

# Ареновые комплексы редкоземельных металлов

М.Н.Бочкарев

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук  
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, факс (831)266–1497

Собраны и систематизированы данные по синтезу, строению и реакционной способности комплексов скандия, иттрия, лантана и лантаноидов с  $\pi$ -связанными лигандами, содержащими один или несколько шестичленных ароматических циклов.

Библиография — 107 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	856
II. Комплексы редкоземельных металлов с производными бензола и его гомологов	856
III. Комплексы с производными нафталина	858
IV. Комплексы с антраценом	861
V. Производные пирена и бензоантрацена	862
VI. Комплексы с гетероциклическими ароматическими лигандами	863
VII. Реакционная способность ареновых комплексов лантаноидов	864
VIII. Заключение	866

## I. Введение

Развитие химии органических соединений редкоземельных металлов происходило таким образом, что вначале были синтезированы и исследованы типичные для металлоорганической химии соединения, такие как  $\sigma$ -алкильные(арильные), циклопентадиенильные, инденильные, флуоренильные, циклооктадиенильные и др. Комплексы, характеризующиеся наличием  $\pi$ -связанного аренового лиганда, были изучены позднее.<sup>1</sup> Однако в течение 12 лет, прошедших с момента синтеза первых бензольных производных лантаноидов, химия этих соединений быстро развивалась. Накопленный материал позволяет сделать некоторые обобщения, касающиеся особенностей синтеза, строения, характера связывания металл–лиганд и реакционной способности  $\pi$ -аренлантаноидных комплексов — уникального класса веществ во многих отношениях. Опубликованы обзорные статьи<sup>2,3</sup>, посвященные отдельным типам  $\pi$ -аренлантаноидных комплексов. В настоящем обзоре мы постарались по возможности полно и критически рассмотреть все данные, опубликованные до января 2000 года, по синтезу, строению, характеру связывания, реакционной способности и каталитической активности комплексов редкоземельных металлов, имеющих в молекуле  $\pi$ -связанный шестичленный ароматический цикл. За рамками статьи остались производные стильбена, толана и подобных соединений, поскольку в этих случаях во взаимодействие  $\text{Ln}$  — лиганд, как правило, вовлечены  $\pi$ -электроны кратных связей заместителей ароматического кольца.

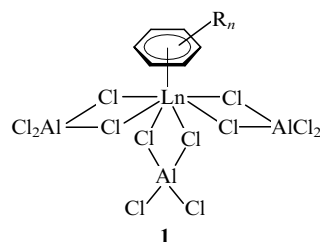
**М.Н.Бочкарев.** Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полиядерных металлоорганических соединений ИМХ РАН. Телефон: (831)266–6795, e-mail: mboch@imoc.sinn.ru  
Область научных интересов: химия органических соединений редкоземельных элементов, непереходных и переходных металлов; синтез и свойства дендримеров.

Дата поступления 26 апреля 2000 г.

## II. Комплексы редкоземельных металлов с производными бензола и его гомологов

### 1. Аренхлоралюминатные комплексы

Первым соединением редкоземельного металла с  $\pi$ -связанным ареновым лигандом стал полученный в условиях реакции Фриделя–Крафтса хлоралюминатный комплекс самария —  $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Sm}(\text{AlCl}_4)_3$ .<sup>4–6</sup> Этот метод синтеза был распространен и на другие комплексы типа **1**. В реакцию вводили 1,3- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,<sup>7</sup>  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,<sup>8–10</sup>  $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$ ,<sup>11,12</sup>  $\text{MeC}_6\text{H}_5$  (см.<sup>13</sup>) и большой набор лантаноидов (Y, Pr, Nd, Gd,<sup>12</sup> La,<sup>8</sup> Eu, Yb<sup>13</sup>). Состав комплексов типа **1** и их строение свидетельствуют о том, что ароматическое соединение в них связано с атомом трехвалентного металла по  $\eta^6$ -типу и играет роль нейтрального  $\pi$ -донорного лиганда. Средние расстояния  $\text{Ln}—\text{C}$  — 2.93 Å (Nd),<sup>11</sup> 2.90 Å (Sm),<sup>7</sup> 2.999 Å (Eu),<sup>14</sup> 2.978 Å (Yb)<sup>15</sup> — заметно короче сумм ван-дер-ваальсова радиуса углерода и ионного радиуса соответствующего металла, но заметно длиннее контактов  $\text{Ln}—\text{C}$  в циклопентадиенильных производных (для всего ряда лантаноидов 2.60–2.82 Å).



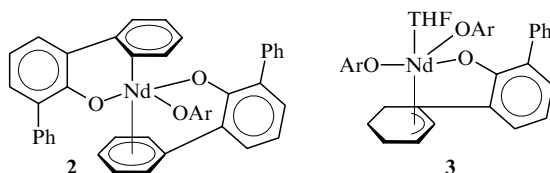
$\text{Ln} = \text{Y, Pr, Nd, Gd, La, Eu, Yb}; \text{R} = \text{H, Me}; n = 0, 1, 2, 4$ .

При замене одного из мостиковых атомов хлора на алкильную группу, например в комплексах  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Ln}(\text{AlCl}_3\text{Me})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Nd}$ ),  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Nd} \cdot (\text{AlBr}_3\text{Et})_3$ ,<sup>12</sup> характер связи арен–металл не меняется.

Такое же строение имеет комплекс двухвалентного европия ( $C_6Me_6$ )Eu(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.<sup>14</sup>

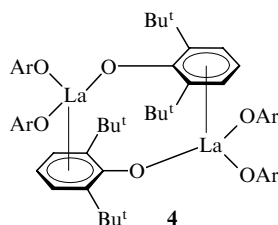
## 2. Аренарилоксидные комплексы

В арилоксидах лантаноидов обнаружен тот же тип невалентного взаимодействия между атомом металла и бензольным кольцом, что и в аренхлоралюминатных комплексах. При наличии у арилоксигруппы фенильного заместителя в *орто*-положении, как, например, в комплексе Nd(OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>-2,6)<sub>3</sub> (**2**), реализуется внутримолекулярное  $\eta^6$ -взаимодействие атома лантаноида с одним из фенильных заместителей фенокисильного лиганда. Фенильный заместитель второго фенокисильного лиганда связан с атомом Ln по  $\eta^1$ -типу, а третий фенокисильный лиганд остается монодентатным.<sup>15–17</sup> В подобном комплексе Nd(OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>-2,6)<sub>3</sub>(THF) (**3**), но содержащем одну молекулу координационно связанного ТГФ, хелатным остается лишь один заместитель OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>-2,6; при этом кратность  $\pi$ -связи Ln–Ph понижается до трех.<sup>16</sup>



Ar = 2,6-Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

В трифеноксидах лантаноидов, содержащих в положениях 2 и 6 *tert*-бутильные заместители, реализуется  $\eta^6$ -взаимодействие атома металла с фенокисидным лигандом с образованием димеров (2,6-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Ln( $\mu$ -2,6-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Ln(OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>-2,6)<sub>2</sub> (**4**).<sup>18, 19</sup>



Ar = 2,6-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

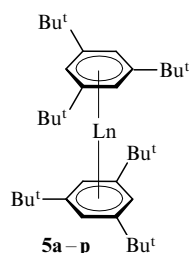
При растворении комплексов типа **4** в несольватирующих растворителях контакты Ln–Arn (Arn — арен) сохраняются, однако в ТГФ или при добавлении аммиака  $\pi$ -связи разрываются и координационное место  $\eta^6$ -арена в образующихся комплексах занимают молекулы растворителя, что свидетельствует о невысокой прочности связи Ln–Arn. Длины контактов Ln–C в этих группировках (средние расстояния 2.986–3.061 Å) практически совпадают с соответствующими величинами в аренхлоралюминатных комплексах.

## 3. Бисареновые комплексы

При соконденсации паров бензола и неодима на поверхности, охлажденной до –196°C, получен биядерный комплекс состава Nd<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>,<sup>20</sup> который был выделен в виде черных нерастворимых кристаллов. Магнитный момент (3.42  $\mu_B$ ), соответствует катиону Nd(III) (3.68  $\mu_B$ )<sup>21</sup> и дианионной форме всех трех бензольных лигандов. Структурный анализ комплекса не проводился, но естественно предположить, что его строение подобно тулий-нафталиновому аналогу [(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Tm(DME)]<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), рассматриваемому ниже.

Сэндвичевые бисареновые комплексы редкоземельных металлов типа (1,3,5-Bu<sup>t</sup><sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ln (**5**), аналогичные хорошо

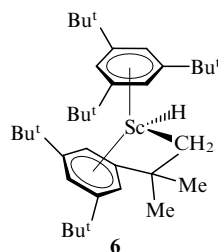
известным бисареновым комплексам *d*-переходных металлов, были получены соконденсацией паров 1,3,5-трис(*tert*-бутил)бензола и металлов при 75 К.<sup>22–25</sup> Строение продуктов комплексов **5** и их магнитные моменты подтверждают  $\eta^6$ -характер связи нейтрального ароматического кольца с формально нульвалентным атомом металла.



Ln = Gd (**a**), Y (**b**), Ho (**c**), Nd (**d**), Tb (**e**), Dy (**f**), Er (**g**), Lu (**h**), Ce (**i**), Eu (**j**), Yb (**l**), La (**m**), Pr (**n**), Sm (**o**), Sc (**p**).

В охарактеризованном методом PCA комплексе гадолиния **5a** расстояния Gd–C лежат в интервале 2.585–2.660 Å (среднее 2.630 Å). Эти расстояния практически совпадают с длиной связи Ln–C в цикlopентадиенильных комплексах типа Cr<sub>2</sub>GdBr (2.635, 2.639, 2.630 Å<sup>26</sup>). Такое же строение установлено для иттриевого (**5b**) и гольмиевого (**5c**) комплексов.<sup>3, 22</sup>

Устойчивость соединений **5** зависит от природы лантаноида: комплексы Y, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Lu вполне стабильны, некоторые из них могут быть возогнаны в вакууме без разложения, тогда как Ce, Eu, Tm и Yb устойчивых продуктов не образуют. Производные La, Pr и Sm занимают промежуточное положение. При синтезе комплекса скандия наряду с ожидаемым сэндвичем (1,3,5-Bu<sup>t</sup><sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sc (**5p**) получается комплекс ( $\eta^6$ -Bu<sup>t</sup><sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)[ $\eta^6$ ,  $\eta^1$ -Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>(CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]ScH (**6**), содержащий Sc(II), за счет внедрения Sc по связи C–H метильной группы заместителя.<sup>27</sup>

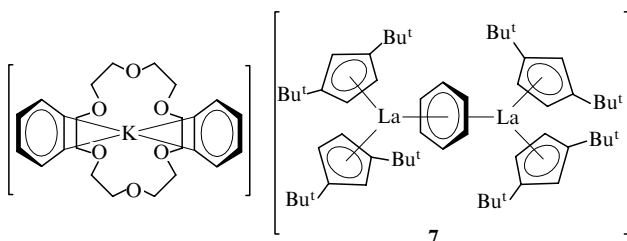


Поскольку образование прочной  $\pi$ -связи арен–лантаноид возможно, когда металл находится в  $d^1s^2$ -конфигурации, различие в термической устойчивости комплексов **5** авторы<sup>3</sup> объясняют разницей в энергиях промотирования  $f^n s^2 \rightarrow f^{n-1} d^1 s^2$ -переходов для различных лантаноидов. Термодинамические исследования<sup>25</sup> подтвердили высокую прочность связи Ln–Arn в бисареновых комплексах: энтальпия разрыва этих связей в комплексах Y, Gd, Dy, Ho и Er равна 72, 68, 47, 56 и 57 ккал·моль<sup>–1</sup> соответственно.<sup>25</sup>

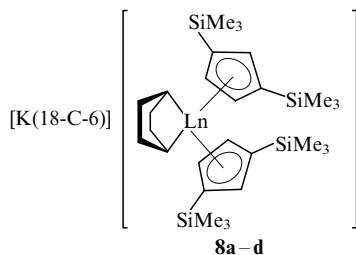
На примере производных скандия показано,<sup>3</sup> что устойчивость бисареновых комплексов увеличивается при увеличении числа и объема заместителей в ароматическом кольце. Расчеты методами молекулярной механики,<sup>28</sup> выполненные для (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Gd и (1,3,5-Bu<sup>t</sup><sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ln (**5**) (Ln = Gd (**a**), Y (**b**), Yb (**l**)), подтвердили, что бензольный комплекс значительно менее устойчив, чем комплексы **5a, b, l**, содержащие в бензольном кольце *tert*-бутильные группы. Квантово-химические расчеты<sup>29, 30</sup> показали, что основное связывающее взаимодействие металла с бензольным лигандом — обратное донорирование с занятыми  $d_{\pm 2}$ -орбиталями металла на вакантные  $\pi$ -орбитали бензольных лигандов.

#### 4. Комплексы с анион-радикалом и дианионом бензола

При восстановлении циклопентадиенильного комплекса лантана, содержащего в циклопентадиенильных кольцах два *tert*-бутильных заместителя,  $\text{Cr}_3^{\text{ts}}\text{La}$ , где  $\text{Cr}^{\text{ts}} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Bu}_2^{1,3}$ , избытком калия в бензоле в присутствии 18-краун-6 (18-C-6) образуется темно-красный продукт, последующее нагревание которого при 70°C в бензоле дает темно-зеленый ат-комплекс **7** —  $[\text{K}(18\text{-C-6})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)_2][(\text{Cr}_3^{\text{ts}}\text{La})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ .<sup>31</sup> Рентгеноструктурный анализ показал, что мостиковый шестичленный цикл в анионной части комплекса **7** является плоским и имеет практически равные связи С—С. Длины всех связей La—C(бензол) лежат в узком интервале (2.75–2.79 Å). Эти данные позволили авторам приписать комплексу **7** структуру соли, содержащей в качестве аниона два фрагмента  $\text{C}_2^{\text{ts}}\text{La}(\text{II})$ ,  $\eta^6$ -связанных с анионом бензола.



Аналогичная реакция калия с комплексами  $\text{Cr}_3^{\text{ts}}\text{Ln}$  ( $\text{Cr}^{\text{ts}} = \text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2^{1,3}$ ;  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$ ) также приводит к темно-красным ионным комплексам  $[\text{K}(18\text{-C-6})][\text{Cr}_3^{\text{ts}}\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_6)]$  (**8a–d**), но катион в них не содержит координированных молекул бензола, а лиганд  $\text{C}_6\text{H}_6$  в анионной части является дианионом циклогекса-1,4-диена,  $\eta^2$ -связанным с фрагментом  $\text{Cr}_3^{\text{ts}}\text{Ln}$ , в котором лантаноид трехвалентный.<sup>32,33</sup> В комплексе **8a** два коротких расстояния La—C(циклогексадиен) равны 2.617 и 2.652 Å. В аналогичных комплексах церия и неодима **8b,c** длины связей составляют 2.588, 2.612 Å и 2.555, 2.572 Å соответственно.



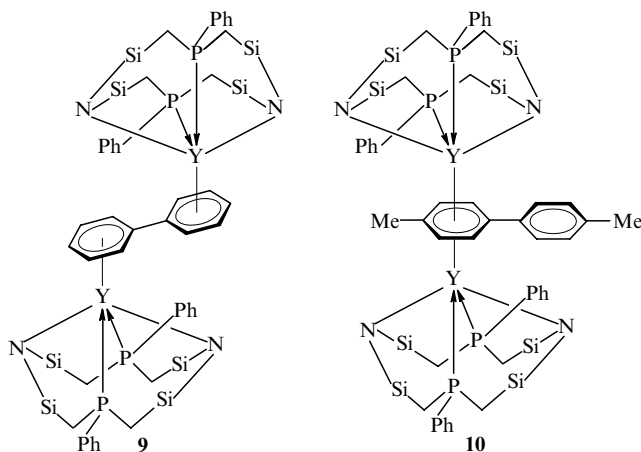
$\text{Ln} = \text{La}$  (**a**),  $\text{Ce}$  (**b**),  $\text{Nd}$  (**c**),  $\text{Pr}$  (**d**).

Методом ЭПР было обнаружено,<sup>33</sup> что при восстановлении  $\text{Cr}_3^{\text{ts}}\text{La}$  в бензоле калием в присутствии 18-C-6 появляется не менее четырех металлоцентрированных свободнорадикальных частиц, представляющих, по мнению авторов, производные  $\text{La}(\text{II})$ . Реакционная смесь на этой стадии имеет темный сине-фиолетовый цвет, который далее переходит в темно-красный.

#### 5. Бифенильные комплексы

Хлоридный комплекс иттрия(III) состава  $\text{LYCl}$ , где  $\text{L} = \text{PhP}[\text{CH}_2(\text{SiMe}_2)\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]_2\text{PPh}$ , при обработке фениллитием дает темно-синий биядерный продукт  $(\{\text{PhP}[\text{CH}_2(\text{SiMe}_2)\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]_2\text{PPh}\}\text{Y})_2(\mu\text{-PhPh})$  (**9**).<sup>†</sup> Мостиковым лигандом в нем является дианион бифенила.<sup>34</sup> Комплекс **9** образуется также в реакции  $\sigma$ -алкильного комплекса состава  $\text{LYCH}_2\text{SiMe}_3$  ( $\text{L} = \text{PhP}[\text{CH}_2(\text{SiMe}_2)\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]_2\text{PPh}$ ) с бензолом.<sup>34</sup>

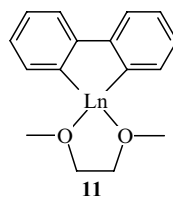
<sup>†</sup> Здесь и далее в структурах метильные группы на кремнии опущены.



В комплексе **9** оба кольца в бифениле остаются практически плоскими, а расстояния Y—C лежат в узком интервале (2.675–2.738 Å), что позволяет говорить о  $\eta^6$ -взаимодействии. Эти расстояния (среднее 2.723 Å) близки к длине контактов Y—C в комплексе  $\text{Cr}_3\text{Y}(\text{THF})$  (среднее 2.71 Å)<sup>35</sup> и несколько превышают расстояния в комплексах  $[\text{Cr}_2\text{YCl}]_2$  (2.60 Å)<sup>36</sup> и  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCl}(\text{THF})$  (2.659 Å).<sup>37</sup>

Реакция  $\text{LYCl}$  с  $3\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Li}$  также происходит с образованием связи С—С. Темно-синий продукт реакции по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и УФ-спектроскопии имеет строение, аналогичное комплексу **9**. Однако  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Li}$  в тех же условиях дает темно-коричневое соединение  $(\{\text{PhP}[\text{CH}_2(\text{SiMe}_2)\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]_2\text{PPh}\}\text{Y})_2(\mu\text{-MePhPhMe})$  (**10**), в молекуле которого оба фрагмента YL связаны с одним и тем же кольцом аниона  $[\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}]^{2-}$  (см.<sup>34</sup>). При этом средние расстояния Y—C (2.676 и 2.699 Å) несколько короче соответствующих длин связей в комплексе **9**. Исследование спектров ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса **10** показало, что в растворе происходит медленная в шкале времени ЯМР миграция одной из групп YL от одного бензольного кольца к другому. Предполагают,<sup>34</sup> что такое поведение в растворах характерно и для других комплексов с мостиковым лигандом Ag—Ag.

Порошки самария и иттербия, активированные диод-этаном, реагируют с бифениленом при комнатной температуре, образуя темноокрашенные растворы.<sup>38</sup> Продукты не удалось выделить в индивидуальном состоянии, однако проведены их реакции с кислородом (образуется 1,1'-бифенил-2,2'-диол), с дейтерометанолом (образуется смесь бифенила и дидейтеробифенила) и  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (образуется смесь бифенила и 1,1-диметилсилафлуорена). Эти результаты свидетельствуют о том, что взаимодействие лантаноидов с бифениленом протекает с раскрытием четырехчленного цикла и образованием  $\sigma$ -комплекса лантаноида **11** с бифенилом. Предполагают,<sup>38</sup> что вначале происходит восстановление бифенилена с образованием ионных интермедиатов  $\text{C}_{12}\text{H}_8^{\cdot-}\text{Ln}^{2+}$ , которые, отщепляя водород от растворителя, дают бифенил и комплекс **11**.

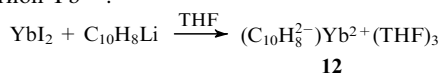


Аналогичный продукт, по-видимому, образуется при взаимодействии октаметилбифенилендилития с  $\text{SmI}_2$ .<sup>38</sup>

### III. Комплексы с производными нафталина

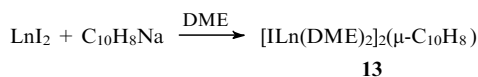
Установлено, что восстановление безводного диодида иттербия двумя эквивалентами нафталинида лития в ТГФ или диметоксигане (DME) приводит к нерастворимым черным

пирофорным порошкам состава  $(C_{10}H_8)Yb(THF)_3$  или  $(C_{10}H_8)Yb(DME)$ .<sup>39–44</sup> На начальных этапах исследования на основании диамагнетизма ( $Yb(0)$  диамагнетик) полученных соединений и удивительно высокой, даже для органолантаноидов, реакционной способности предполагалось, что эти продукты представляют собой комплексы нульвалентного иттербия,  $\pi$ -связанного с нейтральным нафталиновым кольцом. Однако полученные позднее для тетрагидрофуранового комплекса **12** дополнительные данные показали, что в действительности эти соединения содержат дианион нафталина и катион  $Yb^{2+}$ .



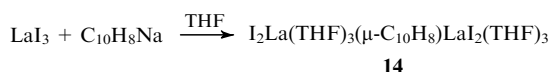
Аналогичные комплексы с нафталином были синтезированы для самария и европия,<sup>43,45–48</sup> а с 1-метилнафталином — для иттербия.<sup>40,48</sup> Нафталиновые комплексы самария, европия и иттербия, подобно нафталинидам щелочных металлов, являются мощными восстановителями, однако в отличие от последних они не реагируют с нафталином (в результате этой реакции могли бы образоваться анион-радикальные производные типа  $(C_{10}H_8^-)_2Ln(THF)_x$ ).

При взаимодействии эквимольных количеств  $LnI_2$  ( $Ln = Eu, Yb$ ) и нафталинида натрия замещается только один анион иода, однако и в этом случае получаются не анион-радикальные комплексы типа  $(C_{10}H_8^-)LnI(THF)_x$ , а биядерные производные **13** с мостиковым дианионом нафталина.<sup>49,50</sup>

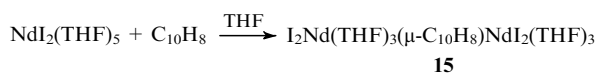


$Ln = Eu, Yb$ .

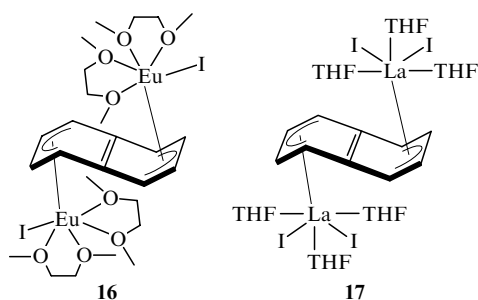
Группировка  $Ln(\mu-C_{10}H_8)Ln$ , содержащая нафталиновый мостиковый дианион (комплекс **14**), образуется также в реакции нафталинида натрия с иодидом лантана.<sup>49</sup> Подобные комплексы получены для  $Ce, Pr, Nd$  и  $Gd$ .<sup>50</sup>



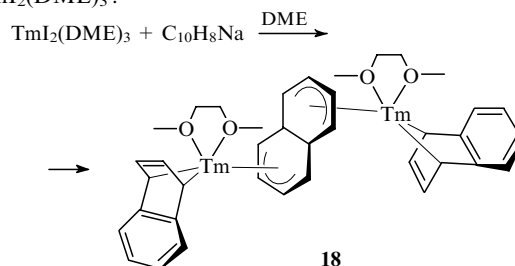
Устойчивость комплексов типа **14** понижается при переходе от легких к тяжелым лантаноидам, и начиная с  $Tb$  их не удается выделить даже при низкой температуре. Производное неодима **15** было синтезировано окислением иодида двухвалентного неодима нафталином в растворе ТГФ.<sup>51</sup>



Для нафталиновых комплексов европия  $[I_2Eu(DME)_2]_2(\mu-C_{10}H_8)$ , **16** и лантана  $[I_2La(THF)_3]_2(\mu-C_{10}H_8)$ , **17** получены данные РСА.<sup>49</sup> Найдено, что атомы металла расположены по разные плоскости мостикового нафталина и связаны с разными кольцами по  $\eta^4$ -типу. При этом фрагмент нафталина неплоский: двугранный угол между кольцами для комплекса лантана **17** равен  $15.2^\circ$ , а для комплекса европия **16** —  $5.8^\circ$ . Кратчайшие расстояния  $La-C$  и  $Eu-C$  лежат в интервале 2.782–2.808 и 2.815–2.858 Å соответственно.



С целью синтеза не содержащих галогена нафталиновых комплексов лантаноидов проведены реакции трийодидов  $LnI_3$  с трехкратным избытком  $C_{10}H_8Na$ .<sup>43,52</sup> После удаления растворителя из образовавшихся темно-коричневых растворов получены твердые черные или темно-коричневые некристаллические вещества, выделить из которых индивидуальные продукты не удалось. Индивидуальное соединение  $[C_{10}H_8Tm(DME)]_2(\mu-C_{10}H_8)$  (**18**) было получено только для тулия при использовании в качестве исходной соли  $TmI_2(DME)_3$ .<sup>53</sup>



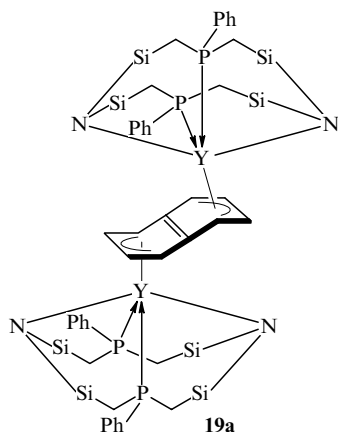
Отметим интересный факт: несмотря на то, что  $C_{10}H_8Na$  является сильным восстановителем, тулий в ходе реакции окисляется до трехвалентного. Это подтверждается магнитными измерениями и переходом окраски реакционной смеси из зеленой в красно-коричневую. Соединение **18** имеет строение трехпалубного сэндвича. В соответствии с балансом зарядов все три нафталиновые группы в комплексе являются дианионами. Центральная биядерная группировка с  $\eta^4$ :  $\eta^4$ -связанным мостиковым нафталином организована также, как в иодсодержащих комплексах **16** и **17**.

Длины коротких связей  $Tm-C$  (мостиковый  $C_{10}H_8$ ) находятся в пределах 2.59–2.62 Å. Угол перегиба колец по линии C(1)–C(4) равен  $19.28^\circ$ . Кратчайшие расстояния  $Tm-C$  с терминальными нафталиновыми фрагментами — 2.41, 2.42 Å ( $C(\alpha)$ ) и 2.54, 2.54 Å ( $C(\beta)$ ) — позволяют рассматривать оба типа взаимодействия как  $\eta^4$  и  $\eta^2$ , однако величина двугранного угла ( $26.22^\circ$ ) и перераспределение длин связей  $C-C$  в координированных кольцах соответствуют циклогекса-1,4-диену. При этом абсолютные значения длин кратчайших связей  $Tm-C$  совпадают (с учетом разницы ионных радиусов металлов и координационных чисел) с длинами  $\sigma$ -связей  $Ln-C$  в комплексах типа  $[Li(THF)_3] - \{[(Me_3Si)_2CH]_2YbCl\}$  (среднее 2.375 Å),<sup>54</sup>  $Cr^*CeCH(SiMe_3)_2$  ( $Cr^* = \eta^5-C_5Me_5$ , 2.535 Å<sup>55</sup>),  $Cr^*NdCH(SiMe_3)_2$  (2.517 Å).<sup>56</sup>

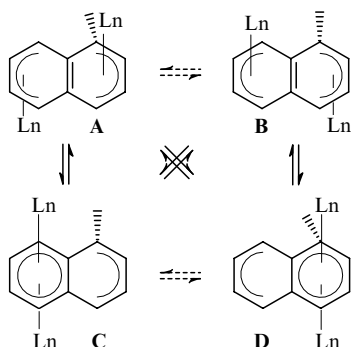
Полагают,<sup>46,57</sup> что черные нерастворимые мелкодисперсные продукты, которые образуются при восстановлении  $SmBr_3$  и  $YbBr_3$  нафталинидом натрия, являются металлическими лантаноидами. Однако есть все основания считать, что и эти реакции, подобно реакциям с иодидами, дают нафталиновые комплексы лантаноидов. По-видимому, также ошибочно интерпретированы результаты восстановления  $NdCl_3$  нафталинидом лития.<sup>58</sup> Повторное исследование<sup>59</sup> восстановления  $NdCl_3$  в присутствии нафталина в ТГФ при недостатке лития показало, что в этих условиях образуется смесь нафталиновых комплексов состава  $[NdCl_2(THF)_2 - LiCl]_n(C_{10}H_8)$  ( $n = 4-7$ ), а не хлорид двухвалентного неодима  $NdCl_2(THF)_2$ , как сообщалось ранее.<sup>60</sup>

Биядерные комплексы общей формулы  $\{PhP[CH_2 \cdot (SiMe_2)N(SiMe_2)CH_2]_2PPh\}Ln_2Arn$  (**19a–d**) ( $Arn = C_{10}H_8$ ,  $Ln = Y$  (**a**),  $Lu$  (**b**);  $Arn = C_{10}H_7Me$ ,  $Ln = Y$  (**c**),  $Lu$  (**d**)) с группировкой  $Ln(\mu-Arn)Ln$  образуются при взаимодействии смеси графита калия ( $KC_8$ ) и нафталина или 1-метилнафталина с комплексом  $\{PhP[CH_2(SiMe_2)N(SiMe_2)CH_2]_2PPh\}YCl_2$  (**9**) или его лютециевым аналогом.<sup>61</sup> Рентгеноструктурный анализ соединения **19a** показал, что, так же как и в комплексе  $[I_2La(THF)_3]_2(\mu-C_{10}H_8)$  (**17**), фрагменты, содержащие фосфорный лиганд, связанный с  $Y$ , расположены по разные стороны мостикового нафталина,  $\eta^4$ -связанного с атомами  $Y$ . Кратчайшие расстояния  $Y-C(1,2,3,4)$ (нафталин) равны 2.696, 2.684, 2.686 и 2.652 Å

соответственно. Кольца в нафталине имеют перегиб по линиям C(1)–C(4) и C(5)–C(8). По предварительным данным молекула лютетиевого аналога имеет такое же строение.

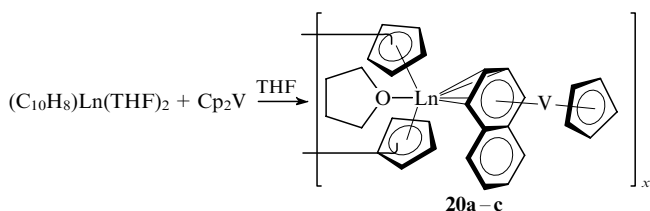


Все четыре соединения имеют одинаковые спектры ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (для иттриевого производного наблюдается дублет при 21 м.д.,  $^1J_{\text{YP}} = 60$  Гц), что свидетельствует об эквивалентности фосфорных лигандов. Это позволило авторам<sup>61</sup> предположить, что в растворе имеет место внутримолекулярная миграция фрагментов  $\{\text{PhP}[\text{CH}_2(\text{SiMe}_2)\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]_2\text{PPh}\}\text{Ln}$  между нафталиновыми кольцами (структуры А–D). Вероятно, смещение каждого фрагмента протекает независимо, поэтому превращение А в В происходит через интермедиаты С и D.



R = H, Me; Ln = Y, Lu.

Комплексы лантаноидов  $[\text{CpLn}(\text{THF})(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{-VCp}]_x$  (**20a–c**), содержащие мостиковый нафталиновый лиганд, получены при взаимодействии нафталиниттербия, -европия или -самария с ванадоценом.<sup>62, 63</sup>

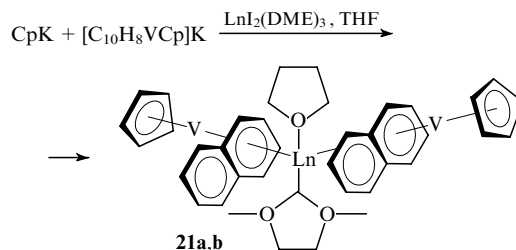


Ln = Sm (a), Eu (b), Yb (c).

Однако в этом случае, согласно спектру ЭПР и магнитным измерениям, мостиковый нафталиновый лиганд является нейтральным, а отрицательный заряд локализуется на атоме ванадия, превращая его в формально нульвалентный. Соединения этого типа можно рассматривать как дициклопентадиенильные комплексы лантаноидов, в которых один из циклопентадиенильных анионов связан с атомом металла через нейтральную группу  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{V}$ .

Аналогичные лантаноид-ванадиевые комплексы  $[\text{CpV}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]_2\text{Ln}(\text{THF})(\text{DME})$  (**21**) синтезированы в

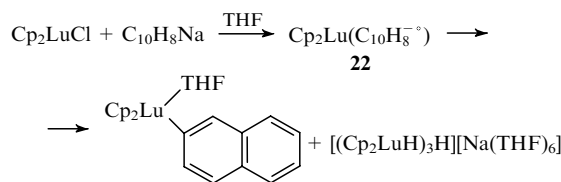
ТГФ при взаимодействии диоидов самария или европия с полученным *in situ* анионом циклопентадиенилнафталинванадия.<sup>63</sup> В гексане образуются мономерные комплексы, в которых редкоземельный атом связан с двумя фрагментами  $\text{CpV}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ .



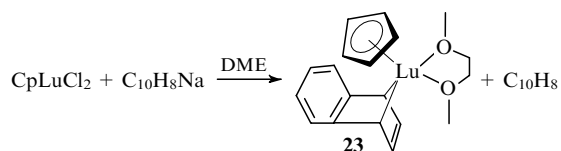
Ln = Sm (a), Eu (b).

В комплексах **20** и **21** нафталиновые лиганды плоские. Длины связей Ln–C(нафталин) в комплексе **20b** (Eu–C(α) 2.828, 2.869 Å, Eu–C(β) 3.037, 3.098 Å) свидетельствуют о том, что в группировках  $\text{CpLn}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{VCp}$  осуществляется  $\eta^4$ -взаимодействие. В четырехпалубном соединении **21b** связи Eu–C лежат в интервале 2.872–3.084 Å, т.е. в группировках  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  осуществляется  $\eta^6$ -координация.

Взаимодействие нафталинида лития с  $\text{Cp}_2\text{LuCl}$  протекает по другой схеме. В этом случае образующийся и, очевидно, неустойчивый анион-радикальный интермедиат  $\text{Cp}_2\text{Lu}-(\text{C}_{10}\text{H}_8^-)$  (**22**) претерпевает быстрые превращения, включающие металлизацию нафталина и образование гидридного и нафтильного производных.<sup>64</sup>



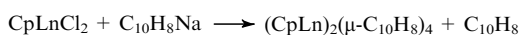
Восстановление  $\text{CpLuCl}_2$  нафталином натрия приводит к мооядерному комплексу  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{DME})$  (**23**).<sup>65</sup>



Геометрия молекулы комплекса указывает на σ-характер связи атома лютетия с нафталиновым лигандом, координированное кольцо которого теряет ароматичность.

Длины связей Lu–C(α) (2.406 и 2.397 Å) сопоставимы с длинами σ-связей Lu–C в комплексах  $\text{Cp}_2\text{LuBu}^t(\text{THF})$  (2.47 Å<sup>66</sup>) и  $\text{Cp}_2\text{LuCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})$  (2.376 Å<sup>67</sup>). Расстояния Lu–C(β) (2.579, 2.562 Å) близки к длинам связей Lu–C(Cp) (2.65 Å), что позволяет предположить дополнительное π-взаимодействие атома лютетия с двойной связью (1.36 Å) между атомами C(β) координированного кольца, угол перегиба в котором составляет 31.5° (см.<sup>68</sup>). Таким образом, в этом случае связь нафталинового лиганда с атомом металла может быть охарактеризована как  $2\eta^1\text{:}\eta^2(2\sigma, \pi)$ -взаимодействие.<sup>64, 65, 68</sup> Аналогичные комплексы были получены для Y, Gd, Er, Tm.<sup>69</sup>

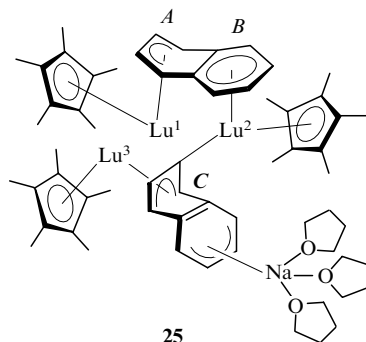
Производные лантаноидов, имеющих более низкие потенциалы перехода Ln(II)/Ln(III) (таких, как Sm и Yb), при взаимодействии с  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Na}$  в сопоставимых условиях восстанавливаются и образуют биядерные комплексы Ln(II) с мостиковым нафталином  $(\text{CpLn})_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)_4$  (**24**).<sup>69</sup>



**24**

Ln = Sm, Yb.

При использовании в качестве исходного соединения пентаметилциклопентадиенильного производного лютеция —  $\text{Crp}^*\text{LuCl}_2$  — с небольшим выходом получен диамагнитный кластер ат-типа  $\{[(\text{Crp}^*\text{Lu})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_7)] \cdot [\text{Na}(\text{THF})_3]\}^{2+}$  (**25**), трехядерный катион которого содержит нафталиновый дианион и нафтильную группу с зарядом  $-3$ .<sup>70</sup>



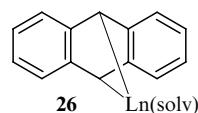
Анионная часть комплекса представляет собой дианион нафталина, не связанный координационно с атомами металла. Кольцо *A* одного из нафталиновых лигандов в катионной части связано с атомом  $\text{Lu}(1)$  по  $\eta^4$ -типу. Длины связей  $\text{Lu}-\text{C}$  в этом фрагменте ( $\text{C}(\alpha)$  2.58, 2.60 Å и  $\text{C}(\beta)$  2.67, 2.77 Å) и перегиб кольца по линии  $\text{C}(\alpha)$  (двугранный угол 172.5°) соответствуют  $2\eta^1:\eta^2$ -взаимодействию, как в комплексе **23**. Остаточное плоское кольцо *B* связано с атомом  $\text{Lu}(2)$  по  $\eta^6$ -типу (длины всех связей  $\text{Lu}-\text{C}$  2.61–2.88 Å). Взаимодействие  $2\eta^1:\eta^2$  особенно отчетливо выражено в группировке  $\text{Ln}(3)-\text{C}_{10}\text{H}_7$ . Двугранный угол по линии  $\text{C}(\alpha)$  в этом случае составляет 142.5°, а расстояния  $\text{Lu}(3)-\text{C}(\alpha,\beta)$  равны 2.44, 2.47 и 2.54, 2.59 Å соответственно. Нафтильное кольцо *C* связано  $\sigma$ -связью с атомом  $\text{Lu}(2)$ , а короткие контакты  $\text{Lu}(1)$ —кольцо *C* (2.81 Å) и  $\text{Lu}(3)$ —кольцо *A* (2.72 Å) указывают, очевидно, на некоторое связывание и в этих фрагментах. Не исключено, что анионный кластер содержит мостиковый протон, связанный с атомами  $\text{Lu}(1)$  и  $\text{Lu}(2)$ . Однако объективно установить его присутствие не удалось.

Сообщается,<sup>71</sup> что тонкие пленки церия и европия при комнатной температуре легко реагируют с нафталином в диэтиловом или дипропиловом эфирах, давая бесцветные растворы. На основании спектральных характеристик авторы заключили, что светло-коричневые вещества, остающиеся после удаления растворителя и избытка нафталина, представляют собой бис(нафталиновые) л-комплексы нульвалентного лантаноида, образованные по типу бис(нафталин)хрома. Однако этому предположению противоречат следующие факты: продукты имеют светлую окраску, нехарактерную для нейтральных и заряженных ареновых комплексов; в этих условиях нафталин не взаимодействует с другими лантаноидами (Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er); в ТГФ реакция не происходит, а с антраценом она происходит медленнее, чем с нафталином.

Реакция аценафтилена с перметилсамароцеком легко протекает в бензоле и дает темно-синее вещество, имеющее по данным ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа формулу  $(\text{Cp}_2^*\text{Sm})_2(\mu-\eta^3:\eta^3-\text{C}_{12}\text{H}_8)$ .<sup>72</sup> Строение продукта установить не удалось.

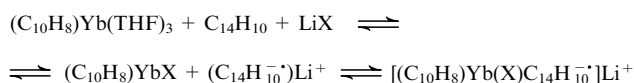
#### IV. Комплексы с антраценом

Антрацен, обладающий большим сродством к электрону, чем нафталин, образует комплексы с лантаноидами в результате прямой реакции с иттербием, самарием и церием, активированными диодэтаном.<sup>73–75</sup> Комплексы не удалось выделить в индивидуальном состоянии, однако по продуктам реакции с MeOD, MeI и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  для них была предложена структура **26**.

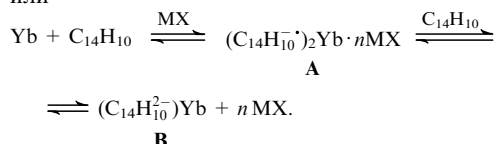


Пленка металлического иттербия, полученная упариванием раствора металла в жидком аммиаке, в присутствии  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{KI}$  или  $\text{Bu}_4^+\text{NI}$  также реагирует с антраценом,<sup>76</sup> давая, как полагают авторы, комплексы с анион-радикалом антрацена состава  $\text{Yb}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}^-)_2 \cdot n\text{MX}$ . Однако и в этом случае продукты не удалось идентифицировать. После промывания вещества бензолом получен фиолетовый порошок, содержащий дианион антрацена, иттербий и  $\text{NaI}$  в соотношении 1 : 1 : 6.

Антраценовые комплексы образуются при взаимодействии антрацена с нафталинииттербием в ТГФ в присутствии галогенидов щелочных металлов или при взаимодействии  $\text{YbI}_2$  с  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Na}$ .<sup>40, 77</sup> Они выделяются в виде черных нерастворимых порошков, которые по свойствам подобны нафталиновым аналогам. Изучение спектров ЭПР этих соединений и продуктов их гидролиза позволило предположить существование равновесия между анион-радикальной (*A*) и дианионной (*B*) формами с преобладанием последней:

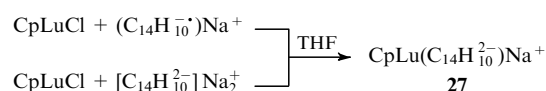


или

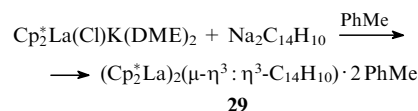
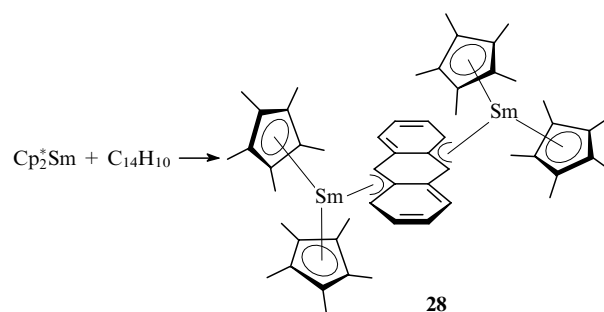


Из-за крайне низкой растворимости комплексов для них не удалось получить качественные кристаллы и определить строение методом РСА. Однако такое исследование удалось осуществить при использовании циклопентадиениллантаноидных производных. Оказалось, что редкоземельные металлы образуют два типа антраценовых комплексов — путем присоединения по ребру или по плоскости, — но в обоих случаях ареновый лиганд имеет заряд  $-2$ .

При взаимодействии  $\text{CrpLuCl}$  с дианионом или двумя анион-радикалами антрацена образуется гетеробиметаллический комплекс **27** ат-типа, содержащий дианион антрацена.<sup>78</sup>



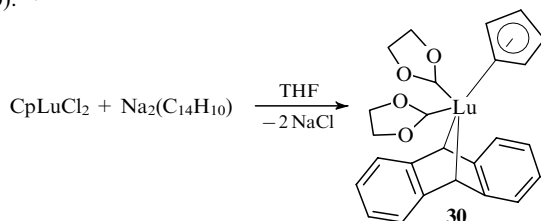
Нейтральные комплексы самария  $(\text{Cp}_2^*\text{Sm})_2(\mu-\eta^3:\eta^3-\text{C}_{14}\text{H}_{10})$  (**28**) и лантана  $(\text{Cp}_2^*\text{La})_2(\mu-\eta^3:\eta^3-\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 2\text{PhMe}$  (**29**) с ди-



анионом антрацена получены окислительным присоединением декаметилсамароцена к антрацену<sup>72</sup> или реакцией метатезиса лантан-калиевого комплекса с дианатрий-антраценом.<sup>79</sup>

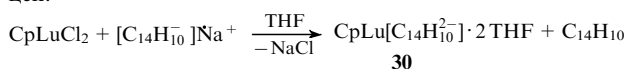
Оба продукта имеют одинаковое строение: дианион антрацена, сохраняющий плоскую форму, оказывается  $\eta^3:\eta^3$ -связанным с двумя фрагментами  $\text{Cr}_2^*\text{Ln}$ , расположенными по разные стороны от его плоскости. Очевидно, что такое же строение имеет продукт взаимодействия  $\text{Cr}_2^*\text{Sm}$  с 9-метилантраценом —  $(\text{Cr}_2^*\text{Sm})_2\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ .<sup>72</sup>

При взаимодействии  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{2-}$  с  $\text{CpLuCl}_2$  образуется комплекс иного состава и строения —  $\text{CpLu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{2-}) \cdot 2\text{THF}$  (**30**).<sup>80, 81</sup>

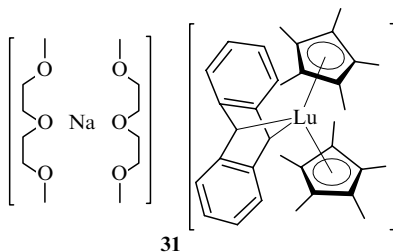


В этом комплексе характер связи атома Lu с ареновым лигандом подобен наблюдавшемуся в комплексе **23**, т.е. может быть интерпретирован как  $\sigma, \sigma$ -взаимодействие, хотя расстояния Lu—C(9,10) (2.44 и 2.45 Å) несколько длиннее, чем аналогичные контакты в нафталиновом производном **23**, но существенно короче, чем в биядерном антраценовом соединении (2.683, 2.850, 2.882 Å). Угол перегиба молекулы антрацена по линии C(9)—C(10) составляет 38.7° (29.9° для симметрически независимого двойника в кристалле).

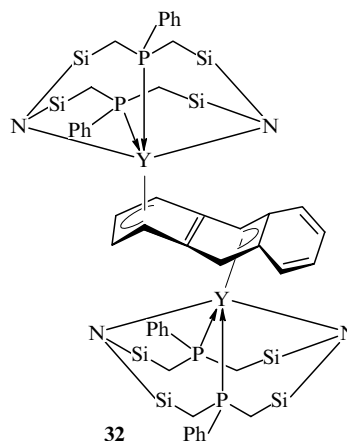
Комплекс **30** с дианионом антрацена образуется также при взаимодействии  $\text{CpLuCl}_2$  с анион-радикалом антрацена; при этом в реакционной смеси появляется свободный антрацен.<sup>80, 81</sup>



В отличие от комплексов лантана и самария, дициклопентадиенилхлорид лютеция при взаимодействии и с  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{2-}$ , и с  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{2-}$  в ТГФ дает ат-комплекс  $[\text{CpLu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{2-})] \cdot [\text{Na}^+(\text{THF})]$ .<sup>81</sup> При замене координированного ТГФ на диглим удалось получить комплекс **31**, вырастить хорошие кристаллы и провести его рентгеноструктурный анализ.<sup>81</sup> Оказалось, что характер связи антрацена с атомом лантаноида в этом соединении подобен характеру связи в комплексах  $\text{CpLu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{DME})$  (**23**) и  $\text{CpLu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{2-})$  (**30**). Ареновый лиганд имеет перегиб по линии C(9)—C(10), двугранный угол составляет 40.1°. Кратчайшие расстояния между антраценом и атомом лютеция (Lu—C(9,10) 2.473 и 2.482 Å) лишь на 0.03 Å превышают те же расстояния в комплексе **30**.



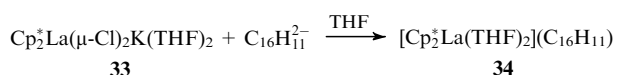
При взаимодействии аминофосфинового комплекса иттрия **9** с антраценом в присутствии  $\text{K}_2\text{C}_8$  образуется биядерный комплекс  $(\{\text{PhP}[\text{CH}_2(\text{SiMe}_2)\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{CH}_2\text{PPh}\}\text{Y})_2 - (\mu\text{-C}_{14}\text{H}_{10})$  (**32**), содержащий, как и производные антрацена **30**, **31**, дианион  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{2-}$  (см.<sup>61</sup>). Атомы металла в соединении **32** расположены по разные стороны ароматического лиганда и связаны по  $\eta^4$ -типу с одним крайним и с центральным кольцами.



Координированные кольца имеют перегиб по линиям C(1)—C(4) и C(9)—C(10). Кратчайшие расстояния Y—C (среднее 2.694 и 2.751 Å) практически совпадают с соответствующими контактами в нафталиновом аналоге **19a**. На основании спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  предполагают,<sup>61</sup> что в растворе комплекса **32**, как и в нафталиновом производном **19a**, осуществляется миграция металлосодержащих фрагментов по плоскости арена. Важно отметить, что межмолекулярный перенос фрагментов  $\{\text{PhP}[\text{CH}_2(\text{SiMe}_2)\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{CH}_2\text{PPh}\}\text{Ln}$  в антраценовых комплексах или в смеси антраценовых и нафталиновых аналогов не происходит. Это указывает на то, что несмотря на ионный характер связи Ln—Arn, эти комплексы в растворе не диссоциируют.

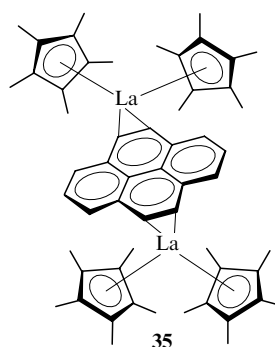
## V. Производные пирена и бензоантрацена

Пирен с редкоземельным металлом способен образовывать три типа комплексов.<sup>82</sup> В реакции  $\text{Cr}_2^*\text{La}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{THF})_2$  (**33**) с дианионом пирена в ТГФ получены с небольшим выходом красные кристаллы состава  $[\text{Cr}_2^*\text{La}(\text{THF})_2](\text{C}_{16}\text{H}_{11})$  (**34**). Наличие в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  девяти сигналов равной интенсивности и одного удвоенной интенсивности (при  $\delta = 4.12$  м.д.) свидетельствует, по мнению авторов<sup>82</sup>, о присутствии аниона гидропирена  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}^{2-}$ , образующегося, по-видимому, в результате отщепления протонов от растворителя.



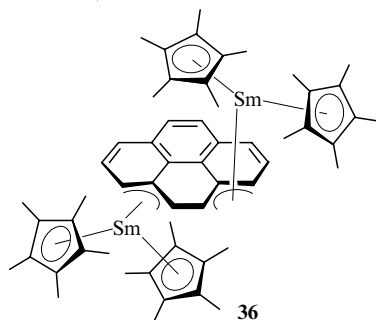
Предполагают,<sup>82</sup> что катион  $[\text{Cr}_2^*\text{La}(\text{THF})_2]^+$  не связан жестко с ароматическим анионом, т.е. комплекс существует в растворе в виде сольватно разделенной ионной пары.

При взаимодействии ат-комплекса **33** с пиреном и калием в толуоле при соотношении реагентов 2:2:1 образуются черно-зеленые кристаллы, спектр ЯМР которых соответствует биядерному комплексу  $(\text{Cr}_2^*\text{La})_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-C}_{16}\text{H}_{10})$  (**35**). Предполагают,<sup>82</sup> что фрагменты  $\text{Cr}_2^*\text{La}$  так же, как в антраценовых производных **29**, расположены по разные стороны



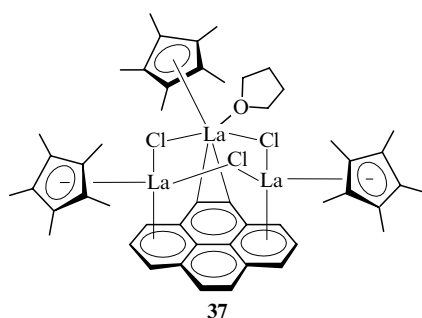
плоскости ароматического лиганда и связаны с противолежащими кольцами.

Самариевый аналог —  $(\text{Cp}^*\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{10})$  (**36**), полученный реакцией свободного пирена с  $\text{Cp}^*\text{Sm}$  — имеет, как было показано методом РСА, другое строение.<sup>72</sup> Оба металлоценовых фрагмента координируются по ребру пирена и расположены над и под его плоскостью, но имеют по три коротких контакта с соседними, а не противоположными кольцами.



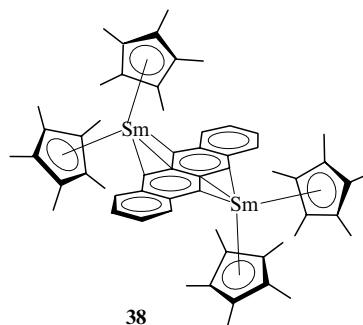
Углы между самарием и плоскостью полициклического лиганда составляют 117 и 120°, а расстояния Sm—C лежат в интервалах 2.660–2.806 Å, что несколько больше длины связи Sm—C в аллильных комплексах  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHR})$  (2.551–2.643 Å),<sup>83</sup> но заметно короче связей Sm—C в аренхлоралюминатных соединениях  $[\text{ArnSm}(\text{AlCl}_4)_3]$  (2.89–2.91 Å).<sup>5, 7, 11</sup>

При соотношении  $\text{Cp}^*\text{Sm}$ :пирен:ТГФ = 3:3:1 или при взаимодействии пирена и калия с моноциклопентадиенильным комплексом  $\text{Cp}^*\text{LaCl}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  пирен восстанавливается до трианиона с образованием красно-фиолетового трехъядерного комплекса  $(\text{Cp}^*\text{LaCl})_2[\text{Cp}^*\text{LaCl}(\text{THF})]_2\text{-(C}_{16}\text{H}_{10})$  (**37**).<sup>82</sup> По данным РСА все три фрагмента  $\text{Cp}^*\text{LaCl}$  расположены над плоскостью пирена, при этом два из них связаны с ареном по  $\eta^6$ -типу, а третий, содержащий дополнительно координированную молекулу ТГФ, имеет только два коротких контакта La—C(пирен).



Длины связей La—C с  $\eta^6$ -координированными кольцами составляют 3.072–2.766 Å, а  $\eta^2$ -расстояния равны 2.823 и 2.841 Å, что на 0.1 Å больше, чем контакты La—C в нафталиновом комплексе  $[\text{I}_2\text{La}(\text{THF})_3]_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)$  (**14**).

2,3-Бензоантрацен, так же как и пирен, легко реагирует с  $\text{Cp}^*\text{Sm}$ , давая зеленые кристаллы комплекса  $(\text{Cp}^*\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{18}\text{H}_{12})$  (**38**).<sup>72</sup> Его строение подобно строению пиренового комплекса **36**: два фрагмента  $\text{Cp}^*\text{Sm}$  координированы по ребру аренового лиганда и расположены по разные стороны его плоскости. Расстояние от атомов Sm до этой плоскости составляет 2.063 Å. Оба атома металла связаны с одними и теми же центральными кольцами. Длины связей Sm—C(Arn) (2.688–2.828 Å) близки к длине связей в пиреновом аналоге **36**.

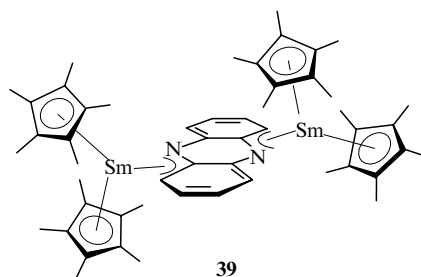


Интересно отметить, что все комплексы перметилсамароцена с аренами, в отличие от других лантаноидареновых соединений, легко разрушаются при растворении в ТГФ, давая  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{THF})_2$  и соответствующий полициклический углеводород.<sup>72</sup> Такая лабильность связи Sm—Arn могла бы указывать на ее невалентный характер: т.е. при формировании этих производных не происходит окислительно-восстановительных процессов и образуются координационные комплексы  $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{II})]_2(\text{Arn}^0)$ . Однако спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  продуктов ясно показывают, что в процессе реакций происходит изменение валентного состояния металла от Sm(II) до Sm(III) и, следовательно, арены в комплексах присутствуют в виде дианиона. Расстояния Sm—Cp\* в этих комплексах и их электронные спектры тоже соответствуют трехвалентному самарию. Характерной особенностью комплексов перметилсамароцена с аренами является аллильный тип связывания арена и фрагмента  $\text{Cp}^*\text{Sm}$ .<sup>72</sup>

## VI. Комплексы с гетероциклическими ароматическими лигандами

Подавляющее большинство комплексов редкоземельных металлов с гетероциклическими ароматическими лигандами образовано благодаря координационному взаимодействию неподеленной электронной пары гетероэлемента с атомом Ln (см. 1). Лиганд при этом может быть нейтральным или иметь заряд (–1 или –2), локализующийся главным образом на гетероатомах. Однако известны примеры соединений, близких по природе типичным бисареновым комплексам. Одно из таких соединений —  $(2,4,6\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{N})_2\text{Sc}$  — было получено<sup>3</sup> в условиях криогенного синтеза и, как полагают авторы, содержит формально нульвалентный скандий и нейтральные *трет*-бутилзамещенные пиридиновые лиганды. Молекулу изображают в виде плоскопараллельного сэндвича.

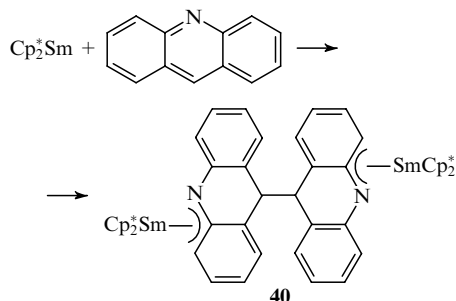
В реакции с  $\text{Cp}^*\text{Sm}$  феназин подобно антрацену дает биядерный комплекс  $(\text{Cp}^*\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$  (**39**) с трансoidным расположением самароценовых фрагментов по отношению к дианиону  $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]^{2-}$  (см.<sup>72</sup>). Наличие трех коротких контактов между атомами самария и феназином позволяет говорить об аллильном типе связывания.





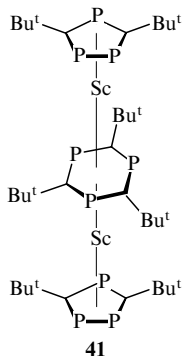
При этом длина связи  $\text{Sm}-\text{N}$  (2.360 Å) незначительно превышает длину  $\sigma$ -связи  $\text{Sm}-\text{N}$  в комплексе  $\text{Cp}_2^*\text{SmN}(\text{SiMe}_3)_2$  (2.306 Å),<sup>84</sup> что указывает на существенную локализацию заряда на атомах азота, как в комплексах типа  $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{py})$ <sup>1</sup> и  $\text{Ln}(\text{bipy})_4$  ( $\text{bipy}$  — 2,2'-бипиридил).<sup>85</sup>

Реакция перметилсамароцена с акридином сопровождается димеризацией последнего с образованием связи  $\text{C}-\text{C}$ .<sup>73</sup>



Характер связи металл–арен в комплексе **40** такой же, как в феназиновом производном, т.е. отвечает  $\eta^3$ -взаимодействию, причем доминирует составляющая  $\text{Sm}-\text{N}$ .

Необычный тип аренлантаноидных комплексов был получен при соконденсации паров скандия и *тrem*-бутилфосфалкина  $\text{Bu}^t\text{C}\equiv\text{P}$  при 77 К.<sup>86</sup> В результате реакции, сопровождающейся циклизацией фосфалкина, образуются два продукта: темно-фиолетовый скандоцен ( $\eta^5\text{-Bu}_3^t\text{C}_3\text{P}_2$ )<sub>2</sub>Sc, содержащий двухвалентный скандий, и зеленый трехпалубный комплекс  $[(\eta^5\text{-Bu}_3^t\text{C}_2\text{P}_3)\text{Sc}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Bu}_3^t\text{C}_3\text{P}_3)$  (**41**) с формально одновалентным металлом. Валентное состояние скандия в обоих случаях надежно установлено на основании УФ-спектров, спектров ЭПР и магнитных измерений. Структура трехпалубного комплекса подтверждена методом РСА.<sup>87</sup> Установлено, что центральный шестичленный цикл в комплексе **41** лежит в кристаллографической зеркальной плоскости молекулы. Все связи  $\text{P}-\text{C}$  в нем имеют близкие значения (1.793–1.807 Å).



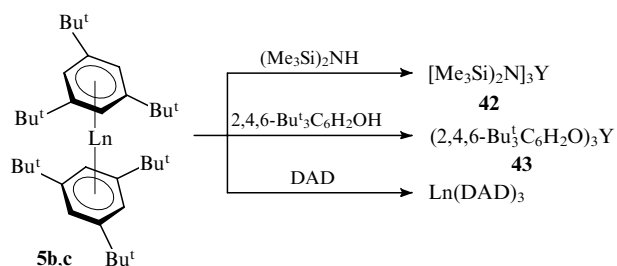
Интересно, что расстояние от Sc до центрального кольца в соединении **41** заметно короче (1.787 Å), чем то же расстояние в бисареновом комплексе  $(\text{Bu}_3^t\text{C}_6\text{MeH}_2)_2\text{Sc}$  (1.983 Å).<sup>87</sup> Несмотря на нехарактерное для скандия валентное состояние +1, вещество вполне устойчиво и даже может быть возогнано в вакууме при 250°C. Магнитный момент (3.98  $\mu_B$ ) немного меньше рассчитанного для четырех неспаренных электронов, что авторы<sup>87</sup> объясняют некоторым орбитальным вкладом.

## VII. Реакционная способность ареновых комплексов лантаноидов

Химические свойства комплексов редкоземельных металлов с  $\pi$ -связанными ареновыми лигандами изучены в основном на примере нафталиновых производных. Для соединений с

другими ароматическими углеводородами известны лишь самые общие характеристики. Все ареновые комплексы лантаноидов являются темноокрашенными твердыми веществами. На воздухе они легко окисляются, часто со вспышкой. Установлено, что бисареновые комплексы формально нульвалентных Sc, Y, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Lu в инертной атмосфере или в вакууме термически вполне устойчивы. Некоторые из них могут быть даже возогнаны с небольшим разложением при 100°C (при  $10^{-4}$  мм рт.ст.) Они хорошо растворяются в ароматических и алифатических углеводородах. Комплексы с ареновыми дианионами практически нерастворимы.

Иттриевый комплекс  $(1,3,5\text{-Bu}_3^t\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Y}$  (**5b**) легко реагирует с фенолом, 2,4,6- $\text{Bu}_3^t\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  и гексаметилдисилазаном, давая с хорошими выходами три(арилоксид) (**42**) и трис(триметилсилил)амид иттрия (**43**). Взаимодействие гольмиевого комплекса **5c** с бис(*тrem*-бутил)-1,3-диазабута-1,3-диеном (DAD) также приводит к полному вытеснению ареновых лигандов.<sup>3</sup>



$\text{Ln} = \text{Y}$  (**b**),  $\text{Ho}$  (**c**);  $\text{DAD} = \text{Bu}^t\text{N}=\text{CHCH}=\text{NBu}^t$ .

Все комплексы  $(\text{Ar}_n)_2\text{Ln}$  являются эффективными катализаторами полимеризации этилена.

Нафталиновые комплексы лантаноидов всех типов обнаружили очень высокую реакционную способность по отношению ко многим неорганическим, органическим и металлоорганическим соединениям. Практически во всех случаях они играют роль сильных восстановителей, сопоставимых по восстанавливающей способности с нафталинидами щелочных металлов. Реакции проводят в ТГФ или ДМЕ при комнатной или пониженной температуре. Выходы продуктов, многие из которых охарактеризованы рентгеноструктурным анализом, как правило, превышают 60–70%, что позволяет рекомендовать эти реакции в качестве препаративных (часто единственно возможных) методов синтеза лантаноидорганических соединений. Важным преимуществом таких синтезов является также то, что второй продукт — нафталин — малореакционноспособен и его легко отделить от целевого соединения. Реакции с участием комплексов ряда  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Ln}(\text{THF})_x$  приведены в табл. 1.

Высокую активность соединения  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Ln}(\text{THF})_x$  показали и в каталитических процессах. Так, комплекс  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Yb}(\text{THF})_3$  при комнатной температуре и атмосферном давлении  $\text{H}_2$  катализирует гидрирование гекс-1-ена, стильбена, изопрена и пиперилена до соответствующих углеводородов.<sup>41</sup> Толан гидрируется до *транс*-стильбена и дифенилэтана. Стирол, метилметакрилат, этилакрилат, изопрен и пиперилен в присутствии 1–5%  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Yb}(\text{THF})_3$  образуют полимеры при комнатной температуре.<sup>48</sup> Конверсия достигает 100% за несколько часов. При этом пиперилен дает более 80% *транс*-полимера, тогда как полиизопрен является смесью равных количеств *цис*- и *транс*-форм. Нафталиниттербий катализирует полимеризацию эпоксилов и их реакции с  $\text{CO}_2$ . В последнем случае образуется смесь мономерных и полимерных алкилкарбонатов.<sup>48</sup> Интересно отметить, что нафталиновые комплексы «трехвалентных» лантаноидов, которые не удалось выделить в индивидуальном состоянии, оказались эффективными катализаторами полимеризации сопряженных диенов.<sup>43</sup> При взаимодействии с цикlopента-

Таблица 1. Реакции нафталиновых комплексов  $(C_{10}H_8)Ln(B)_x$  ( $Ln = Sm, Eu, Yb$ ;  $B = THF, DME$ ;  $x = 2, 3$ ).

Субстрат	Продукты	Ссылки
$O_2$	$Ln_2O_3 + C_{10}H_8$	48
$H_2$	$LnH_2 + C_{10}H_8$	88, 89
$H_2O$	$C_{10}H_{10} + Ln(OH)_3$	48
$Bu^iOH$	$(Bu^iO)_2Ln + C_{10}H_8$	см. <sup>a</sup>
$R_2NH$ ( $R = Et, N(SiMe_3)_2$ )	$(R_2N)_2Ln + C_{10}H_8 + C_{10}H_{10} + H_2$	48
$CpH$	$Cp_2Ln + C_{10}H_8 + H_2$	48
$IndH^b$	$Ind_2Yb$	см. <sup>a</sup>
$FluH^c$	$Flu_2Yb$	см. <sup>a</sup>
$CpCH_2CH_2OH$	$[(\eta^5-Cp)CH_2CH_2(\eta^1-O)]Yb(B) + C_{10}H_8 + H_2$	90
$CpCH_2CH(Me)OH$	$[(\eta^5-Cp)CH_2CH(Me)(\eta^1-O)]Yb(THF) + C_{10}H_8 + H_2$	90
$CpCH_2CH(CH_2OBu)CH_2OH$	$[(\eta^5-Cp)CH_2CH(CH_2OBu)CH_2(\eta^1-O)]Yb(THF) + C_{10}H_8 + H_2$	90
$CpSiMe_2NHBu^i$	$[(\eta^5-Cp)SiMe_2(\eta^1-NBu^i)]Yb(THF) + C_{10}H_8 + H_2$	90
$C_3Me_4HSiMe_2OSiMe_2OH$	$\{[(\eta^5-Cp)Si(Me_2)OSi(Me_2)(\eta^1-O)]Yb(THF)\}_2 + C_{10}H_8 + H_2$	91
$HC \equiv CH$	$LnC_2(THF)_x + C_{10}H_8 + H_2$	45
$PhC \equiv CH^d$	$(PhCH=CHCH=CHPh)Ln(DME)_2 + C_{10}H_8$	92
$Ph_2Hg^e$	$Ph_2Yb(THF)(\mu-Ph)_3Yb(THF)_3 + Ph_3Yb + Hg + C_{10}H_8$	93
$Ph_3GeH^e$	$(Ph_3Ge)_2Yb(THF)_4 + C_{10}H_8 + (Ph_3Ge)_2Eu(DME)_3 + C_{10}H_8$	88, 94
$Ph_4Sn^e$	$Ph_3SnYb(THF)(\mu-Ph)_3Yb(THF)_3 + (Ph_3Sn)_2Yb(THF)_4 + C_{10}H_8$	95, 96
$Ph_6Sn_2$ (см. <sup>e</sup> )	$(Ph_3Sn)_2Yb(THF)_4 + C_{10}H_8$	96
$Cp_2V^d$	$CpVC_{10}H_8VCp$ $[CpLn(THF)C_{10}H_8VCp]_n$	62, 63, 97
$Cp_2Ni^e$	$Cp_2Yb$	97
$Cp_2Co^e$	$Cp_2Yb$	97
$Cp_2Cr^e$	$Cp_2Yb + (C_{10}H_8)_2Cr$	97
$DAD^e$	$Yb(DAD)_3 + C_{10}H_8$	98
$bipy^{e,f}$	$[Yb(\mu_2-bipy)(THF)_3]_3$	99
$PhN=NPh^e$	$[Yb_4(\mu_2-\eta^2:\eta^2-Ph_2N_2)_4(\mu_3-PhN)_2(THF)_4]$	39
см. <sup>f</sup>	$[Sm_4(\mu_2-\eta^2:\eta^2-Ph_2N_2)_4(\mu_3-PhN)_2(THF)_6]$	47
$PhC \equiv CPh^h$	$[CpLu(DME)_2][1,1-\mu-4,4-\mu-PhCC(Ph)=(Ph)CCPh] + C_{10}H_8$	100
$S_8$ (см. <sup>f</sup> )	$SmS(THF) + C_{10}H_8$	101
$RX$ ( $R = Ph, C_6F_5, X = Br, I$ )	$RLnX$ ( $Sm, Yb$ )	46
$RX$ ( $R = Ph, 4-BrC_6H_4, \text{бензотиазол}, X = Br$ )	$RLnX$ ( $Sm, Yb$ )	57
$Ph_2CO$ ( $H^+$ )	$(Ph_2COH)_2$	48
$PhCHO$ ( $H^+$ )	$(PhCHOH)_2$	48
$\text{циклопентадиен}^i$ ( $H^+$ )	$HOCH_2(CH_2)_2CH_2OH + C_{10}H_8$	48
$CO_2$	$C_{10}H_8(COOH)_2$	48
$CO$	$C_{10}H_8(COOH)_2$	48

<sup>a</sup> Неопубликованные данные автора; <sup>b</sup> Ind — 9-инденил; <sup>c</sup> Flu — 9-флуоренил; <sup>d</sup> для Eu, Yb; <sup>e</sup> для Yb; <sup>f</sup> для Sm; <sup>g</sup> для Lu.

диеном они (так же как и  $(C_{10}H_8Tm)_2(C_{10}H_8)$ ) дают соответствующий  $Cp_3Ln$  с выходом 15–60% в зависимости от металла.<sup>52, 53</sup>

Установлено,<sup>58</sup> что продукты реакции  $NdCl_3$  с  $C_{10}H_8Li$  (они, по-видимому, являются нафталиннеодимовыми комплексами, а не мелкодисперсным неодимом, как полагают авторы этой работы) легко реагируют с кетонами и альдегидами.<sup>58</sup> При этом образуются соответствующие диолы или этиленовые производные в результате сдвигания субстрата.

Комплексы со смешанными лигандами, содержащие кроме нафталина связанный с атомом редкоземельного элемента атом иода, цикlopentadiенильный заместитель или двухпалубный фрагмент  $CpV(C_{10}H_8)$ , как правило, во всех случаях реагируют подобно соединениям типа  $(C_{10}H_8)Ln(THF)_3$ , т.е. атаке прежде всего подвергается группировка  $(C_{10}H_8)Ln$ . Присутствие в этих комплексах кроме функции  $Ln(C_{10}H_8)$  группировок  $LnI$  или  $LnCp$  делает их удобными исходными веществами для получения комплексов типа  $RLnI$  или  $RLnCp$ . Наиболее характерные реакции приведены в табл. 2.

Химические свойства антраценлантаноидных комплексов подобны свойствам их нафталиновых аналогов, однако

активность заметно ниже. Так, реакции антрацениттербия с цикlopentadiеном, флуореном, 9-трет-бутилфлуореном, тетрафенилпропеном и 9-фенилксантеном приводят к появлению в растворе соответствующих анионов, т.е., вероятно, образуются соединения  $R_2Ln$ , но скорость реакции мала (от нескольких дней до недель). Трифенилметан в реакцию вообще не вступает.<sup>76</sup> При дейтероллизе комплексов  $(C_{14}H_{10})Ln(THF)_x$  ( $Ln = Sm, Yb$ ) получен 9,10-дидейтеро-9,10-дигидроантрацен,<sup>48, 74</sup> а их реакция с MeI дала смесь 9,10-ди-метил-9,10-дигидроантрацена (14–20%),  $MeC_{14}H_9$  (1–4%) и 9,10-дигидроантрацена (13–25%). Интересно отметить, что попытки алкилировать нафталин, действуя на нафталиниттербий различными алкилгалогенидами, оказались безрезультатными: во всех случаях был получен только незамещенный нафталин.<sup>‡</sup>

Для антраценовых комплексов лантаноидов со смешанными лигандами описана только реакция  $CpLu(C_{14}H_{10})(THF)_2$  с пентакарбонилем железа, которая приводит к гетеробиметаллическому продукту состава  $[CpLu(THF)]Fe(CO)_4$ .<sup>106</sup>

<sup>‡</sup> Неопубликованные данные автора.

**Таблица 2.** Реакции нафталиновых комплексов лантаноидов со смешанными лигандами.

Комплекс	Субстрат	Продукты	Ссылки
[LaI <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ]	bipy	LaI <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> (DME) + C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	102
	bipy	LaI <sub>2</sub> (bipy)(DME) <sub>2</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	102
[YbI(DME) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	bipy	YbI(bipy)(DME) <sub>2</sub>	103
Cp*Lu(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )(DME)	C <sub>60</sub>	Cp*Lu(C <sub>60</sub> )(DME)	104
CpLu(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )(DME)	H <sub>2</sub> O	Lu(OH) <sub>3</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> + CpH	65
	O <sub>2</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	65
	CpH	Cp <sub>3</sub> Lu + C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub>	65
	PhC≡CPh	[CpLu(DME)] <sub>2</sub> (1,1-μ-4,4-μ-PhCC(Ph)=(Ph)CCPh) + C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	99
	Ph <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	[CpLu(THF)] <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )	99
	PhC≡CH	[PhC≡CLnI(DME)] <sub>2</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub>	95
	Ph <sub>3</sub> GeH	Ph <sub>3</sub> GeEuI(DME) <sub>2</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub>	97
	H <sub>2</sub> O	CpYbOH(THF) <sub>2</sub> + CpVC <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	105
	CO	Cp <sub>2</sub> Yb + CpVC <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	105
	CO <sub>2</sub>	Cp <sub>2</sub> Yb + CpVC <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	105
CpLu(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )(THF) <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )[LnI(DME) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (см. <sup>a</sup> ) (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )[EuI(DME) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [CpV(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )YbCp(THF)] <sub>n</sub>	Cr(CO) <sub>6</sub>	Cp <sub>2</sub> Yb + CpVC <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + Cp <sub>2</sub> V + CpVC <sub>10</sub> H <sub>8</sub> VCp + C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	105
	CpTi	Cp <sub>2</sub> Yb + CpVC <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	105
	Ph <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	[CpYb(THF)] <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + CpVC <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	105

<sup>a</sup> Для Eu, Yb.

## VIII. Заключение

Анализ приведенного материала позволяет выделить характерные особенности комплексов редкоземельных металлов с π-связанными ареновыми лигандами. Прежде всего следует отметить, что такие соединения существуют в двух основных формах — с нейтральным ареном и с дианионом арена. Формы с ареном, имеющим заряд –1 или –3, для таких комплексов малохарактерны. Очевидно, они могут образовываться и существовать лишь в определенных условиях. Следует отметить, что склонность к образованию комплексов типа [Ln]<sup>2+</sup>[L]<sup>2–</sup> даже в присутствии свободного незаряженного лиганда проявляется у лантаноидов и по отношению к другим лигандам (таким как bipy<sup>8</sup> или DAD), обладающим свойством поливалентности.<sup>107</sup> Способ связывания лантаноида с ареновым лигандом может изменяться от η<sup>2</sup> до η<sup>6</sup>, при этом координация атома Ln может осуществляться как плоскостью арена, так и его ребром. Характер связи Ln–Arn в комплексах с нейтральным ареном и формально нульвалентным лантаноидом подобен характеру связи металл–арен в комплексах d-металлов, т.е. связь обуславливается обратным донированием электронной плотности с занятых орбиталей лантаноида d<sub>xy</sub> и d<sub>x<sup>2</sup>–y<sup>2</sup></sub> на вакантные π-орбитали арена. В соединениях с нейтральным лигандом, координированным с катионом Ln<sup>3+</sup> (комплексы типа (Arn)Ln[(μ-Cl)<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>]<sub>3</sub> или Ln(OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>-2,6)<sub>3</sub>), d-орбитали металла не содержат электронов, и взаимодействие осуществляется, очевидно, благодаря донированию электронной плотности с π-орбиталей арена на вакантные орбитали металла. Связь металл–арен в таких соединениях существенно слабее, о чем свидетельствуют заметно удлиненные связи Ln–C(арен). В комплексах, содержащих катионы Ln<sup>2+</sup>, (XLn)<sup>2+</sup> или (X<sub>2</sub>Ln)<sup>+</sup> и дианион арена (нафталинлантаноидные и подобные производные) основным типом связывания является, по-видимому, электростатическое взаимодействие между положительно и отрицательно заряженными фрагментами молекулы. Однако строение комплексов и то, что они имеют самые короткие среди всех аренлантаноидных соединений связи Ln–C(арен), указывает на наличие второй компоненты связывания — на донирование электронной плотности с π-орбиталей арена на вакантные орбитали металла. Несмотря на высокую, судя по геометрическим параметрам молекул, энергию связи

металл–арен, нафталинлантаноиды обнаруживают очень высокую реакционную способность, что, наряду с относительной доступностью этих комплексов, делает их перспективным источником лантаноидов или лантаноидсодержащих фрагментов при синтезе других производных редкоземельных металлов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32875).

## Литература

1. M.N.Bochkarev, L.N.Zakharov, G.S.Kalinina. *Organoderivatives of Rare Earth Elements*. Kluwer Academic, Dordrecht, 1995
2. G.B.Deacon, Q.Shen. *J. Organomet. Chem.*, **511**, 1 (1996)
3. F.G.N.Cloke. *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 17 (1993)
4. F.A.Cotton, W.Schwotzer. *Organometallics*, **6**, 1275 (1987)
5. F.A.Cotton, W.Schwotzer. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4657 (1986)
6. H.Liang, Q.Shen, J.Guan, Y.Lin. *J. Organomet. Chem.*, **474**, 113 (1994)
7. B.Fan, Q.Shen, Y.Lin. *J. Organomet. Chem.*, **376**, 61 (1989)
8. B.Fan, Q.Shen, Y.Lin. *J. Organomet. Chem.*, **377**, 51 (1989)
9. B.Fan, Q.Shen, Y.Lin. *Wuji Huaxue Xuebao*, **7**, 143 (1991); *Chem. Abstr.*, **116**, 106434 (1992)
10. S.Jin, J.Guan, H.Liang, Q.Shen. *Cuihua Xuebao*, **14**, 159 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 49956 (1993)
11. B.Fan, Q.Shen, Y.Lin. *Youji Huaxue*, **9**, 414 (1989)
12. P.Biagini, G.Lugli, L.Abis, R.Millini. *New J. Chem.*, **19**, 713 (1995)
13. H.Liang, Q.Shen, S.Jin, Y.Lin. *Zhongguo Xitu Xuebao*, **12**, 193 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 144082 (1995)
14. H.Liang, Q.Shen, S.Jin, Y.Lin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 480 (1992)
15. G.B.Deacon, S.Nickel, P.MacKinnon, E.R.T.Tiekink. *Aust. J. Chem.*, **43**, 1245 (1990)
16. G.B.Deacon, T.Feng, B.W.Skelton, A.H.White. *Aust. J. Chem.*, **48**, 741 (1995)
17. G.B.Deacon, B.M.Gatehouse, Q.Shen, G.N.Ward. *Polyhedron*, **12**, 1289 (1993)
18. D.M.Barnhart, D.L.Clark, J.C.Gordon, J.C.Huffman, R.L.Vincent, J.G.Watkin, B.D.Zwick. *Inorg. Chem.*, **33**, 3487 (1994)
19. R.J.Butcher, D.L.Clark, S.K.Grumbine, R.L.Vincet-Hollis, B.L.Scott, J.G.Watkin. *Inorg. Chem.*, **34**, 5468 (1995)
20. S.Qi, X. Gao, S. Xiao, W.Chen. *Yingyong Huaxue*, **3**, 63 (1986); *Chem. Abstr.*, **104**, 186909 (1986)
21. H.Gysling, M.Tsutsui. *Adv. Organomet. Chem.*, **9**, 361 (1970)
22. J.G.Brennan, F.G.N.Cloke, A.A.Sameh, A.Zalkin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1668 (1987)

23. D.M.Anderson, F.G.N.Cloke, P.A.Cox, N.Edelstein, J.C.Green, T.Pang, A.A.Sameh, G.Shalimoff. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 53 (1989)
24. F.G.N.Cloke, K.A.E.Courtney, A.A.Sameh, A.C.Swain. *Polyhedron*, **8**, 1641 (1989)
25. W.A.King, T.J.Marks, D.M.Anderson, D.J.Duncalf, F.G.N.Cloke. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9221 (1992)
26. W.Lamberts, H.Lueken, U.Elsenhans. *Inorg. Chim. Acta*, **121**, 81 (1986)
27. F.G.N.Cloke, K.Khan, R.N.Perutz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1372 (1991)
28. Ren Jingqing, H.-D.Amberger. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **236**, 231 (1991)
29. G.Hong, F.Schautz, M.Dolg. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1502 (1999)
30. S.Di Bella, G.Lanza, I.L.Fragala, T.J.Marks. *Organometallics*, **15**, 3985 (1996)
31. M.C.Cassani, D.J.Duncalf, M.F.Lappert. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12958 (1998)
32. M.C.Cassani, Yu.K.Gun'ko, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987 (1996)
33. M.C.Cassani, Yu.K.Gun'ko, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, F.Laschi. *Organometallics*, **18**, 5539 (1999)
34. M.D.Fryzuk, J.B.Love, S.J.Rettig. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9071 (1997)
35. R.D.Rogers, J.L.Atwood, A.Emad, D.J.Sikora, M.D.Rausch. *J. Organomet. Chem.*, **216**, 383 (1981)
36. Э.Б.Лобковский, Г.Л.Соловейчик, Б.М.Булычев, А.Б.Ерофеев. *Журн. структ. химии*, **25**, 170 (1984)
37. W.J.Evans, J.W.Grate, K.R.Levan, I.Bloom, T.T.Peterson, R.J.Doedens, H.Zhang, J.L.Atwood. *Inorg. Chem.*, **25**, 3614 (1986)
38. Y.Chauvin, N.Marchal, H.Olivier, L.Saussine. *J. Organomet. Chem.*, **445**, 93 (1993)
39. A.A.Trifonov, M.N.Bochkarev, H.Schumann, J.Loebel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1149 (1991)
40. Т.А.Басалгина, Г.С.Калинина, М.Н.Бочкарев. *Металлоорг. химия*, **2**, 1142 (1989)
41. М.Н.Бочкарев, Е.А.Федорова, И.М.Пенягина, О.А.Васина, А.В.Протченко, С.Я.Хоршев. *Металлоорг. химия*, **2**, 1317 (1989)
42. М.Н.Бочкарев, Е.А.Федорова, И.М.Пенягина, О.А.Васина, С.Я.Хоршев, А.В.Протченко. *Металлоорг. химия*, **2**, 703 (1989)
43. Н.С.Емельянова, Е.А.Федорова, О.А.Васина, М.Н.Бочкарев. *Металлоорг. химия*, **4**, 1185 (1991)
44. Е.А.Федорова, О.А.Васина, Ю.Ф.Радьков, Г.С.Калинина, М.Н.Бочкарев. *Металлоорг. химия*, **2**, 392 (1989)
45. М.Н.Бочкарев, Е.А.Федорова, Н.В.Глушкова, А.В.Протченко, О.Н.Дружков, С.Я.Хоршев. *Журн. общ. химии*, **65**, 1603 (1995)
46. М.И.Терехова, А.В.Гарбар, Л.Ф.Рыбакова, Э.С.Петров. *Журн. общ. химии*, **56**, 1419 (1986)
47. Н.С.Емельянова, М.Н.Бочкарев, Г.Шуман, Дж.Лебель, Л.Эссер. *Координац. химия*, **20**, 789 (1994)
48. M.N.Bochkarev, A.A.Trifonov, E.A.Fedorova, N.S.Emelyanova, T.A.Basalgina, G.S.Kalinina, G.A.Razuvaev. *J. Organomet. Chem.*, **372**, 217 (1989)
49. I.L.Fedushkin, M.N.Bochkarev, H.Schumann, L.Esser, G.Kociok-Köhn. *J. Organomet. Chem.*, **489**, 145 (1995)
50. М.Н.Бочкарев, И.Л.Федюшкин, Р.Б.Ларичев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2573 (1996)
51. М.Н.Бочкарев, А.А.Фагин. *Изв. АН. Сер. хим.* 1200 (1999)
52. Н.С.Емельянова, А.В.Протченко, Е.А.Федорова, О.А.Васина, М.Н.Бочкарев. *Металлоорг. химия*, **4**, 895 (1991)
53. M.N.Bochkarev, I.L.Fedushkin, A.A.Fagin, H.Schumann, J.Demtschuk. *Chem. Commun.*, 1783 (1997)
54. J.L.Atwood, W.E.Hunter, R.D.Rogers, J.Holton, J.McMeeking, R.Pearce, M.F.Lappert. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 140 (1978)
55. H.J.Heeres, J.Renkema, M.Booij, A.Meetsma, J.H.Teuben. *Organometallics*, **7**, 2495 (1988)
56. G.Jeske, H.Lauke, H.Mauermann, P.N.Swepston, H.Schumann, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985)
57. Л.Ф.Рыбакова, М.И.Терехова, О.П.Сюткина, А.В.Гарбар, Э.С.Петров. *Журн. общ. химии*, **56**, 2162 (1986)
58. J.J.Zhang, J.C.Bao, M.Z.Bei. *Chin. Sci. Bull.*, **38**, 213 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 159358 (1993)
59. E.N.Kirillov, A.A.Trifonov, S.E.Nefedov, I.L.Eremenko, F.T.Edelmann, M.N.Bochkarev. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **54**, 1379 (1999)
60. K.Rossmannith, *Monatsh. Chem.*, **110**, 1019 (1977)
61. M.D.Fryzuk, L.Jafarpour, F.M.Kerton, J.B.Love, S.J.Rettig. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39**, 767 (2000)
62. M.N.Bochkarev, I.L.Fedushkin, V.K.Cherkasov, V.I.Nevodchikov, H.Schumann, F.H.Gorlitz. *Inorg. Chim. Acta*, **201**, 69 (1992)
63. I.L.Fedushkin, V.I.Nevodchikov, V.K.Cherkasov, M.N.Bochkarev, H.Schumann, F.Girgsdies, F.H.Görlitz, G.Kociok-Köhn, J.Pickardt. *J. Organomet. Chem.*, **511**, 157 (1996)
64. А.В.Протченко, Е.А.Федорова, М.Н.Бочкарев, Г.Шуман, Й.Лоебель, Г.Коциок-кён. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2027 (1994)
65. А.В.Протченко, Л.Н.Закхаров, М.Н.Бочкарев, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **447**, 209 (1993)
66. W.J.Evans, A.L.Wayda, W.E.Hunter, J.L.Atwood. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 292 (1981)
67. H.Schumann, W.Genthe, N.Bruncks, J.Pickardt. *Organometallics*, **1**, 1194 (1982)
68. М.Н.Бочкарев, А.В.Протченко, Л.Н.Захаров, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **5**, 716 (1992)
69. А.В.Протченко, Л.Н.Захаров, Г.К.Фукин, Ю.Т.Стручков, М.Н.Бочкарев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 993 (1996)
70. А.В.Протченко, О.Г.Алмазова, Л.Н.Закхаров, Г.К.Фукин, Yu.T.Struchkov, M.N.Bochkarev. *J. Organomet. Chem.*, **536-537**, 457 (1997)
71. T.Arakawa, S.Shimada, G.-Y.Adachi, J.Shikawa. *Inorg. Chim. Acta*, **145**, 327 (1988)
72. W.J.Evans, S.L.Gonzales, J.W.Ziller. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2600 (1994)
73. H.Olivier, Y.Chauvin, L.Saussine. *Tetrahedron*, **45**, 165 (1989)
74. L.Saussine, H.Oliver, D.Commerreuc, Y.Chauvin. *New. J. Chem.*, **12**, 13 (1988)
75. Y.Chauvin, H.Olivier, L.Saussine. *Inorg. Chim. Acta*, **161**, 45 (1989)
76. Д.М.Ройтерштейн, Л.Ф.Рыбакова, Э.С.Петров. *Металлоорг. химия*, **3**, 559 (1990)
77. Э.С.Петров, М.И.Терехова, Д.М.Ройтерштейн. *Металлоорг. химия*, **1**, 474 (1988)
78. Д.М.Ройтерштейн, Л.Ф.Рыбакова, Э.С.Петров. *Докл. АН СССР*, **315**, 1393 (1990)
79. K.-H.Thiele, S.Bambirra, H.Schumann, H.Hemling. *J. Organomet. Chem.*, **517**, 161 (1996)
80. D.M.Roiterstein, A.M.Ellern, M.Yu.Antipin, L.F.Rybakova, Yu.T.Struchkov, E.S.Petrov. *Mendeleev Commun.*, 118 (1992)
81. D.M.Roiterstein, L.F.Rybakova, E.S.Petrov, A.M.Ellern, M.Yu.Antipin, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **460**, 39 (1993)
82. K.-H.Thiele, S.Bambirra, J.Sieler, S.Yelonek. *Angew. Chem.*, **110**, 3016 (1998)
83. W.J.Evans, T.A.Ulibarri, J.W.Ziller. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2314 (1990)
84. W.J.Evans, R.A.Keyer, J.W.Ziller. *Organometallics*, **12**, 2618 (1993)
85. И.Л.Федюшкин, Т.В.Петровская, Ф.Гиргсдис, В.И.Неводчиков, Р.Вайман, Г.Шуманн, М.Н.Бочкарев. *Изв. АН. Сер. хим.*, (11) (2000)
86. P.L.Arnold, F.G.N.Cloke, J.F.Nixon. *Chem. Commun.*, 797 (1998)
87. P.L.Arnold, F.G.N.Cloke, P.B.Hitchcock, J.F.Nixon. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7630 (1996)
88. M.N.Bochkarev, I.M.Penyagina, L.N.Zakharov, Yu.F.Rad'kov, E.A.Fedorova, S.Ya.Khorshev, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **378**, 363 (1989)
89. Е.А.Федорова, А.А.Трифонов, Е.Н.Кириллов, М.Н.Бочкарев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 947 (2000)
90. А.А.Трифонов, Е.Н.Кириллов, Ю.А.Курский, М.Н.Бочкарев. *Изв. АН. Сер. хим.* 742 (2000)
91. A.A.Trifonov, E.N.Kirillov, A.Fischer, F.T.Edelmann, M.N.Bochkarev. *Chem. Commun.*, 2203 (1999)
92. Е.А.Федорова, Н.В.Глушкова, М.Н.Бочкарев, Г.Шуман, Х.Хемлинг. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2101 (1996)
93. M.N.Bochkarev, V.V.Khranekov, Yu.F.Rad'kov, L.N.Zakharov, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **429**, 27 (1992)

94. E.A.Fedorova, A.A.Trifonov, M.N.Bochkarev, F.Girgsdies, H.Schumann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 1 (1999)
95. M.N.Bochkarev, V.V.Khramenkov, Yu.F.Rad'kov, L.N.Zakharov, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **421**, 29 (1991)
96. M.N.Bochkarev, V.V.Khramenkov, Yu.F.Rad'kov, L.N.Zakharov, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **408**, 329 (1991)
97. M.N.Bochkarev, I.L.Fedushkin, H.Schumann, J.Loebel. *J. Organomet. Chem.*, **410**, 321 (1991)
98. M.N.Bochkarev, A.A.Trifonov, F.G.N.Cloke, C.I.Dalby, P.T.Matsunaga, R.A.Andersen, H.Schumann, J.Loebel, H.Hemling. *J. Organomet. Chem.*, **486**, 177 (1995)
99. I.L.Fedushkin, T.V.Petrovskaya, F.Girgsdies, R.D.Köhn, M.N.Bochkarev, H.Schumann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 2262 (1999)
100. M.N.Bochkarev, A.V.Protchenko, L.N.Zakharov, G.K.Fukin, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **501**, 123 (1995)
101. О.В.Андреев, М.Н.Бочкарев, Н.М.Володин, Т.В.Некрасова, А.В.Протченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1361 (1993)
102. М.Н.Бочкарев, I.L.Fedushkin, V.I.Nevodchikov, V.K.Cherkasov, H.Schumann, H.Hemling, R.Weimann. *J. Organomet. Chem.*, **524**, 125 (1996)
103. Т.В.Петровская, И.Л.Федюшкин, В.И.Неводчиков, М.Н.Бочкарев, Н.В.Бородин, И.Л.Еременко, С.Е.Нефедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2341 (1998)
104. М.Н.Бочкарев, I.L.Fedushkin, V.I.Nevodchikov, A.V.Protchenko, H.Schumann, F.Girgsdies. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 138 (1998)
105. И.Л.Федюшкин, М.Н.Бочкарев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1470 (1993)
106. Д.М.Ройтерштейн, Л.Ф.Рыбакова, Э.С.Петров. *Журн. общ. химии*, **66**, 1573 (1996)
107. Т.В.Петровская, И.Л.Федюшкин, М.Н.Бочкарев, Г.Шуманн, Р.Вейманн. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1860 (1997)

## ARENE COMPLEXES OF RARE EARTH METALS

**M.N.Bochkarev**

*G.A.Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences  
49, Ul. Tropinina, 603600 Nizhny Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)266-1497*

Data on synthesis, structure and reactivity of scandium, yttrium, lanthanum and lanthanide complexes with  $\pi$ -bonded ligands containing one or several six membered aromatic rings are collected and systematised.

Bibliography — 107 references.

*Received 26th April 2000*