

УДК 544.182.24+547.26'11

doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.17-32

## МОНО- И БИСФЕНАНТРОЛИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА С СОПРЯЖЕННЫМИ ГЕТЕРОДИЕНАМИ – ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

*Р.Н. Галимуллин, А.В. Плотникова, Е.В. Колпакова, А.И. Курамышин*  
*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

### Аннотация

Теоретически исследованы (метод функционала плотности, на базе LANL2DZ и модифицированном функционале BHandHLYP) энергетические, электронные и геометрические свойства комплексов (гетеродиен)M(phen)(CO)<sub>2</sub> и (гетеродиен)M(phen)<sub>2</sub>. Показана возможность применения фенантролинового лиганда для стабилизации гетеродиеновых структур. Синтезирован ряд неописанных ранее карбонилфенантролиновых, бисфенантролинкарбонильных, оксодиен- и тиоксодиенфенантролиновых (и бисфенантролиноксодиен/тиоксодиеновых) координационных соединений, на основании результатов исследования с помощью ЯМР-спектроскопии продемонстрирована низкая лабильность стабилизированного фенантролином металлоорганического соединения и подтверждены перспективы применения фенантролина как лиганда-свидетеля для синтеза МОС металлов VI группы. Осуществлено присоединение диметилфосфита по кратной связи С=О оксодиеновых и диеновых комплексов металлов группы хрома.

**Ключевые слова:** 1,10-фенантролин, гексакарбонильные комплексы металлов группы хрома, гетеродиены, квантовохимические расчеты

В последнее время функционализированные винилфосфонаты и продукты их перегруппировок находят широкое применение как сами по себе, так и в качестве фосфорсодержащих мономеров, способных к сополимеризации с мономерами винильного ряда и образованию регулярных или блок-сополимеров с бактерицидными [1], антипиреновыми [2], терморезистивными [3] или иными полезными свойствами. Вместе с тем современные препаративные способы получения функционализированных винилфосфонатов, как правило, многостадийны [4] либо требуют использования дорогостоящих комплексов редкоземельных металлов [5]. С этим связан интерес к разработке новых методов синтеза непредельных фосфонатов.

Гомокарбонильный металлоостов, содержащий металлы группы хрома и использовавшийся ранее нами для региоселективного внутрисферного гидрофосфорилирования, к сожалению, не позволяет выделять и изучать фосфаметаллоорганические соединения на препаративном уровне из-за обратимости реакции

фосфорилирования и склонности карбонильного металлоцентра к диспропорционированию [6, 7].

С целью увеличения стабильности образующихся  $\pi$ -комплексов и их фосфорилированных производных решили заместить часть карбонильных лигандов на полидентатный азотсодержащий лиганд-свидетель, наличие которого в координационной сфере должно способствовать стабилизации металлорганических соединений. Ранее и в настоящее время нами проводились и проводятся эксперименты с комплексами, содержащими такие лиганды, как 1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексаны, трис(пиррол- $\alpha$ -метил)амин и циклопентадиенил-анионы [8, 9].

В настоящей работе использовали в качестве лиганда-свидетеля бидентатный азотсодержащий лиганд – 1,10-фенантролин, к достоинствам которого можно отнести его дешевизну и доступность. Отметим, что в литературе имеется ряд работ, посвященных координационной химии этого лиганда с катионными комплексами переходных металлов.

Для того чтобы оценить возможность образования и устойчивость комплексов гетеродиенов с фенантролинкарбонильным остовом, мы предварительно провели теоретический анализ термодинамических эффектов реакций их образования. На основании полученных данных было выяснено, что для тетракарбонилфенантролиновых комплексов более выгодно образование продукта бидентатно-координированного гетеродиена с металлоцентром, причем замещение карбонильных лигандов гетеродиеном более вероятно, чем замещение фенантролина.

Квантовохимические расчеты проводились в программе Gaussian [10] методом DFT с использованием базиса LANL2DZ и модифицированного функционала BHandHLYP. В программе рассчитывались  $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$  исходных молекул – комплексов тетракарбонилфенантролинметалл(0) и возможных продуктов реакций с 1,3-дифенил-2-пропен-1-оном (халконом) –  $\eta^2(\text{халкон})\text{M}(\text{phen})(\text{CO})_3$  и  $\eta^4(\text{халкон})\text{M}(\text{phen})(\text{CO})_2$ . Затем с помощью ранее рассчитанных значений  $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$   $\eta^4(\text{халкон})\text{M}(\text{CO})_4$  по закону Гесса были определены энергетические эффекты реакций образования комплексов, представленные в табл. 1.

Табл. 1

Свободные энергии Гиббса реакций образования халконовых комплексов, кДж/моль

Металл	$\eta^2(\text{халкон})\text{M}(\text{phen})(\text{CO})_3$	$\eta^4(\text{халкон})\text{M}(\text{phen})(\text{CO})_2$	$\eta^4(\text{халкон})\text{M}(\text{CO})_4$
Хром	+5.7	-15.6	-17.4
Молибден	-11.2	-36.8	-23.6
Вольфрам	-13.4	-40.2	-28.9

Еще одним параметром, который удалось определить с помощью моделирования, является «энергия деформации непредельного лиганда металлоцентром» – полуколичественная характеристика, которая позволяет оценить, насколько нарушается сопряжение между связями C=C и C=X в координированном гетеродиене. Такое нарушение важно для изменения региоселективности функционализации координированного лиганда по сравнению со свободным. Следует отметить, что для  $\eta^4$ -координированного оксодиена в составе комплекса (оксодиен)M(phen)(CO)<sub>2</sub> наблюдается то же значение «энергии деформации», что и для карбонил-оксодиеновых комплексов (табл. 2). Это подтверждает высказанную ранее гипотезу о том,

Табл. 2

Энергии деформации непредельных лигандов металлоцентром, ккал/моль

Комплекс	Cr	Mo	W
$\eta^2(\text{enone})\text{M}(\text{CO})_5$	32	30	9.5
$\eta^2(\text{enone})(\text{phen})\text{M}(\text{CO})_3$	26.7	23.8	3.3
$\eta^4(\text{enone})\text{M}(\text{CO})_4$	45.9	59.3	65.3
$\eta^4(\text{enone})(\text{phen})\text{M}(\text{CO})_2$	46.1	59.1	65.3

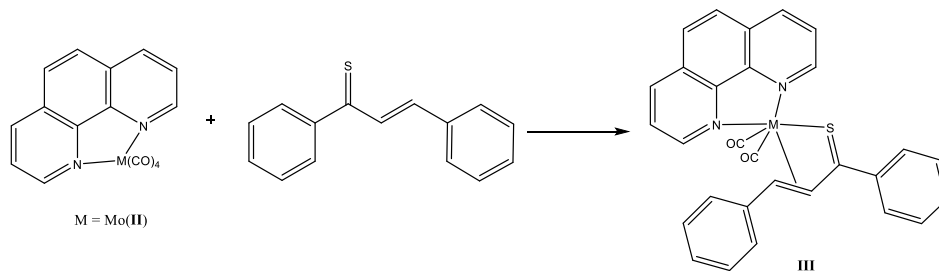
что при полидентатной координации гетеродиенов с металлами группы хрома на их реакционную способность наибольшую роль оказывает значение атомного радиуса металла.

Продемонстрировав с помощью квантовохимических расчетов принципиальную возможность получения гетеродиеновых комплексов, стабилизированных фенантролиновым лигандом, синтезировали тетракарбонилфенантролиновые комплексы хрома и молибдена.

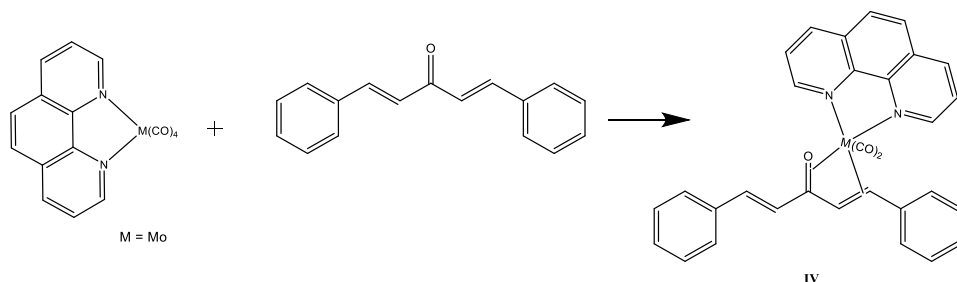
Полученные продукты представляют собой тугоплавкие оранжевые кристаллические вещества, результаты физико-химического исследования которых позволяют приписать им строение  $(\text{phen})\text{M}(\text{CO})_4$  (I – Cr, II – Mo) – на это в спектре ИК указывают четыре полосы в области  $1950\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  (сигналы, соответствующие координированным с металлоцентром монооксидам углерода, число таких сигналов равно числу связанных с металлом лигандов CO), а также мультиплетный сигнал ароматических атомов водорода фенантролина в ПМР, повторяющий тонкую структуру свободного фенантролина, но смещенного на 0.5 м.д. в область сильных полей по сравнению со свободным фенантролином.

С комплексами  $(\text{phen})\text{M}(\text{CO})_4$  были проведены реакции с тиохалконом в условиях термохимической активации. В результате этого выделили металлоорганические соединения, представляющие собой продукты замещения двух молекул монооксида углерода на одну молекулу гетеродиена. При этом наблюдали бидентатное связывание  $\alpha$ -энтена с металлоцентром через НЭП тионного атома серы и через  $\pi$ -систему кратной связи  $\text{C}=\text{C}$ . Нуклеарность исходных комплексов при этом сохраняется.

В спектре ИК полученных соединений проявляется два интенсивных острых сигнала при в области  $1950\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к колебаниям карбонильных лигандов, связанных с металлоцентром; появляются полосы в области  $1500\text{--}1530\text{ см}^{-1}$ , характерные для связи  $\text{C}=\text{C}$ , координированной с металлоцентром. Частота колебаний  $\text{C}=\text{S}$  практически не меняется по сравнению со спектральными параметрами этой группы в некоординированном состоянии, зато появляются сигналы с частотой колебания  $450\text{--}455\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний связи  $\text{M}\text{--}\text{S}$ .

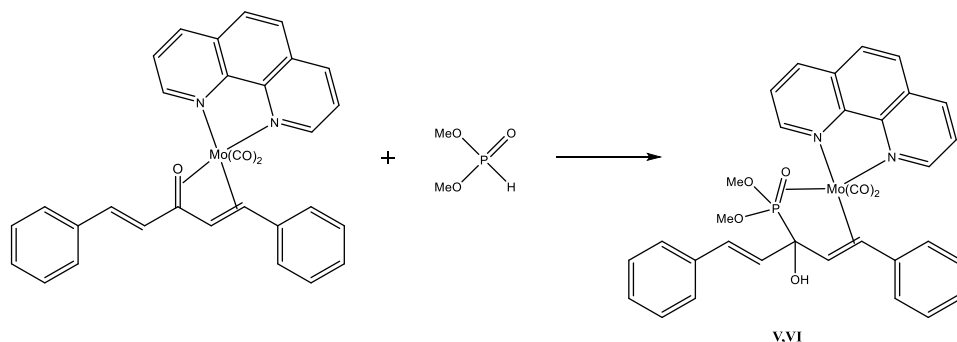


После были проведены реакции фенантролиновых комплексов с диеноном:



Прохождение реакции подтверждается спектрами ИК – две узких интенсивных полосы поглощения в области  $1900\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о том, что в координационной сфере металла осталось два карбонильных лиганда и аналогично предыдущим соединениям происходит смещение полос, отвечающих валентным колебаниям связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$ .

Далее было проведено фосфорилирование комплекса дикарбонилдиенон-фенантролинмолибдена(0) в этиловом спирте в присутствии КОН:



В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  полученной реакционной смеси был обнаружен малоинтенсивный (по причине низкой растворимости диенонфенантролиндикарбонилметалла и продукта его гидрофосфорилирования) сигнал со значением химического сдвига, который, в соответствии с литературными данными был отнесен нами к сигналу металлоорганического  $\alpha$ -гидроксифосфоната [11]. Аналогичный вывод можно сделать и в результате анализа спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , в которых присутствует сигнал в области  $72\text{--}76$  м.д., соответствующий атому углерода при гидроксильной группе в металлоорганическом гидроксифосфонате [12].

Основываясь на легкости замещения карбонильных лигандов на 1,10-фенантролин и на проявляющейся для координационных соединений металлов группы хрома большей прочности связей металл – азот по сравнению с металл – углерод (так, для молибдена средняя энергия связи  $\text{Mo}-\text{C}$  в гомокарбонильном комплексе составляет  $31$  ккал/моль, в то время как прочность связи  $\text{Mo}-\text{N}$  равна  $37$  ккал/моль), предположили, что продукт замещения четырех монооксидов углерода в производных хрома и молибдена на два фенантролиновых лиганда  $(\text{phen})_2\text{M}(\text{CO})_2$  окажется стабильнее своих аналогов  $(\text{phen})\text{M}(\text{CO})_4$  и будет лучше растворяться в органических растворителях.

Перспектива получения такого комплекса была интересна и тем, что его можно было использовать в качестве прекурсора металлоорганического соединения состава  $(\text{heterodiene})\text{M}(\text{phen})_2$ , который в отличие от своих карбонилсодержащих аналогов, диспропорционирующих и разрушающихся в результате отщепления газообразных молекул монооксида углерода, должен демонстрировать большую стабильность.

Для проверки потенциальной возможности синтеза комплексов  $(\text{phen})_2\text{M}(\text{CO})_2$  и  $(\text{heterodiene})\text{M}(\text{phen})_2$  использовали метод DFT (LANL2DZ/VHandHLYP), с помощью которого определили свободные энергии реакции образования  $(\text{phen})_2\text{M}(\text{CO})_2$  исходя из гомолигандного карбонильного комплекса металла VI группы, а также металлоорганического соединения  $(\text{heterodiene})\text{M}(\text{phen})_2$  в реакции комплекса  $(\text{phen})_2\text{M}(\text{CO})_2$  и 1,3-дифенил-2-пропен-1-она или 1,3-дифенил-2-пропен-1-тиона.

Проведенные расчеты показали экзоэргичность образования соединения  $(\text{phen})_2\text{M}(\text{CO})_2$ , при этом и для производных хрома (рис. 1), и для производных молибдена (рис. 2) результаты расчетов позволяли предположить большую стабильность продукта замещения четырех карбонильных лигандов на две молекулы фенантролина по сравнению с фенантролинтетракарбонильными комплексами. Такие величины свободных энергий позволяли надеяться на то, что при мольном соотношении фенантролин – карбонильный комплекс 2:1 реакция не остановится на стадии образования монофенантролинового комплекса.

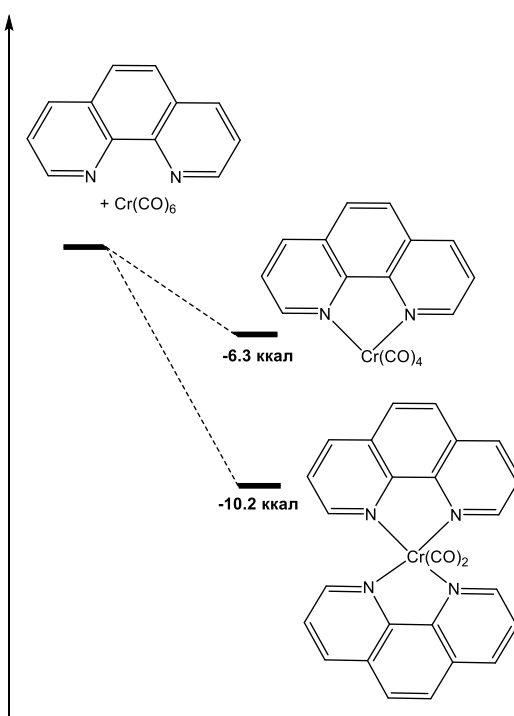


Рис. 1. Энергетическая диаграмма взаимодействия гексакарбонилхрома(0) с фенантролином

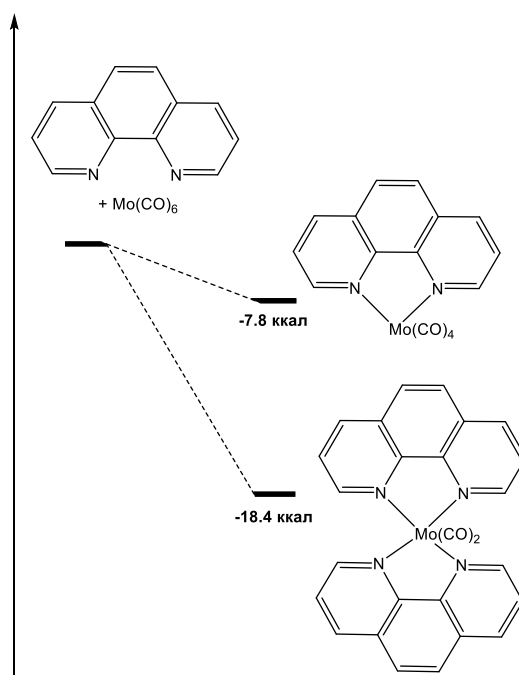


Рис. 2. Энергетическая диаграмма взаимодействия гексакарбонилмолибдена(0) с фенантролином

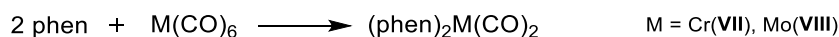
Табл. 3

Свободные энергии образования комплексов (heterodiene)M(phen)<sub>2</sub>, рассчитанные с помощью DFT(LANL2DZ/B3LYP), ккал/моль

Металл	diene = 1,3-дифенил-2-пропен-1-он	diene = 1,3-дифенил-2-пропен-1-тион
Cr	-14.5	-23.1
Mo	-19.2	-34.7

Результаты расчетов также указывают на экзоэргичность образования комплексов (heterodiene)M(phen)<sub>2</sub> и для хрома, и для молибдена, как для металлоорганического соединения с 1,3-дифенил-2-пропен-1-оном (халконом) или 1,3-дифенил-2-пропен-1-тионом (тиохалконом) (табл. 3). По аналогии с изученными ранее системами для определения свободных энергий металлоорганических соединений рассматривали  $\eta^2(\text{C}=\text{C})\eta^2(\text{C}=\text{O})$  тип координации для металлоорганического производного халкона и  $\eta^2(\text{C}=\text{C})\eta^1(\text{S})$  тип координации для комплекса тиохалкона.

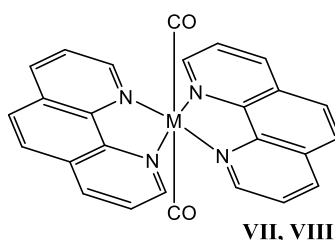
Следующим этапом нашей работы стал синтез дикарбонилбисфенантролиновых комплексов хрома и молибдена в кипящем ацетонитриле, исходные реагенты гексакарбонилметалл(0) и 1,10-фенантролин были взяты в эквимольном соотношении 1:2:



Полученные продукты представляют собой оранжевые кристаллические вещества, результаты физического исследования которых позволяют приписать им строение  $(\text{phen})_2\text{M}(\text{CO})_2$ . В спектре ИК на это указывают острая интенсивная полоса с  $1980 \text{ см}^{-1}$  для комплекса VII или  $2002 \text{ см}^{-1}$  для соединения VIII,

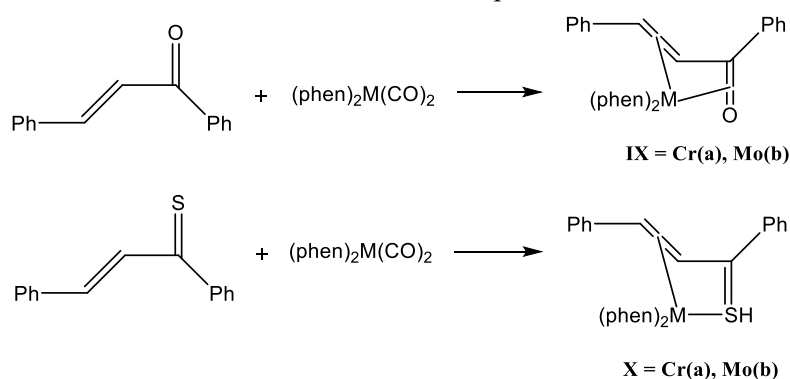
а также полосы с частотой  $420\text{ см}^{-1}$  (**VII**) и  $425\text{ см}^{-1}$  (**VIII**), отнесенные к колебаниям связи М–С и колебания  $595\text{ см}^{-1}$  (**VII**) и  $580\text{ см}^{-1}$  (**VIII**), соответствующие связям М–N.

В спектре ПМР соединений **VII** и **VIII**, как и в спектре полученных ранее соединений  $(\text{phen})\text{M}(\text{CO})_4$ , наблюдаются сигналы, мультиплетность которых соответствуют аналогичным спектральным параметрам некоординированного 1,10-фенантролина, однако, как и в случае  $(\text{phen})\text{M}(\text{CO})_4$ , отличающихся по значению химических сдвигов от свободного лиганда. Высокопольное смещение сигналов в спектре ПМР на 0.4 м.д. для **VII** и 0.45 м.д. для **VIII** также позволяет судить о координации фенантролинового лиганда с металлоцентром.



То, что координированный 1,10-фенантролин проявляется в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в виде одного набора сигналов, позволяет говорить об аксиальном расположении обоих фенантролиновых лигандов в транс-положении по отношению друг к другу, в результате чего происходит их вырождение по симметрии. Аналогичные выводы о строении комплексов **VII** и **VIII** позволяют сделать результаты их исследования методом ИК-спектроскопии, где карбонильным лигандам также соответствует по одному сигналу для производных хрома и молибдена (в случае различающихся по симметрии лигандов СО число сигналов в области  $1900\text{--}2050\text{ см}^{-1}$  равно числу неэквивалентных СО, связанных с металлоцентром) [9]. К сожалению, низкая растворимость **VII** и **VIII** в доступных дейтерированных растворителях не позволила нам записать качественный спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  этих соединений и проверить вывод относительно симметричности комплекса, анализируя сигналы карбонильных лигандов и координированного 1,10-фенантролина.

На следующем этапе осуществили взаимодействие соединений **VII** и **VIII** с халконом и тиохалконом в кипящем ацетонитриле:



Результаты исследования полученных соединений физическими методами позволяют описать продукты **IX** и **X** как металлоорганические соединения с общим составом  $(\text{heterodiene})\text{M}(\text{phen})_2$ , при этом для веществ **IXa, b**, как и в ис-

следованиях, посвященных особенностям координации гетеродиенов и проведенных ранее [9], наблюдается  $\eta^2(\text{C}=\text{C})\eta^2(\text{C}=\text{O})$ -тип координации, а для **Xa, b** –  $\eta^2(\text{C}=\text{C})\eta^1(\text{S})$ -тип координации.

В спектре ИК полученных соединений исчезают интенсивные острые пики при 1980 и 2002  $\text{cm}^{-1}$ , ассоциированные с колебаниями карбонильных лигандов, появляются полосы в области 1500-1530  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для связи  $\text{C}=\text{C}$ , координированной с металлоцентром (1525  $\text{cm}^{-1}$  (**IXa**); 1530  $\text{cm}^{-1}$  (**IXb**); 1500  $\text{cm}^{-1}$  (**Xa**); 1510  $\text{cm}^{-1}$  (**Xb**)). В спектрах соединений **IXa** и **IXb** также детектируются сигналы 1575  $\text{cm}^{-1}$  (**IXa**); 1580  $\text{cm}^{-1}$  (**IXb**), отнесенные нами к колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$ , координированной с металлоцентром через  $\pi$ -систему связи углерод – кислород (в свободном халконе колебаниям карбонильной группы соответствует полоса с 1620  $\text{cm}^{-1}$ ).

Для производных **Xa** и **Xb** частота колебаний  $\text{C}=\text{S}$  практически не меняется по сравнению со спектральными параметрами этой группы в некоординированном тиохалконе (1080  $\text{cm}^{-1}$  – свободный тиохалкон; 1082  $\text{cm}^{-1}$  для **Xa**; 1078  $\text{cm}^{-1}$  для **Xb**), зато появляются сигналы с частотой колебания 450  $\text{cm}^{-1}$  (**Xa**); 455  $\text{cm}^{-1}$  (**Xb**), которые мы отнесли к колебаниям связи  $\text{Cr}-\text{S}$  и  $\text{Mo}-\text{S}$  соответственно.

Продукты **IX** и **X**, как и их прекурсоры **VII** и **VIII**, плохо растворяются в дейтеробензоле- $d_6$  и дейтерохлороформе- $d_1$ , поэтому и в этом случае нам не удалось получить пригодные для полноценной интерпретации протонные спектры и спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Тем не менее то, что в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  **IX** и **X** даже на уровне шума не детектируются сигналы в области 190–211 м.д. (диапазон, в котором резонирует углерод монооксида углерода в составе карбонильных комплексов переходных металлов) косвенно подтверждает наше предположение об образовании металлорганических соединений типа (heterodiene) $\text{M}(\text{phen})_2$ .

Далее была изучена реакционная способность соединения **IXa** в реакции с диметилфосфитом в спиртовом растворе в присутствии этилата калия в качестве катализатора. Анализ реакционной смеси с помощью спектра ЯМР  $^{31}\text{P}$  показал наличие в ней вещества с фосфонатным химическим сдвигом (+16 м.д), который, согласно исследованиями [4], соответствует продукту внутрисферного гидроксифосфорилирования –  $\alpha$ -гидроксифосфонату.

Было исследовано взаимодействие моногидрата 1,10-фенантролина с гексакарбонилами хрома и молибдена. Полученные бисфенантролиновые комплексы затем вовлекались в реакцию с 1,3-дифенил-2-пропен-1-тионом (тиохалконом), и на последнем этапе осуществлялось фосфорилирование полученных металлорганических соединений.

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  полученных реакционных смесей помимо сигнала исходного диметилфосфита наблюдали целый набор сигналов.

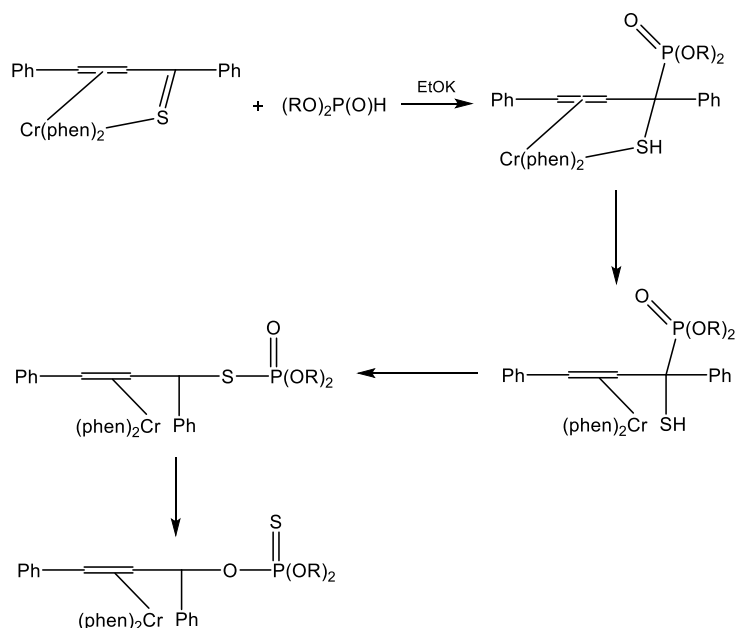
Сигнал со значением химического сдвига +26.5 м.д. соответствует сигналу атома фосфора в продукте первичной атаки гидрофосфорильного соединения по тионной группе координированного тиохалкона – металлорганического  $\alpha$ -меркаптофосфоната, а сильнополюсные сигналы с химическими сдвигами +6.4 и +4.1 м.д., располагающиеся в области сигналов, в которой резонируют атомы фосфора фосфатной природы, могут соответствовать атомам фосфора в составе тиолфосфатов (наличие двух сигналов может объясняться тем, что в результате  $\alpha$ -меркаптофосфонат-тиолфосфатной перегруппировки первично образующегося



меркаптофосфоната могут образоваться два тиолфосфата – цис-S-(1,3-дифенилаллил)О,О-диметилфосфат и транс-S-(1,3-дифенилаллил)-О,О-диметилфосфат.

Ранее в результате внутрисферного гидрофосфорилирования тиоксодиенов удавалось получать либо металлоорганический  $\alpha$ -меркаптофосфонат, либо тионфосфат (в зависимости от условий внутрисферного гидрофосфорилирования и строения гетеродиена) [9].

Предполагалось, что тионфосфат образуется в результате последовательно протекающих тиофосфонат-тиофосфонатной перегруппировки первоначально образующегося меркаптофосфоната и дальнейшей тиол-тионной перегруппировки через промежуточное образование тиолфосфата, выводы об образовании которого однако делались на основании квантовохимического исследования маршрута реакции, а не экспериментальных данных:



Стабилизация металлоорганического производного тиохалкона, продукта его гидрофосфорилирования и продукта дальнейших перегруппировок фосфаметаллоорганического соединения впервые позволила наблюдать промежуточно образующийся тиолфосфат, экспериментально подтвердив ранее предложенный механизм внутрисферного гидрофосфорилирования сопряженных тиоксодиенов [9].

Для проведения экспериментов использовались реагенты и растворители промышленного производства (бензол, диметилфосфит, этанол, ацетонитрил, фенантролин, 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он, халкон, тиохалкон), которые очищались в соответствии со стандартными методиками [13, 14]. Исходные металлоорганические соединения гексакарбонилхром(0), гексакарбонилмолибден(0) и гексакарбонилвольфрам(0) промышленного изготовления очищались сублимацией в вакууме мембранного насоса ( $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.) при температуре 60–80 °С. Спектры ЯМР  $^1H$  регистрировались на приборе BrukerAVANCE<sup>III</sup> 400 в дейтеробензоле- $d_6$ ; химический сдвиг определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей. Спектры ЯМР  $^{31}P$  регистрировались на приборе BrukerAVANCE<sup>III</sup> 400. В качестве внешнего стандарта использовали

85%-ный водный раствор  $H_3PO_4$ . Спектры ЯМР  $^{13}C$  регистрировались на приборе Bruker AVANCE<sup>III</sup> 400. В качестве внутреннего стандарта использовали углерод дейтерированного растворителя. Спектры ИК регистрировались на приборе PerkinElmer UATRTwoFT-IR Spectrometer (SpectrumTwo) в интервале волновых чисел 4000–450  $cm^{-1}$ .

Квантовохимические расчеты в программе Gaussian 98 [10] осуществляли на персональной ЭВМ HP Pavilion 500-007er/AMD A10-5700/8GB.

#### **Тетракарбонилфенантролинхром(0) (I)**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески гексакарбонилхрома 2.0 г и моногидрата орто-фенантролина 1.8 г (эквимольное соотношение), растворяли в ацетонитриле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Растворитель отгоняли в вакууме. Полученное вещество представляло собой оранжевые тугоплавкие кристаллы.

Спектр ИК,  $\nu_{max}/cm^{-1}$  (вазелиновое масло): 440 (Cr–C), 1420 (C–H фенантролина); 2000 (Cr–CO).

#### **Тетракарбонилфенантролинмолибден(0) (II)**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески гексакарбонилмолибдена 2.0 г и моногидрата орто-фенантролина 1.5 г (эквимольное соотношение), растворяли в ацетонитриле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Растворитель отгоняли в вакууме. Полученное вещество представляло собой порошок оранжевого цвета.

Спектр ИК,  $\nu_{max}/cm^{-1}$  (вазелиновое масло): 640 (Mo–C), 740 (Mo–N), 1420 (C–H фенантролина); 1990 (Mo–CO).

#### **Дикарбонилфенантролинтиохалконмолибден(0) (III)**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески комплекса тетракарбонилфенантролинмолибдена(0) 0.518 г и 1,3-дифенил-2-пропен-1-тиона 0.283 г (эквимольное соотношение), растворяли в ацетонитриле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. После реакцию смесь отфильтровывали на воронке с бумажным фильтром, фильтрат оставляли в стаканчике для частичной кристаллизации и испарения растворителя. Анализ подвергались как сухой остаток из стаканчика, так и продукт, оставшийся на бумажном фильтре. Полученные вещества представляют собой порошок серо-коричневого цвета (с фильтра) и темно-серого цвета (из стаканчика).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , м.д.): +11.84 (P–OH, широкий, 266 Гц [0.664 м.д.]), +6.54 (дублет дублетов,  $^1J_{H-P} = 692.2$  Гц), +6.35 (дублет мультиплетов,  $^1J_{H-P} = 692.9$  Гц), +3.19 (дублет, O–CH<sub>3</sub>),  $^2J_{H-P} = 11.85$  Гц.

#### **Дикарбонилфенантролин(1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он)молибден(0) (IV)**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески комплекса тетракарбонилфенантролинмолибдена(0) 0.513 г и 1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-она 0.534 г (эквимольное соотношение), растворяли в ацетонитриле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Затем реакцию смесь отфильтровывали на воронке с бумажным фильтром, фильтрат оставляли в стаканчике для частичной кристаллизации и испарения растворителя. Анализ подвергались

как сухой остаток из стаканчика, так и продукт, оставшийся на бумажном фильтре. Полученные вещества представляют собой порошок кирпичного цвета (с фильтра) и темно-фиолетового цвета (из стаканчика).

Спектр ИК,  $\nu_{\max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 640 (Mo–C), 740 (Mo–N), 1420 (C–H фенантролина); 1990 (Mo–CO).

#### **Фосфорилирование дикарбонилфенантролин(1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он)молибдена(0)**

Фосфорилирование проводили диметилфосфитом параллельно в двух колбах, при использовании разных катализаторов.

В первую колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навеску комплекса дикарбонилфенантролин(1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он)молибдена 0.103 г, прикапывали небольшой избыток (2–3 капли) диметилфосфита, также добавляли две капли диэтиламина в качестве катализатора, растворяли в бензоле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Затем реакционной смеси давали остыть и далее проводили ее анализ (соединение VI).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): +76 (C–OH).

Во вторую колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навеску комплекса дикарбонилфенантролин(1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он)молибдена 0.115 г, прикапывали небольшой избыток (2–3 капли) диметилфосфита, также добавляли твердой щелочи KOH на кончике скальпеля в качестве катализатора, растворяли в этиловом спирте. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Затем реакционной смеси давали остыть и далее проводили ее анализ (соединение V).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): +76 (C–OH).

#### **Бисфенантролиндикарбонилхром(0) (VII)**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески гексакарбонилхрома 0.5 г (0.00227 моль) и моногидрата орто-фенантролина 0.473 г (0.00227 моль), растворяли в ацетонитриле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Растворитель отгоняли в вакууме. Полученное вещество представляло собой оранжевые тугоплавкие кристаллы.

Спектр ИК,  $\nu_{\max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 420 (Cr–C), 595 (Cr–N).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): +7.4–7.8 (мультиплет), сильнополюное смещение на 0.4.

#### **Бисфенантролиндикарбонилмолибден(0) (VIII)**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески гексакарбонилмолибдена 0.5 г (0.00189 моль) и моногидрата орто-фенантролина 0.394 г (0.00189 моль), растворяли в ацетонитриле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Растворитель отгоняли в вакууме. Полученное вещество представляло собой порошок оранжевого цвета. Выход 67.36%.

Спектр ИК,  $\nu_{\max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 425 (Mo–C), 580 (Mo–N).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): +7.4–7.8 (мультиплет), сильнополюное смещение на 0.45.

**Бисфенантролинхалконхром(0) (IXa)**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески комплекса бис-фенантролиндикарбонилхрома(0) 0.65 г (0.00139 моль) и халкона 0.295 г (0.00139 моль), растворяли в ацетонитриле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Растворитель отгоняли в вакууме. Полученное вещество представляло собой порошок светло-коричневого цвета. Тугоплавкое,  $T_{пл}$  выше 300 °С.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): отсутствует сигнал +190–211 (карбонильные лиганды при металлоцентре).

Спектр ИК,  $\nu_{\max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 1525  $\text{см}^{-1}$  (C=C, координированная с металлоцентром), 1575  $\text{см}^{-1}$  (C=O, координированная с металлоцентром).

**Бисфенантролинхалконмолибден(0) (IXb)**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески комплекса бис-фенантролиндикарбонилмолибдена(0) 0.518 г (0.001335 моль) и халкона 0.283 г (0.001335 моль), растворяли в ацетонитриле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Полученное вещество представляло собой порошок темно-бурого цвета. Тугоплавкое,  $T_{пл}$  выше 300 °С.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): отсутствует сигнал +190–211 (карбонильные лиганды при металлоцентре).

Спектр ИК,  $\nu_{\max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 1530  $\text{см}^{-1}$  (C=C, координированная с металлоцентром), 1580  $\text{см}^{-1}$  (C=O, координированная с металлоцентром).

**Бисфенантролиндикарбонилтиохалконмолибден(0) (Xb)**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески комплекса бис-фенантролиндикарбонилмолибдена(0) 0.5 г (0.00129 моль) и тиохалкона 0.292 г (0.00128 моль), растворяли в ацетонитриле. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Полученное вещество представляло собой порошок песочного цвета. Тугоплавкое,  $T_{пл}$  выше 300 °С.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): отсутствует сигнал +190–211 (карбонильные лиганды при металлоцентре).

Спектр ИК,  $\nu_{\max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 455  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания Mo–S-связи).

**Бисфенантролинхромхалкон и диметилфосфит**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески комплекса бис-фенантролинхромхалкона 0.504 г (0.00107 моль) и прикапывали 0.118 г (0.00107 моль) диметилфосфита, также добавляли твердый КОН на кончике скальпеля в качестве катализатора, растворяли в этиловом спирте. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Затем реакционной смеси давали остыть и далее проводили ее анализ (целевое соединение – комплекс бисфенантролинхрома с O,O-диметилфосфонатом халкона XI).

Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): +16 (фосфонатная группа).

**Бисфенантролинхромтиохалкон и диметилфосфит**

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали навески комплекса бис-фенантролинхромхалкона 0.585 г (0.00087 моль) и прикапывали ~0.1 мл (0.095 г, 0.00087 моль) диметилфосфита, также добавляли твердый КОН

на кончике скальпеля в качестве катализатора, растворяли в этиловом спирте. Реакционную массу кипятили в течение 6 ч. Затем реакционной смеси давали остыть и далее проводили ее анализ (целевое соединение – комплекс бисфенантролинхрома с О,О-диметилфосфонатом тиохалкона **XII**).

Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\delta$ , м.д.): +26.5 (фосфонатная группа  $\alpha$ -меркаптофосфоната).

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00445).

### Литература

1. Troev K.D. Chemistry and Application of H-Phosphonates – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 336 p.
2. Lanzinger D., Salzinger S., Soller B.S., Rieger B. Poly(vinylphosphonate)s as macromolecular flame retardants for polycarbonate // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – V. 54, No 6. – P. 1703–1712. – doi: 10.1021/ie504084q.
3. Zhang N., Salzinger S., Rieger B. Poly(vinylphosphonate)s with widely tunable LCST: A promising alternative to conventional thermoresponsive polymers // Macromolecules. – 2012. – V. 45, No 24. – P. 9751–9758. – doi: 10.1021/ma3019014.
4. Курамын А.И., Асафьева Е.В., Черкасов Р.А. Получение комплексов  $\eta^4(1,3$ -дифенил-2-пропен-1-он)- $\eta^3$ -(1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексан)карбонил-вольфрама(0) и их реакции с диметилфосфитом // Журн. орг. химии. – 2005. – Т. 41, Вып. 5. – С. 793–797.
5. Salzinger S., Soller B.S., Plikhta A., Seemann U.B., Herdtweck E., Rieger B. Mechanistic studies on initiation and propagation of rare earth metal-mediated group transfer polymerization of vinylphosphonates // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135, No 35. – P. 13030–13040. – doi: 10.1021/ja404457f.
6. Курамын Е.А. Синтез, строение и фосфорилирование  $\pi$ -комплексов гетеродиенов с железом и металлами подгруппы хрома: Дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 2003. – 181 с.
7. Павлова И.В. Синтез, строение и реакции гидрофосфорилирования циклических кетонов, енонов, диенонов и их тиоаналогов в координационной сфере железа и металлов подгруппы хрома: Дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 2005. – 160 с.
8. Колтакова Е.В., Черкасов Р.А., Галкин В.И. Синтез и внутрисферное гидрофосфорилирование  $(\text{N}^2\text{-C,C}), (\text{N}^2\text{-C,N})$ -N-бензил-N-[1,3-диметилбут-2-енилиден]-аминмонокарбонил[трис(пиррол- $\alpha$ -метил)аминмолибдена(0)] // Бултеровские сообщ. – 2013. – Т. 36, № 12. – С. 81–89.
9. Курамын А.И., Колтакова Е.В., Курамын Е.А., Черкасов Р.А., Галкин В.И. Синтез  $\pi$ , $\eta$ -комплексов 1-тио-1,3-диенов металлами подгруппы хрома. Внутрисферное гидрофосфорилирование  $\alpha$ -этионов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2015. – Т. 157, кн. 2 – С. 143–161.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E.,

- Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision E.01. – Wallingford, Conn.: Gaussian, Inc., 2009.
11. *Köhn R.D., Haufe M., Kociok-Köhn G., Grimm S., Wasserscheid P., Keim W.* Selective trimerization of  $\alpha$ -olefins with triazacyclohexane complexes of chromium as catalyst // *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* – 2000. – V. 39, No 23. – P. 4337–4339. – doi: 10.1002/1521-3773(20001201)39:23<4337::AID-ANIE4337>3.0.CO;2-4.
  12. *Белецкая И.П.* Металлоорганическая химия. Часть 3. Металлокомплексный катализ – выдающееся достижение металлоорганической химии // *Сорос. образов. журн.* – 2000. – Т. 6, Вып. 2 – С. 83–87.
  13. *Органикум. Практикум по органической химии. Ч. 2.* – М.: Мир, 1979. – 442 с.
  14. *Кормачев В.В., Федосеев М.С.* Препаративная химия фосфора – Пермь: Изд-во УрОРАН, 1992. – 458 с.

Поступила в редакцию  
09.12.2019

---

**Галимуллин Рамис Нафикович**, аспирант кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [ramis-fenix@mail.ru](mailto:ramis-fenix@mail.ru)

**Плотникова Анна Владимировна**, аспирант кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [anezka\\_93@mail.ru](mailto:anezka_93@mail.ru)

**Колпакова Елена Владимировна**, ассистент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [argironet@gmail.com](mailto:argironet@gmail.com)

**Курамшин Аркадий Искандерович**, кандидат химических наук

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.17-32

**Mono- and Bisphenanthroline Complexes of Chromium Group Metals with Conjugated Heterodienes – a Theoretical and Experimental Study**R.N. Galimullin<sup>\*</sup>, A.V. Plotnikova<sup>\*\*</sup>, E.V. Kolpakova<sup>\*\*\*</sup>, A.I. Kuramshin

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: <sup>\*</sup>ramis-fenix@mail.ru, <sup>\*\*</sup>anezka\_93@mail.ru, <sup>\*\*\*</sup>argironet@gmail.com

Received December 9, 2019

**Abstract**

A theoretical study was carried out (with the help of the density functional method, based on LANL2DZ and the modified BHandHLYP functional) for the energy, electronic, and geometric properties of (heterodien)M(phen)(CO)<sub>2</sub> and (heterodien)M(phen)<sub>2</sub> complexes. The obtained results indicate the possibility of using phenanthroline ligand to stabilize heterodiene structures. A number of previously undescribed carbonylphenanthroline, bis-phenanthroline carbonyl, oxodien- and thioxodienphenanthroline (and bis-phenanthroline oxodien/thioxodien) coordination compounds were synthesized. A low lability of the phenanthroline-stabilized organometallic compound was demonstrated by the NMR studies. The prospects of applying phenanthroline as a “ligand standard” to synthesize organometallic compounds of VI-group metals were confirmed. Dimethylphosphite was added via a multiple C=O bond of the oxodiene and dienone complexes of the chromium group metals.

**Keywords:** 1,10-phenanthroline, chromium group complexes, heterodienes, quantum chemical calculations

**Acknowledgments.** The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-33-00445).

**Figure Captions**

Fig. 1. Energy diagram of the interaction of hexacarbonylmolybdenum(0) with phenanthroline.

Fig. 2. Energy diagram of the interaction of hexacarbonylchromium(0) with phenanthroline.

**References**

1. Troev K.D. *Chemistry and Application of H-Phosphonates*. Amsterdam, Elsevier, 2006. 336 p.
2. Lanzinger D., Salzinger S., Soller B.S., Rieger B. Poly(vinylphosphonate)s as macromolecular flame retardants for polycarbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, vol. 54, no. 6, pp. 1703–1712. doi: 10.1021/ie504084q.
3. Zhang N., Salzinger S., Rieger B. Poly(vinylphosphonate)s with widely tunable LCST: A promising alternative to conventional thermoresponsive polymers. *Macromolecules*, 2012, vol. 45, no. 24, pp. 9751–9758. doi: 10.1021/ma3019014.
4. Kuramshin A.I., Asafieva E.V., Cherkasov R.A. Preparation of complexes  $\eta^4$ -4-(1,3-diphenyl-2-propen-1-one)- $\eta^3$ -3-(1,3,5-triorganyl-1,3,5-triazacyclohexane)carbonyl-tungsten(0) and their reactions with diethyl phosphite. *Russ. J. Org. Chem.*, 2005, vol. 41, no. 5, pp. 779–783. doi: 10.1007/s11178-005-0245-4.
5. Salzinger S., Soller B.S., Plikhta A., Seemann U.B., Herdtweck E., Rieger B. Mechanistic studies on initiation and propagation of rare earth metal-mediated group transfer polymerization of vinylphosphonates. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, no. 35, pp. 13030–13040. doi: 10.1021/ja404457f.

6. Kuramshina E.A. Synthesis, structure, and phosphorylation of  $\pi$ -complexes of heterodienes with iron and chromium subgroup metals. *Cand. Biol. Sci. Diss. Kazan*, 2003. 181 p. (In Russian)
7. Pavlova I.V. Synthesis, structure, and hydrophosphorylation reactions of cyclic ketones, enones, dienones, and their thio analogs in the coordination sphere of iron and metals of the chromium subgroup. *Cand. Chem. Sci. Diss. Kazan*, 2005. 160 p. (In Russian)
8. Kolpakova E.V., Cherkasov R.A., Galkin V.I. Synthesis and inner-sphere hydrophosphorylation of  $(N^2-C,C),(N^2-C,N)$ -N-benzyl-N-[1,3-dimethylbut-2-enylidene]-aminocarbonyl[tris(pyrrole- $\alpha$ -methyl)-amino-molybdenum(0)]. *Butlerovskie Soobshch.*, 2013, vol. 36, no. 12, pp. 81–89. (In Russian)
9. Kuramshin A.I., Kolpakova E.V., Kuramshina E.A., Cherkasov R.A., Galkin V.I. The synthesis of  $\pi,n$ -complexes of 1-thio-1,3-dienes with chromium group metals. The inner-sphere hydrophosphorylation of  $\alpha$ -enethiones. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2015, vol. 157, no. 2, pp. 143–161. (In Russian)
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision E.01*. Wallingford, Conn., Gaussian, Inc., 2009.
11. Köhn R.D., Haufe M., Kociok-Köhn G., Grimm S., Wasserscheid P., Keim W. Selective trimerization of  $\alpha$ -olefins with triazacyclohexane complexes of chromium as catalyst. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2000, vol. 39, no. 23, pp. 4337–4339. doi: 10.1002/1521-3773(20001201)39:23<4337::AID-ANIE4337>3.0.CO;2-4.
12. Beletskaya I.P. Organometallic chemistry. Part 3. Metal complex catalysis – an outstanding achievement of organometallic chemistry. *Sorosovskii Obraz. Zh.*, 2000, vol. 6, no. 2, pp. 83–87. (In Russian)
13. *Organikum. Praktikum po organicheskoi khimii* [Organicum. Practical Handbook of Organic Chemistry]. Pt. 2. Moscow, Mir, 1979. 442 p. (In Russian)
14. Kormachev V.V., Fedoseev M.S. *Preparativnaya khimiya fosfora* [Preparative Chemistry of Phosphorus]. Perm, Izd. UrORAN, 1992. 458 p. (In Russian)

**Для цитирования:** Галимуллин Р.Н., Плотникова А.В., Колпакова Е.В., Курамшин А.И. Моно- и бисфенантролиновые комплексы металлов группы хрома с сопряженными гетеродиенами – теоретическое и экспериментальное исследование // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2020. – Т. 162, кн. 1. – С. 17–32. – doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.17-32.

**For citation:** Galimullin R.N., Plotnikova A.V., Kolpakova E.V., Kuramshin A.I. Mono- and bisphenanthroline complexes of chromium group metals with conjugated heterodienes – a theoretical and experimental study. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2020, vol. 162, no. 1, pp. 17–32. doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.17-32. (In Russian)