Схема 39.

Большое количество комплексов металлов III группы получено на основе 3,5-ди-*tert*-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-*tert*-бутилфенил)имина (ONO). Указанный тридентатный лиганд содержит два кислородных атома в *орто*-положениях по отношению к атому азота. Будучи связанным в комплекс с метал-

лом, он способен существовать в четырех различных редокс-состояниях (схема 40) [46]. Нейтральная (ONO⁰) и дважды восстановленная (ONO²⁻) формы представляют собой радикалы, в то время как моно- (ONO¹⁻) и трианион (ONO³⁻) диамагнитны.

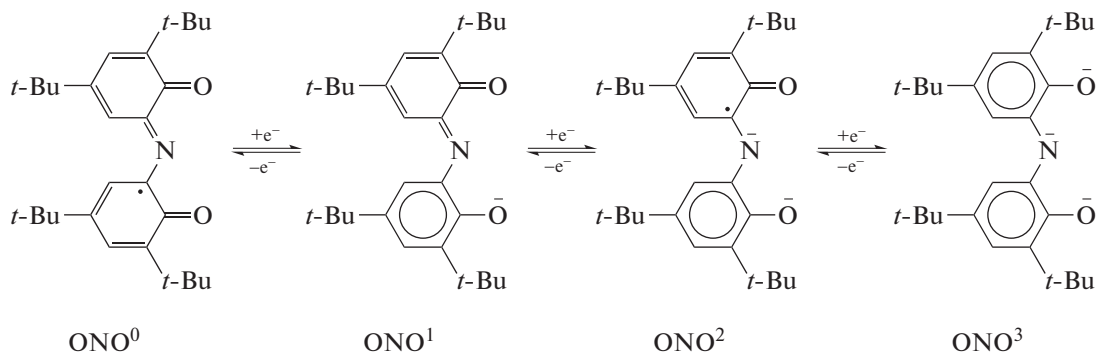


Схема 40.

Геометрия координационного узла в комплексе бора (ON(H)O³⁻)BCl (88), синтезированном по реакции трансметаллирования BCl₃ цинкового комплекса Zn(ONO¹⁻)₂ [47], аналогична соединениям (87) на основе незамещенных бис-феноламинов.

В связи с неустойчивостью свободного лиганда ONO основным методом получения металлокомплексов на его основе является темплатный синтез из 3,5-ди-*tert*-бутил-пирокатехина ((3,5-Cat)₂H₂), аммиака и солей соответствующих метал-

лов в спиртовой среде в присутствии кислорода воздуха. При взаимодействии (3,5-Cat)N₂ с трихлоридами алюминия и галлия в мольном соотношении 4 : 1 в этаноле в присутствии кислорода воздуха образуются октаэдрические смешанолигандные комплексы состава (ONO¹)(ONO²)M^{III} (M = Al (**89**), Ga (**90**)) [47]. Авторами [48] для синтеза смешанолигандного производного галлия (**90**) был использован электролиз раствора (3,5-Cat)N₂ в жидком аммиаке с галлиевым анодом.

Диамагнитные комплексы галлия с общей формулой (ONO¹)Ti(X)Ag (**91**) и (ONO¹)TiAg₂ (**92**), где X – галоген, Ag – фенил и его замещенные аналоги, также образуется в ходе темплатного синтеза при взаимодействии 3,5-ди-*трет*-бутил-

аминофенола с моно- и диарильными комплексами галлия(III) (2 : 1) в среде полярных растворителей [49].

Серия комплексов алюминия, содержащих один лиганд ONO в различных степенях окисления, была синтезирована по реакции обмена галогенидов алюминия с солями щелочных металлов (ON(H)O³)M₂ (M = Li, K) и (ONO¹)K [50]. В ходе реакции галогенидов алюминия с (ON(H)O³)M₂ (M = Li, K) при соотношении исходных компонентов 1 : 1 образуются пятикоординационные комплексы алюминия (**93**), (**94**), в которых атом металла находится в тригонально-бипирамидальном координационном окружении (схема 41).

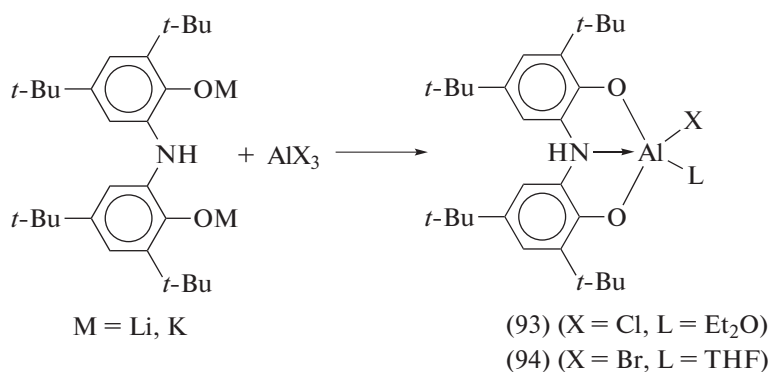


Схема 41.

Взаимодействие AlCl₃ с моноанионной солью (ONO¹)K в присутствии стехиометрических количеств дифенилацетилацетоната (AcacPh₂⁻) либо 8-оксихинолина (QuinO⁻) приводит к образо-

ванию октаэдрических комплексов алюминия (**95**), (**96**), которые могут быть одноэлектронно восстановлены до монорадикальных производных (**97**), (**98**) (схема 42).

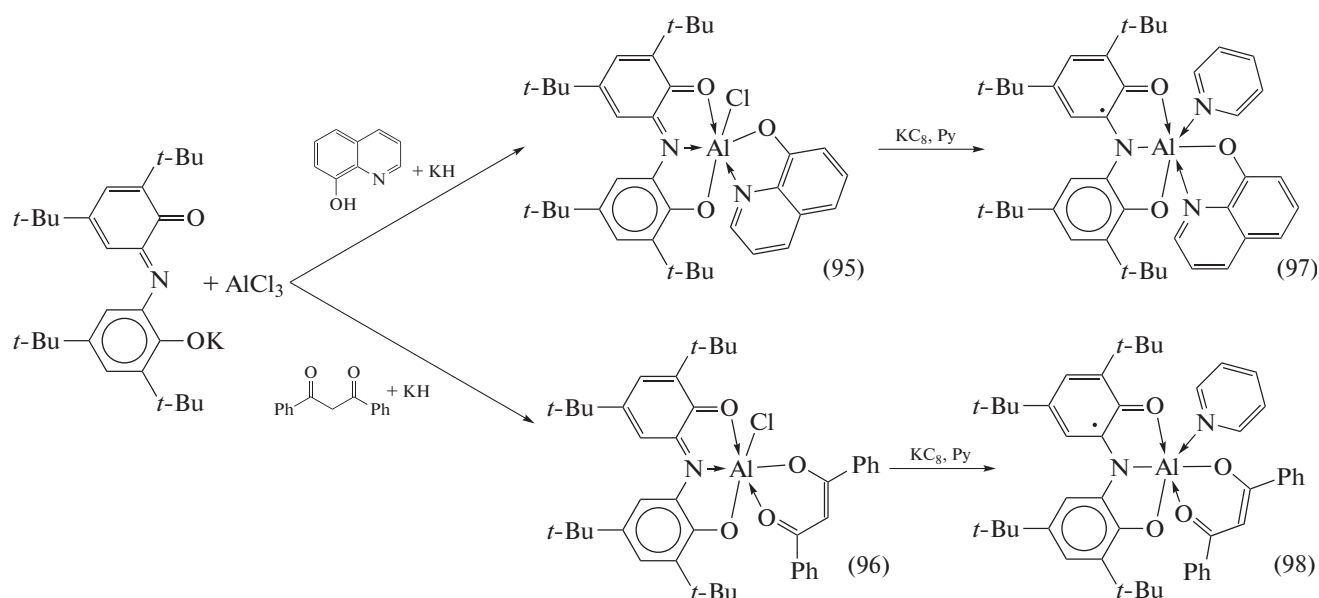


Схема 42.

При окислении комплекса (93) различными *o*-хинонами (Q) происходит вытеснение HCl и образуются комплексы алюминия с двумя редокс-активными лигандами различной природы (99)–(101) (схема 43). Электронное строение (99)–(101) различно: в случае менее акцепторных *o*-фенантренина и пирен-4,5-диона образуются бирадикальные производные $(\text{ONO}^2)\text{Al}(\text{SQ})(\text{Py})$ (SQ = анион-

радикал соответствующего *o*-хинона), в то время как анион-радикал сильно акцепторного тетрахло-*o*-хинона способен окислять лиганд ONO до моноаниона ONO^1 , в связи с чем электронное строение комплекса (99) следует рассматривать как совокупность двух форм – $(\text{ONO}^2)\text{Al}(\text{SQ})(\text{Py})$ и $(\text{ONO}^1)\text{Al}(\text{Cat})(\text{Py})$ (Cat = дианион *o*-хинона).

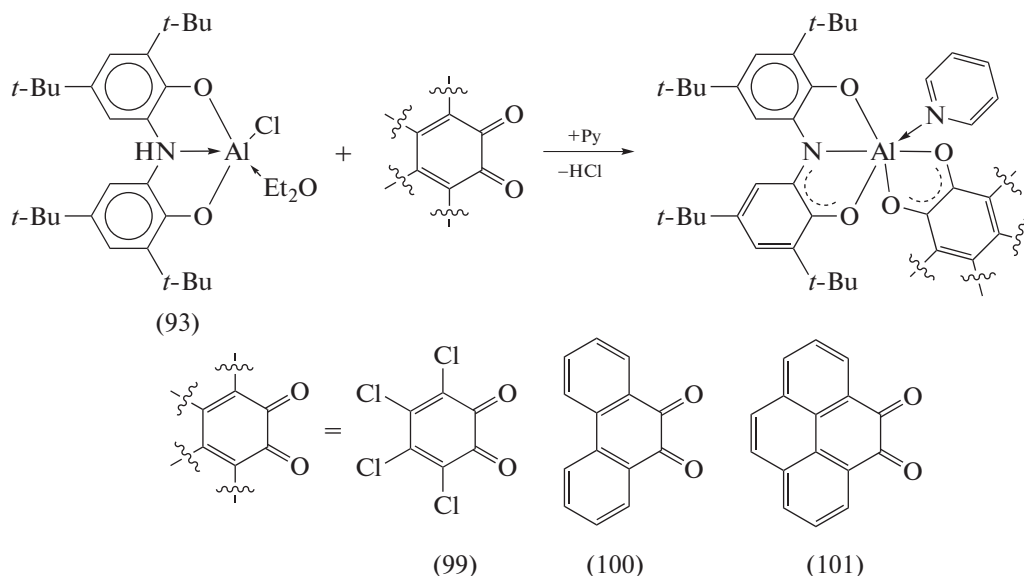


Схема 43.

Биядерный дианионный комплекс галлия (102) был синтезирован при взаимодействии гексадентатного 1,2-бис(3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенил)оксамида ($\text{H}_4(\text{Bbpo})$) с двумя экви-

валентами хлорида галлия в присутствии аммонийной соли (схема 44) [51]. Каждый атом галлия в (102) имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение.

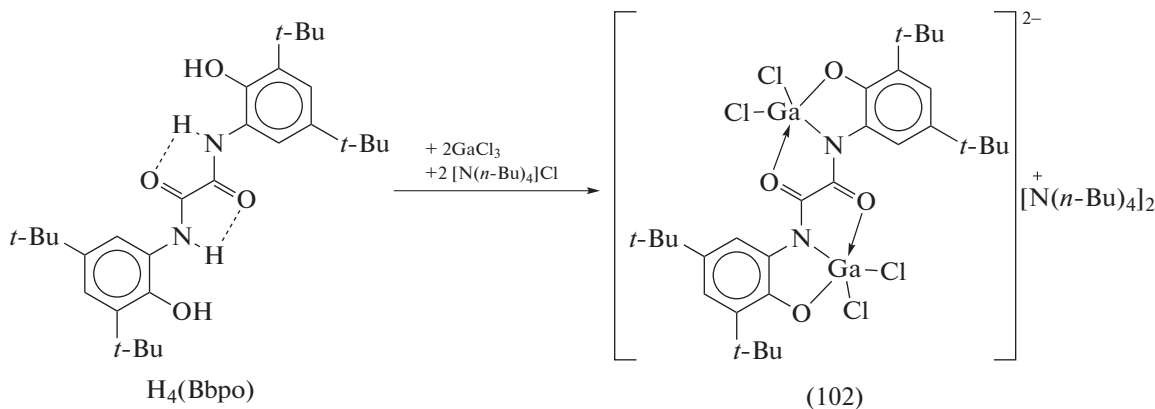


Схема 44.

Электрохимическое окисление диамагнитного дианиона (102) протекает обратимо в две одно-

электронные стадии с образованием моно- и бирадикальных производных соответственно (схема 45).

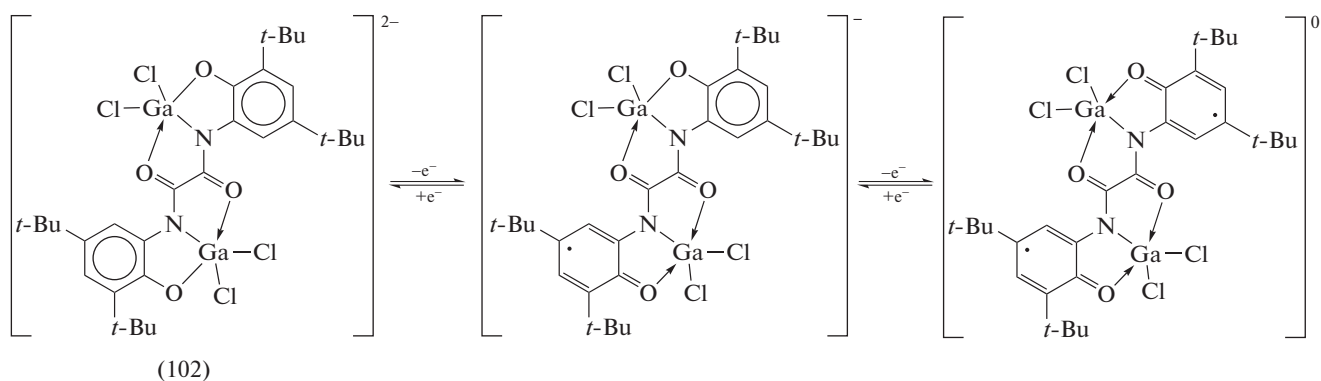


Схема 45.

Комплексы редкоземельных металлов и актинидов. Трис-лигандные *o*-иминобензохиноновые комплексы редкоземельных элементов $(\text{ONO}^1)_3\text{M}^{\text{III}}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) впервые были получены темплатным синтезом с использованием в качестве исходных соединений 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина и хлоридов или нитратов соответствующих металлов в присутствии аммиака в водно-спиртовой среде [52].

Комплексы $(\text{ONO}^1)_3\text{M}^{\text{III}}$ ($\text{M} = \text{La}$ (103), Sm (104), Yb (105)) также могут быть получены при взаимодействии бис-(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)амин (ONO^3H_3) с гидратированными хлоридами металлов в присутствии амина и по реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)имина (ONO^1H) с силиламидами тех же металлов (3 : 1) [53]. Согласно PCA атом металла в $(\text{ONO}^1)_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{La}$ (103) [53], Sm (104) [54]) находится в трехвалентном состоянии и координирован тремя эквивалентными лигандами ONO^1 , КЧ металла равно 9, а координационный полиэдр представляет собой

трехшапочную тригональную призму. Комплексы (103, 104), а также комплекс алюминия $(\text{ONO}^1)(\text{ONO}^2)\text{Al}$ (89) послужили основной для построения фотовольтаических ячеек, при этом наилучшие характеристики были зарегистрированы для полупроводниковых устройств с фотоактивным слоем на основе соединения алюминия [53].

Серия девятикоординационных трис-хелатных комплексов лантанидов(III) (106) синтезирована на основе восстановленной формы тридентатного 2,4,6,8-*тетракус*(*трет*-бутил)-9-гидроксифеноксазин-1-онового лиганда $(\text{ONO}'\text{H}_3)$ по реакции с ацетатами $(\text{OAc})_3\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$) (схема 46) [55, 56]. Координационный полиэдр в комплексах $(\text{ONO}')_3\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) как и в комплексах $(\text{ONO})_3\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (103), Sm (104)) представляет собой трехшапочную тригональную призму, образованную шестью атомами кислорода и тремя атомами азота депротонированного лиганда ONO' .

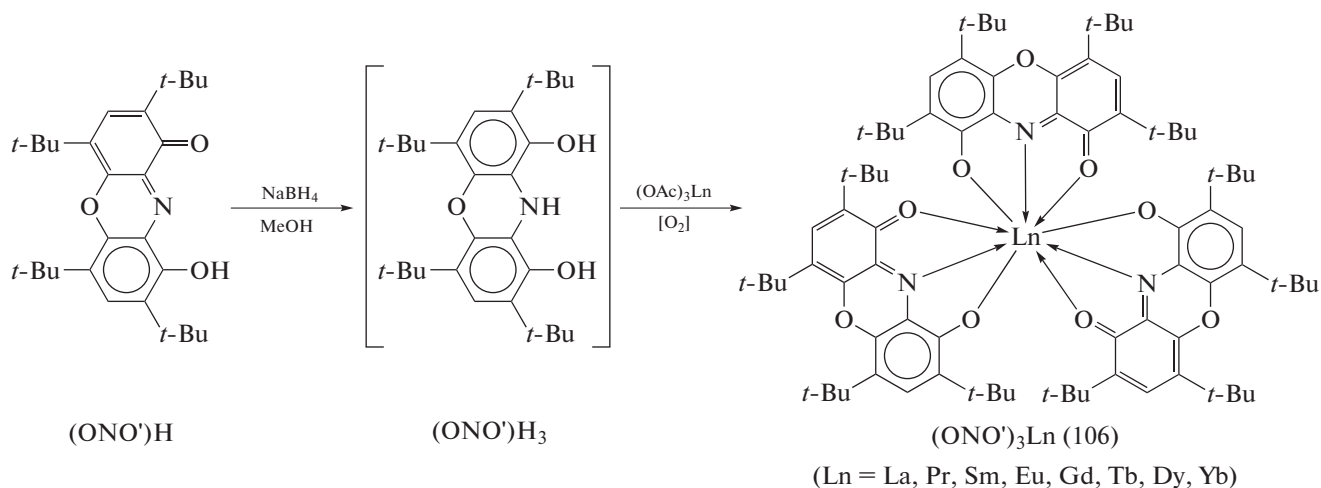


Схема 46.

Комплекс урана (**107**), координированный лигандом ONO' в рассмотренной выше моноанионной форме, образуется при взаимодействии $(\text{ONO}')\text{H}$ с *бис*-триметилсилиламидом уранила (схема 47) [57]. Возможность получения комплекса, координированного наиболее окисленной

формой лиганда в данном случае обусловлена использованием в качестве стартового соединения производного урана(VI), что исключает протекание внутримолекулярного редокс-процесса, приводящего к восстановлению редокс-активного лиганда.

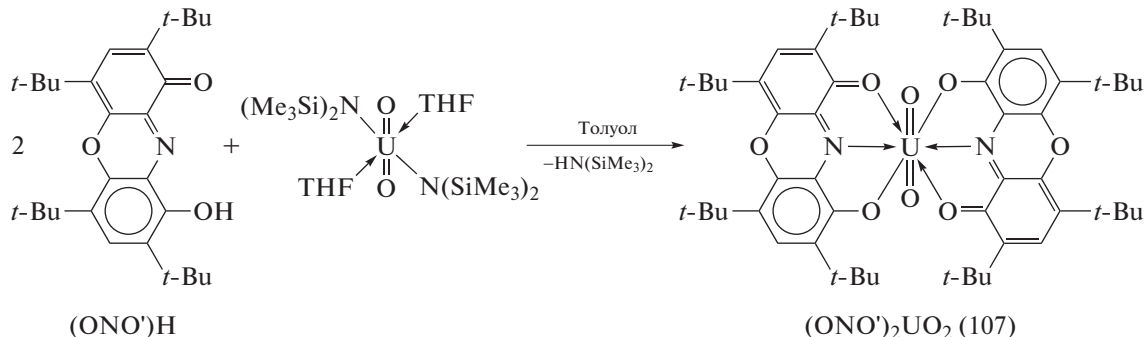


Схема 47.

В то же время при взаимодействии иодида урана(III) с монокалиевой солью $(\text{ONO}')\text{K}$, как и в случае образования *o*-иминохинонового комплекса (**69**), происходит перенос электрона с металла на лиганд и образуется комплекс урана(IV) (**108**), координированный лигандом в дважды восстановленной форме (схема 48).

Проведение данной реакции в присутствии эквивалента KC_8 приводит к восстановлению редокс-активного лиганда и образующийся комплекс (**109**) содержит ONO' в трианионном состоянии. Соединение (**109**) также генерируется при непосредственном восстановлении (**108**) карбидом калия (схема 48).

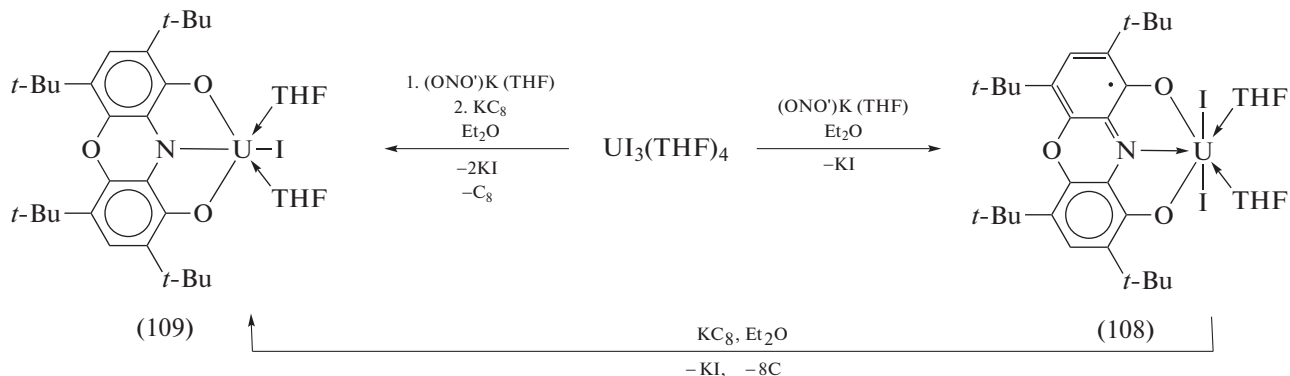


Схема 48.

Пентаметилциклопентадиенильный аналог (**109**) – $(\text{ONO}')\text{U}^{\text{IV}}(\text{Cp}^*)(\text{THF})_2$ (**110**) – синтезирован по аналогичной схеме с использованием в качестве исходного соединения урана комплекс $(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{III}}\text{I}_2(\text{THF})_3$, генерируемый *in situ* из $\text{UI}_3(\text{THF})_4$ и $\text{K}(\text{Cp}^*)$.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ *o*-ИМИНОХИНОНОВОГО ТИПА

Химия комплексов металлов III группы с тетраденатными *o*-иминохиноновыми лигандами развита в гораздо меньшей степени, чем для элементов подгруппы кремния [14]. Серия шестикоординаци-

онных комплексов алюминия (**111**)–(**114**), стабилизированных фосфиноксидными донорными лигандами, синтезирована при взаимодействии потенциально тетраденатных $\text{N}_2\text{O}_2^{3-}$ формазанатных лигандов (**Form^R**) с $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ в присутствии двух эквивалентов фосфиноксидов различной природы (схема 49) [58]. Атом алюминия в (**111**)–(**114**) находится в октаэдрическом окружении, сформированном O,N,N,O-атомами формазанатного лиганда в экваториальных положениях и двумя фосфиноксидными донорами в аксиальных положениях. Комплекс (**112**) в комбинации с $(n\text{-Pr})_3\text{N}$ является электролюминесцентным эмиттером с максимумом интенсивности электролюминесценции при 735 нм,

что указывает на потенциальную возможность использования шестикоординационных формазанат-

ных комплексов алюминия в качестве функциональных материалов.

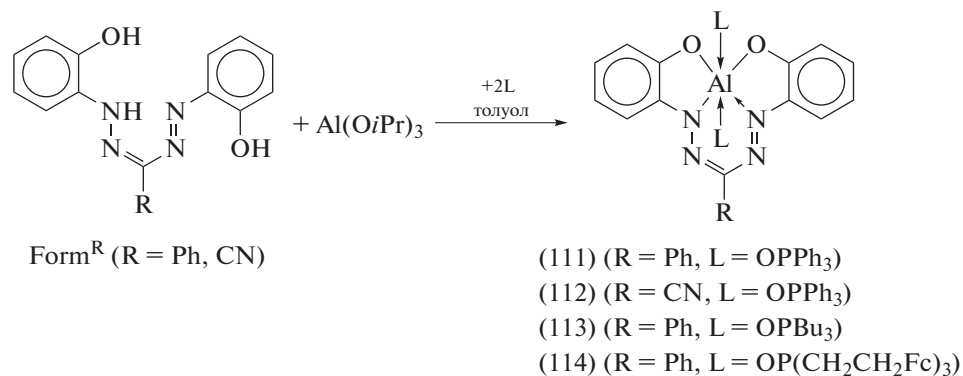


Схема 49.

Взаимодействие Form^{CN} с $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в присутствии триэтиламина не приводит к образованию четырехкоординационного комплекса бора, координированного O,N,N,O-атомами формазанатного лиганда, как в случае производных алюминия (111)–(114), поскольку в дан-

ном случае потенциально способные сформироваться пятичленные хелатные циклы были бы слишком напряженными, вместо этого в ходе реакции образуется смесь из менее стерически нагруженных соединений (115)–(119) (схема 50) [59].

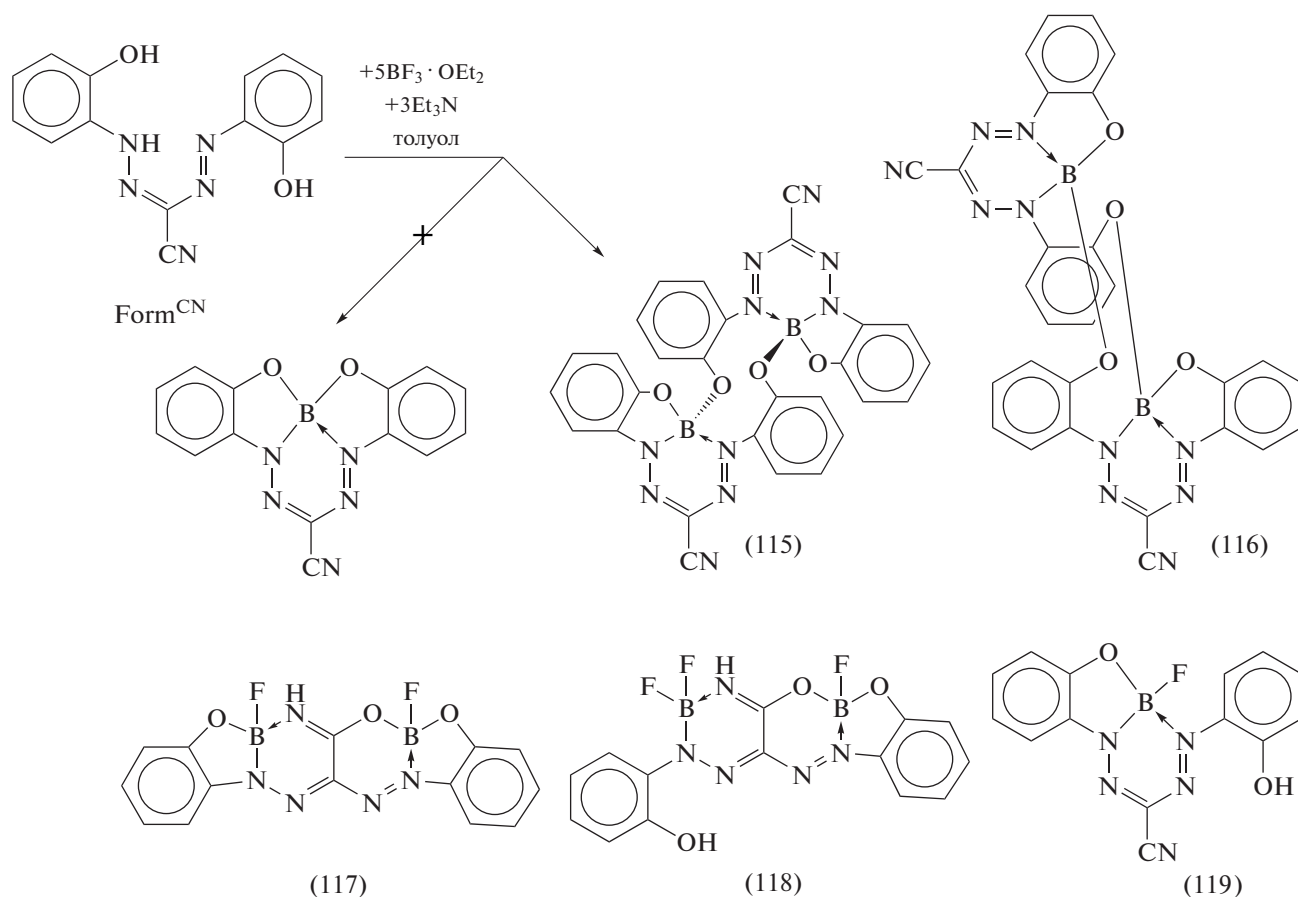


Схема 50.

Тетрадентатный ONNO-лиганд, образующийся в ходе конденсации 3,5-ди-*tert*-бутилпирокатехина и этилендиамина, реагирует с одним эквивалентом AlEt_3 в тетрагидрофуране с образованием соответствующего этильного комплекса алюминия (**120**), в то время как добавление неполярного растворителя (пентана) к реакционной смеси сопровождается образованием димера (**121**) (схема 51) [60]. Геометрия координационного окружения каждого пентакоординированного металлоцентра в (**121**) представляет собой практически идеальную квадратную пирамиду, основание которой образовано планарной коор-

динацией тетрадентатного ONNO-лиганда, а мостиковый атом азота занимает апикальное положение. Димер (**121**) при комнатной температуре реагирует с двумя эквивалентами бензилового спирта с образованием алкоксидного производного (**122**). Комплексы (**120**)–(**122**) при комнатной температуре проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации *rac*-лактида с раскрытием цикла, причем каталитическая система может генерироваться *in situ* из ONNO и AlEt_3 в THF при последующем (спустя 15 мин) добавлении смеси бензиловый спирт–*rac*-лактид (1 : 100).

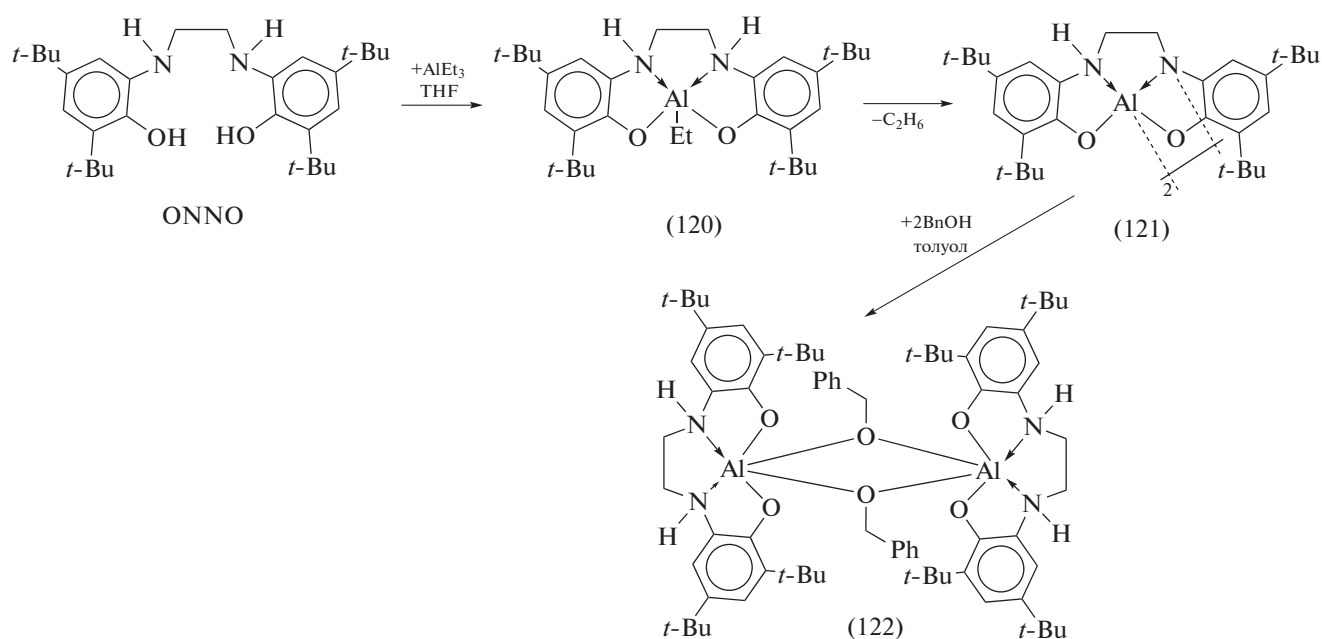


Схема 51.

При взаимодействии тетрадентатного $\text{N}_2\text{N}'$ -*бис*-(иминофенол)аценафтена (**Phen-BIAN**) с $\text{UO}_2(\text{OAc})_2$ в спиртовой среде образуется диамагнитный димерный комплекс (**123**), содержащий два уранильных металлоцентра, тетрадентатно координированных лигандом Phen-BIAN и связанных оксидными мостиками, в результа-

те чего каждый UO_2 -центр находится в пентагонально-бипирамидальном координационном окружении (схема 52) [61]. Электрохимическое восстановление комплекса указывает на широкий диапазон достижимых окислительных состояний урана за счет образования смешановалентных производных U(VI)/U(V) и U(V)/U(IV) в растворе.

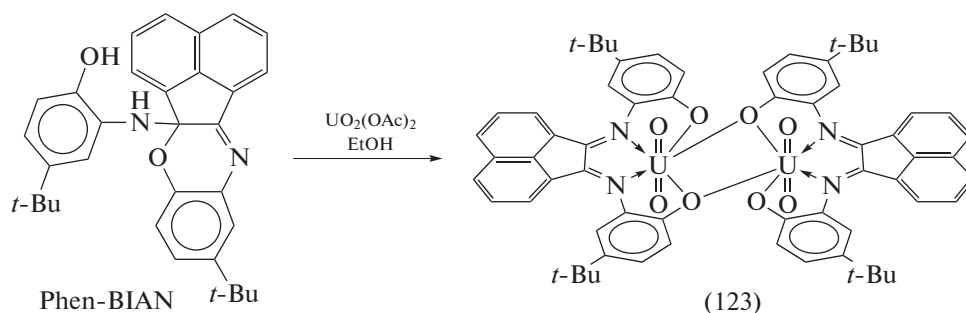


Схема 52.

В заключение необходимо отметить, что область химии, затрагивающая изучение комплексов металлов с различными редокс-активными лигандами интенсивно развивается в последние годы и подключает к себе все большее число объектов. Синтезируются новые типы органических лигандов, способных изменять свою степень окисления в координационной сфере металла, направлены модифицируются уже известные редокс-активные системы. *o*-Иминохиноновые лиганды обладают большим потенциалом для такой модификации, что достигается путем введения различных функциональных заместителей в азотсодержащий фрагмент [62–74]. Другой перспективной ветвью развития данного направления химии стали первые работы по исследованию *o*-иминохиноновых комплексов редкоземельных элементов и актинидов [37–42, 53, 55–57, 61].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 268. P. 23.
2. *Broere D.L.J., Plessius R., van der Vlugt J.I.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6886.
3. *Jacquet J., Cheaib K., Ren Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 1530.
4. *Kaim W., Paretzki A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 344. P. 345.
5. *Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. P. 393.
6. *Van der Vlugt J.I.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 2651.
7. *Broere D.L.J., van Leest N.P., de Bruin B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 8603.
8. *Bagh B., Broere D.L.J., Sinha V. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 5117.
9. *Paul G.C., Ghorai S., Mukherjee C.* // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 8022.
10. *Leconte N., d'Hardemare A.M., Philouze C., Thomas F.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 8241.
11. *Yakub A.M., Moskalev M.V., Bazyakina N.L., Fedushkin I.L.* // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. P. 473.
12. *Zhang W., Dodonov V.A., Chen W. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 14994.
13. *Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 8259.
14. *Чегерев М.Г., Пискунов А.В.* // *Коорд. химия.* 2018. Т. 44. С. 109. (*Chegerev M.G., Piskunov A.V.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. P. 258. <https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>).
15. *Kimmich B.F.M., Landis C.R., Powell D.R.* // *Organometallics.* 1996. V. 15. P. 4141.
16. *Barba V., Rodriguez A., Ochoa M.E. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. V. 357. P. 2593.
17. *Alibadi M.A.M., Batsanov A.S., Bramham G. et al.* // *Dalton Trans.* 2009. P. 5348.
18. *Gracey G.D., Rettig S.J., Storr A., Trotter J.* // *Can. J. Chem.* 1987. V. 65. P. 2469.
19. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Mescheryakova I.N., Fukin G.K.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 2012. P. 4318.
20. *Piskunov A.V., Mescheryakova I.N., Ershova I.V., Fukin G.K.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2012. V. 24. P. 227.
21. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2013. V. 38. P. 127.
22. *Piskunov A.V., Mescheryakova I.N., Bogomyakov A.S. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2009. V. 12. P. 1067.
23. *Piskunov A.V., Mescheryakova I.N., Fukin G.K. et al.* // *New J. Chem.* 2010. V. 34. P. 1746.
24. *Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Fukin G.K. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 10533.
25. *Пискунов А.В., Ершова И.В., Фукин Г.К.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 4. С. 916.
26. *Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Ershova I.V. et al.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 42494.
27. *Ershova I.V., Bogomyakov A.S., Fukin G.K., Piskunov A.V.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. P. 938.
28. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Bogomyakov A.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 6090.
29. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Bogomyakov A.S., Fukin G.K.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 66. P. 94.
30. *Chaudhuri P., Wagner R., Pieper U. et al.* // *Dalton Trans.* 2008. P. 1286.
31. *Chaudhuri P., Bill E., Wagner R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 5549.
32. *Bamford K.L., Longobardi L.E., Liu L. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 5308.
33. *Gao B., Su Q., Gao W., Mu Y.* // *Acta Crystallogr. E.* 2011. V. 67. P. m1374.
34. *Razborov D.A., Lukoyanov A.N., Makarov V.M. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. P. 2377.
35. *Razborov D.A., Lukoyanov A.N., Moskalev M.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. P. 380. <https://doi.org/10.1134/S1070328418060040>
36. *Poddel'sky A.I., Abakumov G.A., Bubnov M.P. et al.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2004. V. 53. P. 1189.
37. *Bochkarev M.N., Fagin A.A., Druzhkov N.O. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2010. V. 695. P. 2774.
38. *Klementyeva S.V., Lukoyanov A.N., Afonin M.Yu. et al.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 3338.
39. *Coughlin E.J., Zeller M., Bart S.C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 12142.
40. *Matson E.M., Franke S.M., Anderson N.H. et al.* // *Organometallics.* 2014. V. 33. P. 1964.
41. *Matson E.M., Opperwall S.R., Fanwick P.E., Bart S.C.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 7295.
42. *Hohloch S., Pankhurst J.R., Jaekel E.E. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 11615.
43. *Egorova E.N., Druzhkov N.O., Shavyrin A.S. et al.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 19362.

44. *Abreu A., Alas S.J., Beltran H.I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 337.
45. *Farfan N., Joseph-Nathan P., Chiquete L.M., Contreras R.* // J. Organomet. Chem. 1988. V. 348. P. 149.
46. *Chaudhuri P., Hess M., Hildenbrand K. et al.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 2781.
47. *Camacho-Camacho C., Merino G., Martinez-Martinez F.J. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 1999. P. 1021.
48. *Brown M.A., Castro J.A., McGarvey B.R., Tuck D.G.* // Can. J. Chem. 1999. V. 77. P. 502.
49. *Stegmann H.B., Ulmschneider K.B., Scheffler K.* // J. Organomet. Chem. 1974. V. 72. P. 41.
50. *Szigethy G., Heyduk A.F.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 8144.
51. *Beckmann U., Bill E., Weyhermüller T., Wiegardt K.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. V. 2003. P. 1768.
52. *Lyubchenko S.N., Kogan V.A., Olekhovich L.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 1996. V. 22. P. 534.
53. *Малеев А.А., Трофимова О.Ю., Пушкарев А.П. и др.* // Росс. нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 88.
54. *Furmanova N.G., Lyubchenko S.N., Kogan V.A., Olekhovich L.P.* // Crystallogr. Rep. 2000. V. 45. P. 439.
55. *Ivakhnenko E.P., Simakov V.I., Knyazev P.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 49.
56. *Ivakhnenko E.P., Romanenko G.V., Simakov V.I. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 458. P. 116.
57. *Pattenaude S.A., Kuehner C.S., Dorfner W.L. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 6520.
58. *Maar R.R., Kenaree A.R., Zhang R. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 12436.
59. *Barbon S.M., Staroverov V.N., Gilroy J.B.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 8173.
60. *Gesslbauer S., Cheek H., White A.J.P., Romain C.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 10410.
61. *Niklas J.E., Farnum B.H., Gorden J.D., Gorden A.E.V.* // Organometallics. 2017. V. 36. P. 4626.
62. *Broere D.L.J., Metz L.L., de Bruin B. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 1516.
63. *Paretzki A., Hübner R., Ye S. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 4801.
64. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Gulenova M.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 642.
65. *Ali A., Dhar D., Barman S.K. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 5759.
66. *Broere D.L.J., Plessius R., Tory J. et al.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 13965.
67. *Maity S., Kundu S., Bera S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. P. 3691.
68. *Bubrin M., Paretzki A., Hübner R. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 1621.
69. *Maity S., Kundu S., Mondal S. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 3363.
70. *Paul G.C., Banerjee S., Mukherjee C.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 729.
71. *Safaei E., Bahrani H., Wojtczak A. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 122. P. 219.
72. *Piskunov A.V., Pashanova K.I., Bogomyakov A.S. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 15049.
73. *Ershova I.V., Smolyaninov I.V., Bogomyakov A.S. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 10723.
74. *Пискунов А.В., Пашанова К.И., Ершова И.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 4. С. 757.