

УДК 541.49

## N-ГЕТЕРОАНАЛОГИ 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА – ИМИНОХИНОНЫ И ДИИМИНЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

© 2020 г. Г. Г. Казаков<sup>1,2, \*</sup>, Н. О. Дружков<sup>1</sup>, В. К. Черкасов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: gkazakov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 09.10.2019 г.

После доработки 18.10.2019 г.

Принята к публикации 31.10.2019 г.

Обсуждаются особенности синтеза N-гетероаналогов 9,10-фенантренхинона. Рассмотрены особенности их строения. Обобщены сведения об использовании этих соединений в координационной химии как нейтральных, моно- и дианионных лигандов.

**Ключевые слова:** 9,10-фенантренхинон,  $\alpha$ -диимины, иминохиноны, редокс-активные лиганды

**DOI:** 10.31857/S0132344X20030032

В последние десятилетия в координационной химии проявляется большой интерес к лигандам переменной валентности, так называемым редокс-активным лигандам. Такие лиганды способны обратимо принимать один или два электрона с образованием анион-радикальной или дианионной формы, находясь в координационной сфере металла. Основными представителями данного класса лигандов являются *o*-хиноны, *o*-иминохиноны,  $\alpha$ -дитиолены и  $\alpha$ -диимины [1]. Наличие подобных лигандов в составе металлокомплекса может оказывать существенное влияние на их реакционную способность. Один из интенсивно изучаемых редокс-активных лигандов – 1,2-*bis*(имино)аценафтен (**BIAN**). При использовании этого лиганда удалось получить соединения непереходных металлов со связью металл–металл, способных обратимо присоединять алкины [2], подобно комплексам переходных металлов. В случае магниевого комплекса с моно(имино)аценафтенхиноном такое присоединение оказывается необратимым [3]. На примере дигаллана на основе *bis*(имино)аценафтена была показана активация малых молекул [4] и присоединения гетерокумуленов [5, 6].

Комплексы **BIAN** с переходными металлами широко известны и зарекомендовали себя эффективными катализаторами циклоизомеризации [7], полимеризации алкенов [8, 9], сополимеризации CO и стирола [10], CO<sub>2</sub> и метилениклопропена [11], гидрирования алкинов [12].

Особенностью ближайших структурных аналогов **BIAN** – 9,10-фенантрен-моно- и дииминов, является сочетание конденсированной аро-

матической системы фенантрена и возможности регулирования стерических и электронных эффектов путем изменения заместителей при атомах азота или введения дополнительных групп в периферические части молекулы. Такая вариативность позволяет сделать предположение об их потенциальной способности образовывать широкий спектр соединений с различными элементами, где диимин будет находиться в нейтральном, анион-радикальном или дианионном состоянии.

### ФЕНАНТРЕНХИНОНИМИНЫ

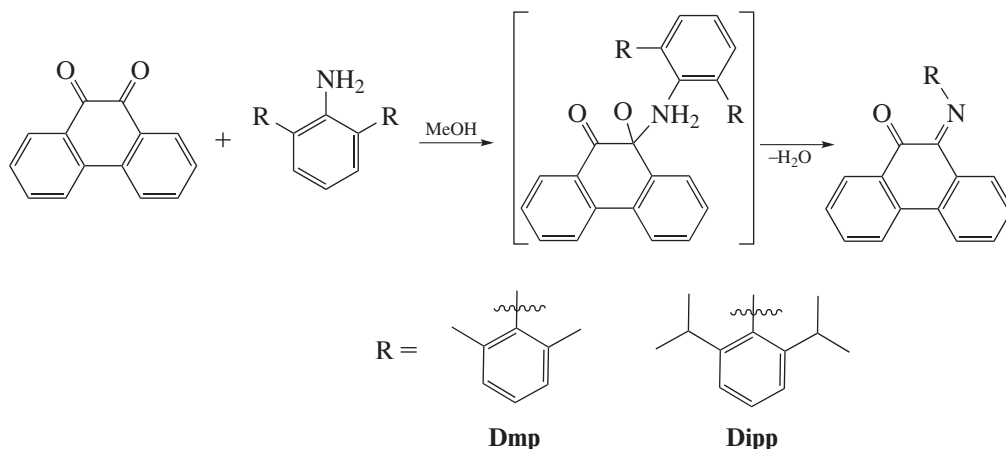
В координационной химии фенантренхинон используется как нейтральный, анион-радикальный и дианионный лиганды [13, 14]. Однако получение и использование моно- и дииминовых производных 9,10-фенантренхинона, содержащих заместители при атоме азота, было недостаточно изучено до недавнего времени.

Первое упоминание фенантренхинонимина приходится на конец XIX в. [15]. Позднее он нашел применение как прекурсор фенантредиамин [16] и только в конце XX в. появилась первая работа, посвященная изучению хинониминового комплексов меди(I) и их окисления кислородом [17].

В начале XXI в. был получен фенантренхинонимин, содержащий заместители при атомах азота, по реакции 1,2-нуклеофильного присоединения амина к карбонильной группе *o*-хинона получили замещенные *o*-иминофенантренхиноны [18]. В качестве амина использовали *o*-толуидин, 2,6-диметиланилин и 2,6-ди-*изо*-пропиланилин. Реакции проводили в метаноле при нагревании в

присутствии каталитических количеств муравьиной кислоты. Выделить продукты в препаратив-

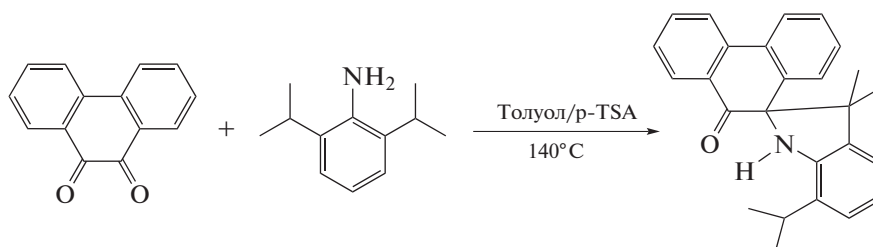
ных количествах удалось лишь в случае стерически загруженных дизамещенных анилинов.



Позднее появилось сообщение группы авторов [19] о синтезе фенантренхинониминов, содержащих 2,6-ди-*изо*-пропилфенильный заместитель с атомом галогена в *para*-положении, синтез которых осуществлен по такой же методике. Описанные соединения были выбраны в качестве модели для изучения нековалентных взаимодействий неподеленных электронных пар галогено-

нов и атомов водорода с сопряженными системами.

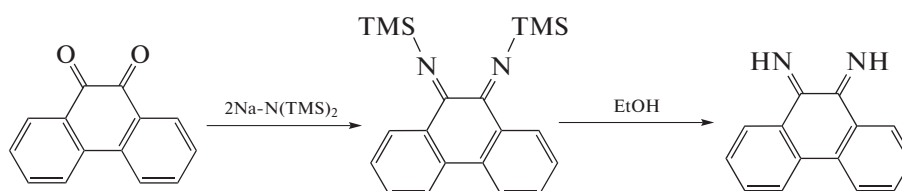
В результате попыток заменить второй атом кислорода повышением жесткости условий реакции в [20] наряду с хинониминном получен продукт взаимодействия *изо*-пропильной группы в заместителе при атоме азота с фенантреновой частью.



Таким образом, получить фенантрендиимины простой конденсацией в присутствии кислот Бренстеда оказалось невозможно.

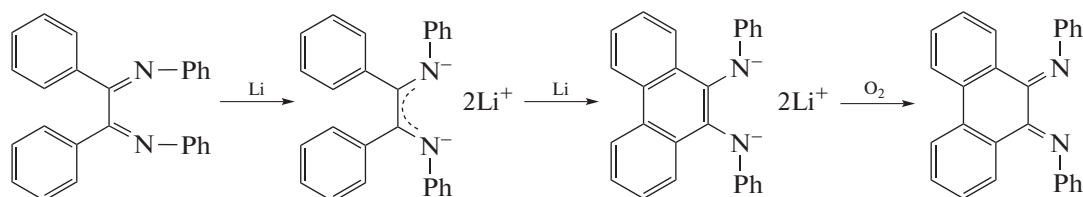
### ФЕНАНТРЕНДИИМИНЫ

Впервые незамещенный 9,10-фенантрендиимин получил G. Tuchtenhagen в 1968 г. по реакции *бис*(триметилсилил)амида натрия с 9,10-фенантренхиноном [21]. Однако введение заместителей у атомов азота этим методом невозможно, что ограничивает применение этих дииминов в координационной химии.



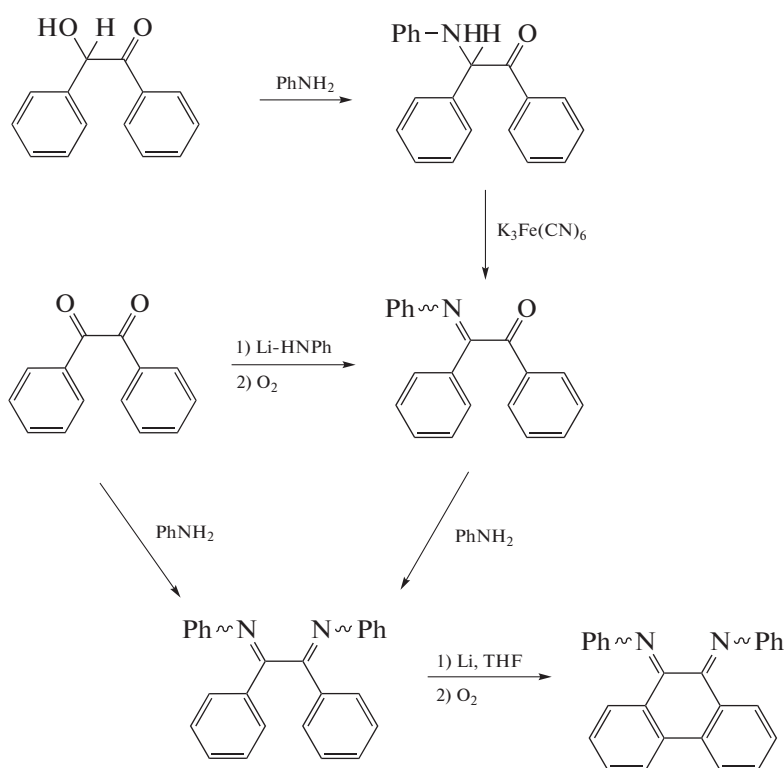
Замещенный фенантренимин удалось получить в 1971 г. путем восстановительного цик-

лодегидрирования  $N,N'$ -(1,2-дифенилэтан-1,2-диилден)дианилина [22]:



Позднее в [23] было предложено несколько новых методов получения  $\alpha$ -дииминных произ-

водных фенантренимина: из 2-гидрокси-1,2-дифенилэтанона и из дибензоила.



Взаимодействие иминокетона с другим анилином дает возможность получить 9,10-фенантренимины с различными заместителями при атомах азота. Реакция дибензоила с избытком анилина приводит к диимину только в случае анилинов с небольшими заместителями в ароматическом кольце: толил-, метоксифенил- или 2-изо-пропиланилин. Получение фенантрениминов с алкильными заместителями по данной методике вообще невозможно.

Кроме этого, в [23] была обнаружена необычность строения  $N,N'$ -дифенил-9,10-фенантренимина, имеющего  $Z,Z$ -конфигурацию в твердом состоянии и в растворе, что несвойственно дииминам с жесткой структурой. На рис. 1 представлено его молекулярное строение в двух разных проекциях.

В случае более стерически затрудненного заместителя — *o*-изо-пропилфенила — конфигурация меняется на  $Z,E$ , что авторы обнаружили по наличию сигналов от неэквивалентных протонов *изо*-пропильных групп в спектре ЯМР.

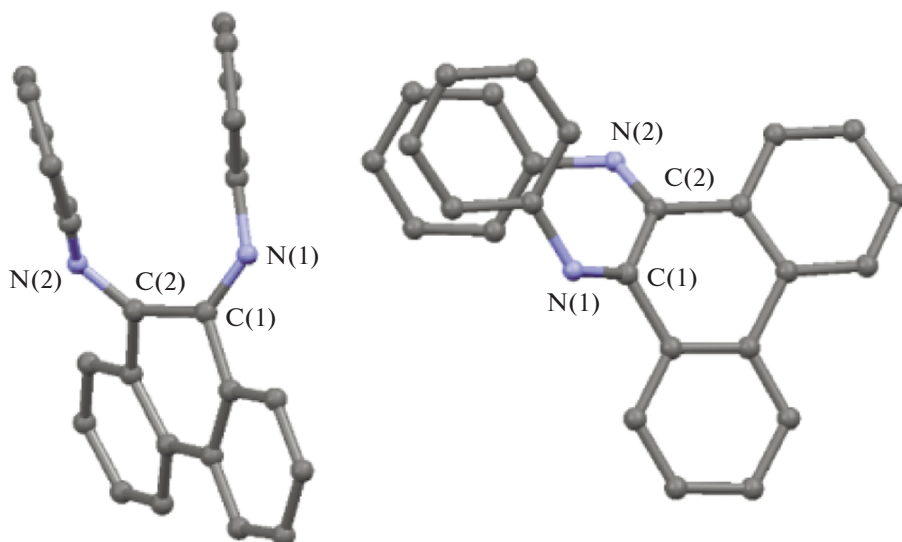
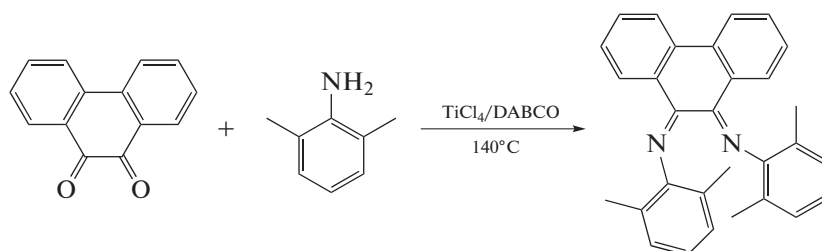


Рис. 1. Молекулярное строение N,N'-дифенилфенантрен-9,10-диимина.

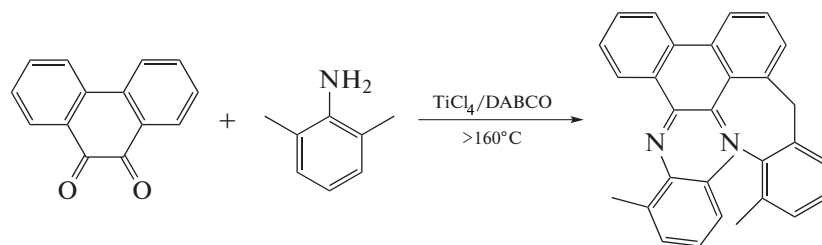
Синтез нового N,N'-дизамещенного 9,10-фенантредиимина был описан в [24] по реакции 9,10-фенантренхинона с 2,6-диметиланилином в присут-

ствии системы  $\text{TiCl}_4$ /1,4-диазабцикло[2.2.2]октан (**DABCO**) при  $140^\circ\text{C}$  с выходом продукта 50%.



Эта реакция чувствительна к температуре и при проведении ее с повышением температуры до  $160^\circ\text{C}$  образуется продукт взаимодей-

ствия метильной группы заместителя в *E*-конфигурации и фенантреновой части с выходом до 35%.

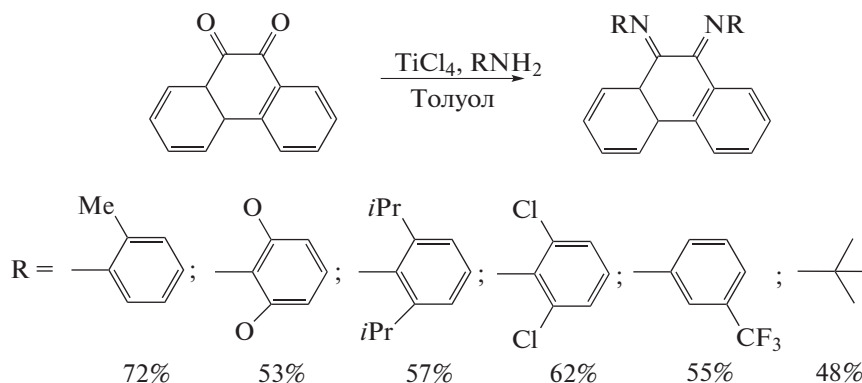


В 2011 г. в лаборатории химии элементоорганических соединений ИМХ РАН модифицирова-

ли методику получения диимinov в присутствии тетрахлорида титана. Так, применяя шестикрат-

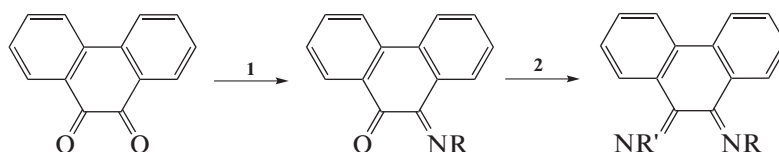
ный избыток первичных аминов в присутствии 2 экв.  $\text{TiCl}_4$  в толуоле в более мягких условиях, при температуре от комнатной до  $70^\circ\text{C}$ , получили

фенантрендиимины с заместителями при атомах азота различными по природе и электронным свойствам [25].



На основании того, что взаимодействие 9,10-фенантренхинона с первичными аминами в кипящем метаноле в присутствии муравьиной кислоты останавливается на образовании фенантренхинонимина, авторы предложили методику получения N,N'-дизамещенных 9,10-фенантрендииминов с различными заместителями при атомах азота в две стадии: 1) взаимодействие 9,10-фенантренхинона с избытком 2,6-диизопропиланилина в метаноле в

присутствии муравьиной кислоты с образованием хинонимина. Выход 85%; 2) реакция 10-((2,6-диизо-пропилфенил)имино)фенантрен-9(10H)-она в толуоле с ароматическим или алифатическим амином (например, с *tert*-бутиламином) и  $\text{TiCl}_4$  при комнатной температуре с образованием диимина. Выход 75% (для *t*- $\text{BuNH}_2$ ) и 70% (для 2,6-диметиланилина).



Методом РСА авторы обнаружили, что в кристаллическом состоянии диимины с Dmp, Dipr и *t*-Bu-заместителями, а также диимин с алкильным и арильным заместителем, находятся в *Z,E*-форме, причем иминная группа с арильным заместителем находится в *E*-форме, а с алкильной — в *Z*-форме (рис. 2).

Также было обнаружено, что N,N'-ди-*tert*-бутил-9,10-фенантрендиимин сохраняет *Z,E*-конфигурацию в растворе, о чем свидетельствуют сигналы от неэквивалентных *tert*-бутильных групп в спектре ЯМР. Аналогично ведут себя фенантрендиимины со стерически затрудненными арильными заместителями.

В литературе имеется один пример [26] получения фенантрендиимина без использования тетрахлорида титана. Применяемый метод заключается в кипячении этанольных растворов *n*-нитроанилина и фенантренхинона в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты. Одновременно с исследованиями, проводимыми в ИМХ РАН, в 2012 г. появилось сообщение группы

китайских ученых [27], посвященное синтезу N-гетероаналогов 9,10-фенантренхинона, также основанное на получении фенантрендииминов как из фенантренхинона, так и из фенантренхинониминового с применением тетрахлорида титана. Основное отличие этой методики заключается в использовании DABCO и более высокой температуры ( $140^\circ\text{C}$ ).

### СВОЙСТВА N-ГЕТЕРОАНАЛОГОВ 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА

**Свойства фенантренхинонимининов.** Комплексы переходных металлов с хинониминином представляют интерес в качестве катализаторов полимеризации и различных органических реакций. Роль фенантренхинонимина в этих случаях заключается в стабилизации различных состояний металлов благодаря возможности принимать несколько восстановленных состояний.

Известно, что восстановление *o*-иминобензохинонов и бензохинонов металлическим калием

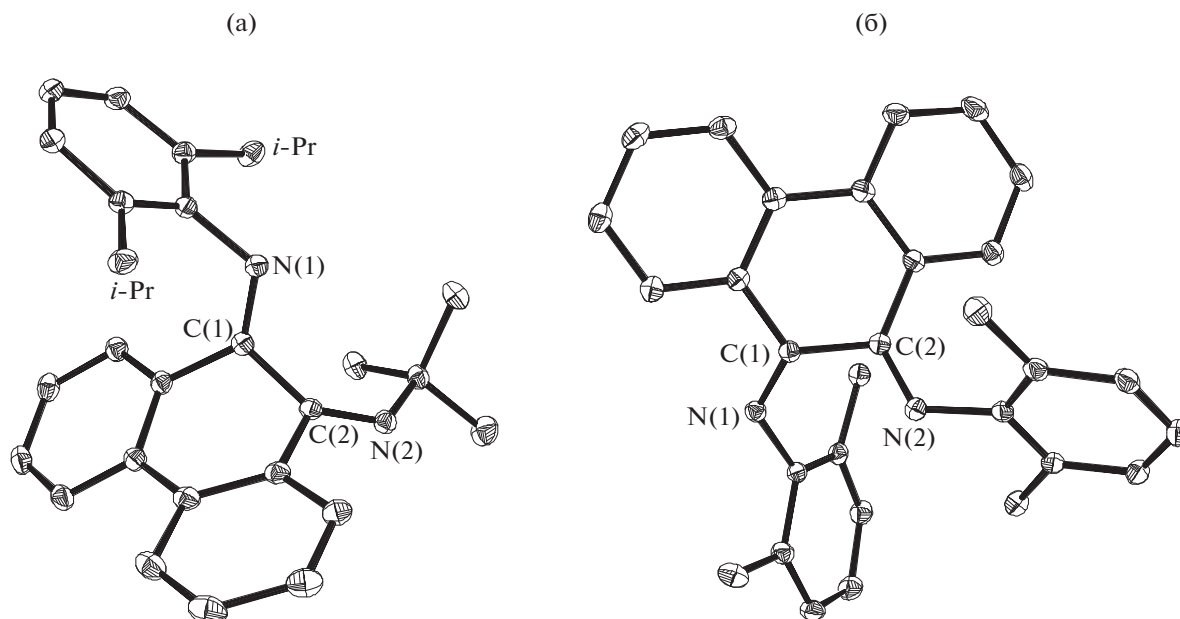
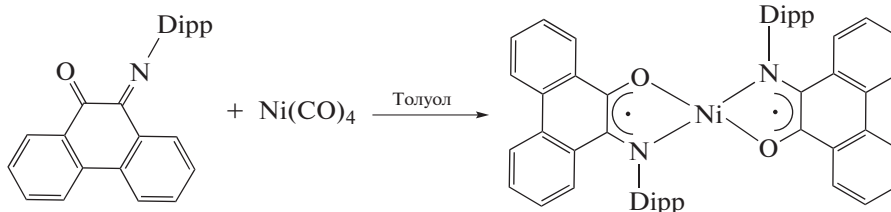
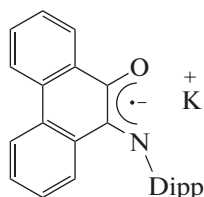
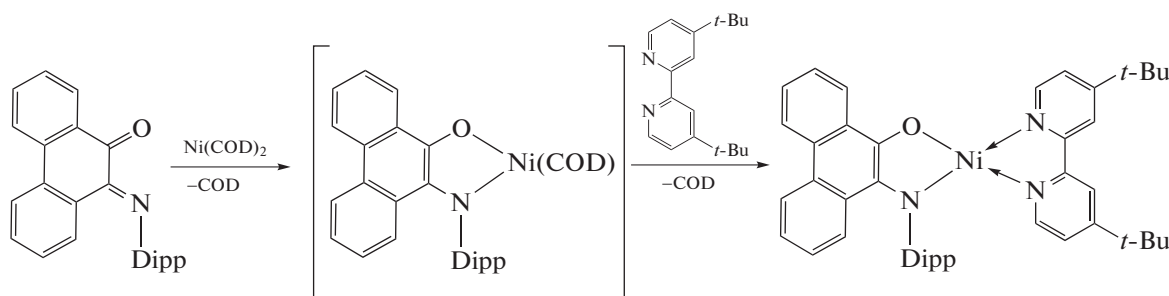


Рис. 2. Молекулярное строение фенантренидииминов со стерически затрудненными заместителями: *N*-*tert*-бутил-*N'*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил) (а), *N,N'*-*бис*(2,6-диметилфенил) – замещенные диимины (б).

идет в две стадии и приводит к дианионной форме через стадию образования устойчивого анион-радикала. Авторами [18] было обнаружено, что фенантренидиимины при восстановлении щелочными металлами ведут себя аналогично.



При использовании  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  и нейтрального лиганда удалось получить дианионный комплекс [28].

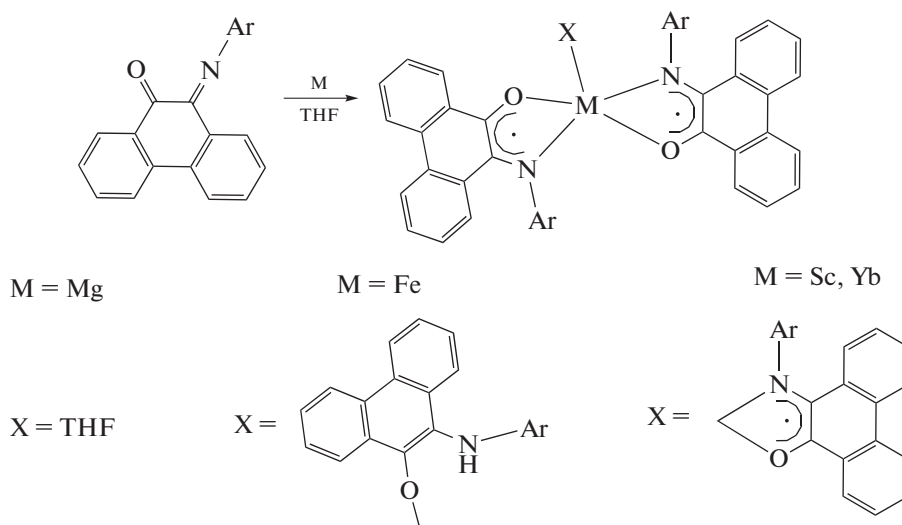


В спектре ЭПР анион-радикальной формы фенантренидиимина наблюдается триплет (1 : 1 : 1) от сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с атомом азота и мультиплет от расщепления на протонах в фенантреновой части ( $a_N = 6.6 \text{ Э}$ ,  $g_i = 2.0041$ ).

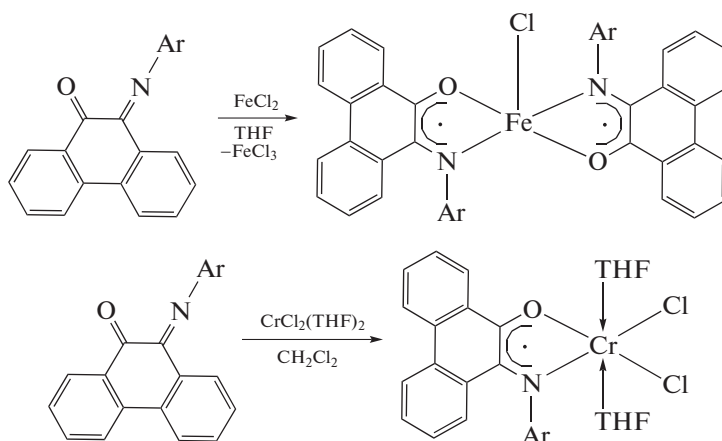
Комплексы на основе фенантренидииминов можно получать реакциями окислительного присоединения к нульвалентными комплексам переходных металлов. При взаимодействии тетракарбонила никеля с 2,6-ди-*изо*-пропил замещенным фенантренидииминном образуется анион-радикальный комплекс [18].

Металлы, такие как железо [29], магний [30], скандий и иттербий [31], способны восстанавли-

вать фенантренхинонимины до анион-радикальной формы.

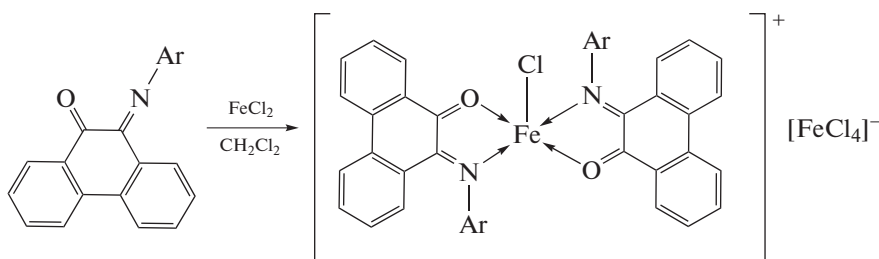


В случае солей железа [29] и хрома [27] комплексы возможно получать окислением M(II) до M(III).

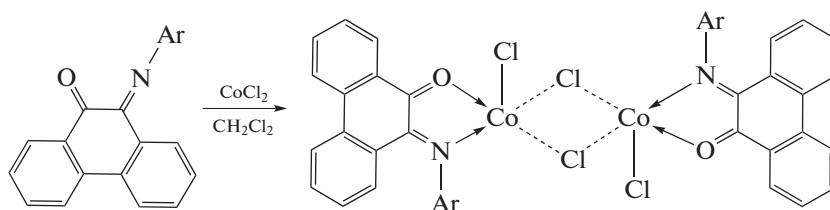


Однако при изменении растворителя на дихлорметан в случае железа окисление не происхо-

дит, вместо этого образуется комплекс с фенантренхинониминном в нейтральном состоянии [29].



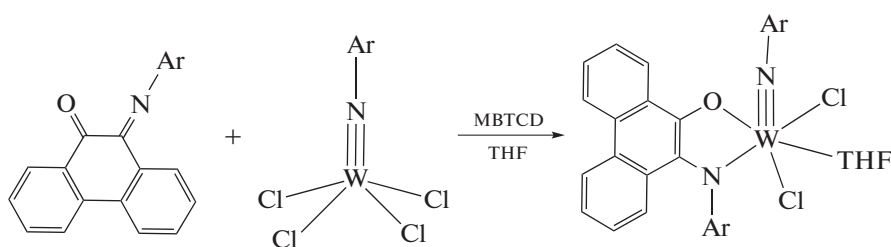
Похожим образом фенантренхинонимины взаимодействуют с солями кобальта(II) [32].



Анион-радикальные комплексы хрома и комплексы кобальта с нейтральным фенантренхинониминном показывают хорошую селективность при полимеризации диенов с образованием *цис*-1,4-продукта.

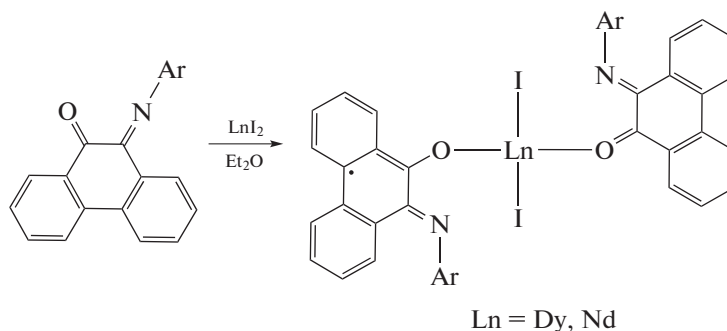
При восстановлении высоковалентного хлорида вольфрама в присутствии фенантренхинонимина с помощью 1-метил-3,6-*бис*-(триметилси-

лил)-1,4-циклогексана (**MBTCD**) образуется дианионный комплекс. Замена атомов хлора на алкильные группы позволяет получить прекурсор катализатора метатезисной полимеризации с раскрытием цикла нонборнена, однако его активность невысока по сравнению с диазидиеновым аналогом из-за высокой термической стабильности [33].



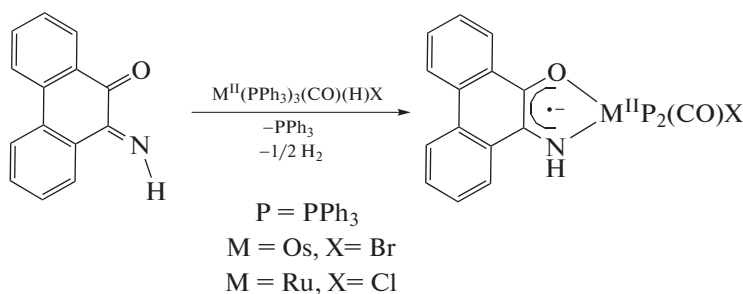
Восстановление хинониминнов иодидами диспрозия(II) и неодима(II) приводит к образованию анион-радикальных комплексов необычного строе-

ния. В них присутствуют два лиганда, нейтральный и одновосстановленный, связанные с металлом не хелатно, а посредством атомов кислорода [31].



При восстановлении фенантренхинониминнов гидридами осмия(II) [34] и рутения(II) [35] возможно

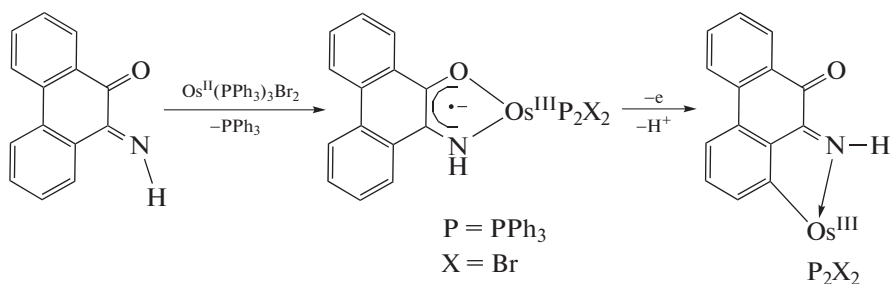
получить анион-радикальные комплексы, в которых металл сохраняет изначальную степень окисления.



Интересную особенность проявляют анион-радикальные комплексы осмия(III). Взаимодействие таких соединений с галогенами (I<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>)

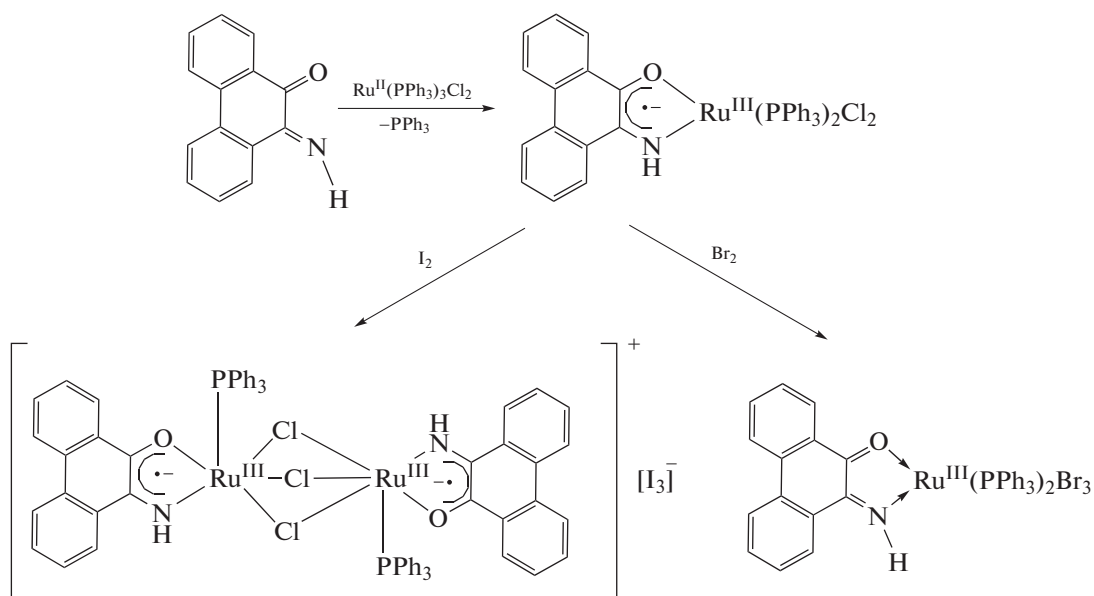
сопровождается изменением N,O-хелатирования на N,C и анион-радикального состояния лиганда [34].





Подобные комплексы рутения такого свойства не проявляют, их окисление приводит к биядерному

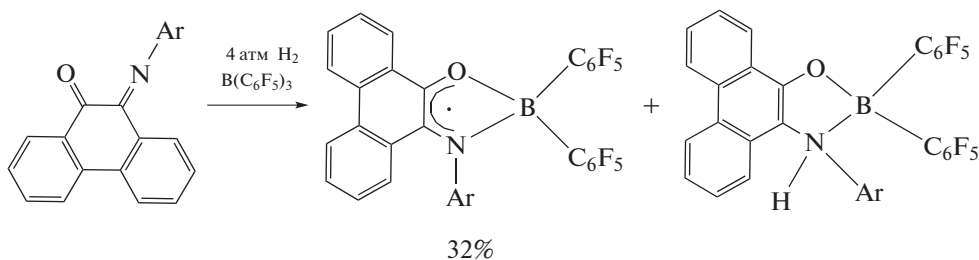
комплексу в случае иода или к комплексу с лигандом в нейтральной форме в случае брома [35].



Другим прекурсором для получения анион-радикальных комплексов рутения может послужить ацетилацетонат рутения [36].

Особенностью всех вышеперечисленных соединений является высокая чувствительность к

следам влаги и воздуха. Однако фенантренхинонимин можно использовать для получения стабильных на воздухе анион-радикальных соединений, что было продемонстрировано на примере борциклических радикалов [37].



В литературе представлены разрозненные сообщения о комплексах фенантренхинониминов с переходными металлами (Ni, Cr, Co, Fe, Cu, Ru, Os), магнием и бором, где лиганд находится в

нейтральной, анион-радикальной или дианионной форме. Основным состоянием фенантренхинониминов в комплексах можно считать одновосстановленную (анион-радикальную) форму.

**Таблица 1.** Длины связей в хелатном цикле для комплексов на основе фенантренхинониминов

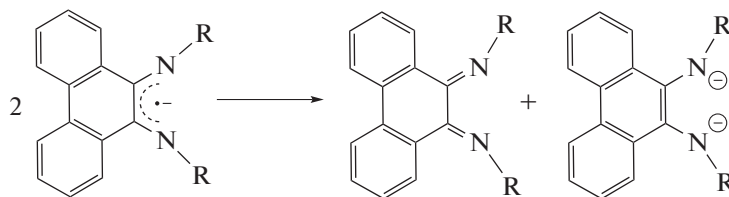
Форма	Связь, Å		
	C–C	C–N	C–O
Нейтральная	1.46–1.48	1.27–1.30	1.25–1.27
Анион-радикальная	1.42–1.45	1.30–1.35	1.27–1.29
Дианионная	1.38–1.39	1.40–1.42	1.30–1.34

Анализ структурных данных позволяет заметить, что длины связей в хелатном цикле для всех форм лиганда лежат в узком диапазоне (табл. 1).

**Свойства фенантрендииминов.** Структурные аналоги 9,10-фенантрендииминов, такие как *o*-хиноны, иминокхиноны, 1,4-дiazадиены (DAD) и BIAN, образуют стабильные анион-радикальные комплексы при взаимодействии со щелочными металлами, которые легко удается зафиксировать с помощью ЭПР. Однако, несмотря на родственность фенантрендииминов этим соединениям, анион-радикальная форма лиганда при восстановлении калием методом ЭПР не регистрируется. Для оценки возможности фенантрендииминовых лигандов участвовать в редокс-пре-

вращениях методом ЦВА авторами [38] были изучены их электрохимические свойства. Было проведено восстановление ряда фенантрендииминов, протекающее в этом случае в одну необратимую двухэлектронную стадию с образованием дианиона.

Волны, соответствующей одноэлектронному восстановлению нейтральных дииминов до их анион-радикальной формы, на кривой ЦВА не наблюдалось, что говорит о малой устойчивости свободной анион-радикальной формы в растворе. Было определено, что анион-радикальная форма быстро диспропорционирует на дианион и исходный диимин.



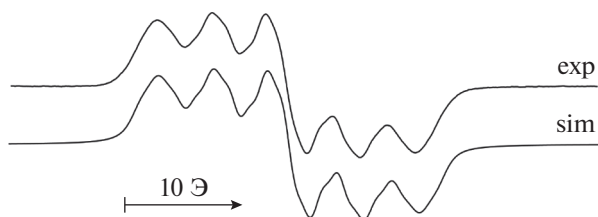
Несмотря на нестабильность анион-радикальной формы большинства фенантрендииминов, при восстановлении литием удалось получить их одноэлектронно-восстановленную форму. На спектрах ЭПР в этом случае наблюдается накопление сигнала анион-радикального производного фенантрендиимина, интенсивность которого в

дальнейшем уменьшается вплоть до исчезновения (рис. 3).

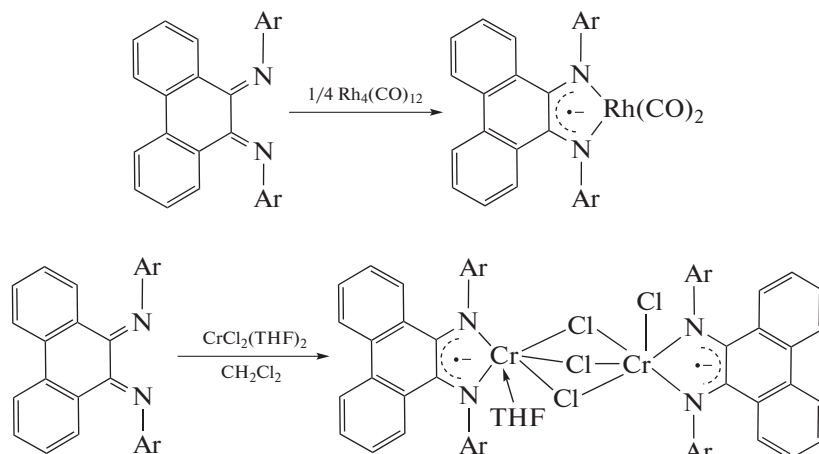
В случае алкил-алкильного и алкил-арильного фенантрендииминов, даже в случае восстановления литием, зафиксировать одноэлектронно-восстановленную форму методом ЭПР не удается.

Такое поведение фенантрендииминов авторы объясняют тем, что при восстановлении их калием образуется сольватно-разделенная электронная пара и получающийся анион радикал диспропорционирует. В реакции с литием получается контактная ионная пара, что стабилизирует образующийся анион-радикал.

При переходе от ионно-построенной частицы к комплексу, где металл образует с анион-радикалом хелатный цикл, стабилизация анион-радикала возрастает, что продемонстрировано в [38] в реакции с карбонилем родия и дихлоридом хрома [27]:

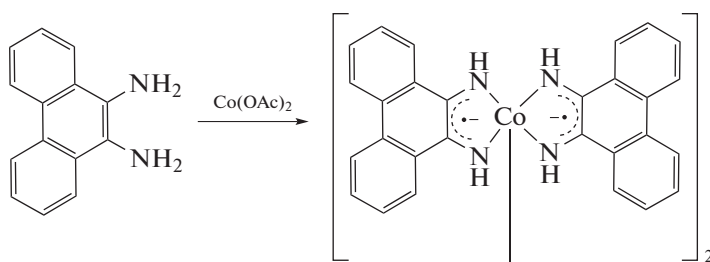


**Рис. 3.** Спектр ЭПР литиевого комплекса с N,N-бис(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-9,10-фенантрендиимином,  $g_i = 2.0030$ ,  $a_{N1} = a_{N2} = 4.5$  Э,  $a_{H1} = a_{H2} = 1.45$  Э,  $a_{H3} = a_{H4} = 0.85$  Э,  $a_{Li} = 1.05$  Э.



Интересны примеры анион-радикальных комплексов с незамещенным фенантренидиимном, где в качестве исходного соединения применяется фе-

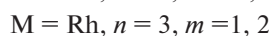
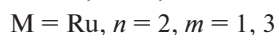
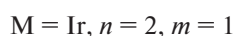
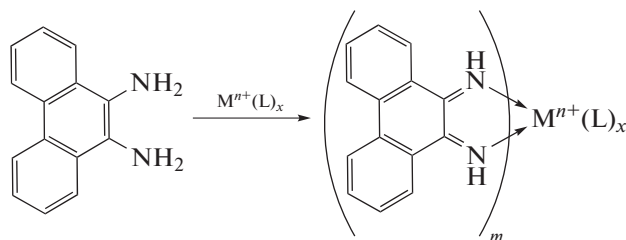
нантренидиамин. В литературе известны примеры получения двухпалубных комплексов кобальта [39] и многопалубных комплексов родия [40].

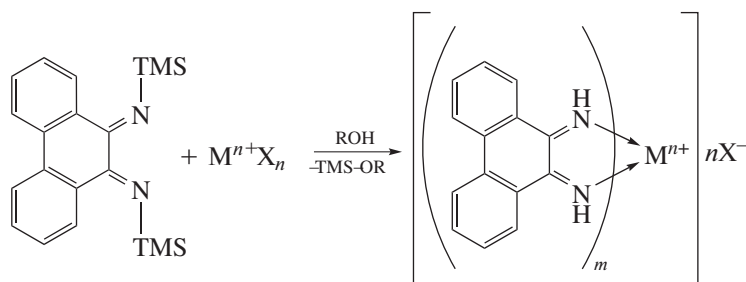


Несмотря на нестабильность анион-радикальной формы в растворе, координация на металл может стабилизировать это состояние лиганда. На данный момент в литературе имеются лишь приведенные выше соединения.

В применении фенантренидиимнов как нейтральных лигандов для получения координационных соединений можно выделить два периода:

работы с фенантренидиимном без заместителей при атомах азота и работы после разработки методов получения замещенных диимinov. На базе простого фенантренидиимина получены комплексы с переходными [41] и благородными металлами [36, 42–45]. Их синтез осуществлялся из диаминофенантрена или бис(триметилсилил)фенантренидиимина.





M = Fe, Ni,  $n = 2$ ,  $m = 3$

M = Cu,  $n = m = 2$

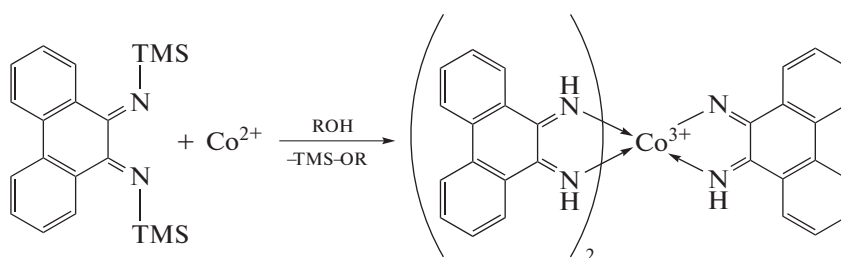
M = Pd,  $n = 2$ ,  $m = 1$

M = Rh,  $n = 3$ ,  $m = 1$

X = Cl, ClO<sub>4</sub>

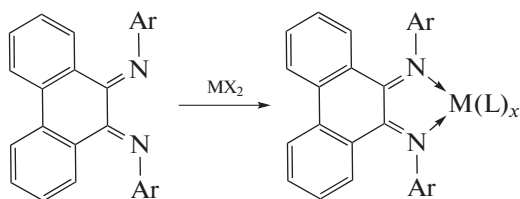
Однако в случае кобальта происходит образование необычного комплекса, где один лиганд

образует амидную связь с металлом, меняющим свою степень окисления.



При построении металлокомплексов на базе замещенных фенантренидииминов применяется простое взаимодействие соли металла с исходным дииминном. В литературе имеется несколько сообщений о производных переходных металлов (Zn [38, 46], Co [46], Cu [46], Ni [24, 46, 47]).

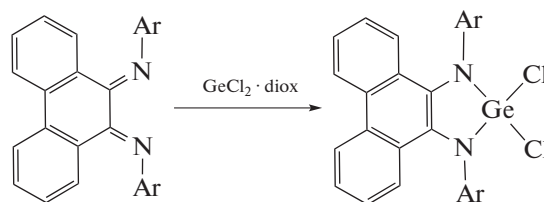
ружено, что магниевый комплекс способен катализировать стереоселективную полимеризацию с раскрытием цикла рацемической смеси лактидов [53].



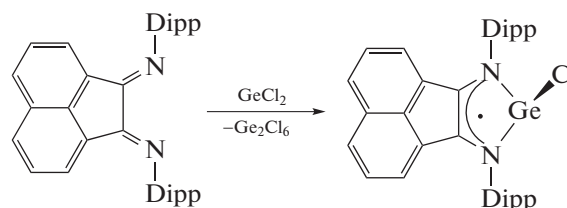
Комплексы NiBr<sub>2</sub> с фенантренидииминами в нейтральной форме показали себя хорошими катализаторами полимеризации алкенов [24, 48–50].

Комплексы с благородными металлами освещены намного меньше – имеется лишь несколько сообщений одной группы исследователей [51, 52]. Обнаружено, что палладациклопентадиеновые комплексы, содержащие нейтральный фенантренидииминный лиганд способны выступать в качестве катализаторов синтеза сопряженных диенов из алкинов.

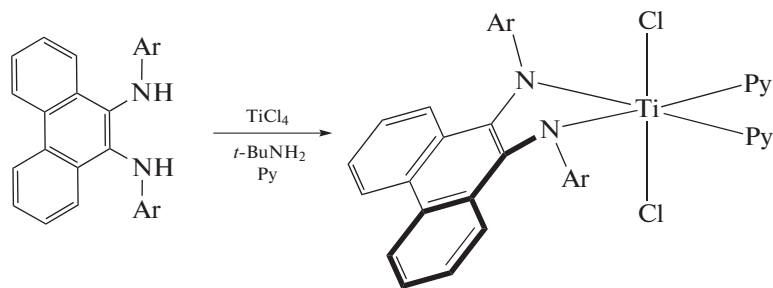
Фенантренидиимины способны легко восстанавливаться до дианионной формы с помощью магния [30] или окислительного присоединения к диоксанату дихлорида германия(II) [38]. Обна-



Известно, что структурный аналог 9,10-фенантренидииминов BIAN ведет себя в аналогичных условиях по-другому, образуя анион-радикальное производное [54]:



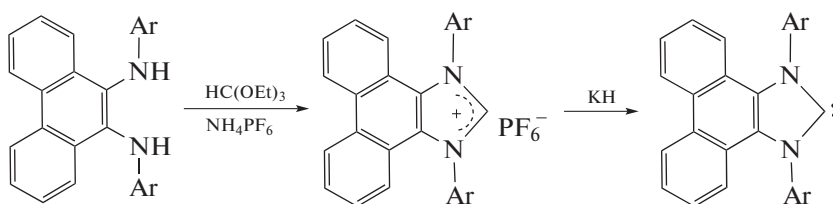
Диамидный комплекс титана(IV) можно получить взаимодействием диамина с тетрахлоридом титана в присутствии *трет*-бутиламина [55].



Искажение геометрии координационного узла авторы объясняют перекрытием неподеленных электронных пар азота со свободной  $d_{xy}$ -орбиталью титана.

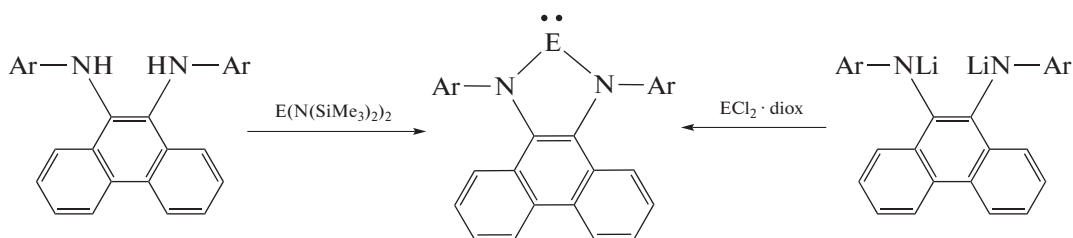
Благодаря сочетанию расширенной  $\pi$ -системы фенантрена и возможности регулирования стерической загруженности координационного

узла фенантредиимины представляют интерес для стабилизации низковалентных соединений элементов 13–15 групп, так называемых аналогов карбена Ардуэнго. В литературе имеются лишь несколько сообщений на данную тему. N-гетероциклический карбен был получен обработкой гидридом калия имидазолиевой соли [56].



В случае необъемного заместителя при азоте (*n*-Tol) карбен выделяется в виде димера, однако уже в случае *o*-Tol возможно выделить мономерный продукт.

N-гетероциклические гермилены [56, 57] и станнилены [57] были получены двумя путями: взаимодействием дилитиевой соли диамида с дихлоридом металла или реакцией диамина с силиламидом металла в низкой степени окисления.

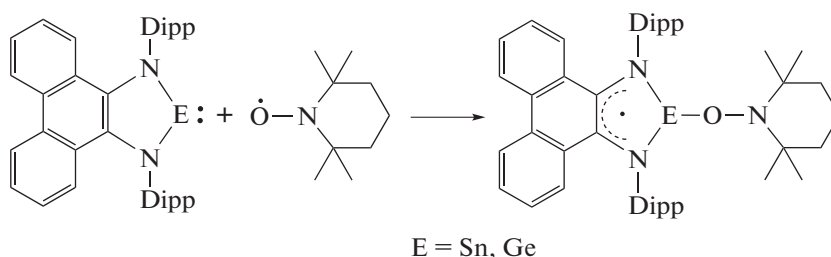


E: Sn, Ge

Попытка получения плумбилена по реакции литиевой соли диимида с диодидом свинца оказалась неудачной и привела к выделению металла.

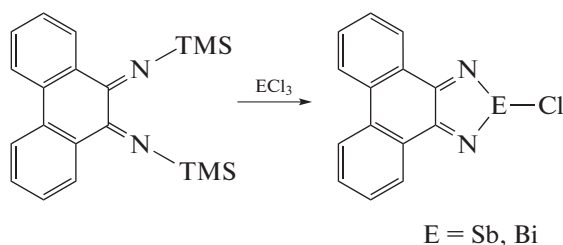
Интересная особенность N-гетероциклических аналогов карбена – способность вступать в окислительно-восстановительные превращения за счет изменения степени окисления лиганда. Известно, что металлокомплексы, содержащие дианионные лиганды на основе *o*-хинонов и  $\alpha$ -дииминов при действии на них стабильных радикалов превращаются

в анион-радикальные производные, которые хорошо регистрируются методом ЭПР [58]. Для исследования возможности образования и устойчивости парамагнитных производных гермиленов и станниленов на основе N,N'-бис(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-9,10-фенантредиимины авторами [57] были проведены реакции с кислородцентрированными органическими радикалами: 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксидом (ТЕМПО) и 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксильным радикалом.



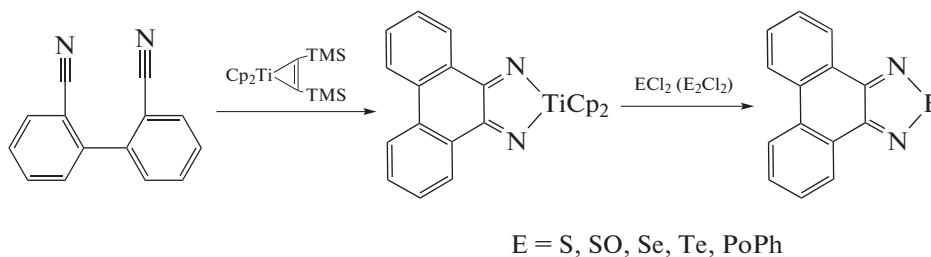
Первые известные 1,3,2-диазастиболы и 1,3,2-диазабисмолы были синтезированы с использованием фенантрендиимина. В случае сурьмы стабилизация гетероцикла также воз-

можно с применением бензилдиимина, однако в случае висмута соединение будет стабильным только при использовании фенантрендиимина [59].



Определенный интерес для получения N-гетероциклических соединений, аннелированных фенантrenom, представляют реакции с диазатитанацклопентадиеном. Основными особенно-

стями данного пути является отсутствие фенантренхинона в схеме превращений и заместителей при атомах азота, что может повлиять на стабильность гетероцикла [60].



Таким образом, анализ известных литературных источников показывает, что N-гетероаналоги фенантренхинона способны образовывать комплексы во всех трех редокс-формах: нейтральной, анион-радикальной и дианионной. Примечательно, что, несмотря на структурную близость фенантрендиимина и BIAN, свойства и поведение комплексных соединений на их основе различаются. Интересные открытия в случае BIAN сделаны на примерах комплексов элементов 13 группы, однако сообщений о подобных работах с фенантрендииминами в литературе не наблюдается. Изучение соединений элементов 14 группы на основе фенантрендиимина показало их способность присоединять свободные радикалы с сохранением валентного состояния металлоцентра за счет участия в этом превращении редокс-активного лиганда. Подобное поведение

комплексов непереходных металлов может оказаться перспективным в плане их использования в каталитических процессах. Однако химия N-гетероаналогов фенантренхинона находится в самом начале своего развития. Основным фактором, сдерживающим развитие этой области исследований, являлся недостаток рациональных и удобных методов синтеза 9,10-фенантрен-моно- и -диимина. Такие методики появились только в начале XXI века, что открывает простор для дальнейших исследований металлокомплексных соединений на основе этих объектов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaim W.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 8521.
2. *Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G. et al.* // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 255.
3. *Razborov D., Lukoyanov A., Baranov E. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 20532.
4. *Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 9047.
5. *Zhang W., Dodonov V.A., Chen W. et al.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 14994.
6. *Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 8259.
7. *Heumann A., Giordano L., Tenaglia A.* // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 1515.
8. *Cherian A.E., Lobkovsky E.B., Coates G.W.* // Chem. Commun. 2003. V. P. 2566.
9. *Leatherman M.D., Svejda S.A., Johnson L.K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 3068.
10. *Binotti B., Carfagna C., Zuccaccia C. et al.* // Chem. Commun. 2005. № 1. P. 92.
11. *Takeuchi D., Yasuda A., Osakada K.* // Dalton Trans. 2003. P. 2029.
12. *van Laren M.W., Elsevier C.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. P. 3715.
13. *Климов Е.С., Абакумов Г.А., Гладышев Е.Н.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. С. 844.
14. *Климов Е.С., Лобанов А.В., Абакумов Г.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. Т. 4. С. 2028.
15. *Anschütz R., Schultz G.* // Liebigs Annalen. 1879. V. 196. P. 32.
16. *Pschorr R.* // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1902. V. 35. P. 2729.
17. *Balogh-Hergovich É., Speier G.* // Inorg. Chim. Acta 1984. V. 84. P. 129.
18. *Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Druzhkov N.O. et al.* // Synth. Commun. 2006. V. 36. P. 3241.
19. *Farrell D., Kingston S.J., Tungulin D. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2017. V. 2017. P. 5597.
20. *Li L., Gomes C.S.B., Gomes P.T. et al.* // ARKIVOC: Online J. Org. Chem. 2009. V. 2009. P. 95.
21. *Tuchtenhagen G., Ruhlmann K.* // Liebigs Annalen. 1968. V. 711. P. 174.
22. *MacPherson E., Smith J.* // Tetrahedron. 1971. V. 27. P. 2645.
23. *van Belzen R., Klein R.A., Smeets W.J.J. et al.* // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1996. V. 115. P. 275.
24. *Li L., Jeon M., Kim S.Y.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2009. V. 303. P. 110.
25. *Cherkasov V.K., Druzhkov N.O., Kocherova T.N. et al.* // Tetrahedron. 2012. V. 68. P. 1422.
26. *Arun T.R., Raman N.* // Spectrochim. Acta. A. 2014. V. 127. P. 292.
27. *Gao B., Luo X., Gao W. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 2755.
28. *Cameron L.A., Ziller J.W., Heyduk A.F.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 1807.
29. *Xu B., Ma A., Jia T. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 17966.
30. *Gao B., Xin L., Gao W. et al.* // Polyhedron. 2013. V. 63. P. 91.
31. *Bochkarev M.N., Fagin A.A., Druzhkov N.O. et al.* // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 2774.
32. *Gao B., Li D., Duan Q.* // Polyhedron. 2019. V. 169. P. 287.
33. *Tanahashi H., Tsurugi H., Mashima K.* // Organometallics. 2015. V. 34. P. 731.
34. *Bera S., Mondal S., Maity S. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 4746.
35. *Bera S., Maity S., Weyhermueller T. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 8236.
36. *Mandal A., Kundu T., Ehret F. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 2473.
37. *Bamford K.L., Longobardi L.E., Liu L. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 5308.
38. *Абакумов Г.А., Дружков Н.О., Кочерова Т.Н. и др.* // Докл. РАН. 2016. Т. 467. С. 418.
39. *Chern S.-S., Liaw M.-C., Peng S.-M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. P. 359.
40. *Chern S.-S., Lee G.-H., Peng S.-M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. P. 1645.
41. *Schlosser K., Hoyer E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. V. 387. P. 91.
42. *Shaffer D.W., Ryken S.A., Zarkesh R.A. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 13.
43. *Pyle A.M., Chiang M.Y., Barton J.K.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 4487.
44. *Dapporto P., Denti G., Dolcetti G. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983. P. 779.
45. *Krotz A.H., Kuo L.Y., Barton J.K.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 5963.
46. *Raman N., Arun T.R., Mahalakshmi R. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 46. P. 263.
47. *Kramer W.W., Cameron L.A., Zarkesh R.A. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 8825.
48. *Pourtaghi-Zahed H., Zohuri G.H.* // Polymer Bulletin. 2013. V. 70. P. 1769.
49. *Pourtaghi-Zahed H., Zohuri G.H., Ahmadjo S.* // J. Polym. Res. 2014. V. 21. P. 365.
50. *Sa S., Jeon M., Kim S.Y.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 393. P. 263.
51. *van Belzen R., Hoffmann H., Elsevier C.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. P. 1743.
52. *van Belzen R., Elsevier C.J., Dedieu A. et al.* // Organometallics. 2003. V. 22. P. 722.
53. *Gao B., Zhao D., Li X. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 440.
54. *Fedushkin I.L., Khvoinova N.M., Baurin A.Y. et al.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 7807.
55. *Ketterer N.A., Ziller J.W., Rheingold A.L. et al.* // Organometallics. 2007. V. 26. P. 5330.
56. *Ullah F., Kindermann M.K., Jones P.G. et al.* // Organometallics. 2009. V. 28. P. 2441.
57. *Druzhkov N.O., Kazakov G.G., Shavyrin A.S. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 90. P. 92.
58. *Naka A., Hill N.J., West R.* // Organometallics. 2004. V. 23. P. 6330.
59. *Diel B.N., Huber T.L., Ambacher W.G.* // Heteroat. Chem. 1999. V. 10. P. 423.
60. *Kiel G.R., Samkian A.E., Nicolay A.I. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 2450.