ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Г.А. РАЗУВАЕВА РАН

На правах рукописи

БАСАЛОВ ИВАН ВЛАДИМИРОВИЧ

Гидридные и амидные комплексы двухвалентных иттербия, самария и кальция. Синтез, строение, реакционная способность и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов и ацетиленов

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Трифонов Александр Анатольевич

Москва 2017

Оглавление

Введение
Глава 1. Литературный обзор Гидридные, полигидридные и амидные
комплексы лантаноидов в нециклопентадиенильном координационном
окружении в реакциях гидроаминирования и гидрофосфинирования 12
1.1 Гидридные комплексы лантаноидов (III) 12
1.2 Полигидридные комплексы Ln(III) 26
1.3 Гидридные комплексы Yb(II) 35
1.4 Амидные комплексы Ln(II) в реакциях гидроаминирования и
гидрофосфинирования
Глава 2. Результаты и их обсуждение 50
2.1 Синтез гетеролептических амидных комплексов, стабилизированных
амидинатными лигандами
2.2 Синтез гетеролептических амидных комплексов, стабилизированных
карбазольными лигандами 69
2.3 Синтез гетеролептических амидных комплексов, стабилизированных
фенолятными лигандами
2.4 Синтез гетеролептических гидридных комплексов
2.5 Химические свойства гидридного комплекса 10 81
2.5.1. Взаимодействие с основаниями и кислотами Льюиса
2.5.2. Окислительно-восстановительные реакции
2.5.3. Реакции с этиленовыми и ацетиленовыми углеводородами 95
2.5.4. Каталитическое гидросилилирование толана фенилсиланом 98
2.5.5. Реакция гидридного комплекса 10 с Ph ₂ PH 100

2.6.5 Каталитическое гидроаминирование на комплексах Ln(II) 128

3.1 Физико-химические методы исследования)
---	---

3.2 Исходные вещества и реагенты	1
----------------------------------	---

3.3. Методики синтеза	
Выводы	
Приложения	
Список литературы	

Введение

Актуальность проблемы

За последние три десятилетия в области металлоорганической химии лантаноидов был совершен значительный прогресс [1, 2, 3, 4]. Такой интерес к данной области в первую очередь связан с потенциалом этих соединений в органическом синтезе [5, 6], гомогенном катализе [7, 8, 9, 10], а также получении функциональных материалов [11]. В отличие от комплексов d-переходных металлов вклад 4f-орбиталей во взаимодействие с орбиталями лигандов считается незначительным вследствие их малой радиальной протяженности и значительной диффузности [12], что наряду с электроположительностью этих элементов [13] рассматривается как один из факторов, обуславливающих преимущественно ионный характер связи лантаноид-лиганд. Считалось, что высокая электроположительность этих металлов и их склонность к образованию ионных связей исключают возможность существования комплексов лантаноидов с олефинами, диенами, аренами, водородом, азотом и другими лигандами, нашедшими широкое применение в химии переходных металлов. Следует отметить, что незначительный вклад ковалентной составляющей BO взаимодействие редкоземельный металл - лиганд снимает ограничения совместимости орбитальных симметрий, что может привести к существованию соединений, обладающих принципиально новых типов реакционной способностью, отличной от производных d-элементов. Льюисовская кислотность и наличие незаполненных 5d и 6s (для ионов Ln³⁺) орбиталей обеспечивают их соединениям ярко выраженную тенденцию к комплексообразованию И. соответственно, высокие значения координационных чисел [14].

Гидридные и амидные комплексы лантаноидов обладают уникальными свойствами и представляют интерес, как с точки зрения их стехиометрических реакций, так и возможного применения в катализе. Высокая реакционная способность связей Ln-H и Ln-N, легкость протекания реакций метатезиса о-

связи, а также реакций внедрения по Ln-Н кратных связей C-C, C-N, C-O, определяет перспективность этих соединений В катализе превращений ненасыщенных субстратов. Гидридные и амидные комплексы лантаноидов показали себя эффективными катализаторами (или их предшественниками) процессов гидрирования [15, 16], полимеризации [7, 17], гидросилилирования [18]. гидроборирования [19. 20]. гидроаминирования [8. 21]. гидрофосфинирования [22, 23].

Наиболее стабильной степенью окисления лантаноидов является М³⁺, кроме того для ряда металлов встречаются также состояния M²⁺ и M⁴⁺. Самарий, европий и иттербий известны, как «классические» примеры лантаноидов, существующие в стабильной степени окисления M²⁺ [24]. Кроме того, не так давно появились примеры комплексов «неклассических» двухвалентных тулия [25], диспрозия [26] и неодима [27]. При этом химические и каталитические свойства соединений двухвалентных лантаноидов изучены гораздо слабее. Актуальным направлением развития химии гидридных производных редкоземельных металлов является синтез нового класса - гидридных комплексов Ln(II). До начала настоящей работы были известны лишь два примера структурно комплексов двухвалентного иттербия, охарактеризованных гидридных содержащих триспиразолилборатный [28] и бета-дикетиминатный [29] лиганды. В то же время гидридные комплексы двухвалентных лантаноидов представляются интересными и многообещающими объектами исследований, которые могут демонстрировать богатую реакционную способность, а также каталитическую Зa Льюисовских активность. счет присутствия кислотных И основных реакционных центров комплексы могут реагировать и как кислота (координация Льюиса (координация оснований на атом иттербия), И как основание электрофильных фрагментов на гидридный лиганд). Также в комплексах присутствуют два окислительно-восстановительных центра. Окислительновосстановительные реакции для гидридов Ln(II) до настоящего времени оставались абсолютно неисследованными, несмотря на то, что представляют значительный интерес с фундаментальной точки зрения. Они позволят оценить, что является более сильным восстановителем гидрид-анион или атом двухвалентного иттербия в его гидридных производных.

Получение фосфорсодержащих органических соединений, которые широко используются в промышленном синтезе, фармацевтике, агрохимии и других областях, является перспективным направлением использования катализаторов на Каталитическое гидрофосфинирование, основе лантаноидов. то есть присоединение связи Е-Р по кратным связям С-С, является эффективным и атомэкономным синтетическим подходом получения таких соединений. Значительный был использовании комплексов прогресс достигнут В лантаноидов для осуществления процессов внутримолекулярного гидрофосфинирования, однако очень мало внимания было отведено исследованию межмолекулярной версии таких превращений [30, 31]. Комплексы менее токсичных более И распространенных в природе лантаноидов могут быть более дешевой и продуктивной альтернативой, соединениям поздних переходных элементов.

Таким образом, синтез амидных и гидридных комплексов двухвалентных лантаноидов; исследование реакционной способности и изучение каталитической активности полученных комплексов в реакциях гидрофосфинирования олефинов и ацетиленов, являются <u>актуальной задачей.</u>

Цель работы:

- Синтез и изучение строения гидридных и амидных комплексов двухвалентных лантаноидов и кальция, стабилизированных различными полидентатными лигандами;
- Исследование реакционной способности гидридных комплексов двухвалентного иттербия по отношению к одноэлектронным окислителям различной природы, основаниям и кислотам Льюиса, олефинам и ацетиленам.

3. Исследование каталитической активности амидных и гидридных комплексов в каталитических реакциях гидрофункционализации.

Согласно поставленным целям выделяются следующие задачи:

- 1. Синтез гидридных и амидных комплексов Yb(II), Sm(II) и Ca, содержащих амидинатные, карбазольные и фенолятные лиганды, изучение их строения.
- Изучение реакционной способности гидридных комплексов Yb(II) по отношению к одноэлектронным окислителям различной природы с целью получения новых катионных гидридных и смешаннолигандных гидридных комплексов Yb(III);
- Изучение реакционной способности связи Ln-Н гидридных комплексов по отношению к кратным связям С-С, связям Элемент-Н, реагентов с подвижным атомом водорода, основаниями и кислотам Льюиса.
- Изучение каталитической активности полученных гидридных и амидных комплексов Yb(II), Sm(II) и Са в реакциях межмолекулярного гидросилилирования, гидрофосфинирования и гидроаминирования олефинов и ацетиленов.

Объекты исследования

Амидоамидинатные комплексы { $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }MN(SiMe_3)₂ (THF) $(M = Yb, Sm, Ca), [2-MeOC_6H_4NC(tBu)N(C_6H_3-iPr_2-2,6)]MN(SiMe_3)_2 (THF) (M =$ Yb, $[2-Ph_2P(O)C_6H_4NC(tBu)N(C_6H_3-Me_2-2,6)]YbN(SiMe_3)_2,$ Sm), $[1,3,6,8-tBu_4C_{12}H_4N]Yb[N(SiMe_3)_2](THF),$ амидокарбазольный комплекс амидофенолятные комплексы $\{LO^{(NO)2}\}Yb(N(SiMe_3)_2), \{LO^{NO2}\}Yb(N(SiMe_3)_2), \}$ $\{LO^{NO4}\}$ Yb(N(SiMe₃)₂), ${LO^{NO4}}Sm(N(SiMe_3)_2,$ гидридный комплекс $[{tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}Yb(\mu-H)]_2$, амидинат фенилбортригидридный комплекс $[{[tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2]Yb(\mu-BH_3Ph)]_2,$ амидинатхлоридный комплекс $[{tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}Yb(\mu-Cl)]_2,$ амидинатсульфидный комплекс $[{tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}Yb(\mu-SCH_2Ph)]_2,$ амидинатдисульфидный комплекс [${tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}$ Yb(µ-SCH₂Ph)₂]₂, фосфид-гидридный комплекс [${tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}$ Yb(µ-H)(µ-PPh₂)Yb ${tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}$], амидинатфенолятный комплекс [[tBuC(NC₆H₃-2,6-iPr₂)₂]Yb(m-O^{3tBu}Ph)₂YbO^{3tBu}Ph], PhPH₂, Ph₂PH, p-H-Стирол, p-F-Стирол, p-Cl-Стирол, p-Me-Стирол, p-tBu-Стирол, p-OMe-Стирол, пирролидин, толан.

Методы исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР, масс-спектроскопия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа.

Научная новизна и практическая ценность работы

- Синтезирован ряд новых амидных комплексов Sm(II), Yb(II) и Ca, стабилизированных амидинатными, фенолятными и карбазольными лигандами.
- Синтезирован новый гидридный комплекс двухвалентного иттербия, стабилизированный амидинатным лигандом.
- Продемонстрировано, что тип координации амидинатного лиганда определяется величиной ионного радиуса атома металла, который в свою очередь зависит от его валентного состояния, а также дентатностью лиганда. Обнаружено, что тип κ^1 -амидо- η^6 -арен, амидинатного лиганда типичный координации лля координационно ненесыщенных комплексов Yb(II), при окислении металлоцентра переключается на "классический" к¹,к¹-N,N'-хелатный тип координации. В отличие от комплексов 1Ca и 1Yb, в случае Sm(II), имеющего больший ионный радиус, тип координации амидинатного лиганда к¹-амидо-η⁶-арен позволил предотвратить координацию молекул ТГФ и выделить комплекс 1Sm, не содержащий координированных оснований Льюиса. Для комплексов Sm(II) и Yb(II), стабилизированных амидинатными лигандами, содержащими донорные группировки (Ph₂PO или OMe), наблюдается тип координации κ^1 -N, κ^1 -O, η^6 -арен.

- Показано, что взаимодействие Yb^{II}-η⁶-арен в гидридном комплексе двухвалентного иттербия является устойчивым к действию оснований Льюиса.
- Впервые были исследованы окислительно-восстановительные реакции комплекса двухвалентного иттербия. Было гидридного установлено, что окисление эквивалентным количеством одноэлектронных окислителей протекает по гидрид-аниону, и лишь при действии второго селективно эквивалента происходит окисление Yb(II).
- Впервые обнаружено присоединение двух Ln-H связей по тройной связи C≡C, которое приводит к образованию биядерного комплекса Yb(II), содержащего 1,2дианионный дибензильный фрагмент.
- Впервые обнаружено присоединение двух эквивалентов фенилсилана к интернальной тройной связи толана, катализируемого гидридным комплексов двухвалентного иттербия.
- Продемонстрировано, что амидные комплексы Yb(II), Sm(II) и кальция, а также гидридный комплекс иттербия являются эффективными и селективными катализаторами реакций межмолекулярного гидрофосфинирования стиролов и толана первичными и вторичными фосфинами. Для комплекса 8Yb были обнаружены наибольшие к настоящему времени значения TON (~30) и TOF (>2000) реакции межмолекулярного гидрофосфинирования стирола фенилфосфином.
- Разработан новый метод синтеза несимметричных третичных фосфинов, содержащих три различных заместителя при атоме фосфора.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез, исследование строения и реакционной способности амидных комплексов двухвалентных Yb, Sm и Ca, содержащих замещенные амидинатные, карбазольные и фенолятные лиганды
- Синтез, исследование строения и реакционной способности гидридного комплекса двухвалентного Yb, содержащего амидинатные лиганды

9

- Исследование каталитической активности гидридного комплекса двухвалентного Yb в реакциях гидросилилирования ацетиленов
- Исследование каталитической активности гидридного комплекса двухвалентного Yb и амидных комплексов двухвалентных Yb, Sm и кальция в реакциях гидрофосфинирования и гидроаминирования олефинов и ацетиленов
- Исследование кинетики гидрофосфинирования стиролов первичными и вторичными фосфинами, катализируемого амидными комплексами двухвалентного иттербия, содержащими карбазольный и фенолятный лиганды
- Разработка нового метода синтеза третичных фосфинов, содержащих три различных заместителя при атоме фосфора.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на XVII, XVIII, XIX, XX, XXI Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016 гг), VII Всероссийской конференции "Кластер" (Новосибирск, 2012 г.), "Organometallic and Coordination Chemistry: международной конференции Fundamental and Applied Aspects" (Нижний Новгород, 2013 г.), II международном симпозиуме "Green Catalysis & Advanced School on Green Chemistry" (Ренн, Франция, 2014 г.), международной конференции "Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014", (Москва, 2014 г.), Х Международной Школе Металлоорганической Химии (Камерино, Италия, 2015 г.), Международной конференции "Разуваевские чтения" (Нижний Новгород, 2015 г.), Открытой конференции-конкурсе научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2015, 2016 гг.), III Конференции по неорганической химии "EuChemMS. EICC-3: Chemistry over the horizon" (Вроцлав, Польша 2015 г.), Международной конференции "EuropaCat

XII" (Казань, 2015 г.), IV Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2015 г.), Всероссийской конференции «II Российский день редких земель», (Нижний Новгород, 2016 г.), Международной конференции по химии фосфора (Казань, 2016 г.), Международной конференции «Biotechnology and chemistry for green growth» (Осака, Япония, 2016 г.), 42 Международной конференции по Координационной химии (Брест, Франция, 2016 г.), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 6 статей, 1 обзорная статья и 22 тезисов докладов. Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 17-03-00253-А, 12-03-33001-мол_а_вед, 15-33-20285-мол_а_вед, 13-03-97027 р_поволжье_а, 12-03-31493-мол_а, 16-53-76003 ЭРА_а, 17-53-150006 НЦНИ_а).

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 171 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, приложения и списка литературы. Работа содержит 13 таблиц, 55 схем и 39 рисунков. Библиографический список насчитывает 174 ссылки.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

Глава 1. Литературный обзор

1. Гидридные, полигидридные и амидные комплексы лантаноидов в нециклопентадиенильном координационном окружении в реакциях гидроаминирования и гидрофосфинирования.

Ввиду электроположительности лантаноидов и преимущественно ионного характера связи металл-лиганд В химии органических производных редкоземельных металлов традиционно использовались лиганды, способные образовывать стабильные анионы, среди которых наибольшее распространение [32]. В циклопентадиенильные лиганды последние получили годы в металлоорганической химии лантаноидов установилась тенденция в сторону дизайна новых нециклопентадиенильных лигандных способных систем, стабилизировать алкильные и гидридные комплексы. Замена лигандного окружения направлена на увеличение стабильности комплексов при сохранении каталитической При их высокой активности. этом контроль геометрии сферы обеспечивает координационной металла селективность металлпромотируемых реакций.

1.1 Гидридные комплексы лантаноидов (III)

Постметаллоценовый этап в развитии химии гидридных комплексов редкоземельных начался сравнительно недавно. Первым металлов И на протяжении длительного времени единственным примером гидридного комплекса лантаноидов, не содержащего циклопентадиенильных лигандов, был { $[PhC(NSiMe_3)_2]_2Y(\mu-H)$ }₂ (1), полученный при бензамидинатный комплекс гидрогенолизе алкильного соединения [PhC(NSiMe₃)₂]₂YCH(SiMe₃)₂ при давлении 3 атм. и температуре 40°С в бензоле (Схема 1) [33, 34, 35].

Схема 1. Синтез комплекса 1

Соединение 1 достаточно устойчиво в углеводородных растворителях до 100°С, однако реагирует с С-О связью ТГФ. Комплекс 1 присоединяется по кратным связям C-N ацетонитрила и пиридина, приводя к образованию $\{[PhC(NSiMe_3)_2]_2Y(\mu-N=C(H)Me)\}_2$ $[PhC(NSiMe_3)_2]_2Y(NC_5H_6)$ соединений И соответственно. Реакция комплекса 1 с α-пиколином протекает с активацией связи С-Н и образованием комплекса $[PhC(NSiMe_3)_2]_2Y(\eta^2-(C,N)-2-CH_2NC_5H_4)$ [35]. Взаимодействие с ацетиленом сопровождается выделением водорода и образованием ${[PhC(NSiMe_3)_2]_2Y(\mu-C=CH)}_2.$ димерного ацетиленида Скандиевый аналог { $[PhC(NSiMe_3)_2]_2Sc(\mu-H)$ } (2) был получен по реакции соответствующего алкильного комплекса $[PhC(NSiMe_3)_2]_2ScCH_2SiMe_3$ с H_2 (бензол или гексан, 1 атм., 20°С) [36]. Соединения [PhC(NSiMe₃)₂]₂ScMe(THF) и $[PhC(NSiMe_3)_2]_2ScMes$ также реагируют с H₂ с образованием гидрида 2, однако протекание этих реакций требует повышенной температуры (70°С). Комплекс 2 устойчив в растворе дейтеробензола; признаков распада не было обнаружено даже после нагревания при 60 °С в течении суток. Соединение 2 не вступает в реакцию обмена с D₂. Димерная структура комплекса 2 достаточно прочна, диссоциации димера не наблюдается даже при обработке ТГФ. Присоединение 2 тройной образованию ПО связи толана приводит К комплекса $[PhC(NSiMe_3)_2]_2ScC(Ph)=C(Ph)H.$

Авторы [37] использовали достоинства гуанидинатного координационного окружения для стабилизации гидридов лантаноидов и создания нового семейства димерных гидридных комплексов редкоземельных металлов, не содержащих координированных оснований Льюиса, $[Ln(\mu-H){(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2}_2]_2$ (Ln = Y, Nd, Sm, Gd, Yb, Lu). Гидридные комплексы лантаноидов {[(Me_3Si)_2NC(Ni-Pr)_2]_2Ln(\mu-H)}_2 (**3Ln**), не содержащие координированных оснований Льюиса,

были получены по реакции алкильных производных [(Me₃Si)₂NC(NiPr)₂]₂LnCH₂SiMe₃ с PhSiH₃ (1:1) в гексане [37, 38] (Схема 2). Интересной отличительной чертой соединений **3Ln** от других производных бисгуанидинатного ряда является несимметричная координация гуанидинатных лигандов в двух фрагментах [(Me₃Si)₂NC(NiPr)₂]₂Ln. Производные иттрия и самария показали высокую каталитическую активность в полимеризации этилена [38].



Ln = Y, Nd, Sm, Gd, Yb

Схема 2. Синтез комплексов 3Ln

С целью получения мономерных гидридных комплексов в качестве лигандного окружения были использованы гуанидинатные лиганды, содержащие более объемные циклогексильные заместители у боковых атомов азота. Предполагалось, что стерическое отталкивание заместителей позволит избежать ассоциации гидридных частиц в димерные молекулы. Используя аналогичный синтетический подход, по реакции метатезиса освязи алкильного производного с фенилсиланом при 0° C в гексане были получены гидридные комплексы [Ln(µ-H {(Me₃Si)₂NC(NCy)₂}₂]₂ (Ln = Y, Lu) (4Ln). Комплексы 4Ln представляют собой крайне чувствительные к кислороду и влаге воздуха бесцветные кристаллы, ограниченно ароматических растворимые В углеводородах И гексане. Геометрические параметры LnNCN металлацикла в 4Ln отличаются от ранее наблюдаемых в 3Ln. Анализ длин связей в NCN фрагменте гуанидинатных лигандов показал свидетельства наличия локализованной π-системы в комплексах **4Ln** (Схема 3) [39].



Схема 3. Локализованная резонанстная структура комплексов 4Ln

¹Н ЯМР спектр комплекса **4**У не показал свидетельств присутствия мономерных гидридных производных. Диссоциация димерных гидридных комплексов 4Ln и существование равновесия мономер-димер были доказаны смешением комплексов **4Y** и **4Lu** в растворе C_6D_6 . Примерно через 24 часа после комплексов в растворе была обнаружена равновесная смешения смесь **4**Y гомоядерных комплексов И 4Lu И гетеробиядерного комплекса $[{(Me3Si)_2NC(NCy)_2}_2Y(\mu-H)_2Lu{(Me_3Si)_2NC(NCy)_2}_2]$ (Cxema 4).



Комплекс **4Y** показал значительно меньшую каталитическую активность в полимеризации этилена, чем его аналог **3Y**. Комплексы лютеция **3Lu** и **4Lu** показали близкую активность. Оба комплекса **4Ln** неактивны в полимеризации пропилена и стирола. Комплексы **4Ln** активны в реакции гидросилилирования 1нонена фенилсиланом, реакции протекают с количественным выходом за 4-6 часов с образованием единственного продукта присоединения против правила Марковникова [39].

Алкильные комплексы иттрия $[DADMB]YMe(THF)_2$ (5) и $[DADMB]YCH(SiMe_3)_2(THF)(Et_2O)$ (6), координированные

бис(силиламидо)бифенильным лигандом, легко вступают в реакцию метатезиса σ -связи Y-C при действии фенилсилана в растворе бензола при комнатной температуре с образованием гидрида {[DADMB]Y(THF)(μ -H)}₂ (7) (Схема 5).



Схема 5. Схема синтеза комплекса 7

Гидридный комплекс 7 может быть также получен гидрогенолизом 5 и 6 при повышенном давлении и комнатной температуре в растворе дейтеробензола. При выдерживании гидридного комплекса 7 в растворе d_8 -ТГФ наблюдался обмен гидридных лигандов на дейтерий из растворителя. Комплекс 7 в растворе ТГФ присоединяется по кратным связям C=C этилена и гексена-1, образуя соответствующие алкильные комплексы [40, 41].

В работе [42] сообщалось, что гидрогенолиз алкильного комплекса {2,6iPr₂C₆H₃N(CH₂)₂NC₆H₃-iPr₂-2,6}YCH(SiMe₃)₂(THF), содержащего диамидный лиганд, в толуоле при давлении H₂ 1.5 атм. протекает крайне необычно. Кроме гидрирования связей Y-C наблюдалось также внедрение H₂ и по одной из двух связей Y-N двух диамидных лигандов и образование трехъядерного комплекса [Y₃{2,6-iPr₂C₆H₃NH(CH₂)₂NC₆H₃-iPr₂-2,6}₂{2,6-iPr₂C₆H₃N(CH₂)₂NC₆H₃-iPr₂-2,6}(μ -H)₃(μ ₃-H)₂(THF)] [42].

Гидридные комплексы лютеция [Lu(L)(µ-H)(THF)_n]₂ (8-9) получены по реакции алкильных производных с PhSiH₃ при комнатной температуре (Схема 6). стабилизированный 1,4-дитиабутандиильным Комплекс 12, мостиковым лигандом, также может быть получен ПО реакции трисалкиллютеция [Lu(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂] с протоформой лиганда и фенилсиланом с выходом 83% [43].



Схема 6. Синтез комплексов 8-9

Комплексы 8-9 подвергаются внедрению бензофенона и пиридина по связи Lu-H [Lu(L)(OCHPh₂)(THF)₃] с образованием комплексов И $[Lu(L)(NC_5H_6)(NC_5H_5)]$ соответственно. Реакция комплексов 8-9 с CO₂ проходит с образованием формиатных комплексов. Реакция комплекса 8 с фенилацетиленом приводит к образованию соответствующего ацетиленидного комплекса, в то время как стирол региоселективно внедряется по связи Lu-H с образованием 2- $[Lu(L){CH(Ph)CH_3}(THF)].$ Каталитический фенилэтильного комплекса 9 был потенциал гидридного комплекса исследован В реакциях гидросилилирования. В присутствии комплекса 9 гекс-1-ен взаимодействует с с образованием продукта присоединения фенилсиланом против правила Марковникова $PhSiH_2(CH_2)_5CH_3$ с конверсией 81% за 4 дня. Комплексы 8-9 также проявляют активность в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла гас-лактида [43].

По реакции in situ генерируемого биядерного диалкильного производного, стабилизированного дианионным бисамидинатным лигандом, с фенилсиланом в толуоле при комнатной температуре был получен Гидридный комплекс иттрия **10** (Схема 7). Комплекс выделен в виде бесцветных кристаллов, крайне чувствительных к кислороду и влаге воздуха. Комплекс **10** не содержит координированных оснований Льюиса и имеет димерное строение за счет двух µ-мостиковых гидридных и двух бисамидинатных лигандов [44].



Схема 7. Синтез комплекса 10

По реакции анилидо алкильного производного с одним эквивалентом фенилсилана в толуоле был получен гидридный комплекс 11 в виде бесцветных кристаллов с выходом 69% (Схема 8). Комплекс 11 ограниченно растворим в ароматических углеводородах и практически нерастворим в гексане [45]. Была изучена реакционная способность присоединения связи У-Н комплекса 11 по связям C=N, N=N, N=C=N, C=N и C=O N-бензилиден-2,6-диметиланилина, азобензола, N,N'-диизопропилкарбодиимида, tBu-изоцианида и бензофенона, которое привело к образованию соответствующих амидо-анилидного [LY(NH(2,6 $iPr_2-C_6H_3)(N(CH_2Ph)(2,6-Me_2-C_6H_3))],$ анилидо-гидразидного $[LY(NH(2,6-iPr_2 C_6H_3$))(η^2 (N,N')-PhNHNPh)], $[LY(NH(2,6-iPr_2$ амидинато-анилидного C_6H_3))(η^2 (N,N')-iPrNCHNiPr)], формимидоильного $[LY(NH(2,6-iPr_2 C_6H_3$))(η^2 (N,C)-(H)CNtBu)] И алкоксо-анилидного $[LY(NH(2,6-iPr_2-$ С₆Н₃))(ОСНРh₂)] комплексов. Присоединение связи Y-Н комплекса 11 к координированному карбонильному лиганду комплекса Мо(СО)₆ приводит к гетеробиметаллического образованию иттрий-молибденового оксикарбена $[LY(NH(2,6-iPr_2-C_6H_3))(\mu-OCH)Mo(CO)_5],$ в котором оксикарбеновый лиганд координирован на атом иттрия атомом кислорода, а на молибденовый металлоцентр атомом углерода. В ходе всех реакций комплекса 11 с непредельными субстратами связь Y-N_{anilide} в превращении не участвует [45].



Схема 8. Синтез комплекса 11

С целью получения гидридных производных были проведены реакции алкильного комплекса, стабилизированного объемным ен-диамидным лигандом, с фенилсиланом и H₂ в толуоле при 20°C, которые привели к образованию соответствующего гидридного комплекса {[L¹]Y(THF)(μ -H)}₂(μ -THF) (12) в виде желтых кристаллов с выходами 85 и 91%, соответственно (Схема 9). Комплекс 12 имеет димерную структуру за счет двух μ -мостиковых гидридных лигандов, а также одной μ -мостиковой молекулы ТГФ [46].



Схема 9. Синтез комплекса 12

Комплекс 12 был использован качестве катализатора реакций В гидрофосфинирования стирола, 4-винилпиридина, 1-нонена и толана фенил- и дифенилфосфином. Гидридный себя комплекс эффективным показал катализатором гидрофосфинирования стирола и 4-винилпиридина фенил- и дифенилфосфином, позволяя достигать количественной конверсии превращения за 72 часа, приводя к получению продукта присоединения против правила Марковникова с высокой хемоселективностью. Проведение реакции PhPH₂ со стиролом, катализируемой комплексом 12, приводит к образованию третичного

фосфина PhP(CH₂CH₂Ph)₂ с конверсией 81%. Комплекс **12** делает возможной реакцию присоединения PhPH₂ к толану, приводящую к получению соответствующего фосфиналкена с количественной конверсией в виде смеси Е- и Z-изомеров [46].

 μ^3 -Мостиковая координация гидридного лиганда, связывающего атом самария и два атома лития, наблюдалась в гидридном комплексе (Et₈-calixpyrrole)(THF)Sm[Li(THF)]₂(μ^3 -H) (13) (Схема 10), содержащем каликспиррольный лиганд [47]. Комплекс 13 может быть получен либо гидрогенолизом метильного производного в ТГФ при комнатной температуре, либо его обработкой фенилсиланом.



Схема 10.

Расстояние Sm-H в комплексе **13** составляет 2.25(7) Å, что существенно длиннее по сравнению с соответствующими длинами связей в известных димерных гидридах самария металлоценового ряда (2.05 Å) [48]. Комплекс **13** устойчив в растворе ТГФ при комнатной температуре в течение нескольких недель или нескольких часов при 60°С. Комплекс **13** быстро реагирует с этиленом при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием винильного производного и выделением водорода.

Гетеробиметаллический пятиядерный гидридный комплекс (Et₈-calixpyrrole)(THF)Sm(μ -H)Li₂[LiOCH=CH₂]₂(THF)₂ (**14**) был получен с выходом 10% при обработке метильного комплекса самария фенилсиланом в ТГФ при комнатной температуре и его строение было установлено методом РСА (Схема 11). Комплекс **14** содержит два фрагмента LiOCH=CH₂, образующихся, вероятно, в результате разрыва ТГФ при действии двух молекул MeLi [49]. Из реакции был выделен также второй гидридсодержащий продукт (Et₈-calixpyrrole)Sm(H)Li₂(THF)₆, который был недостаточно надежно охарактеризован.



Схема 11.

Пирсом с сотрудниками [50, 51, 52] было обнаружено, что гидрогенолиз алкильных комплексов [2,6-iPr₂C₆H₃N=CH-6-tBuC₆H₃O]LnCH₂SiMe₂R (Ln = Sc, Y; R = Me, Ph), стабилизированных салицилальдиминатными лигандами, протекает различно в зависимости от природы атома металла. Так в случае скандия образование гидрида моментально сопровождается его присоединением по связи C=N одного из салицилальдиминатных лигандов, тогда как в случае иттрия удается выделить димерный гидридный комплекс {[2,6-iPr₂C₆H₃N=CH-6tBuC₆H₃O]Y(μ -H)}₂ (**15**) (Схема 12). Комплекс **15** инертен по отношению к этилену.



Схема 12.

Исследование реакции комплекса $[Me_2Si(NCMe)_3(OCMe_3)]_2YCH(SiMe_3)_2$ с водородом показало образование центральносимметричного димерного гидрида $\{[Me_2Si(NCMe_3) (OCMe_3)]_2Y(\mu-H)\}_2$, который был зафиксирован в реакционной смеси методом ЯМР. Однако выделить гидридный комплекс не удалось, поскольку в растворе он диспропорционирует с образованием соединения $[Me_2Si(NCMe)_3(OCMe_3)]_3Y [53].$

Попытка синтеза дигидридного комплекса иттрия, стабилизированного триспиразолилборатным лигандом, по реакции диметильного производного [HB(NC(Me)CHC(Me)N)₃]YMe₂(THF) с H₂ при давлении 8 атм. и температуре 0°C приводит к образованию термически неустойчивого комплекса, который был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии [54].

 $[{PhC(NC_6H_3iPr-$ Гидрогенолиз катионного алкильного комплекса 2,6)₂}Ln(CH₂SiMe₃)(THF)₃][BPh₄] (Ln=Y, Lu), получаемого in situ по реакции комплекса[$\{PhC(NC_6H_3iPr-2,6)_2\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$] с одним диалкильного эквивалентом [NEt₃H][BPh₄], приводит к образованию катионного гидридного комплекса [{PhC(NC₆H₃*i*Pr-2,6)₂}LnH(THF)₃][BPh₄] (Ln=Y, Lu) (**16Ln**) (Схема 13). РСА комплекса показало, что на металлоцентр координирован один амидинатный лиганд, три молекулы ТГФ, и один терминальный гидридный лиганд. При попытке перекристаллизовать комплексы 16Ln из хлорбензола с количественным выходом происходит образование дикатионного биядерного дигидридного комплекса [{PhC(NC₆H₃*i*Pr-2,6)₂}LnH(THF)₂]₂[BPh₄]₂ (**17Ln**) (Ln=Y, Lu). По данным PCA комплексы 17Ln изоструктурны, два металлоцентра связаны за счет двух мостиковых гидридных лигандов, также на каждый атом металла координированы амидинатный лиганд и две молекулы ТГФ [55].



Схема 13.

Алкил-гидридные комплексы $[N_2^{Ph} Y(\mu-H)(THF)]_2 (18), [N_2^{Xyl}Y(\mu-H)(THF)]_2$ (19) и [N₂^{BFu}Y(µ-H)(THF)]₂ (20), содержащие одновременно связи Y-H и Y-C, стабилизированные объемными амидопиридинатными лигандами были получены по реакции соответствующих алкильных производных с фенилсиланом в гексане при 0°С (Схема 14) [56, 57]. Комплексы имеют биядерные структуры за счет мостиковых гидридных лигандов. Координационные сферы иттрия содержат два атома азота и один атом углерода амидопиридинатных лигандов, два мотиковых ΤΓΦ, кислорода молекулы обусловливая гидридных лиганда И атом координационное число 6. Комплексы 18-20 показали полное отсутствие активности полимеризации при комнатной температуре. В этилена Каталитические тесты полимеризации при высоких температурах (80-90°С) быстрой деактивации катализаторов с образованием следов приводят к нерастворимых полиолефиновых продуктов.

23



Схема 14. Синтез комплексов 18-20

образование алкил-гидридного 21 Количественное комплекса было зафиксировано после прохождения реакции гетероалкильного производного с фенилсиланом в C₆D₆ при 20°С в течение 5 минут (Схема 15) [58]. Препаративная реакция эквимольных количеств гетероалкильного производного с фенилсиланом к образованию димерного алкил-гидридного комплекса иттрия приводит ${Ap'Y[CH(C_3HN_2Me_2-3,5)_2](\mu^2-H)}_2$ (21) с выходом 68%. Ковалентная связь Y-C между атомом иттрия и бис(пиразолил)метильным лигандом оказалась инертна по отношению к PhSiH₃. В кристаллическом состоянии комплекс 21 имеет димерное строение за счет двух µ²-мостиковых гидридных лигандов. В координационную сферу иона иттрия еще входят два атома азота

амидопиридинатного лиганда, а также два атома азота и атом углерода бис(пиразолил)метильного фрагмента. Несмотря на присутствие в координационной сфере атома иттрия в исходном гетероалкильном комплексе молекулы ТГФ, гидридный комплекс **21** не содержит координированных молекул растворителя. Комплекс **21** по данным ЯМР сохраняет димерную структуру в растворе и не показывает признаков деструкции вплоть до 80°C [58].



Схема 15. Синтез комплекса 21

1.2 Полигидридные комплексы Ln(III)

Первыми надежно охарактеризованным примером дигидридных комплексов редкоземельных металлов в нециклопентадиенильном лигандном окружении были дигидридные комплексы иттрия (22a), гольмия (22b) и лютеция (22c), стабилизированные моноанионными тетрадентатными лигандами на основе тетраазациклододекана (Схема 16) [59]. Комплекс 22a по данным РСА имеет трехъядерное строение. Каждый из атомов иттрия координирован четырьмя атомами азота циклического лиганда и четырьмя μ^2 -мостиковыми гидридными атомами.



Схема 16.

Гидрогенолиз диалкильных комплексов редкоземельных металлов $(TPB^{Me,Me})Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ (Ln = Y, Nd, Sm, Lu), стабилизированных трис(пиразолил)боратным лигандом, проходит с отрывом алкильных групп и приводит к образованию дигидридных производных [($TPB^{Me,Me}$)LnH₂]₄ (**23а–d**) (Схема 17) [60].



Схема 17.

По данным РСА соединения **23а–d** представляют собой четырехъядерные кластеры, в которых атомы металла связаны 8 мостиковыми гидридными лигандами (Рис. 1). Атомы лантаноида образуют несколько искаженный тетраэдр, в центре которого расположен один μ^4 -мостиковый гидридный атом (Н'). Еще один гидридный лиганд является μ^3 -мостиковым (Н'') и располагается над одной из граней тетраэдра, образованного атомами металлов. Оставшиеся 6 гидридных атомов располагаются над ребрами полиэдра Ln₄ и связаны по μ^2 -типу [60].



Рис. 1.

Реакция диалкильных комплексов **24а,d** содержащих менее объемный лиганд ТРВ^{H,H}, с H₂ в аналогичных условиях (Et₂O или толуол, давление H₂ 75 атм.) приводит к образованию дигидридных комплексов в виде гексамеров (Рис. 2). Шесть атомов лютеция располагаются в вершинах искаженной тригональной антипризмы вокруг одного μ^6 -мостикового гидридного лиганда. Необходимо отметить, что соединение является первым и единственным примером комплексов редкоземельных металлов, содержащим μ^6 -мостиковый гидридный атом. Остальные гидриды располагаются над гранями (8 гидридных атомов) и ребрами (3 гидридных атома) Lu₆-полиэдра и являются μ^3 и μ^2 -мостиковыми соответственно [60].



Рис. 2.

В работах группы Трифонова [61, 62] сообщается о синтезе трехъядерных алкил-гидридных кластеров [(Ap*Ln)₃(μ₂-H)₃(μ₃-H)₂(CH₂SiMe₃)(THF)₂], (**25Ln**, Ln= Y, Lu, Er, Yb; Ap*=(2,6-диизопропилфенил)[6-(2,4,6-триизопропилфенил)пиридин-2-ил]амидный лиганд) по реакции метатезиса σ-связей диалкильного производного с фенилсиланом (Схема **18**).



Схема 18. Синтез комплексов 25Ln

Рентгеноструктурное исследование показало, что соединения имеют тримерную структуру с тремя μ^2 -Н и двумя μ^3 -Н мостиковыми гидридными лигандами, один атом лантаноида связан с терминальной алкильной группой, в то время как в координационную сферу оставшихся двух атомов металла входит по одной молекуле ТГФ. Три μ^2 -мостиковых атома водорода находятся в плоскости трех атомов лантаноида, а μ^3 - атомы водорода занимают апикальные положения. Алкил-гидридный кластер **25**Y реагирует с эквимольным количеством [NHMe₂Ph][B(C₆F₅)₄] в растворе ТГФ при комнатной температуре с образованием катионного полигидридного комплекса [(Ap*Y)₃ (μ^2 -H)₃- (μ^3 -H)₂ (thf)₃][B (C₆F₅)₄]

Для синтеза гидридных и алкил-гидридных производных были проведены реакции метатезиса *о*-связи диалкильных комплексов Y, Yb и Lu стабилизированных менее объемным амидопиридинатным лигандом Ap^{9Me} (2,4,6-триметилфенил)[6-(2,4,6-триизопропилфенил) пиридин-2-ил]амид) с двумя эквивалентами фенилсилана при комнатной температуре в гексане. При этом в

случае лютеция происходит образование трехъядерного алкил-гидридного кластера [$(Ap^{9Me} Ln)_3(\mu_2-H)_3(\mu_3-H)_2(CH_2SiMe_3)(THF)_2$] **26Lu** (Схема 19) [63].



Схема 19. Синтез комплекса 26Lu

Аналогичный синтетический подход был использован для синтеза алкилгидридных комплексов иттрия и иттербия. Реакции алкильных производных с фенилсиланом в идентичных условиях проходили отлично от синтеза комплексов **26Lu** и **25Ln** [61, 62] и привели к образованию смеси сокристаллизующихся трехъядерных кластеров **26Ln**^(SiMe3) и **26Ln**^(SiH2Ph) (Схема 20) [63]. Комплексы не могут быть разделены кристаллизацией из-за их близкой растворимости. Единственной разницей между кластерами **26Ln**^(SiMe3) и **26Ln**^(SiH2Ph) является природа ковалентно связанной с металлоцентром алкильной группы. Комплексы **26Ln**^(SiMe3) содержат группы CH₂SiMe₃, которые происходят из исходных алкильных комплексов, в то время как комплексы **26Ln**^(SiH2Ph) содержат алкильные фрагменты CH₂SiH₂Ph. Все комплексы **25Ln-26Ln** демонстрируют высокую каталитическую активность в полимеризации этилена [63].



Схема 20. Синтез комплексов 26Ln

Используя достоинства жесткого пинцерного бис(фосфинофенил)амидного лиганда для стабилизации полигидридных комплексов лантаноидов, авторы [64] получили и структурно охарактеризовали серию полигидридных комплексов РЗЭ, включая и первые примеры катионных трехъядерных полигидридных комплексов лантаноидов. Гидрогенолиз диалкильных комплексов редкоземельных металлов [{(4-Me-2-(*i*Pr₂P)-C₆H₃)₂N}Ln(CH₂SiMe₃)₂] (Ln = Y, Lu) проходит с отрывом алкильных групп и приводит к образованию дигидридных производных [{(Me-PNP^{*i*Pr})LnH₂}] (**27Ln**) (Схема 21).



Схема 21.

По данным РСА полигидридные комплексы **27Y** и **27Lu** изоструктурны и представляют собой трехъядерные кластеры, в которых атомы металла связаны шестью мостиковыми гидридными лигандами. Два из шести гидридных лигандов являются μ^3 -мостиковыми и располагаются по разные стороны плоскости Ln₃. Оставшиеся четыре гидридных лиганда являются μ^2 -мостиковыми и располагаются по ребрам фрагмента Ln₃, причем металлоцентры одного ребра Ln–Ln связаны двумя μ^2 -мостиковыми лигандами, в то время как атомы металла двух других ребер только одним μ^2 -мостиковым гидридным лигандом. Каждый атом металла связан с PNP лигандом по типу к³-(P,N,P).

Взаимодействие комплексов **27Ln** с эквимольным количеством [NEt₃H][BPh₄] в толуоле при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих катионных пентагидридных кластеров [(Me-PNP^{iPr})₃Ln₃H₅][BPh₄] (**28Ln**), а также сопровождается выделением триэтиламина и молекулярного водорода (Схема 22).



Схема 22.

По данным РСА катионные полигидридные комплексы 28У и 28Lu изоструктурны и представляют собой трехъядерные кластеры, в которых атомы металла связаны 5 мостиковыми гидридными лигандами. Два из пяти гидридных лиганда являются µ³-мостиковыми и располагаются по разные стороны плоскости Ln₃, а оставшиеся три являются μ^2 -мостиковыми и располагаются по ребрам фрагмента Ln₃. Примечательно, что, несмотря на стерическую и электронную ненасыщенность металлоцентра, происходит образование разделенной ионной пары, а контактов между катионом [(Me-PNP^{iPr})₃Ln₃H₅] и анионом [BPh₄] обнаружено не было. Комплексы 28Ln представляют собой первые примеры охарактеризованных катионных трехъядерных полигидридных структурно комплексов РЗЭ, а также первые примеры катионных полигидридных комплексов лантаноидов содержащих нециклопентадиенильные лиганды [64].

Первые биядерные тетрагидридные комплексы иттрия и лютеция [(NCN)LnH₂]₂(THF)₃ (**29Ln**), содержащие терминальные и мостиковые гидридные лиганды, были получены по реакции гидрогенолиза диалкильных производных в

ТГФ при 0°С в виде бесцветных кристаллов с высокими выходами (Схема 23) [65].



Схема 23.

Изоструктурные комплексы 29Ln в кристаллическом состоянии имеют димерное строение за счет трех µ²-мостиковых гидридных лигандов, четвертый гидридный лиганд координирован терминально на один атом металла. Комплекс 29Ү не стабилен в растворе ТГФ при комнатной температуре. Комплекс количественно реагирует с ТГФ с образованием смешанного н-бутоксидгидридного комплекса $[(NCN)_2Y_2H_3(OC_4H_9)]_2(THF)_3$ через раскрытие цикла молекулы ТГФ. Комплекс 29Ү реагирует с 2,6-диметилфенилизоцианидом в ТГФ метилен-амидо/дигидридного образованием биядерного с комплекса $[(NCN)YH]_{2}{\mu-\eta^{2}-CH_{2}N(C_{6}H_{3}Me_{2}-2,6)}(THF)_{3}$, который был выделен в виде желтых кристаллов после перекристаллизации из гексана. Реакция 29Lu с эквивалентным количеством дифенилацетилена в растворе ТГФ приводит к получению тригидридо/1,2-дифенилэтинильного комплекса [(NCN)₂Lu₂H₃(THF)₃](PhC=CHPh). Реакция **29**Y с 1,4-дифенил-1,3-бутадиином проходит через присоединение двух Ү-Н связей и образованием 1,4-дифенил-2бутин-1,4-диильного комплекса [(NCN)YH(THF)]₂(PhCH–C≡C–CHPh) в виде желто-коричневых кристаллов с выходом 81% [65].

Взаимодействие диалкильных комплексов, стабилизированных фосфазеновыми лигандами, с водородом или фенилсиланом в толуоле при 25°С (для иттрия) или при 60°С (для лютеция) приводит к образованию первых биядерных тетрагидридных комплексов **30Ln** с умеренными выходами (Схема 24) [66].



Схема 24.

Комплексы **30Ln** имеют низкую растворимость в ароматических углеводородах. Однако комплекс **30Y** очень хорошо растворим в ТГФ. Удаление растворителя приводит к образованию нового комплекса **31Y** (Схема 25). Комплекс **31Y** сохраняет димерное строение, но содержит две координированные молекулы ТГФ. Один ион иттрия координирован моноанионным κ^3 -NPNPN лигандом, в то время как второй металлоцентр координирован дианионным κ^3 -СРNPN лигандом, образующимся за счет Ph-H(sp²) активации NPNPN лиганда. Ионы иттрия связаны за счет трех μ^2 -мостиковых гидридных лигандов [66].



Схема 25.

Гидрогенолиз диалкильного комплекса лютеция, стабилизированного пинцерным бис(пиразолил) карбазольным лигандом, в толуоле при 50°С (Схема

26) приводит к образованию трехядерного гидридного комплекса лютеция **32** [67]. В комплексе **32** три металлоцентра связаны пятью мостиковыми гидридными лигандами. Два атома лютеция координированы моноанионными карбазольными лигандами, в то время как третий атом металла координирован дианионным карбазольным лигандом, который подвергся внутримолекулярной С-Н активации [67].



Схема 26.

1.3 Гидридные комплексы Yb(II)

До настоящего времени было известно два гидридных комплекса лантаноидов в степени окисления (+2). Первый из них $[(Tp^{t-Bu,Me})Yb(\mu-H)]_2$ (**33**) был получен при использовании трис(пиразолил)боратных лигандов в качестве стабилизирующего координационного окружения по реакции алкильного комплекса с молекулярным водородом в пентане [28, 68] (Схема 27). Большой объём лиганда обеспечивает стерическую экранированность, препятствует обмену лигандов и обеспечивает достаточное координационное насыщение сферы атома Yb(II). В растворе при комнатной температуре этот комплекс стабилен в течение нескольких часов, а затем разлагается на неидентифицируемые продукты.





Комплекс представляет собой красные кристаллы, растворимые в углеводородах. В кристаллическом состоянии комплекс **33** представляет собой центросимметричный димер за счет двух μ^2 -мостиковых гидридных лигандов. По данным ЯМР-спектроскопии в растворе соединение **33** сохраняет димерную структуру.

Предполагалось, что стерическая экранированность объёмным лигандом, приведет к снижению реакционной способности, но данный комплекс проявил себя как очень активное соединение. Комплекс легко подвергается метатезису освязей с реагентами, содержащими активный атом водорода, с элиминированием молекулярного водорода. Реакции соединения **33** с HN(SiMe₃)₂ и терминальными алкинами HC=C(SiMe₃) приводят к комплексам (Tp^{t-Bu,Me})Yb(N{SiMe₃}₂) и [(Tp^{t-Bu,Me})YbC=C{SiMe₃}]₂ соответственно.

[(Tp^{t-Bu,Me})Yb(μ-H)]₂ реагирует с двумя эквивалентами дипивалоилметана в бензоле при комнатной температуре, образуя β-дикетонат (Tp^{t-Bu,Me})Yb(dpm) с

количественным выходом. Соединение 33 активно взаимодействует С циклопентадиеном и триметилсилилциклопентадиеном, с получением комплексов $(Tp^{t-Bu,Me})Yb(C_5H_5R).$ Рентгеноструктурный (Tp^{t-}) анализ соединения ^{Bu,Me})Yb(C₅H₅R) установил наличие η^5 координированного лиганда C₅H₄SiMe₃, благодаря деформации Тр^{t-Ви,Ме} лиганда и связи одного пиразолильного кольца с атомом иттербия по η^2 типу.

Комплекс **33** легко подвергается внедрению ненасыщенных функциональных групп по связи Yb-H. Интернальные алкины реагируют количественно с образованием цис-алкенильных производных по аналогии с [(C₅H₄R)₂YH(thf)]₂. В случае бис(триметилсилил)ацетиленом реакция проходит с расщеплением связи Si-C и образованием димерного алкинильного производного и триметилсилана.

Кетоны реагируют с [(Tp^{t-Bu,Me})Yb(μ-H)]₂ с внедрением связи C=O по связи Yb-H приводя к получению алкоксидов. Взаимодействие комплекса **33** с бензофеноном приводит к образованию комплекса (Tp^{t-Bu,Me})YbOCH(C₆H₅)₂ [68].

Вторым примером гидридного комплекса двухвалентного иттербия является $[CH\{(CMe)(2,6-iPr_2C_6H_3N)\}_2YbH\cdotTHF]$ (**34**) [29]. Данный комплекс хорошо растворим в бензоле и проявляет высокую стабильность в растворе при комнатной температуре. Необычная стабильность этого комплекса обусловлена, по-видимому, сильной связью атома Yb с бидентатным лигандом и его большой объём. При более высоких температурах лигандный обмен все-таки имеет место. В частности при 75°C в бензоле время полуреакции лигандного обмена составляет порядка 2,5 часов.

Исходный амидный комплекс [CH{(CMe)(2,6-iPr₂C₆H₃N)}₂YbN(SiMe₃)₂THF] может быть получен "one-pot" синтезом по реакции KN(SiMe₃)₂, YbI₂, и CH{(CMe)(2,6-iPr₂C₆H₃N)}₂H в соотношении 2:1:1 с выходом 54% в виде темнофиолетовых кристаллов. Последующая реакция метатезиса связи Yb-N под действием фенилсилана проходит с образованием гидридного комплекса двухвалентного иттербия **34** в виде темно-фиалетовых кристаллов с выходом 27% (Схема 28).


Схема 28.

По данным рентгеноструктурного анализа комплекс [CH{(CMe)(2,6iPr₂C₆H₃N)}₂YbH·THF] в кристаллическом состоянии является димером за счет двух мостиковых атомов водорода. Длины связей Yb-H равны 2,21(4) и 2,23(4)Å, что сопоставимо со значением длин аналогичных связей в [(Tp^{t-Bu,Me})Yb(μ -H)]₂ (2,26(3) Å). Расстояние Yb…Yb (3,650(1) Å) в соединении **33** значительно больше, чем в **34** (3,5204(2) Å), ввиду большего объёма триспиразолилборатного лиганда, чем у комбинации лигандов DIPP-nacnac/THF.

Комплекс **34** проявляет каталитическую активность в реакции гидросилилирования 1,1-дифенилэтилена фенилсиланом в чистых субстратах и в растворе ТГФ (Схема 29), в обоих случаях в качестве основного продукта выступает продукт присоединения по правилу Марковникова.



Схема 29.

1.4 Амидные комплексы Ln(II) в реакциях гидроаминирования и гидрофосфинирования

Амидные комплексы лантаноидов демонстрируют высокую реакционную способность и каталитическую активность в различных превращениях олефинов, [69. 70. 71 721. таких полимеризация олефинов как реакции гидроаминирования/циклизации [73, 74, 75, 76, 77, 78], реакция Тищенко [79, 80], полимеризация с раскрытием цикла ε-капролактона и δ-валеролактона [81, 82], реакции внедрения [83, 84] и восстановления [85]. В сравнении с амидными комплексами РЗЭ в их наиболее стабильной степени окисления +3, реакционная способность амидных комплексов Yb(II) до сих пор остается слабо изученной. Скорости реакций внутримолекулярного гидроаминирования аминоолефинов [8] и межмолекулярного гидрофосфинирования карбодиимидов [86], катализируемых комплексами лантаноидов, обычно увеличиваются с увеличением ионного Поэтому использование радиуса металлоцентра. амидных комплексов двухвалентных лантаноидов, имеющих большие ионные радиусы, является направлением развития каталитических перспективным химии реакций межмолекулярного гидроаминирования и гидрофосфинирования олефинов.

Реакционная способность и координационное поведение двухвалентных лантаноидов и тяжелых щелочноземельных металлов во многом схожи в силу близости ИХ ионных радиусов. Амидные комплексы кальция c β-[88] [87] аминотропониминатными дикетиминатными И лигандами себя, эффективные зарекомендовали как катализаторы реакций гидроаминирования/циклизации. Поэтому авторы [89] расширили химию соединений содержащих аминотропониминатные амидных лиганды на двухвалентные лантаноиды. С этой целью была осуществлена реакция $LnI_2(THF)_2$ с $KN(SiMe_3)_2$ и [$\{(iPr)_2ATI\}K$] с молярным взаимодействия соотношением реагентов 1:1:1 (Схема 30).



Схема 30.

После перекристаллизации были выделены амидные комплексы вида $[{(iPr)_2ATI}Ln{N(SiMe_3)_2}(THF)_2)]$ (Ln = Eu (**35**), Yb (**36**)). Полученные амидные комплексы Yb(II) и Eu(II) в кристаллическом состоянии изоструктурны кальциевому аналогу и представляют собой искаженные тригональные бипирамиды, за счет хелатирующего аминотропониминатного лиганда, амидной группы и двух молекул TГФ.

С целью изучения каталитической активности, полученного амидного комплекса Yb(II), проведена серия реакций гидроаминирования/циклизации ряда аминоолефинов, различающихся природой заместителей при атоме углерода в β-положении амина. Различия в скорости реакции амидного комплекса иттербия по отношению к аналогичному комплексу кальция [{(*i*Pr)₂ATI}Ca{N(SiMe₃)₂}(THF)₂)] (**37**) [88] зависят от субстрата. Комплекс иттербия демонстрирует близкую к комплексу кальция активность в случаях, когда субстраты имеют объемные заместители. В случае отсутствия заместителей при атоме углерода в β-положении амина в присутствии комплекса **36** реакция гидроаминирования/циклизации не идет даже при повышенных температурах. (Таблица 1).

Таблица
1.
Реакция
гидроаминирования/циклизации
терминальных

аминоалкенов комплексами
36 и 37.
36
37.
37.
36
37.
37.
36
37.
36
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.
37.

N⁰	Субстрат	Продукт	Кат.	Мольн.%Кат	t, ч	Конв.%
1	Ph Ph	HN / Ph	36	3	0.25	99
1	H ₂ N—/ ⁻ Ph	Ph	37	10	0.25	99



Комплекс **36** – единственный амидный комплекс Yb(II), стабилизированный нециклопентадиенильным лигандным окружением, испытанный в качестве катализатора реакции гидроаминирования/циклизации.

Группа Сui в 2012 году сообщила о синтезе гетеролептических амидных комплексов Yb(II) и кальция [$\{2-NC(Ph)NArC_6H_4CHN-2,6-iPr_2C_6H_3\}M\{N(SiMe_3)_2\}(THF)$] (M = Yb (**38**); Ca (**39**)), содержащих тридентатный амидинатный лиганд (Схема 31) [90].



Схема 31.

Оба комплекса показали себя эффективными и региоселективными катализаторами присоединения Ph₂PH к кратным связям алкенов, диенов и алкинов в мягких условиях (Таблица 2). Для слабо активированных стирольных субстратов были обнаружены продукты присоединения только против правила

40

Марковникова. В реакциях гидрофосфинирования сопряженных диенов комплексы 38 и 39 обеспечивают высокую селективность 1,4-присоединения (94-100%). Комплекс иттербия преимущественно катализирует syn-присодинение к алкинам, в то время как кальциевый аналог, несмотря на близкое значение ионного радиуса, обеспечивает получение исключительно продукта antiприсоединения. Удивительно, комплекс кальция делает возможным гидрофосфинирование интернальных С=С связей стильбена в относительно мягких условиях, а комплекс иттербия в этой реакции не активен, хотя в большинстве случаев они демонстрируют близкую активность почти для всех субстратов. Комплексы 38 и 39 не активны в гидрофосфинировании неактиворованных субстратов, таких как 1-гексен, норборнен и интернальный алкин (4-гексин).

Таблица 2. Межмолекулярное гидрофосфинирование алкенов и алкинов, катализируемое комплексами **38** и **39**

					R ¹	PPh ₂	
No	Субстрат	Προπνκτ	Кат	T °C	tи	Конв.	Регио-
JI≌	Cyberpar	продукт	Rui.	1, C	ι, 4	%	селективность
1			39	25	3	100	
1	PPh ₂	PPh ₂	38	25	2	100	-
2			39	25	3	99	-
2			39	25	2	100	a:b = 95:5
3		a b PPh ₂ PPh ₂	38	25	1.5	100	a:b = 100:0
1			39	60	24	86	a:b = 100:0
4		a b PPh2	38	25	24	90	a:b = 100:0
5		C_6H_{11} C_6H_{11}	39	25	8	100	a:b = 94:6
5		a b	38	25	1.5	100	a:b = 97:3
6	Ph Ph	Ph Ph PPh2	39	60	18	72	-

$$R^{+} Ph_{2}PH \xrightarrow{5 \mod \% \text{ of cat}}_{C_{6}D_{6}, 25-75^{\circ}C} R^{-} PPh_{2}$$

7	Ph Me	Ph PPh ₂ Me	39	60	24	85	-
0		Ph PPh ₂ Ph Ph	39	25	10	99	Z:E = 86:14
0	PhPh	H Ph H PPh ₂ Z E	38	60	7	100	Z:E = 55:45
0		Ph PPh ₂ Ph H	39	75	38	78	Z:E = 76:24
9	PhH	H H H PPh ₂	38	75	38	91	Z:E = 10:90
10	N	Ph PPh ₂ Ph Me	39	60	5	99	Z:E = 91:9
10	PhMe	H Z Me H E PPh ₂	38	25	3	100	Z:E = 16:84
11		Ph PPh ₂ Ph ⁿ Bu	39	60	3	100	Z:E = 93:7
11	Ph— — — ⁿ Bu	H Z ⁿ Bu H E PPh ₂	38	25	2	100	Z:E = 7:93
12		Ph PPh ₂ Ph TMS	39	75	3	0	-
12	Ph	H Z TMS H PPh ₂	38	60	28	95	Z:E = 6:94
13	——н	Py PPh ₂ Py H	39	25	2	100	Z:E = 69:31
15	N N	H [´] Z [`] H [´] E [`] PPh ₂	38	25	5	96	Z:E = 69:31

Конверсия субстратов определялись на основе интеграции сигналов ¹Н и ³¹Р ЯМР.

Сагрепtier и Sarazin описали синтез амидных комплексов двухвалентных лантаноидов $\{N,N\}M[N(SiMe_3)_2](THF)_n$ (M = Yb, n= 1, (40); Eu, n =2, (41)) и их щелочноземельных аналогов (M = Ca, n =1, (42); M = Sr, n =2, (43); M = Ba, n =2, (44)), содержащих аминоанилидный вспомогательный лиганд (Схема 32), а также их применение в катализе межмолекулярного гидрофосфинирования активированных олефиновых субстратов [91].



Схема 32

42

Каталитические тесты присоединения Су₂PH или Ph₂PH по винильной связи стирольных производных проводились без растворителя при 60°C и загрузке катализатора 2 мольн.% (Таблица 3). Во всех случаях реакции приводили к образованию продуктов присоединения против правила Марковникова. Каталитическая активность комплексов уменьшалась пропорционально размеру центрального атома металла в ряду Ba>Sr~Eu^{II}>Ca~Yb^{II}. Не было обнаружено никакой каталитической активности между разницы В комплексами щелочноземельных металлов и лантаноидов, имеющих одинаковые ионные радиусы. Как и ожидалось, присоединения Cy₂PH к стиролу, катализируемое комплексом 40, проходило сильно медленнее, в сравнении с реакцией с менее основным Ph₂PH в присутствии того же катализатора [91].

Таблица 3. Межмолекулярное гидрофосфинирование стирола фосфинами, катализируемое комплексами **40-44**.

Мо	Vor	LIDD	\mathbf{V}	Time,	Conversion,
JNO	M° Kar. $\Pi F K_2$		Λ	min	%
1	42	HPCy ₂	Н	1080	31
2	43	HPCy ₂	Н	1080	41
3	44	HPCy ₂	Н	1080	50
4	40	HPCy ₂	Н	1080	35
5	42	$HPPH_2$	Н	15	42
6	43	$HPPH_2$	Н	15	92
7	44	$HPPH_2$	Н	15	>96
8	40	$HPPH_2$	Н	15	45
9	41	$HPPH_2$	Н	15	93
10	42	$HPPH_2$	CF ₃	10	92
11	42	$HPPH_2$	Cl	10	80
12	44	$HPPH_2$	CF ₃	5	80

13	44	$HPPH_2$	Cl	<10	95	
14	44	$HPPH_2$	Me	15	79	
15	44	$HPPH_2$	<i>t</i> Bu	30	44	
16	44	$HPPH_2$	OMe	30	27	

[Катализатор]₀/[Стирол]₀/[Фосфин]₀ = 1:50:50, без растворителя, [Катализатор]₀= 10.0 µmol, 60°С. Конверсия субстратов определялись на основе интеграции сигналов ¹Н и ³¹Р ЯМР.

Эмпирический закон скорости гидрофосфинирования стирола дифенилфосфином, катализируемого комплексами Sr, Ba, и Yb^{II}, может быть описан уравнением v= k[Ph₂PH]⁰[Стирол]¹[Кат.]¹. На основании того, что реакция имеет нулевой порядок реакции по фосфину, авторы предложили, что внедрение алкена по связи металл-фосфид является лимитирующей стадией процесса. Энергия активации была определена методом Аррениуса в диапазоне температур 30–70 °C и составила: $E_a=70.5(5.4)$ (Ca), 43.3(6.0) (Sr), 34.2(2.4), (Ba) и 60.7(5.4) (Yb) kДж*моль⁻¹. Значения $\Delta H^{\#}$ и $\Delta S^{\#}$ были вычислены из соответствующих графиков Айринга (Таблица 4).

Таблица 4. Энергия активации (E_a), энтальпия (ΔH[#]) и энтропия (ΔS[#]) гидрофосфинирования стирола дифенилфосфином, катализируемого комплексами **40** и **42**–**44**

N⁰	Катализатор	Е _а [кДж∙моль ⁻¹]	ΔН [#] [кДж·моль⁻¹]	$\Delta S^{\#}[Дж\cdotмоль - K^{-1}]$
1 ^a	42	70.5(5.4)	67.7(5.4)	-101.8(16.5)
2 ^b	43	43.3(6.0)	40.6(6.0)	-180.7(18.4)
3 ^c	44	34.2(2.4)	31.5(2.4)	-212.1(7.3)
4 ^a	40	60.7(5.4)	58.0(5.4)	-115.4(22.3)

^a[Kaт]₀ = 10.0 ммоль; [Kaт]₀/ [Стирол]₀/ [HPPh₂]₀=1:80:8, C₆D₆ + Ph₂PH + Стирол = 0.6 мл; ^b**43**: 3.0 ммоль; [**11**]₀/[Стирол]₀/ [HPPh₂]₀=1:270:27, C₆D₆ + Ph₂PH + Стирол =0.6 мл; ^c**12**: 2.3 ммоль; [**12**]₀/ [Стирол]₀/ [HPPh₂]₀ =1:700:70, C₆D₆ + Ph₂PH + Стирол =1.2 мл. Для гидрофосфинирования стирола дифенилфосфином, катализируемого комплексами двухвалентных лантаноидов и щелочноземельных металлов, авторы предлагают возможный каталитический цикл превращения, указанный на схеме 33.



Схема 33.

Недавно профессора Cui предложила группа легко доступные И эффективные межмолекулярного гидрофосфинирования, катализаторы для комплексах двухвалентного иттербия Nоснованные на амидных с гетероциклическими карбеновыми лигандами $Yb[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_2$ (NHC = 1,3,4,5-тетраметилимидазо-2-илиден, IMe_4 (45); 1,3-диизопропил-4,5-34) [92]. диметилимидазол-2-илиден, *li*Pr (46))(Схема Авторы продемонстрировали, что значительное улучшение каталитической активности гидрофосфинирования может быть достигнуто замещением координированных молекул ТГФ на NHC-лиганды в Yb[N(SiMe)₂]₂(THF)₂.



Схема 34.

NHС-координированные бисфосфиды $Yb(PPh_2)_2(IMe_4)_3$ (47) были синтезированы по реакции комплекса 45 с двумя эквивалентами HPPh₂ в толуоле. 45-47 Комплексы были пре-катализаторов использованы В качестве гидрофосфинирования стирола дифенилфосфином в C₆D₆ при комнатной температуре и загрузке катализатора 5 мольн.%. Комплексы 45-47 проявляют каталитическую активность в гидрофосфинировании алкенов, алкинов и диенов, из них наилучшие результаты показал комплекс 45 (Таблица 5).

Таблица 5. Межмолекулярное гидрофосфинирование стирола дифенилфосфином, катализируемое комплексами **45-47**.

PPh₂

	+ Ph_2PH $\xrightarrow{Catalyst}$ C_6D_6 , rt			
No	Кат., мольн%	Т, ч	Конв., %	
1	-	10	4	
2	Yb[N(SiMe) ₂] ₂ (THF) ₂	2	10	
3	45 (5)	2	98	
4	45 (3)	2	70	
5	46 (5)	2	65	
6	47 (5)	2	58	

Условия реакций: Ph₂PH (0.25 ммоль, 46.6 мг), Стирол (0.3 ммоль, 31.2 мг) и катализатор в C₆D₆ (0.4 мл) при комнатной температуре.

46

Напротив, бисамидный комплекс $Yb[N(SiMe)_2]_2(THF)_2$ демонстрирует очень низкую активность. Во всех случаях каталитические реакции приводят к образованию продукта присоединения против правила Марковникова. Любопытно, что амидный комплекс 45 демонстрирует большую каталитическую активность в сравнении с фосфидом 47, который, как предполагается, является истинной каталитической частицей, существующей в реакционной смеси. Авторы связывают это наблюдение с возможным образованием в ходе каталитического процесса более активного низкокоординационного фосфидного интермедиата $Yb(PPh_2)_2(IMe_4)_2$.

Серия каталитических тестов гидрофосфинирования различных стирольных производных комплексом **45** показала, что субстраты, содержащие электронакцепторные заместители в пара-положении, более реакционно способны и позволяют достичь количественной конверсии даже при комнатной температуре (Таблица 6). Для стиролов, содержащих электрон-донорные группы в параположении (Ме и MeO), высокие значения конверсии были достигнуты лишь при 60°С. Использование винилнафталина и винилпиридина (о-, р-) также требует долгого нагревания.

N⁰	Ar	T, °C	Т, ч	Конв., %	Выход, % ^с
1	p-MeC ₆ H ₄	60	5	97	94
2	p-MeOC ₆ H ₄	60	20	62	57
3	p-FC ₆ H ₄	RT	6	94	93
4	p-ClC ₆ H ₄	RT	1	96	94
5	p-BrC ₆ H ₄	RT	1	96	94
6	p-MeO ₂ CC ₆ H ₄	RT	4	97	96
7	p-NCC ₆ H ₄	RT	2	69	67
8	2-нафталин	60	20	100	99

Таблица 6. Гидрофосфинирование моноарилзамещенных этиленов и Ph₂PH в C₆D₆, катализируемое комплексом **45**.

9	2-пиридин	60	20	46	40
10	4-пиридин	60	20	61	57
Условия	реакции: Ph ₂ PH	(0.25)	ммоль), алкен	(0.3 ммол	ць) и 45 (0.0125

ммоль, 5 мольн.%) в C₆D₆ (0.4 мл).

Комплекс **45** также делает возможным присоединения дифенилфосфина к 1,1-дизамещенным С=С связям, интернальным С=С связям, терминальным и интернальным С≡С связям, а также сопряженным диенам (Таблица 7).

Таблица 7. Гидрофосфинирование дифенилалкенов, алкинов и диенов, катализируемое комплексов 45.



\mathbb{N}_{2}	Субстрат	T, °C	Т, ч	Конв., %	Селективность	-
1	Ph Ph	rt	4	100	-	
2	PhPh	60	20	25	-	
3	Ph Ph	60	20	6	-	
4	Ph	rt	1	100	Z/E=85:15	
5		rt	2	100	Z/E=36:64	
6	ci	60	2	94	Z/E=39:61	
7	F	60	4	92	Z/E=86:14	
8	PhPh	rt	2	100	Z/E=90:10	

9		rt	5	100	1.4/1.2=40:60
10	I	70	20	25	1.4/1.2=
10		70	20	23	70:30

Условия реакции: HPPh₂ (0.3 ммоль), алкен или алкин (0.25 ммоль) **45** (0.0125 ммоль, 5 мольн.%) в C₆D₆ (0.4 мл).

[92] подчеркивают, свойством Авторы статьи что отличительным катализатора 45 является возможность его вторичного использования. Ввиду низкой растворимости в C₆D₆ и толуоле после каталитической реакции комплекс 45 может быть выделен из реакционной смеси фильтрацией и заново использован без дополнительной очистки, как минимум, 4 раза без потери активности. Реакция гидрофосфинирования 1,1-дифенилэтилена дифенилфосфином имеет нулевой порядок реакции по фосфину и первый порядок по алкену и катализатору. Эмпирический скорости быть закон может описан уравнением v=k[катализатор]¹[алкен]¹. Энергия активации гидрофосфинирования стирола, катализируемого комплексом 45, составляет E_a=34.2(1.2) кДж*моль⁻¹. Энтальпия и энтропия активации били определены методом Айринга: $\Delta H^{\#}$ =31.6(1.2) кДж*моль⁻¹ and $\Delta S^{\#}$ =-178.9(3.9) Дж*моль⁻¹ K⁻¹.

Глава II. Результаты и их обсуждение

Как было показано в литературном обзоре, было известно лишь два гидридных комплекса иттербия в степени окисления (+2). Принимая во внимание тот факт, что гидридные комплексы редкоземельных элементов демонстрируют уникальную реакционную способность, перед нами стояла задача синтезировать гидридные производные иттербия(II), стабилизированные нециклопентадиенильными лигандами.

Известно, что наиболее часто применяемым методом синтеза гидридных производных лантаноидов являются реакции метатезиса σ -связи Ln-C исходных алкильных комплексов под действием H₂ [93, 94] или PhSiH₃ [95]. Однако, в случае производных Ln(II), для которых синтез алкильных производных является отдельной нетривиальной задачей, предпочтительным методом будут являться реакции амидных производных с PhSiH₃. В этой связи на первом этапе исследования перед нами стояла задача синтеза несимметричных амидных комплексов Yb(II). В качестве синтетического подхода могут быть использованы последовательные обменные реакции. Также достаточно удобным представляется реакция замещения амидной группировки в комплексе Yb[N(SiMe₃)₂]₂(X) (X = Et₂O, THF, DME) при действии прото-форм предложенных лигандов [29].

2.1 Синтез гетеролептических амидных комплексов, стабилизированных амидинатными лигандами.

Хелатный моноанионный амидинатный фрагмент [RC(NR)₂], который образует стабильные комплексы с различными ионами металлов периодической системы, [1, 96, 97] представляет собой удобную платформу для синтеза новых универсальных Амидинатные лигандных систем. лиганды успешно использовались в химии Ln(II) и позволили синтезировать и выделить серию 100]. реакционно способных комплексов [98, 99, Основными высоко достоинствами данных лигандов является их доступность и относительная простота синтеза в лабораторных условиях. Кроме того, их стерические и электронные свойства могут быть модифицированы в широких пределах путем варьирования заместителей у атомов углерода и азота амидинатного фрагмента. В их качестве выбраны объёмные третбутильные и 2,6-диизопропиламинные группы. Предполагалось, что они будут стерически насыщать координационную сферу металла И тем самым кинетически стабилизировать полученное соединение.

В качестве синтетического подхода для получения целевого продукта нами была предложена реакция замещения амина под действием амидина. Бисамид иттербия в свою очередь легко может быть получен из амида натрия и йодида иттербия по известной методике [101] (Схема 1).

$$YbI_{2}(THF)_{2} + 2 NaN(SiMe_{3})_{2} \xrightarrow{Et_{2}O} ((Me_{3}Si)_{2}N)_{2}Yb(THF)_{2}$$

Схема 1.Синтез бисамидного комплекса Yb(II)

Установлено, что при нагревании в толуоле эквимольных количеств $[(Me_3Si)_2N]_2Yb(THF)_2$ и амидина $[{tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2}H]$ происходит замещение одной амидной группировки с выделением гексаметилдисилазана и образованием [${tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2}YbN(SiMe_3)_2$ (THF)] (**1Yb**) (Схема 2). Подобраны оптимальные условия проведения реакции: нагревание при 70-80°C в

толуоле течение 6 часов. После удаления толуола и последующей В перекристаллизации твердого ИЗ гексана, путем остатка медленного концентрирования насыщенного раствора при комнатной температуре, комплекс **1Үb** был выделен в виде темно-красных кристаллов с выходом 60%. Кальциевый аналог [$tBuC(NC_6H_3-iPr_2-2,6)_2$]CaN(SiMe_3)₂(THF) (**1Ca**) ранее был получен из CaI₂ через серию последовательных обменных реакций с выходом 53% [102]. В то же время комплекс 1Са был синтезирован нами методом элиминирования амина из бисамидного производного с выходом 66% (Схема 2). Соединения 1Уb и 1Са хорошо растворимы в ТГФ, толуоле, несколько хуже растворимы в гексане, крайне чувствительны к кислороду и влаге воздуха, однако могут храниться в вакууме или инертной атмосфере аргона сколь угодно долго без каких-либо признаков разложения.



Схема 2. Синтез комплексов 1Уb и 1Са

Комплексы **1Yb** и **1Ca** имеют идентичные ¹Н ЯМР спектры, записанные при комнатной температуре в растворе бензола- d_6 , в которых присутствуют сигналы протонов амидной группы, амидинатного лиганда и молекулы ТГФ.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный для монокристаллических образцов соединения **1Yb**, показал, что в кристаллическом состоянии соединение является мономерным. Комплекс **1Yb** кристаллизуется из гексана в пространственной группе симметрии *P*1 с двумя молекулами в элементарной ячейке. Координационное число атома иттербия равно 4, что крайне низко для комплексов редкоземельных металлов, тем более для комплексов двухвалентного иттербия. На атом иттербия координируются два атома азота амидинатного

заместителя. атом азота амидной группы и атом кислорода молекулы тетрагидрофурана. Длины связей C-N в амидинатном фрагменте практически равны 1,348(4) и 1,342(4) Å, что свидетельствует о делокализации отрицательного заряда по сопряженной системе NCN. Амидинатный лиганд координируется на атом иттербия симметрично, связи Yb-N соответственно равны 2,377(3) и 2,378(3) Å. Длина связи Yb-N_{амил} (2.303(3) Å) в комплексе 1Yb короче длин аналогичных связей (2.339(2)-2.341(3) Å) в известных амидных комплексах двухвалентного иттербия с координационным числом 4 [91]. Координационное окружение атома иттербия представляет собой искаженный тетраэдр: плоскость, образованная атомом иттербия И атомами азота амидинатного лиганда, практически ортогональна плоскости, образованной атомами иттербия, азота амидной группы и кислорода молекулы ТГФ, угол между ними 88,7° (Рис. 1).



Рис. 1. Молекулярная структура комплекса [*t*BuC(NC₆H₃-*i*Pr₂-2,6)₂]YbN(SiMe₃)₂(THF) (1Yb). Атомы водорода и метильные фрагменты *i*Pr групп не показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å): Yb(1)-N(1) 2.377(3), Yb(1)-N(2) 2.378(3), Yb(1)-N(3) 2.303(3), Yb(1)-O(1s) 2.368(3).

Прозрачные кристаллы комплекса **1Са**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем медленного концентрирования раствора в гексане при комнатной температуре. Структура комплекса **1Са** представлена на Рисунке 2. Молекулярная структура комплекса **1Са** изоморфна структуре комплекса **1Үb** (Рис. 2). Длины связи М-N в комплексах **1Са** (Ca-N_{amido} 2.2778(9) Å; Ca-N_{amidinate} 2.3604(9), 2.3592(8) Å) и **1Үb** (Yb-N_{amido} 2.303(3) Å; Yb-N_{amidinate} 2.378(3), 2.377(3) Å) имеют близкие значения с учетом разницы размеров ионных радиусов металлов [103].



Рис. 2. Молекулярная структура комплекса [tBuC(NC₆H₃-iPr₂-2,6)2]CaN(SiMe3)2(THF) (1Ca). Атомы водорода, метильные фрагменты *i*Pr групп и атомы углерода молекулы ТГФ не показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å) и углы (°): Ca(1)-N(3) 2.279(2), Ca(1)–O(1) 2.345(2), Ca(1)–N(1) 2.359(1), Ca(1)–N(2) 2.360(2), N(1)–C(1) 1.419(2), N(2)-C(1)1.342(2),1.344(2), N(1)-C(6)N(2)-C(18)1.419(2). N(3)-Ca(1)-O(1) 100.08(6), N(3)-Ca(1)-N(1) 134.61(5), O(1)-Ca(1)-N(1) 114.20(5), N(3)-Ca(1)-N(2) 132.96(5), N(2)-C(1)-N(1) 112.1(1), C(1)-N(1)-C(6) 128.9(2).

Было установлено, что при повышении температуры и времени (80-90°С, 12 часов) реакция амидина и бисамида иттербия проходит неселективно – наряду с основным продуктом, комплексом **1Yb**, был выделен побочный продукт, представляющий собой бисамидинатный комплекс иттербия [{*t*BuC(NC₆H₃-

 $2,6iPr_2)_2\}_2Yb]$ (2). Комплекс 2 представляет собой темно зеленые кристаллы, хорошо растворимые в толуоле, $T\Gamma\Phi$, несколько хуже растворим в гексане, крайне чувствителен к кислороду и влаге воздуха, однако может храниться в вакууме или инертной атмосфере аргона сколь угодно долго без каких-либо признаков разложения.

ИК спектр, записанный для **2**, показал наличие полос поглощения с частотами 1655, 1615 и 1585 см⁻¹, характерных для кратных связей С-N амидинатного фрагмента, и отсутствие полосы с частотой 825 см⁻¹ отвечающей за валентные колебания связей Si-C фрагмента N(SiMe₃)₂. В ¹Н ЯМР спектре были найдены сигналы атомов водорода третбутильной группы (0,9 м.д.); мультиплет метильных протонов (1,28-1,48м.д.); мультиплет метиновых групп 3,26-3,57 м.д.; и мультиплет ароматических атомов водорода 6,99-7,1 м.д. амидинатных лигандов.

Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение 2 мономерно в кристаллическом состоянии, кристаллизуется из гексана в виде сольвата с одной $[{tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2}_2Yb] \cdot (C_6H_{14})$ в пространственной молекулой гексана *P*1 молекулами в ячейке. группе симметрии с двумя элементарной Координационное число атома иттербия равно 4, что очень низко для комплексов редкоземельных металлов. На атом иттербия координируются только атомы азота двух амидинатных фрагментов. Длины связей CN амидинатных фрагментов незначительно отличаются друг от друга (1.346(7) и 1.332(6)Å), что говорит о делокализации отрицательного заряда по сопряженной системе амидинтного фрагмента. Длины связей Yb-N также отличаются друг от друга незначительно (2.395(5) и 2.375(5) Å), по-видимому, это различие в длинах связей объяснимо стерической загруженностью комплекса. Плоскости, образуемые атомом иттербия и атомами азота амидинатного фрагмента, не перпендикулярны друг другу, а находятся под углом 62°. (Рис. 3).



Рис. 3. Молекулярная структура комплекса [{ $tBuC(NC_6H_3-iPr_2-2,6)_2$ }₂Yb] (2). Атомы водорода и метильные фрагменты *i*Pr групп не показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å) и валентные углы (°): Yb(1)-N(1) 2.395(5), Yb(1)-N(2) 2.375(5), Yb(1)-N(3) 2.363(4), Yb(1)-N(4) 2.398(4), N(1)-C(1) 1.332(6), N(2)-C(1) 1.346(7) N(3)-C(2) 1.347(6), N(4)-C(2) 1.335(6); N(1)-Yb(1)-N(2) 55.45(15), N(3)- Yb(1)-N(4) 55.35(14), C(1)-Yb(1)-C(2) 167.51(13).

Был осуществлен целенаправленный синтез комплекса 2. Для этого была проведена реакция Yb(N(SiMe₃)₂)₂(THF)₂ с двумя эквивалентами [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2$ }. Реакцию проводили в толуоле при нагревании 80-90°C в течение 12 часов. После перекристаллизации из гексана образуются темно-зеленые кристаллы [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2$ }_2Yb] с выходом 60% (Схема 4). Однако и в этом случае реакция оказалась неселективна. Несмотря на использование избытка амидина, из реакционной смеси был выделен с невысоким выходом (10-15%) продукт протонирования только одной амидной группы – комплекс **1Yb**.



Схема 3. Синтез комплекса 2

Что бы избежать присутствия несимметричного амидоамидинатного комплекса иттербия **1Yb** в реакционной смеси, нами был предложен другой синтетический путь получения комплекса **2** – замещение нафталинового лиганда в комплексе ($C_{10}H_8$)Yb(THF)₂. Так при нагревании в растворе TГФ ($C_{10}H_8$)Yb(THF)₂ с двумя эквивалентами [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2$ } при 60°C, раствор приобретает темно-зеленый цвет. После перекристаллизации из гексана был выделен единственный продукт – бисамидинатный комплекс **2** с выходом 66%.

Принимая во внимание тот факт, что в комплексе 2 атом иттербия имеет чрезвычайно низкое координационное число (КЧ = 4), интересно было исследовать реакционную способность комплекса 2 в реакциях активации (координации) малых молекул. С этой целью были поведены реакции комплекса 2 с C₂H₄, H₂, SiH₄, PhSiH₃. Реакции проводились при комнатной температуре в растворе гексана. К сожалению, эти реакции не идут – во всех случаях при реакционной перекристаллизации ИЗ смеси был выделен исходный бисамидинатный комплекс 2 в количествах равным взятым в реакции. Повидимому, это связано со стерической загруженностью комплекса, затрудняющей подход субстратов к металлоцентру.

С целью окисления атома иттербия была проведена реакция 2 с [Ag⁺][BPh₄⁻] в ТГФ при комнатной температуре. О прохождении реакции свидетельствовало образование серебряного зеркала на стенках реакционной ампулы и изменение цвета раствора с темно-зеленого на желто-коричневый. После центрифугирования и фильтрации при медленном концентрировании раствора были выделены бледно-желтые кристаллы. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученное соединение представляет собой известный ранее бис-(тетрафенилборат) иттербия (II) $[Yb^{2+}(THF)_6][BPh_4]_2$ [104]. Таким образом, реакция **2** с $[Ag^+][BPh_4]$ проходит не с окислением Yb^{2+} до Yb^{3+} , а наблюдается окисление амидинатных лигандов.

1Ca Попытки 1Yb получения аналогичного комплексам И гетеролептического производного самария по реакции трансаминирования Реакция безуспешными. оказались эквивалентных количеств [(Me₃Si)₂N]₂Sm(THF)₂ и амидина приводит к получению коричневого масла после удаления растворителей. Методом газовой хроматографии летучих компонентов реакционной смеси установлено присутствие ~20% от ожидаемого количества (Me₃Si)₂NH, который должен образоваться в ходе реакции трансаминирования. В то же время в реакционной смеси не было обнаружено исходных про-лиганда и $[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2$. Это может свидетельствовать о прохождении двух реакций: трансаминирования и окисления [(Me₃Si)₂N]₂Sm(THF)₂ амидином. К сожалению, все попытки получить продукты реакции в индивидуальном состоянии оказались безуспешными. Однако, нам удалось синтезировать амидный комплекс Sm(II) 1Sm последовательными реакциями метатезиса, используя в качестве стартового реагента $SmI_2(THF)_3$ (Схема 4).



Схема 4. Синтез комплексов 1SmI и 1Sm

Ранее сообщалось, что по реакции метатезиса эквивалентных количеств $SmI_2(THF)_3$ и амидината калия **1К** в ТГФ, после перекристаллизации продукта из гексана, был получен димерный йодо-амидинатный комплекс самария [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }Sm(THF)(µ-I)]_2 [98]. Однако, если проводить

перекристаллизацию продукта из смеси растворителей $T\Gamma \Phi$ /гексан, нами был выделен мономерный комплекс двухвалентного самария [*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂]SmI(THF)₂ (**1SmI**, выход 72%), содержащий две координированных молекулы $T\Gamma \Phi$ (Схема 4).

Кристаллы комплекса **1SmI**, пригодные для рентгено-структурного анализа, были получены путем медленной концентрации при комнатной температуре раствора в смеси растворителей ТГФ/гексан (1:2). Комплекс **1SmI** кристаллизуется в виде сольвата **1SmI**·THF. Структура комплекса **1SmI** показана на Рисунке 4.



Рис. 4. Молекулярная структура комплекса [tBuC(NC₆H₃-iPr₂-2,6)₂]SmI(THF)₂ (1SmI). Атомы водорода, метильные фрагменты iPr групп и атомы углерода молекул ТГФ не показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å) и углы (°): Sm(1)–O(2S) 2.562(2), Sm(1)–O(1S) 2.580(2), Sm(1)–N(2) 2.580(2), Sm(1)–Ar_{centre} 2.676(1), Sm(1)–I(1) 3.2389(3), N(2)–C(1) 1.358(3), N(1)–C(1) 1.311(3), N(2)–Sm(1)–I(1) 131.57(5), O(2S)–Sm(1)–I(1) 80.14(5), O(1S)–Sm(1)–I(1) 96.76(5), O(2S)–Sm(1)–C(6) 159.81(7), O(1S)–Sm(1)–C(6) 114.00(6).

РСА показал, что в отличие от большинства йодидных комплексов Ln(II) комплекс 1SmI имеет мономерную структуру с терминальным йодидным лигандом. В комплексе наблюдается необычный тип координации амидинитного лиганда κ^1 -амидо: η^6 -арен. Координационное окружение атома самария в комплексе 1SmI образовано терминальным йодидным лигандом, атомом азота амидинатного лиганда, двух атомов кислорода молекул ТГФ, а также одним из $2,6-i\Pr_2C_6H_3$ колец амидинатного лиганда. Средняя длина связи Sm-C (3.021(3) Å) в комплексе 1SmI короче, чем в комплексе Cp*Sm(BPh₄), который также имеет η^6 -взаимодействие между ионом Sm(II) и фенильным кольцом (3.08 Å) [105] аниона BPh₄, однако немного длиннее в сравнении с родственным димерным комплексом [{*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂}Sm(THF)(µ-I)]₂ (2.997 Å). [98] Длина связи Sm-I в 1SmI (3.2389(3) Å) близка к аналогичной связи в мономерном йодидном комплексе Sm(II) (K.Ч. = 7) $[(DIP_2pyr)LnI(THF)_3]$ (DIP₂pyr = 2,5-бис{N-(2,6диизопропилфенил)имино метил}пирролил (3.2233(9) Å) [106], но немного длиннее связи Sm-I в комплексе [(Tp^{tBu,Me})SmI(THF)₂] (3.1908(9) Å, Tp^{tBu,Me} = трис(пиразолил)борат) (К.Ч. = 6). [107] Длина связи Sm-N в 1SmI (2.580(2) Å) несколько длиннее соответствующей связи в [${tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}Sm(THF)(\mu-$ I)]₂ (2.552(4) Å). [98] Координация амидинатного лиганда по типу κ^1 -амидо: η^6 арен влияет на геометрические параметры NCN фрагмента в 1SmI. В отличие от хелатной координации $\kappa^{1}, \kappa^{1}-N, N$ амидинатного лиганда, в которой длины обеих связей C-N равны [2] в результате делокализации отрицательного заряда по NCN фрагменту, в 1SmI амидинатные C-N связи не эквивалентны. Длина одной связи 1.311(3) Å сопоставима с длиной двойной связи [108] в то время как, длина второй связи близка к одинарной С-N связи (1.358(3) Å). [108]

Реакция **1SmI** с NaN(SiMe₃)₂ проводилась в ТГФ, а продукты реакции были перекристаллизованы из гексана, что позволило выделить амидный комплекс $[tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2]SmN(SiMe_3)_2$ (**1Sm**) с выходом 57 %. Кристаллы комплекса **1Sm**, пригодные для PCA, были получены медленной концентрацией раствора в гексане при -18°C. Структура комплекса **1Sm** изображена на Рисунке 5. Согласно

РСА гетеролептический амидный комплекс 1Sm имеет мономерную структуру. Аналогично 1SmI амидинатный лиганд в комплексе 1Sm координирован на металлоцентр по типу κ^1 -амидо: η^6 -арен. Средняя длина связей Sm-C (3.004(4) Å) немного короче, чем в 1SmI. Более того, в комплексе 1Sm были обнаружены короткие контакты (3.055(4) Å) между ионом Sm(II) и ипсо-атомом углерода второго кольца 2,6-*i*Pr₂C₆H₃. Примечательно, что в отличие от **1Yb** и **1Ca** комплекс 1Sm, несмотря на больший ионный радиус иона Sm^{2+} (эффективные ионные радиусы для К.Ч. = 6: Yb²⁺ 1.02 Å; Sm²⁺ 1.22 Å; Ca²⁺ 1.00 Å), [103] и того факта. что синтез проводился в растворе ТГФ, кристаллизуется без координированных молекул ТГФ. Для высоко оксофильных ионов Ln(II) это становится возможным благодаря координации амидинатного лиганда по типу к¹амидо:n⁶-apeн. Такой необычный тип координации амидинатного лиганда уже был описан для серии комплексов Yb(II) и Sm(II) [98, 109, 110]. Длина связи Sm-N_{amido} (2.4370(15) Å) в 1Sm значительно короче, чем соответствующая связь в амидо-фенолятном комплексе Sm(II) {LO^{NO4}}Sm(N(SiMe₃)₂) (2.560(7) Å). [111] Длина связи между ионом Sm(II) и амидинатным атомом азота 1Sm 2.524(3) Å короче, чем в комплексе 1SmI (2.580(2) Å).



Рис. 5. Молекулярная структура комплекса [$tBuC(NC_6H_3-iPr_2-2,6)_2$]SmN(SiMe₃)₂ (1Sm). Атомы водорода и метильные фрагменты *i*Pr групп не

показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å) и углы (°): Sm(1)–N(3) 2.437(3), Sm(1)–N(1) 2.524(3), Sm(1)–Ar_{centre} 2.657(2), Sm(1)–C(6) 3.055(4), Sm(1)–Si(2) 3.440(1), N(1)–C(1) 1.353(5), N(1)–C(6) 1.410(5), N(2)–C(1) 1.312(5), N(3)–Sm(1)–N(1) 137.9(1), N(3)–Sm(1)–C(18) 163.7(1), N(1)–Sm(1)–C(18) 56.0(1), N(2)–C(1)–N(1) 119.8(4), N(1)–Sm(1)–C(6) 27.2(1).

Недавно в нашей лаборатории были получены два новых тридентатных дополнительные имеющих донорные заместители, способные амидина, координироваться на ион металла, 2-MeOC₆H₄NC(*t*Bu)NH(2,6-*i*Pr₂C₆H₃) [112] и 2- $C_6H_4NHC(tBu)=N$ $(2,6-Me_2C_6H_3)$ [113]. $[Ph_2P(O)]$ Используя реакцию элиминирования амина из бис(триметилсилиламида) Yb(II) под действием протоформ лигандов были получены гетеролептические амидные комплексы 3Yb и (Схема 15). Реакции $[(Me_3Si)_2N]_2Ln(THF)_2$ (Ln = Yb, 3Sm Sm) c 2- $MeOC_6H_4NC(tBu)NH(2,6-iPr_2C_6H_3)$ проводились В толуоле при комнатной температуре, и после перекристаллизации из гексана комплексы 3Yb и 3Sm были выделены в виде коричнево-красных и черных кристаллов соответственно с выходами 78 и 50 %. Амидин 2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NHC(*t*Bu)=N(2,6-Me₂C₆H₃) также легко реагирует с [(Me₃Si)₂N]₂Yb(THF)₂ в аналогичных условиях с образованием комплекса 4 с выходом 88 %. Все реакции протекают с выделением одного эквивалента HN(SiMe₃)₂, который был детектирован и количественно определен методами ¹Н ЯМР спектроскопии и ГЖХ. Комплексы **3Yb**, **3Sm** и **4** представляют собой крайне чувствительные к воздуху и влаге кристаллы, хорошо растворимые в алифатических и ароматических углеводородах. Методом ЯМР установлено, что комплексы ЗҮb и 4 диамагнитны, в соответствии с двухвалентным состоянием атома иттербия.



Схема 5. Синтез комплексов 3Yb, 3Sm и 4.

Стоит отметить, что, не смотря на различие размеров ионных радиусов Yb(II) и Sm(II), комплексы **3Yb**, **3Sm** и **4** имеют η^6 -арен координацию арильного заместителя в амидинатном лиганде на ионы Ln(II). Это указывает на то, что присутствие кислород содержащих донорных групп в заместителях амидинатного лиганда вместе с ионным радиусом металла имеют решающее влияние на тип координации.

Как установлено методом рентгено-структурного анализа, соединение **ЗҮb** кристаллизуется в виде двух кристаллографически независимых молекул в асимметрической ячейке. Структура комплекса показывает, что введение дополнительного основания Льюиса (*m.e.*, OMe) в один из арильных заместителей NCN фрагмента приводит к кардинальному изменению типа координации амидинатного лиганда (Рисунок 6). Фактически в комлексе **1Yb** бидентантный амидинатный лиганд имеет классический κ^2 -*N*,*N*²-хелатный тип координации, в то время как в комплексе **3Yb** моноанионный тридентантный амидинатный лиганд координируется на металлоцентр по типу κ^1 –*N*, κ^2 -*O*, η^6 -арен.

Тип координации лиганда $\kappa^1 - N$, η^6 -арен на металлоцентр был ранее описан для комплексов Yb(II) с объемными гуанидинатными и амидинатными лигандами

[98, 109], в то время как координация лиганда по типу $\kappa^{1}-N, \kappa^{2}-O, \eta^{6}$ -арен обнаружена впервые. Наряду с тридентантным амидинатным лигандом металлоцентр в комплексе **3Yb** связан с одной моноанионной группой $N(SiMe_3)_2^{-1}$ и атомом кислорода молекулы ТГФ. Формальное координационное число атома иттербия в комплексе **3Yb** равно семи. Расстояния Yb-N_{amidinate} и Yb-Ar_{centroid} в **ЗҮb** (2.452(2) и 2.695(3) Å) ожидаемо длиннее по сравнению с соответствующими шести-координационными комплексами с типом координации лиганда κ^1 - N, η^6 apen: [{tBuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂}Yb(µ-H)]₂ (2.329(3), 2.420(4) Å), [{tBuC(NC₆H₃-2,6 iPr_{2} Yb(μ -SCH₂Ph)]₂ (2.386(4), 2.408(4) Å) [114] μ [{Cy₂NC(NAr₂)}Yb(μ -I)]₂ (2.360(3), 2.424(4) Å) [109]. К настоящему моменту не обнаружено других примеров семикоординационных комплексов с типом координации амидинатного лиганда κ^1 -N, η^6 -арен, что ограничивает возможные сравнения. Длины связей Yb-N_{amide} в комплексе **3Yb** (2.368(2) Å) заметно короче аналогичных связей в семикоординационных амидных комплексах Yb(II) [Na(THF)]⁺[Cp*₂YbN(SiMe₃)₂]⁻ (2.41(2) Å) [115] и {[(Me₃Si)₂N]Yb(μ -DAC)}₂Yb (DAC = 4,13-diaza-18-crown-6) (2.43(3)-2.44(3) Å) [116]. Расстояния Yb-Carene лежат в довольно большом интервале (2.886(2)-3.157(3) Å, среднее значение = 3.034(3) Å) [105, 117, 118]. Длины координационных связей Yb-O в комплексе **3Yb** имеют близкие значения : Yb(1A)–O(1A) = 2.483(2) и Yb(1A)–O(1SA) = 2.458(2) Å.



Рис. 6. Молекулярная структура комплекса [2-MeOC₆H₄NC(*t***Bu)N(C₆H₃***i***Pr₂-2,6)]YbN(SiMe₃)₂(THF) (3**Yb). Показана только одна из двух независимых молекул. Атомы водорода, метильные фрагменты *i*Pr групп и метиленовые фрагменты молекулы ТГФ не показаны; тепловые эллипсоиды указаны на уровне 30% вероятности. Длины связей (Å) и углы (°): Yb(1)-N(3) 2.368(2), Yb(1)-N(2) 2.452(2), Yb(1)-O(1S) 2.458(2), Yb(1)-O(1) 2.483(2), Yb(1)-C(6) 2.886(2), Yb(1)-C(7) 2.944(3), Yb(1)-C(8) 3.038(3), Yb(1)-C(11) 3.043(2), Yb(1)-C(9) 3.138(3), Yb(1)-C(10) 3.157(3), Yb(1)-Si(2) 3.4788(8), Yb(1)-Si(1) 3.5501(8), N(1)-C(1) 1.299(3), N(2)-C(1) 1.379(3); N(3)-Yb(1)-N(2) 122.43(7), N(3)-Yb(1)-O(1S) 107.04(7), N(2)-Yb(1)-O(1S) 115.52(7), N(3)-Yb(1)-O(1) 89.75(7), N(2)-Yb(1)-O(1) 64.60(6), O(1S)-Yb(1)-O(1) 78.13(6).

В ¹Н ЯМР спектре комплекса **ЗҮb**, записанном толуоле- d_8 , метильные протоны изопропильных групп проявляются в виде уширенного мультиплета при δ 1.27–1.33 м.д., который перекрывается с сигналами β -CH₂ групп молекулы ТГФ. Метиновые протоны изопропильных групп дают один широкий мультиплет при δ 3.46 м.д.. Протонам α -CH₂ групп молекулы ТГФ соответствует уширенный мультиплет при δ 3.28 м.д.. Синглет при 3.51 м.д. относится к атомам водорода

65

метокси группы амидинатного лиганда, сигналы. соответствующие a ароматическим атомам водорода 2-метоксифенил и диизопропилфенильных фрагментов, проявляются в виде мультиплета в области б 6.36-6.80 м.д. Сигналы метильных атомов водорода силиламидного лиганда дают острый, сдвинутый в область сильного поля синглет при 0.24 м.д. Исследование ¹Н и ¹³С ЯМР спектров комплекса **ЗУb** в широком диапазоне температур (от -60 до 50°C) в толуле- d_8 и ТГФ-*d*₅ это не позволило выявить наличие динамического поведения в растворе и получить информацию о фактическом типе координации амидинатного лиганда в растворе. В частности остаётся не ясным, сохраняется ли в растворе η^6 координация ароматического кольца, наблюдаемая в кристаллическом состоянии.

Кристаллы самариевого аналога **3Sm**, пригодные для PCA, были получены после медленной концентрации раствора в гексане при комнатной температуре. Структура комплекса **3Sm** изображена на рисунке 7. Комплекс **3Sm** имеет структуру, схожую с **3Yb**, однако эти комплексы не изоморфны (комплекс **3Sm** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$, в то время как комплекс **ЗУb** в P-1). Аналогично **3Yb** в комплексе **3Sm** атом самария связан с одним атомом азота группы N(SiMe₃)₂, атомом кислорода молекулы ТГФ и тридентатным 3Sm амидинатным лигандом. Моноанионный амидинатный лиганд В координирован на металлоцентр по типу κ^1 -N, κ^1 -O, η^6 -арен. Стоит отметить, что диапазон длин связей Sm-C в комплексе **3Sm** (2.987(2)-3.219(2) Å) значительно шире в сравнении с 1Sm (2.957(4)-3.022(4) Å) и 1SmI (2.952(2)-3.055(3) Å). Средняя длина связей Sm-C в **3Sm**(3.095(2) Å) также больше, чем в **1Sm** (3.004(4) Å) в 1SmI (3.021(3) Å). Такие возмущения взаимодействия Sm-apeн очевидно вызваны присутствием дополнительной группы ОМе, координированной на ион Sm(II). Длина связи Sm-N_{amidinate} в **3Sm** (2.571(2) Å) совпадает с длиной аналогичной связи в комплексе 1SmI (2.580(2)Å), в то время как связь Sm-N_{amido} (2.472(2) Å) ожидаемо длиннее, чем в комплексе 1Sm (2.437(3) Å).



Рис. 7. Молекулярная структура комплекса [2-MeOC₆H₄NC(*t*Bu)N(C₆H₃*i*Pr₂-2,6)]Sm[N(SiMe₃)₂](THF) (3Sm). Атомы водорода, метильные фрагменты *i*Pr групп и атомы углерода молекул ТГФ не показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å) и углы (°): Sm(1)–N(3) 2.472(2), Sm(1)–N(1) 2.571(2), Sm(1)–O(2) 2.593(2), Sm(1)–O(1) 2.602(2), Sm(1)–Ar_{centre} 2.762(1), N(2)–C(8) 1.301(3), N(1)–C(8) 1.380(3); N(3)– Sm(1)–N(1) 120.85(6),N(3)–Sm(1)–O(2) 108.84(6), N(1)–Sm(1)–O(2) 113.31(5),N(3)– Sm(1)–O(1) 87.23(6), N(1)– Sm(1)–O(1) 62.06(5), O(2)–Sm(1)–O(1) 80.35(5).

Кристаллы комплекса 4, пригодные для РСА, были получены путем медленного концентрирования раствора в гексане при комнатной температуре. Молекулярная структура комплекса 4 изображена на рисунке 8. Комплекс 4 кристаллизуется в виде сольвата $4 \cdot C_6 H_{14}$. РСА показал сходство структур **3Yb**, 3Sm и комплекса 4, в которых амидинатный лиганд координирован на металлоцентр тридентатно по типу κ^1 -N, κ^1 -O, η^6 -арен. Однако, несмотря на одинаковую дентатность амидинатного лиганда в комплексах **ЗУb** и **4**, последний молекул ΤΓΦ. Очевидно координированных ЭТО не содержит является результатом большего стерического насыщения координационной сферы атома Уb(II), имеющего шестичленный металлацикл в **4** в сравнении с пятичленным в **3Yb**. Таким образом, хелатный угол N-Yb-O в **4** (78.03(5)°) значительно больше, чем в **3Yb** (64.85(3)°). Длины связей Yb-C в **4** лежат в довольно узком интервале 2.769(2)–2.906(2) Å (в сравнении с 2.886(3)-3.157(3) Å для **3Yb**). Средняя длина связей Yb-C (2.844(2) Å) и Yb-N_{amido}(2.315(2) Å) в **4** ожидаемо короче аналогичных связей в комплексе **3Yb** (3.034(3) и 2.368(2) Å соответственно) ввиду разных координационных чисел металлоцентров. Эта же тенденция наблюдается для длин связей Yb-O (**4** 2.2799(11) Å; **3Yb** 2.483(2) Å), однако, длина связи Yb-N_{amidinate} в **4** (2.4971(14) Å) несколько длиннее, чем в **3Yb** (2.452(2) Å).



Рис. 8. [2-Молекулярная структура комплекса $Ph_2POC_6H_4NC(tBu)N(C_6H_3-Me_2-2,6)|Yb[N(SiMe_3)_2]$ (4). Атомы водорода, метильные фрагменты *i*Pr групп и атомы углерода фенильных групп не показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å) и углы (°): Yb(1)-O(1) 2.279(1), Yb(1)-N(3) 2.315(2), Yb(1)-N(1) 2.497(2), 3.3120(4), P(1) - O(1)1.507(1), O(1) - Yb(1) - N(3)Yb(1) - P(1)101.29(5), O(1)-Yb(1)-N(1)78.03(5), N(3)-Yb(1)-N(1)131.95(5), O(1)-Yb(1)-C(24)113.69(5).

2.2 Синтез гетеролептических амидных комплексов, стабилизированных карбазольными лигандами.

Для получения гетеролептических амидных комплексов двухвалентного иттербия по реакции элиминирования амина из бис(триметилсилиламида) Yb(II), был использован 1,3,6,8-тетра(третбутил)карбазол. Реакция эквимольных количеств [(Me₃Si)₂N]₂Yb(THF)₂ и [1,3,6,8-tBu₄C₁₂H₄NH] проводилась в толуоле при нагревании до 70°C (Схема 6). Удаление летучих веществ в вакууме и последующая перекристаллизация полученного твердого остатка из гексана приводят к получению карбазолиламидного комплекса **5** с выходом 90% в виде оранжевых кристаллов.



Схема 6. Синтез комплекса 5.

Комплекс 5 представляет собой крайне чувствительные к воздуху и влаге кристаллы, хорошо растворимые в алифатических и ароматических углеводородах. Методом ЯМР установлено, что комплекс 5 диамагнитен, в соответствии с двухвалентным состоянием атома иттербия.



Рис. 9. Молекулярная структура комплекса [1,3,6,8tBu₄C₁₂H₄N]Yb[N(SiMe₃)₂](THF) (5). Атомы водорода, метильные фрагменты tBu групп и метиленовые фрагменты молекулы $T\Gamma\Phi$ не показаны; тепловые эллипсоиды нарисованы на уровне 30% вероятности. Длины связей (Å) и углы (°): Yb(1)-N(1) 2.490(3), Yb(1)-N(2) 2.289(3), Yb(1)-O(1S) 2.368(3), Yb(1)-C(1) 2.678(4), Yb(1)-C(6) 2.985(3), Yb(1)-C(7) 3.047(3), Yb(1)-C(12) 2.708(3), N(1)-C(1) 1.373(5), N(1)-C(12) 1.386(5), C(1)-C(6) 1.434(5), C(6)-C(7) 1.431(5), C(7)-C(12) 1.435(5), N(1)-Yb(1)-N(2) 130.2(1), N(1)-Yb(1)-O(1S) 125.2(1), N(2)-Yb(1)-O(1S) 99.1(1), Si(1)-N(2)-Si(2) 128.2(2), Si(1)-N(2)-Yb(1) 103.9(2), Si(2)-N(2)-Yb(1) 128.0(2), carbazole_{Centr}-Yb(1)-N(2) 145.9(3).

Рентгеноструктурное исследование комплекса **5** (Рисунок 9) выявило очень необычный тип π -координации центрального пятичленного кольца 1,3,6,8-тетра*трет*-бутилкарбазол-9-ильнго лиганда на металлоцентр. В отличие от комплексов лантаноидов с незамещенными [119, 120] или 1,8-дизамещенными [121] карбазол-9-ильными лигандами, для которых характерна σ -связь металл-лиганд через атом азота, атом иттербия в **5** координирован пирролильным кольцом по π -типу (расстояние Yb-centroid = 2.517(8) Å). В комплексе **5** кроме связи Yb–N_{Carbazole} (2.490(3) Å) наблюдается образование связей с двумя соседними пирролильными

70

атомами углерода. Длины этих связей Yb-C (2.678(4) и 2.708(3) Å) сравнимы с аналогичными связями в соответствующих циклопентадиенильных комплексах Yb(II) [для сравнения {(C_5Me_5)Yb[μ -N(SiMe₃)₂]}₂: Yb- $C_{average} = 2.75(2)$ Å [122]; $(C_5Me_5)Yb[N(SiMe_3)_2](THF)_2$, Yb-C = 2.675(4)-2.727(4) Å [123]]. Более того, наблюдаются два несколько более длинных контакта между атомом иттербия и двумя оставшимися дальними атомами углерода пирролильного кольца (2.985(3) и 3.047(3) Å). Эти расстояния лишь немного длиннее, чем аналогичные длины связей Yb-C в бисфлуоренильном комплексе иттербия (C₁₃H₉)₂Yb(THF)₂ (2.852(7)-2.952(7) Å) [124]. В целом геометрические параметры комплекса 5 говорят о η⁵-координации 1,3,6,8-тетра-*трет*-бутилкарбазол-9-ильного лиганда с небольшим смещением в сторону η³-координации, как наблюдалось в бисфлуоренильных комплексах ($C_{13}H_9$)₂Ln(THF)₂ (Ln = Sm, Yb) [124, 125]. Длина связи Yb-N_{Amido} в комплексе 5 (2.289(3) Å,) попадает в диапазон значений, обычно наблюдаемых для комплексов Yb(II) с терминальными лигандами N(SiMe₃)₂ [116, 126, 127]. В комплексе 5 короткие контакты Yb(1)-Si(1) (3.1465(11) Å) и Yb(1)-C(29) (2.841(4) Å), вместе с заметным искажением геометрии вокруг атомов азота (Si(1)-N(2)-Yb(1), 103.9(2)° и Si(2)-N(2)-Yb(1), 128.0(2)°) и кремния (C(29)-Si(1)-N(2), 107.5(2)°) указывают на наличие агостического взаимодействия между металлоцентром и одной метильной группой силиламидного лиганда [101, 128, 129].

2.3 Синтез гетеролептических амидных комплексов, стабилизированных фенолятными лигандами.

Амидные комплексы двухвалентного иттербия (II), содержащие фенолятные лиганды $\{LO^{(NO)2}\}Yb\{N(SiMe_3)_2\}$ (6, темно-красные), $\{LO^{NO2}\}Yb\{N(SiMe_3)_2\}$ (7, оранжевые) и $\{LO^{NO4}\}Yb\{N(SiMe_3)_2\}$ (8Yb, ярко-желтые) были получены по реакции элиминирования амина из бисамидного комплекса $Yb\{N(SiMe_3)_2\}_2THF_2$ при действием фенолов $\{LO^{(NO)2}\}H$, $\{LO^{NO2}\}H$ и $\{LO^{NO4}\}H$ в толуоле с выходами 80–90% (Схема 7). Комплекс самария (II) $\{LO^{NO4}\}Sm\{N(SiMe_3)_2\}$ (8Sm, черный) был получен по аналогичной методике с выходом 40%. Синтез чистого $\{LO^{NO4}\}Ca\{N(SiMe_3)_2\}$, т.е. кальциевого аналога комплекса 8Yb, не увенчался успехом ввиду диспропорционирования лигандов в растворе, приводящего к смеси целевого продукта с $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$ и $\{LO^{NO4}\}_2Ca$.



Схема 7. Синтез комплексов 6-8.
Из-за низкого качества кристаллов структура комплекса **6** не была определена. Однако на основании сходства [12, 130] между Ca^{2+} (Ca^{2+} : 1.00 Å для К.Ч= 6) [103] и Yb²⁺ можно предположить, что комплекс **6** имеет димерное строение за счет мостиковых фенолятных лигандов с К.Ч. металлоцентров равным 5 по аналогии с комплексами [(μ -O-{LO(NO)₂})Ca{N(SiMe₂R)₂}]₂ (R=Me, [131] H [132]).

В кристаллическом состоянии молекулярная структура комплекса 7 представляет собой мономер. Координационное число атома иттербия равно 5, за счет хелатной координации амино-фенолятного лиганда по типу к⁴-O,N,O,O (Рисунок 10). Координационное окружение металла разупорядочено И представляет собой среднее между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой (т=0.58). Связь Yb-O_{phenolate} в комплексе 7 (2.245(12) Å) наиболее длинная всех известных моноядерных фенолятных комплексов среди двухвалентного иттербия (2.177–2.244 Å, согласно базе данных CCDC). Длина связи Yb-N_{amide} (2.326(16) Å) ожидаемо короче координационной связи Yb-N с атомом азота в заместителе фенолятного лиганда (2.572(12) Å); а также короче аминотропониминатном (ATI) аналогичной связи комплексе В $[{ATIiPr_2}Yb{N(SiMe_3)_2}(thf)_2](2.380(12) Å)[89].$



Рис. 10. Молекулярная структура комплекса [{LO^{NO2}}Yb{N(SiMe₃)₂}] (7). Эллипсоиды вероятности приведены на уровне 50%. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Yb-O1 2.245(12), Yb-O2 2.430(13), Yb-O3 2.384(11), Yb-N1 2.326(16), Yb-N2 2.572(12); O1-Yb-N1 119.9(5), O1-Yb-O3 114.2(4), N1-Yb-O3 95.3(5), O1-Yb-O2 94.8(4), N1-Yb-O2 112.4(5), O3-Yb-O2 122.3(4), O1-Yb-N2 81.9(4), N1-Yb-N2 157.4(5), O3-Yb-N2 68.4(4), O2-Yb-N2 67.9(4).

Структура комплекса 8Yb показана на рисунке 11. В кристаллическом состоянии комплекс мономерен и не содержит координированных молекул ТГФ, координационное число атома иттербия равно семи. Длина связи Yb1-O1 (2.277(2) Å) совпадает с аналогичной связью в комплексе 7 (2.245(12 Å)) и немного длиннее, чем в комплексе кальция $\{LO^{NO2}\}Ca\{N(SiMe_3)_2\}$ (2.211(2) Å) [132]. Однако амидная связь Yb1-N2 (2.466(2) Å) длиннее, чем в единственном известном к настоящему моменту амидо-фенолятном комплексе 7 (2.326(16) Å). Удлиненная Yb-N_{amide} комплексе 8Yb обусловлена большим связь В координационным числом и более электронизбыточным Yb(II) металлоцентром, что делает эту связь с активной группой более свободной. Ион двухвалентного иттербия слишком велик, чтобы поместиться внутри краун-эфира, и находится на 1.33 Å выше средней плоскости, определяемой ПЯТЬЮ гетероатомами макроциклического заместителя.



Рис. 11. Молекулярная структура комплекса $\{LO^{NO4}\}Yb\{N(SiMe_3)_2\}$ (8Yb). Эллипсоиды вероятности приведены на уровне 50%. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Yb1–O1 = 2.277(2), Yb1–N2 = 2.466(2), Yb1–O2 = 2.481(2), Yb1–O3 = 2.615(2), Yb1–N1 = 2.633(3), Yb1–O5 = 2.705(2), Yb1–O4 = 2.712(2); Si2–N2–Yb1 = 134.18(14), Si1–N2–Yb1 = 100.98(11).

Молекулярная структура комплекса 8Sm показана на рисунке 12. В комплексе все гетероатомы координированы на металлоцентр, обусловливая координационное число самария 7. Лиганд $\{LO^{NO4}\}^{-}$ координирован по типу κ^{6} аналогично комплексу стронция $[{LO^{NO4}}Sr{N(SiMe_2H)_2}]$ [132], в котором металл имеет близкий размер ионного радиуса (Sr²⁺: 1.18 Å для К.Ч.=6) [103] и оксофильность. К настоящему моменту не известно других примеров амидофенолятных двухвалентного комплексов самария, что затрудняет сравнение. Можно отметить деформацию амидного фрагмента в комплексе 8Sm. Одна группа SiMe₃ амидного лиганда находится намного ближе к атому металла (Sm-Si1=3.437(3) Å; Sm-N32-Si1= 106.0(3)°), чем вторая (Sm-Si2=3.884(4) Å; Smрасстояние N32-Si2=130.8(4)°). Sm···C35 (3.209(10))Å) Следовательно, значительно короче, чем Sm…C36 (4.107(11) Å). Эти наблюдения предполагают Sm…MeSi. агостическое взаимодействие Они напоминают агостические гидротрис(индазолил)боратном искажения В комплексе $[{F_{12}}]$ $Tp^{4Bo,3Ph}$ Sr {N(SiMe_3)₂} [133].



Рис. 12. Молекулярная структура комплекса [{LO^{NO4}}Sm{N(SiMe₃)₂}] (8Sm). Эллипсоиды вероятности приведены на уровне 50%. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Sm-O3 2.660(5), Sm-O6 2.765(6), Sm-O9 2.895(6), Sm-O12 2.773(6), Sm-N15 2.787(7), Sm-O23 2.376(6), Sm-N32 2.560(7); N32-Sm-O12 175.0(2), Sm-Si1-N32 106.0(3), Sm-Si2-N32 130.8(4).

Реакция бисамидного комплекса $Sm\{N(SiMe_3)_2\}_2 \cdot THF_2$ с эквимольным количеством фенола $\{LO^{NO2}\}H$ приводит к образованию темно-зеленых кристаллов гомолептического комплекса самария (II) $\{LO^{NO2}\}_2Sm$, а также бесцветных кристаллов комплекса трехвалентного самария $\{LO^{NO2}\}Sm\{N(SiMe_3)_2\}_2$ (Схема 8).



Схема 7. Синтез комплексов 9Sm и 9aSm.

76

В кристаллическом состоянии комплекс **9Sm** мономерен и не содержит координированных молекул растворителя. Фенолятный лиганд координирован на ион металла двумя атомами кислорода и атомом азота, вторая метоктиэтиленовая группа не координируется на металлоцентр. Координационное число самария равно пяти (Рис. 13). Комплекс **9aSm** представляет собой зеленые кристаллы и мономерен в твердом состоянии. Металлоцентр симметрично координирован всеми гетероатомами двух фенолятных лигандов с бисметоксиэтил аминометильными заместителями, обусловливая координационное число 8 (Рис. 14).



Рис. 13. Молекулярная структура комплекса {LO^{(NO)2}}Sm(N(SiMe₃)₂)₂ (9Sm) Эллипсоиды вероятности приведены на уровне 50%. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Sm-O1 2.139(3), Sm-N1 2.300(4), Sm-N2 2.318(4), Sm-O12 2.534(3), Sm-N17 2.659(4); O1-Sm-N1 98.01(13), O1-Sm-N2 107.24(12), N1-Sm-N2 120.00(14), O1-Sm-O12 136.63(11), N1-Sm-O12 103.01(13), N2-Sm-O12 94.37(12), O1-Sm-N17 73.94(12), N1-Sm-N17 138.52(13), N2-Sm-N17 100.96(13), O12-Sm-N17 65.13(11).



Рис. 14. Молекулярная структура комплекса $\{LO^{(NO)2}\}_2$ Sm (9aSm) Эллипсоиды вероятности приведены на уровне 50%. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Sm - O17 2.446(2), Sm - O47 2.455(2), Sm -O2 2.698(3), Sm - O32 2.708(3), Sm - O38 2.716(3), Sm - O8 2.722(3), Sm - N35 2.769(3), Sm - N5 2.785(3).

2.4 Синтез гетеролептических гидридных комплексов.

Амидный комплекс {tBuC(NC₆H₃-2,6-iPr₂)₂}YbN(SiMe₃)₂ (THF) (**1Yb**) был использован в качестве прекурсора для синтеза соответствующего гидридного производного. Реакция метатезиса σ -связи комплекса **1Yb** с PhSiH₃ в гексане (Схема 8) позволяет получить гидридный комплекс **10** с выходом 88%. Комплекс **10** был выделен в виде черно-фиолетовых кристаллов, крайне чувствительных к кислороду и влаге воздуха, а также плохо растворимых в алифатических и ароматических углеводородах. Удивительно, но, несмотря на присутствие ТГФ в реакционной смеси и сильно оксофильную природу лантаноидов, гидридный комплекс **10** не содержит координированных молекул ТГФ.



Схема 8. Синтез комплекса 10.

Данные РСА показали, что комплекс **10** имеет димерную структуру за счет двух μ^2 -мостиковых гидридных лигандов. Структура комплекса **10** изоморфна его Са аналогу [{*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂}Ca(μ -H)]₂ [134], благодаря близким структурным свойствам химии Ca²⁺ and Yb²⁺ [12]. Длины связей Yb-H и расстояние Yb-Yb в **10** (2.14(4), 2.18(5) и 3.3553(4) Å соответственно) значительно короче, по сравнению с ранее известными димерными гидридными комплексами [28, 29]. Амидинатный лиганд в комплексе **10** связан с металлом по достаточно редкому типу координации κ^1 -амидо: η^6 -арен [109]. Длина связи Yb-N и расстояние Yb-Ar_{centroid} в **10** (2.329(3), 2.420(4) Å) несколько короче, чем соответствующие значения в йодидном комплексе Yb(II) с аналогичной координацией гуанидинатного лиганда (2.360(3), 2.424(4) Å) [109]. Сигнал гидридных лигандов комплекса **10** в ¹H ЯМР спектре появляется в виде синглета

при 7.74 м.д. с сателлитами за счет расщепления на ядрах ¹⁷¹Yb (${}^{1}J_{YbH} = 460$ Hz). Химический сдвиг сигнала гидридных лигандов для комплекса **10** значительно смещен в область сильного поля по сравнению с сигналами в родственных гидридных комплексах Yb(II) с N,N-хелатным координационным окружением: [{(Tp^{tBu,Me})YbH}₂] (10.5 м.д.) [28] and [(DIPP-nacnac)YbH(THF)]₂ (9.92 м.д.) [29]. Это может быть объяснено донированием электронной плотности ароматической π -системы 2,6-диизопропилфенильного кольца на атом иттербия (Рис. 15).



Рис. 15. Молекулярная структура комплекса [{*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂}Yb(µ-H)]₂.(10). Термические эллипсоиды вероятности приведены на уровне 30%; *i*Pr группы и атомы водорода не показаны. Длины связей [Å]: Yb(1)-H(1) 2.14(4), Yb(1)-H(1a) 2.18(5), Yb(1)-N(2) 2.329(3), Yb(1)-Ar_{Centroid} 2.410(5), Yb(1)-Yb(1a) 3.3553(4), N(1)-C(1) 1.330(5), N(2)-C(1) 1.370(5).

Других гетеролептических гидридных комплексов получить не удалось. Реакции метатезиса σ-связи амидных комплексов **3-8** с PhSiH₃ во всех случаях приводили к выделению исходных реагентов с количественным выходом или образованию смеси продуктов диспропорционирования в виде масел неизвестного состава.

2.5 Химические свойства гидридного комплекса 10

2.5.1. Взаимодействие с основаниями и кислотами Льюиса

Гидридные комплексы двухвалентных лантаноидов могут демонстрировать богатую реакционную способность. В комплексе присутствуют два окислительновосстановительных центра. Представлялось интересным оценить восстановительную способность гидридного аниона и атома металла в его гидридных производных. Координация оснований и кислот Льюиса может привести к образованию еще более активных мономерных гидридных производных. К тому же комплексы могут вступать в реакции внедрения и метатезиса сигма-связи, что открывает перспективы использования их в различных каталитических превращениях.

Для оценки прочности взаимодействия Yb-η⁶-арен, а также изучения возможности получения мономерных гидридных производных, была проведена серия реакций комплекса 10 с различными основаниями Льюиса. Синтез мономерных гидридных комплексов [135, 136] остается одной из сложных задач металлоорганической химии лантаноидов, поэтому диссоциация димерных фрагментов Ln₂H₂ под действием оснований или кислот Льюиса представляется перспективным направлением. К настоящему моменту известно только два мономерных гидридных комплексов редкоземельных примера металлов, содержащих терминальные гидридные лиганды [55, 135]. Эти соединения демонстрируют чрезвычайно высокую реакционную способность, так, гидридный комплекс церия делает возможной активацию связи С-F [137]. Никаких следов протекания реакций комплекса 10 с ТМЕДА, DPPE и DPPM не было обнаружено в растворе толуола при комнатной температуре и при нагревании 50°C в течение 24ч. Из реакционных смесей были выделены кристаллы комплекса 10, а также ТМЕDА, DPPE и DPPM в количествах равным взятым в реакции. Быстрое растворение комплекса 10 в THF при комнатной температуре с последующим высушиванием на вакуум не приводит к образованию аддукта с THF.

Перекристаллизация продукта реакции из толуола позволила извлечь комплекс 10 с выходом близким к количественному. Однако в случае, когда комплекс 10 находился в смеси растворителей ТНГ-гексан в течение нескольких дней, наблюдался процесс перераспределения лигандов, при котором происходило образование бис(амидинатного) комплекса двухвалентного иттербия $[{tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2}Yb]$ (2). Эти наблюдения позволяют заключить, что взаимодействие Yb- η^6 -арен является достаточно прочным.

Альтернативным методом получения мономерных гидридных соединений, может быть диссоциация димерного комплекса на мономерные производные за счет координации связи Yb-H на кислоту Льюиса. Известно, что мономерный гидридный комплекс церия, содержащий циклопентадиенильные лиганды, в растворе может обратимо взаимодействовать с такой кислотой Льюиса, как трифенилбор [137]. Поэтому, с целью изучения реакционной способности связи Yb-H, по отношению кислотам Льюиса проведена реакция гидридного комплекса **10** с эквивалентным количеством трифенилбора. Однако реакция проходит не как кислотно-основновное взаимодействие, а как редокс процесс с разрывом связей B-C и восстановлением трифенилбора до фенилбортригидридного аниона (Схема 9).



Схема 9. Реакция комплекса 10 с ВРh₃

Реакцию проводили в толуоле при комнатной температуре, за время порядка получаса, цвет раствора стал темно красным. После перекристаллизации из гексана были выделены красные кристаллы комплекса **11**. РСА монокристаллических образцов комплекса **11** показал, что в кристаллическом состоянии это соединение имеет димерное строение за счет мостиковых

фенилбортригидгидных лигандов. Каждый атом иттербия связан с двумя атомами водорода одного фенилбортригидгидного лиганда(2,582(3) и 2,292(3) Å) и с двумя атомами водорода второго (2,179(3) и 2,424(3) Å). Координация амидинатного лиганда на атом иттербия по κ^1 -N, η^6 -арено типу, как и в исходном гидридном комплексе, сохраняется (Рис. 16). Еще одним продуктом реакции является бисамидинатный комплекс [$tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2$] (2), который был выделен с выходом 10%. Другие возможные продукты реакции выделить из реакционной смеси не удалось. Магнитные измерения показали, что комплекс 11 является диамагнитным, что указывает на двухвалентное состояние атома иттербия. Комплекс 11 стабилен в кристаллическом состоянии при комнатной температуре в вакууме или в инертной атмосфере. Однако попытки записать ЯМР спектр оказались неуспешными. Красные кристаллы комплекса не растворяются в C₆D₆ и [D₁₂]-циклогексане, а медленно обесцвечиваются, превращаясь в белый порошок. В спектре ЯМР наблюдается сигнал NH протонном связи исходного амидинатного лиганда.



Рис. 16. Молекулярная структура [{[tBuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂]Yb(μ -BH₃Ph)]₂ (11). Атомы водорода амидинатных лигандов, а также *i*Pr группы не показаны; термические эллипсоиды приведены на уровне 30% вероятности. Длины связей (Å) и углы (°): Yb(1)–N(1) 2.379(2), Yb(1)–B(1) 2.749(3), Yb(1)–C(18) 2.749(2), Yb(1)–C(19) 2.797(2), Yb(1)–C(23) 2.834(3), Yb(1)–C(20) 2.850(3), Yb(1)–C(21) 2.869(3), Yb(1)–C(22) 2.870(3), Yb(1)–B(1A) 2.896(3), N(1)–Yb(1)–B(1) 112.92(8), N(1)–Yb(1)–C(18) 60.60(7), B(1)–Yb(1)–C(18)

126.20(8), N(1)-Yb(1)-C(19) 75.89(8), B(1)-Yb(1)-C(19) 148.02(8), N(1)-Yb(1)-B(1A) 137.28(8), B(1)-Yb(1)-B(1A) 88.58(9), C(1)-N(1)-C(6) 130.0(2), C(1)-N(1)-Yb(1) 128.35(17), C(6)-N(1)-Yb(1) 100.41(15)

2.5.2. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции гидридных комплексов Yb(II) до настоящего времени оставались абсолютно не исследованными. Селективное затрагивающие исключительно катион Yb(II), приводящее окисление, К образованию гидриного комплекса трехвалентного иттербия позволило бы сравнить реакционную способность двух и трехвалентных производных, а также выяснить влияние степени окисления атома лантаноида на реакционную способность связи металл-гидридный лиганд. Следует отметить, что влияние степени окисления атома редкоземельного металла на реакционную способность его гидридных производных никогда не изучалась. Кроме того, повышенная электрондонорность атома Yb(II) по сравнению с Yb(III) должна приводить к возникновению большего отрицательного заряда на гидридном лиганде, и, вероятно, большей полярности связи Ln-H. Логично предположить, что результатом подобного изменения в совокупности с большей величиной ионных радиусов Yb(II) по сравнению с Yb(III) может стать увеличение реакционной способности. Этим исследованием также можно установить, что является более сильным восстановителем в паре Yb-H. Поэтому была проведена серия реакций с $(I_{2},$ AgBF₄, AgBPh₄, N.N'одно-электронными окислителями тетраметилтиурамдисульфид (Me₂NCS₂)₂, хлорид меди CuCl, дибензилдисульфид $(PhCH_2S)_2)$ с целью селективного окисления иона металла и синтеза катионных или смешанно-лигандных гидридных производных Yb(III).

Установлено, что реакции комплекса **10** с I₂, AgBF₄ и AgBPh₄ (Схема 10) являются неселективными, проходят с выделением молекулярного водорода и приводят к образованию коричневых маслообразных продуктов неизвестного состава, содержащих, судя по данным магнетохимических измерений, соединения как двух, так и трехвалентного иттербия.



Схема 10.

С целью окисления атома иттербия до трехвалентного состояния была проведена реакция с N,N'-тетраметилтуирамдисульфидом. Реакция проводилась в толуоле при комнатной температуре. О прохождении реакции свидетельствовало изменение цвета раствора с темно-фиолетового до темно-бурого. Следует отметить, что выделение водорода не наблюдалось. При перекристаллизации твердых продуктов реакции из смеси растворителей бензол/гексан были получены желтые кристаллы, представляющие собой по данным PCA бис(дитиокарбамат)амидинат иттербия {tBuC(NC₆H₃-2,6iPr₂)₂}Yb(S₂CNMe₂)₂ (12).



Схема 11. Реакция 10 с [Me₂NC(S)S]₂



Рис. 17. Молекулярная структура комплекса {*t*BuC(NC₆H₃-2,6*i*Pr₂)₂}Yb(S₂CNMe₂)₂ (12). Термические эллипсоиды вероятности приведены на уровне 30%; *i*Pr группы и атомы водорода не показаны. Длины связей [Å]: Yb(1)-N(1) 2.294(4), Yb(1)-N(2) 2.295(4), N(1)-C(1) 1.344(5), N(2)-C(1) 1.350(5), Yb(1)-S(4) 2.6946(12), Yb(1)-S(2) 2.6980(11), Yb(1)-S(3) 2.6989(10), Yb(1)-S(1) 2.7004(12).

Рентгеноструктурный анализ, проведенный для монокристаллических образцов соединения **12** показал, что в кристаллическом состоянии соединение является мономерным, координационное число атома металла равно 6. В этом соединении наблюдается характерный, N,N' – хелатный тип координации амидинатного лиганда. Длины связей Yb-S и Yb-N указывают на трехвалентное состояние атома иттербия [126, 138].

Несмотря на эквимольное соотношение реагентов, реакция проходит с окислением как гидридного лиганда, так и атома иттербия, приводя к комплексу 12 с выходом 36%. Значение эффективного магнитного момента комплекса 12 при 293 К составляет 4.30 µВ и соответствует соединению Yb(III). Принимая во внимание тот факт, что в реакционной смеси не остается исходного гидридного комплекса, можно предполагать, что реакция проходит через образование гидридного производного трехвалентного иттербия, в котором происходит

дальнейшее диспропорционирование лигандов. Однако выделить второй продукт диспропорционирования, к сожалению, не удалось (Схема 11).

Реакция комплекса **10** с двумя эквивалентами хлорида меди(I) проходит селективно в толуоле при -60° С и сопровождается выделением H₂ вместе с осаждением металлической меди. Из реакционной смеси был выделен хлоридный комплекс двухвалентного иттербия [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }Yb(μ -Cl)]₂ (**13**) (Схема 12) с выходом 84%.



Схема 12. Реакция комплекса 10 с Cu₂Cl₂

Комплекс 13 был выделен в виде красно-коричневых кристаллов, чувствительных к кислороду и влаге воздуха. Комплекс 13 хорошо растворим в ТНF, умеренно растворим в толуоле и бензоле, и слаборастворим в гексане. Согласно спектроскопии ЯМР и магнето-химическим измерениям комплекс 13 диамагнитен, что указывает на двухвалентное состояние атома иттербия в 13. ¹Н и $^{13}C{^{1}H}$ ЯМР спектры комплекса 13, записанные в растворе C₆D₆ при комнатной температуре соответствуют набору сигналов, ожидаемых для амидинатного лиганда.

Кристаллы комплекса 13 пригодные для рентгено-структурного анализа были получены путем медленного концентрирования раствора в толуоле при комнатной температуре. Рентгено-структурное исследование установило порядок связей атомов в молекуле, однако, низкое качество кристаллов не дает возможности для обсуждения геометрических параметров комплекса 13. РСА показал, что комплекс 13 имеет димерную структуру, близкую к ранее наблюдаемой структуре для исходного комплекса 10. Атомы иттербия связаны двумя μ-мостиковыми хлоридными лигандами, а амидинатный лиганд сохраняет тип координации κ¹-N,η⁶-arene. Молекулярная структура комплекса **13** представлена на рисунке 18.



Рис. 18. Молекулярная структура комплекса [{*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂}Yb(µ-Cl)]₂.(13).

Ранее нам было неизвестно, что является более сильным восстановителем атом двухвалентного иттербия или гидридный лиганд. Теперь мы однозначно знаем, что в гидридном комплексе, содержащем одновременно гидридный лиганд и атом иттербия в низковалентном состоянии, более сильным восстановителем является гидридный лиганд.

Селективное окисление гидридного лиганда был также осуществлено в реакции комплекса **10** с эквивалентным количеством мягкого одноэлектронного окислителя - дибензилдисульфида (PhCH₂S)₂ (толуол, -60° C). Реакция сопровождается выделением H₂ и приводит к получению соответствующего бензилсульфидного комплекса двухвалентного иттербия [{*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂}Yb(μ -SCH₂Ph)]₂ (**14**), который был выделен с выходом 90% (Схема 13). Когда проводилась реакция комплекса **10** с двумя эквивалентами (PhCH₂S)₂ или реакция комплекса **14** с (PhCH₂S)₂ (в соотношении 1:1), происходило окисление уже иона Yb(II), и в результате обеих реакций происходило образование

бис(бензилсульфидного) комплекса трехвалентного иттербия [${tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}Yb(\mu-SCH_2Ph)_2$]₂ (15) (Схема 13). Выход комплекса 15 составил 92 и 76% соответственно. Магнитные измерения комплекса 15 позволили определить значение эффективного магнитного момента при комнатной температуре, которое составляет 4.3 µB, что указывает на трехвалентное состояние атома иттербия [139]. Последовательное окисление гидридного и Yb(II) центров в комплексе 10 под действием (PhCH₂S)₂ однозначно демонстрирует, что в этом соединении гидридный лиганд более сильный восстановитель, чем ион Yb(II).



Схема 113. Реакции комплекса 10 с (PhCH₂S)₂

Комплекс 14 хорошо растворим в ароматических растворителях и умеренно растворим в гексане. Согласно ЯМР спектроскопии и магнитным измерениям комплекс 14 диамагнитен. ¹Н и ¹³С{¹H} ЯМР спектры 14 в C_6D_6 показывают ожидаемый набор сигналов, отвечающих амидинатному и бензилсульфидному лигандам.

Монокристаллические образцы комплекса 14, пригодные для РСА были получены путем медленного охлаждения концентрированного раствора в толуоле

с 60°С до комнатной температуры. Комплекс 14 кристаллизуется в виде сольвата 14·(C₇H₈). Молекулярная структура комплекса 14 представлена на рисунке 19. Согласно данным РСА комплекс 14 имеет димерную структуру, в которой два $\{tBuC(NC_6H_3-2, 6-iPr_2)_2\}$ Yb μ^2 -мостиковыми фрагмента связаны ДВУМЯ бензилсульфидными группами. Стоит отметить, что амидинатный лиганд в комплексе 14 сохраняет тип координации κ^{1} -N, η^{6} -арен, тот же что и в исходном комплексе 10. Длины связей Yb-N (2.386(4), 2.408(4) Å) и Yb-Arene_{Centroid} (2.432(5), 2.440(5) Å) в 14 немного длиннее этих же связей в 10 (Yb-N 2.329(3); Yb-Arene_{Centroid} 2.420(4) Å). Этот факт, очевидно, связан с большим стерическим насыщением бензилсульфидными группами, в сравнении с гидридными лигандами. Длины связей Yb-S в 14 находятся в диапазоне 2.7599(12)–2.8116(12) Å, что соответствует аналогичным длинам связей в ранее описанных димерных тиолятных комплексах Yb(II) [(C₄Me₄P)Yb(µ-SPh)(THF)₂]₂ (Yb-S: 2.789(4)-2.834(4) Å) [140]. В комплексе 14 в отличие от [(C₄Me₄P)Yb(µ-SPh)(THF)₂]₂ четырехцентровый фрагмент Yb₂S₂ не является плоским, значение двугранного угла между плоскостями S(1)-Yb(1)-S(2) и S(1)-Yb(2)-S(2) составляет 145.8°. Расстояние Yb(1)-Yb(2) (4.101(4) Å) в 14 значительно короче, чем в [(C₄Me₄P)Yb(µ-SPh)(THF)₂]₂ (4.596(4) [4.669(4)] Å), где фрагмент Yb₂S₂ плоский.



Рис. 19. Молекулярная структура комплекса [${tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}Yb(\mu-SCH_2Ph)$]₂ (14). Атомы водорода и метильные фрагменты *i*Pr групп не показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å) и углы (°): Yb(1)-N(1) 2.386(4), Yb(1)-S(1) 2.7599(12), Yb(1)-S(2)

2.7694(12), Yb(2)-N(3) 2.408(4), Yb(2)-S(1) 2.7622(13), Yb(2)-S(2) 2.8116(12), Yb(1)-C_{Arene} 2.723(5)–2.862(5), Yb(1)-Arene_{Centroid} 2.432, Yb(2)-C_{Arene} 2.729(5)–2.853(5), Yb(2)-Arene_{Centroid} 2.440, Yb(1)-Yb(2) 4.101(4); Yb(1)-S(1)-Yb(2) 95.91(4), Yb(1)-S(2)-Yb(2) 94.57(4), S(1)-Yb(1)-S(2) 79.13(4), S(1)-Yb(2)-S(2) 78.38(4), N(1)-C(1)-N(2) 120.6(4), N(3)-C(30)-N(4) 121.8(4), Arene_{Centroid}-Yb(1)-N(1) 91.9, Arene_{Centroid}-Yb(2)-N(3) 91.5.

Монокристаллические образцы комплекса 15, пригодные для РСА были получены путем медленного охлаждения концентрированного раствора в толуоле с 60°С до комнатной температуры. Молекулярная структура комплекса 15 представлена на рисунке 20. Согласно данным РСА комплекс 15 имеет димерную структуру, в которой два фрагмента {*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂}Yb связаны четырьмя µ²-мостиковыми бензилсульфидными группами. Наиболее важной структурной особенностью 15 является тип координации амидинатного лиганда. В отличие от типа координации κ¹-N,η⁶-арен, наблюдаемого в комплексах двухвалентного иттербия 10-11 и 12-13, окисление атома иттербия до трехвалентного состояния приводит к изменению типа координации на "классический" к¹, к¹-N, N-хелатный, характерный для амидинатов Ln(III) [2]. Связи Yb-N (2.291(3), 2.294(3) Å) и C-N (1.349(4), 1.341(5) Å) эквивалентны внутри YbNCN-фрагмента и указывают на симметричную координацию лиганда на ион металла с делокализацией отрицательного заряда в пределах сопряженного амидинатного лиганда. Длины связей Yb-N в 15 несколько короче, чем родственных шестикоординационных амидинатных комплексах Yb(III) (2.290(4)-2.385(4) Å) [141, 142, 143]. Как следует из данной работы, тип координации κ^1 -N, η^6 -арен амидинатных и гуанидинтных лигандов, содержащих объемные арильные заместители у атомов азота характерен для производных Yb(II) [109]. Было продемонстрировано, что изменение степени окисления Yb(II) на Yb(III) приводит к изменению типа координации амидинатного лиганда с κ^1 -N, η^6 -арен на κ^1 , κ^1 -N,N. Очевидно, что эти изменения возникают из-за уменьшения размера иона иттербия, обусловленного Yb(II) Yb(III) [103]. Четырехцентровые фрагменты окислением до

Yb(1)S(1)(S1a)Yb(1a) и Yb(1)S(2)S(2a)Yb(1a) в **15** плоские и имеют почти ортогональную ориентацию (двугранный угол между плоскостями Yb(1)S(1)(S1a)Yb(1a) и Yb(1)S(2)S(2a)Yb(1a) равен 88.8°). Ввиду разницы ионных радиусов Yb(II) и Yb(III) в комплексах **14** и **15**, расстояния Yb-S и Yb-Yb в комплексе Yb(III) **15** (Yb-S 2.6998(11)–2.7877(9) Å; Yb-Yb 3.2862(4) Å) короче, в сравнении с соответствующими расстояниями в комплексе Yb(II) **14** (Yb-S 2.7599(12)–2.8116(12) Å; Yb-Yb 4.101(4) Å).



Рис. 20. Молекулярная структура комплекса [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }Yb(μ -SCH_2Ph)_2]_2 (15). Атомы водорода и метильные фрагменты *i*Pr групп не показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å) и углы (°): Yb(1)-N(1) 2.291(3), Yb(1)-N(2) 2.294(3), Yb(1)-S(1) 2.6998(11), Yb(1)-S(1a) 2.7603(10), Yb(1)-S(2) 2.7716(9), Yb(1)-S(2a) 2.7877(9), Yb(1)-Yb(1a) 3.2862(4), N(1)-C(1) 1.349(4), N(2)-C(1) 1.341(5); N(1)-Yb(1)-N(2) 57.17(11), S(1)-Yb(1)-S(1a) 106.01(3), S(2)-Yb(1)-S(2a) 107.53(2), S(1)-Yb(1)-S(2) 68.65(3), N(1)-C(1)-N(2) 109.2(3).

Стоит отметить, что оба комплекса проявляют каталитическую активность в полимеризации гас-лактида. Полимеризацию проводили с молярным отношением катализатора к мономеру 1:200. По данным ЯМР спектроскопии конверсия мономера достигает 100% при инициировании полимеризации комплексом 14 за 30 минут ($M_w/M_n = 1.44$, $P_r = 0.63$), а в случае комплекса 15 всего за 15 ($M_w/M_n = 1.52$, $P_r = 0.68$). Молекулярные массы полученных полимерных образцов зависят

от количества активных групп катализатора. При использовании в качестве инициатора полимеризации комплекса 14 на одном металлоцентре растет одна полимерная цепь ($M_{n(reop)} = 28800$, $M_{n(эксп)} = 33100$). А при использовании комплекса 15 уже две, что приводит к уменьшению экспериментально определенной молекулярной массы полимера по сравнению с теоретически рассчитанной в два раза ($M_{n(reop)} = 28800$, $M_{n(эксп)} = 19100$). Эффективность инициирования полимеризации при использовании комплекса 14 достигает 87%, а при использовании комплекса 15 – 75%. Полученные полимерные образцы характеризуются относительно узким молекулярно-массовым распределением и имеют частично гетеротактическое строение. Комплексы 14 и 15 – первые примеры тиолятных комплексов РЗЭ, инициирующие полимеризацию лактида.

2.5.3. Реакции с этиленовыми и ацетиленовыми углеводородами

Гидридный комплекс **10** оказался неактивен в полимеризации этилена, пропилена и стирола. С целью изучения возможности внедрения ненасыщенных субстратов по связи Yb-H были проведены реакции гидридного комплекса с различными интернальными ацетиленами. Реакции внедрения тройных связей C=C по связи Yb-H были описаны для комплекса $[(Tp^{/Bu,Me})Yb(\mu-H)]_2$ [68]. Установлено, что комплекс **10** не реагирует с бис(триметилсилил)ацетиленом и, что удивительно, с содержащим достаточно кислый атом водорода, третбутилацетиленом. В обоих случаях из реакционной смеси выделены исходные реагенты с количественными выходами.

Реакция комплекса **10** с двумя эквивалентами PhC=CPh проводилась в бензоле при 50°C. Несмотря на соотношение реагентов, реакция приводит к получению продукта присоединения двух Yb-H связей к молекуле PhC=CPh - $[{tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2}Yb]_2(\mu-\eta^4:\eta^4-PhCHCHPh)$ (**16**) (Схема 14).



Схема 14. Реакция комплекса 10 с PhC=CPh

Магнитные измерения комплекса 16 показали, что он диамагнитен, а, значит, атом иттербия находится в двухвалентном состоянии. Соединение 16 хорошо растворимо в бензоле и толуоле, ограниченно растворимо в гексане, крайне чувствительно к кислороду и влаге воздуха, однако может храниться сколь угодно долго в инертной атмосфере или вакууме без каких-либо признаков разложения. В ¹Н ЯМР-спектре комплекса **16** присутствуют следующие сигналы: мультиплет метильных протонов третбутильной группировки 0,9 м.д., мультиплет метильных протонов изопропильных группировок 1,28-1,48 м.д. амидинатного лиганда, уширенный мультиплет метиновых протонов у экс-алкиновых атомов углерода и изопропильных группировок 3,26-3,57 м.д., мультиплет протонов ароматических колец 6,99-7,1 м.д.

Рентгеноструктурное исследование, проведенное для монокристаллических образцов 16, показало, что комплекс имеет димерную структуру, в которой два атома Yb(II) соединены за счет µ-мостикового 1,2-диметаллированного PhCHCHPh фрагмента. Каждый атом Yb связан с двумя бензильными атомами углерода (2.6218(16) и 2.6355(17) Å), ипсо- (2.66242(16) Å) и орто-углеродами (2.8568(18) Å) фенильного кольца, составляя η⁴-координацию [144]. Длины связей между атомами Yb и бензильными углеродами (2.6218(16), 2.6355(17) Å) в 16 несколько короче, чем в бензильном производном двухвалентного иттербия (Me₃SiC₆H₄NMe₂)₂Yb(THF)₂ [12]. Значение длины связи С-С между «эксалкиновыми» атомами углерода (1.482(3) Å) близко к значению одинарной связи [108]. Координация амидинатного лиганда на атом иттербия по η^{1} -амидо η^{6} -арено типу, как и в исходном гидридном комплексе 10, сохраняется.



Рис. 21. Молекулярная структура комплекса [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }Yb]₂(μ - η^4 : η^4 -PhCHCHPh) (16). Термические эллипсоиды вероятности приведены на уровне 30%; *i*Pr группы и атомы водорода не показаны. Длины

связей [Å] и углы [°]: Yb(1)-N(2) 2.4075(14), N(1)-C(1) 1.316(2), N(2)-C(1) 1.359(2), Yb(1)-C(30a) 2.6218(16), Yb(1)-C(30) 2.6355(17), Yb(1)-C(31) 2.6242(16), C(30)-C(30a) 1.482(3), Yb(1)-Ar_{Centr.} 2.416(5).

2.5.4. Каталитическое гидросилилирование толана фенилсиланом

Наличие в структуре комплекса 16 связей Yb-C привело к мысли, что данное соединение может быть промежуточным продуктом таких процессов гидрофункционализации, как гидросилилирование, гидрофосфинирование, 1,2-дифенилацетилена, гидроаминирование катализируемых гидридным комплексом 10. Гидросилилирование непредельных субстратов, катализируемое комплексами переходных металлов, является одним из наиболее простых и атомэкономных методов получения органосиланов, селективного органического синтеза (например, получение спиртов по реакции Флеминга-Тамао) [18], а также получения кремний содержащих полимеров. Поскольку комплекс 16 – продукт двойного присоединения связей Yb-H по тройной связи толана, была проведена гидросилилирования фенилсилана, реакция толана ДВУМЯ эквивалентами катализируемая 2 мольн.% гидридного комплекса 10, с целью получения продукта двойного гидросилилирования. Реакцию проводили в толуоле при комнатной температуре при перемешивании в течение часа. После перекристаллизации продукта из гексана был выделен продукт двойного гидросилилирования с выходом 99%. (Схема 15).



Схема 15. Гидросилилирование PhC=CPh фенилсиланом

Продукт двойного гидросилилирования представляет собой белый порошок, устойчивый на воздухе, хорошо растворимый в толуоле и гексане. В масс-спектре присутствует молекулярный пик отвечающий массе продукта двойного гидросилилирования (m/z: 393,1). Также продукт был идентифицирован с помощью ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В ¹Н ЯМР-спектре обнаружены сигналы атомов водорода при экс-алкиновых атомах углерода в виде синглета 3.15 м.д. и синглета меньшей интенсивности 3.06 м.д.. Протоны при атоме кремния проявляются в виде дублета дублетов с химсдвигом 4.61-4.69 м.д., а также в виде дублета дублетов меньшей интенсивности 4.06-4.16 м.д., относящегося к протонам при атоме кремния второго диастереомера с соотношениями 3:1. Также в спектре проявляются мультиплеты фенильных колец: дублет орто- 6.81-8.83 м.д., триплет пара- 6.90-6.93 м.д., триплет мета-6.98-7.02 м.д. протонов ароматических колец у атома углерода, мультиплет мета-и орто- протонов 7,25-7,26 м.д., триплет пара-протонов 7,34-7,38 м.д. ароматического кольца фенилсилильного фрагмента.

2.5.5. Реакция гидридного комплекса 10 с Ph₂PH

Для оценки основности/кислотности связи Yb(II)-Н проведена реакция комплекса **10** с эквивалентным количеством Ph₂PH. Реакция протекает в толуоле при 0°C с выделением H₂ и образованием димерного комплекса, в котором только один гидридный лиганд был замещен фосфидной группой [${tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2}$] Yb(μ -H)(μ -PPh₂)Yb{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }] (**17**) (Схема 16). Заместить второй гидридный анион в комплексе **10** не удается даже при действии избытка Ph₂PH при 50°C.



Схема 16. Реакция комплекса **10** с Ph₂PH.

Комплекс 17 хорошо растворим в ароматических углеводородах и умеренно растворяется в гексане. Кристаллические образцы комплекса 17, пригодные для РСА, были получены путем медленного концентрирования раствора в гексане при комнатной температуре. Молекулярная структура комплекса 17 представлена на рисунке 22. Согласно данным РСА комплекс 17 представляет собой димер, в котором два фрагмента { $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ } Yb связаны одним μ -мостиковым дифенилфосфидным гидридным И ОДНИМ μ-мостиковым лигандами. Четырехчленный фрагмент Yb-H-Yb-Р является плоским аналогично исходному гидридному комплексу 10. Расстояние Yb-Yb в 17 (3.7695(2) Å) ожидаемо больше, в сравнении с исходым комплексом 10 (3.3553(4) Å). Более объемный µдифенилфосфидный лиганд изменяет взаимную мостиковый ориентацию η^6 -координированные 10 фрагментов $\{tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2\}$ Yb. Так В ароматические кольца компланарны, а фрагменты { $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }Yb trans-ориентированы относительно фрагмента Yb₂H₂, в то время как в комплексе 17 значения двугранного угла плоскостей п⁶-координированных ароматических

колец составляет 32.3°. Длина связи Yb-P в **17** (2.8981(7) Å) сравнима со значениями ранее опубликованных фосфидных комплексов Yb(II): [{Me₂Si(C₅Me₄)(PC₆H₂-2,4,6-*t*Bu₃)}Yb(THF)₃] (2.851(4) Å) [145], [Yb{(μ-P*t*Bu₂)₂Li(THF)₂}] (2.948(1)–2.985(1) Å) [146].



Рис. 22. Молекулярная структура комплекса [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }Yb(µ-H)(µ-PPh₂)Yb{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }] (17). Атомы водорода и фрагменты *i*Pr групп не показаны; термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Длины связей (Å) и углы (°): Yb(1)-N(1) 2.3838(19), Yb(1)-P(1) 2.8981(7), Yb(1)-H(1) 2.22(4), Yb(1)-Yb(1A) 3.7695(2), Yb(1)-C_{Arene} 2.709(2)–2.874(3), Yb(1)-Arene_{Centroid} 2.438, N(1)-C(1) 1.358(3), N(2)-C(1) 1.316(3); Yb(1)-P(1)-Yb(1A) 81.13(3), Yb(1)-H(1)-Yb(1A) 116.5(4), P(1)-Yb(1)-H(1) 81.2(4), N(2)-C(1)-N(1) 120.1(2), Arene_{Centroid}-Yb(1)-N(1) 92.7.

В ¹Н ЯМР спектре комплекса 17, записанном в растворе C₆D₆ при 293 K, сигнал гидридного лиганда проявляется в виде дублета (8.25 ppm) ввиду расщепления на ядрах ³¹P (d, ²J_{PH} = 52 Hz) (Рис. 23). Этот сигнал имеет характерные сателлиты изза расщепления сигналов гидридного лиганда с ядрами ¹⁷¹Yb (¹J_{YbH} = 486 Hz). ¹Н ЯМР спектр комплекса 17 является доказательством того, что димерная структура комплекса сохраняется в растворе C₆D₆ (Рис. 23). ³¹P (¹H) ЯМР спектр комплекса 17 содержит синглет 30.9 ppm с сателлитами, обусловленными расщеплением сигнала на ядрах ¹⁷¹Yb (¹J_{YbP} = 810 Hz).



Рис. 23. А – ¹Н ЯМР спектр комплекса 17 (C₆D₆, 293 K); В – ¹Н{¹⁷¹Yb} ЯМР спектр комплекса 17 (C₆D₆, 293 K); С – ¹Н{³¹P} ЯМР спектр комплекса 17 (C₆D₆, 293 K).

2.5.6. Реакции гидридного комплекса 10 с субстратами, содержащими подвижный атом водорода.

Была реакционная способность гидридного исследована комплекса иттербия 10 в реакциях активации связей Х-Н, субстратов с подвижным атомом Установлено, гидридный водорода. что комплекс не реагирует С трифенилметаном и трет-бутилацетиленом. В случае 2,4,6-тритретбутилфенола, содержащего более кислый протон, его реакция с гидридным производным легко проходит при комнатной температуре в растворе толуола, сопровождается бурным выделением водорода. Из реакционной смеси были выделены малиновые Рентгено-структурное исследование установило порядок связей кристаллы. атомов в молекуле, однако, низкое качество кристаллов не дает возможности для обсуждения геометрических параметров комплекса 18. По данным РСА в ходе реакции наряду с окислением гидридных лигандов, происходит протонирование амидинатного лиганда. В кристаллическом состоянии комплекс 18 представляет собой димер за счет двух мостиковых фенолятных лигандов. На один атом иттербия димерного комплекса координировано два атома азота амидинатного лиганда и два атома кислорода мостиковых фенолятных лигандов, а на второй атом иттербия координировано три атома кислорода фенолятных лигандов (Схема 17).



Схема 17. Реакции комплекса 10 с соединениями, содержащими подвижный атом

водорода

2.6 Применение амидных и гидридных комплексов 1, 3-8 и 10 в каталитических реакциях гидрофункционализации

Синтез фосфор- и азот-содержащих органических соединений, которые используются, как промышленные И лабораторные широко реагенты. фармацевтические препараты, удобрения и пр. может быть перспективной сферой каталитического использования амидных и гидридных комплексов лантаноидов. [147, 1481. Каталитическая гидрофункционализация то есть реакция присоединения связей E-H (E = P, N) по кратным связям C-C, предлагает эффективный и элегантный синтетический подход получения таких соединений. Действительно, эта реакция является атом-экономной, природосберегающей синтетической методологией, позволяющей осуществлять контроль регио, хемои стереоселективности в условиях катализа [149, 150, 151, 152]. К настоящему времени значительный прогресс был достигнут в разработке эффективных и селективных катализаторов внутримолекулярного гидрофосфинирования [153, 154, 155, 156] и гидроаминирования [157, 158], в то время как развитие межмолекулярной версии этой реакции остается нерешенной проблемой.

2.6.1 Каталитическое межмолекулярное гидрофосфинирование стрирола и толана фенил- и дифенилфосфином на комплексах, стабилизированных азот-содержащими лигандами

Амидные **1Yb**, **1Ca**, **1Sm**, **3Yb**, **3Sm**, **4**, **5** и гидридный **10** комплексы были использованы как предшественники катализаторов реакции гидрофосфинирования стирола дифенилфосфином, которая выбрана в качестве модельной реакции. Все реакции показали себя региоселективными, ведущими к образованию исключительно продукта присоединения против правила Марковникова (Схема 17).

Комплексы 1Ca, 1Sm, 3Sm, 4 и 10 показывают наибольшую активность и позволяют достичь количественных конверсий за 2 часа при 60°C. Активность всей серии комплексов значительно превышает активность их бисамидных прекурсоров $[(Me_3Si)_2N]_2M(THF)_2$ (M = Ca, Yb, Sm), подчеркивая тем самым важность вспомогательного лиганда и дизайна каталитического центра в обеспечении каталитической активности. Стоит отметить, что комплекс кальция 1Ca показывает лучшую каталитическую активность, В сравнении с изоструктурным Yb аналогом 1Yb (100 vs. 58 % за 2 ч). Амидный комплекс самария 1Sm, содержащий тот же амидинатный лиганд, но не имеющий координированной молекулы ТГФ, также более активен, чем комплекс иттербия **1Уb**. В паре изоструктурных комплексов **3Sm** и **3Уb** соединение самария значительно более эффективно гидрофосфинировании В стирола дифенилфосфином, в сравнении иттербиевым аналогом **3Yb** (100 vs. 26%). В серии комплексов иттербия 1Уb, 3Уb, 4 тридентатный амидинатный лиганд, содержащий дополнительную донорную группу Ph₂P=O обеспечивает наибольшую каталитическую активность (58, 26 и 100 % конверсии). Гидридный комплекс 10 показывает лучшую каталитическую активность, в сравнении с амидным производным **1Уb.** Комплекс **5** приводит к 92% конверсии за 4 часа при 60 °С даже при загрузке катализатора 1 мольн.%. Однако, в присутствии 200 субстратов, конверсия достигла всего 15% за 8 эквивалентов часов,

предположительно по причине разрушения катализатора. Фактически в экспериментах проходивших более 2 часов при таких низких концентрациях катализатора, было замечено, что цвет раствора постепенно изменяется от темно-красного до бледно-желтого, что согласуется с окислением Yb(II) до Yb(III). Эта гипотеза подтверждается наблюдением широких резонансов во всех спектрах ЯМР снятых с неочищенных реакционных смесей, обусловленных наличием парамагнитных частиц Yb(III), особенно при высоких концентрациях стирола.

Ph + Ph₂PH
$$\xrightarrow{Cat.}$$
 Ph
 \xrightarrow{h} Ph Ph Ph Ph

Схема 17. Каталитическое гидрофосфинирование стирола и Ph₂PH, катализируемое комплексами 1Yb, 1Ca, 1Sm, 3Yb, 3Sm, 4, 5.

$\mathbb{N}^{\underline{o}}$	Кат.	Т, ч	Конверсия, % ^а
1	1Yb	2	58
2	1Ca	2	100
3	1Sm	2	100
4	3 Sm	2	100
5	3 Yb	2	26
6	4	2	100
7	5	2	71
8	10	2	100
9	$[(Me_3Si)_2N]_2Yb(THF)_2$	2	24
10	$[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2$	2	15
11	$[(Me_3Si)_2N]_2Ca(THF)_2$	2	23

Таблица 1. Каталитическое гидрофосфинирование стирола и Ph₂PH.

 $[Cтирол]_0/[Ph_2PH]_0/[Kat.]_0 = 50:50:1, T[^{\circ}C]=60.$ ^аКонверсия стирола и фосфина определялись методом ¹Н и ³¹Р ЯМР спектроскопии.

Кинетические данные об этой реакции были получены при использовании комплекса 5 в качестве пре-катализатора с относительно большими загрузками (>

6.6 фосфина от времени реакции мольн.%). Зависимость концентрации исследовали, используя большой избыток стирола при трех разных соотношениях [фосфин]/[5]. Во всех случаях были обнаружены близкие значения кажущихся констант скорости (0.107 с⁻¹, 0.133 с⁻¹ и 0.125 с⁻¹, то есть 0.120 \pm 0.013 с⁻¹), что указывает на нулевой порядок по фосфину (Рисунки 24-26). Другой интересный аспект - это индукционный период, который также наблюдался во всех случаях. Фактически. чем больше количество фосфина В реакции, тем короче индукционный период: 3 эквивалента - 98 с; 7 эквивалентов - 81 с; 15 эквивалентов - 36 с (Рисунки 24-26). Можно предположить, что амидный комплекс двухвалентного иттербия реагирует с фосфином, образуя истинный катализатор, предварительно названный Yb(II)-PPh₂. К сожалению, попытки получить предполагаемый истинный фосфидный катализатор с помощью стехиометрических реакций Ph₂PH с 5 пока что оказались безуспешными.



24. PPh₂H Рис. Зависимость конверсии ОТ времени реакции гидрофосфинирования, катализируемого комплексом 5 в 0.6 C_6D_6 . ΜЛ $[PPh_2H]_0$: [Стирол]_0: [**5**]_0 = 3:70:1, T = 60 °С. Общий объем = 685µл, [**5**]_0 = 14 mM.



Рис. 25. Зависимость PPh₂H конверсии ОТ времени реакции гидрофосфинирования, катализируемого комплексом 5 0.6 C_6D_6 . В ΜЛ $[PPh_2H]_0$: [Стирол]_0: [**5**]_0 = 7:70:1, T = 60 °С. Общий объем = 720µл, [**5**]_0 = 18 mM.



Рис. 26. Зависимость конверсии PPh₂H ОТ времени реакции гидрофосфинирования, катализируемого комплексом 5 В 0.6 ΜЛ C_6D_6 . $[PPh_2H]_0$: [Стирол]_0: [**5**]_0 = 15:70:1, T = 60 °С. Общий объем = 706µл, [**5**]_0 = 14 mM.

Дальнейшие эксперименты проводились с целью определения частного порядка реакции по стиролу, используя постоянные концентрации катализатора и фосфина и варьируя концентрацию стирола в реакционной смеси в десятикратном диапазоне (0.33–2.61 М). Аналогичные описанным выше эксперименты дали частный порядок по стиролу, который составил 0.72 ($R^2 = 0.985$) (Рис. 27). Однако из-за узкого диапазона используемых концентраций (ввиду экспериментальных ограничений) присутствует значительная ошибка измерений, но полученные значения вполне согласуются первым порядком реакции по стиролу ($R^2 = 0.962$).

108


Рисунок 7ярного гидрофосфинирования стирола и Ph₂PH, катализируемой комплексом 5 при разных концентрациях стирола (0.33, 0.66, 1.33 и 2.61 М). Условия реакции: 60 °C, $[5]_0 = 10.0 \text{ mM}$, $[5]_0/[Ph_2PH]_0 = 1:8$, $C_6D_6 + Ph_2PH + стирол = 0.6 \text{ mL}$.

Первый порядок реакции по стиролу обычно наблюдается для реакций межмолекулярного гидрофосфинирования стирола, катализируемых двухвалентными металлами 2 и 3 групп [90, 159, 160], мы предполагаем такой же порядок и в нашем случае.

С целью определения частного порядка реакции по катализатору конверсия фосфина исследовалась, используя большой избыток стирола и различные концентрации катализатора (в десятикратном диапазоне 6.25–63 mM) в то время как общий объем субстратов и растворителя оставался неизменным. Кажущиеся константы скорости реакции были определены до 70% конверсии субстратов. График зависимости $\ln(k_{app})$ от $\ln([5]_0)$ дал прямую линию ($R^2 = 0.957$) с наклоном, указывающим на частный порядок реакции по катализатору равный 0,5 (Рисунок 28).



Рисунок 28. График зависимости $\ln(k_{app})$ от $\ln([5]_0)$ для реакции межмолекулярного гидрофосфинирования стирола и Ph₂PH, катализируемой комплексом 5 при разных концентрациях катализатора (6.25, 13.0, 25.0, 34.0, 47.0 и 63.0 ммоль). Условия реакции: 60 °C, [стирол]_0 = 1.34 M, [стирол]_0/[Ph_2PH]_0 = 10:1, C_6D_6 + Ph_2PH + стирол = 0.6 mL.

Фактические данные, полученные используя комплекс **5**, показывают нулевой порядок реакции по фосфину и первый порядок по стиролу. Основываясь на предыдущих результатах с родственными каталитическими системами на основе Yb(II) [91], можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является внедрение олефина по связи Yb-P, а метатезис σ-связи проходит быстрее. Истинная каталитическая частица (предположительно Yb(II)-фосфид) вероятно представляет собой димер в растворе, о чем свидетельствует наблюдаемый порядок по катализатору равный 0.5, либо имеет место явление обратимой агрегации димер-мономер.

Комплексы **1Yb**, **1Ca**, **1Sm**, **3Yb**, **3Sm**, **4**, **5** и **10** были использованы в качестве пре-катализаторов межмолекулярного гидрофосфинирования стирола первичным фосфином PhPH₂. Каталитические тесты проводились либо без растворителя ([стирол]:[PhPH₂] = 1:1), либо в растворе C_6D_6 при 60°C в присутствии 2 мольных процентов прекатализатора (Схема 18, Таблица 2).

Комплексы 1Yb, 1Ca, 1Sm, 3Yb, 3Sm, 4, 5 и 10 катализируют присоединение PhPH₂ к стиролу. Удивительно, но, в случае фенилфосфина, по сравнению с дифенилфосфином, реакция присоединения к стиролу проходит намного медленнее. Все катализаторы оказались очень хемоселективными и приводят к образованию продукта однократного присоединения - вторичному фосфину (PhCH₂CH₂)PhPH с селективностью выше 95%. Более того все катализаторы позволяют проводить реакцию гидрофосфинирования региоселективно с образованием исключительно продукта присоединения против правила Марковникова (2,1-присоединение). На каталитическую активность комплексов влияют как природа центрального атома металла, так и природа вспомогательного лиганда. В серии комплексов, содержащих один тот же амидинатный лиганд, каталитическая активность уменьшается в порядке 1Са≥1Sm>1Yb. Частоты обращения каталитических циклов (ТОF) находятся в диапазоне $\approx 0.3-0.7$ ч⁻¹. Однако использование тридентатного амидинатного лиганда позволяет значительно увеличить каталитическую активность: для комплекса **3Sm** TOF=8.3 ч⁻¹. Гидридный комплекс **10** показывает лучшую каталитическую активность, в сравнении с его амидным производным **1Yb**.



Схема 18. Каталитическое гидрофосфинирование стирола и PhPH₂, катализируемое комплексами 1Yb, 1Ca, 1Sm, 3Yb, 3Sm, 4, 5 и 10.

Таблица 2. Каталитическое гидрофосфинирование стирола и PhPH₂ № Кат. t. ч. Конверсия % Втор-Р / Трет-

$\mathbb{N}^{\underline{\mathrm{o}}}$	Кат.	t, ч	Конверсия,%	Втор-Р / Трет-Р
1 ^a	1Yb	60	41	99:1
2^{a}	1Ca	60	100	96:4

3 ^a	1Sm	60	94	95 : 5
4^{a}	3Yb	60	86	95 : 5
5	3Sm	2	63	97:3
6	3Sm	6	100	95 : 5
7^{a}	3Sm	4	99	97:3
8	4	2	26	98:2
9 ^a	4	2	92	98:2
10 ^a	5	60	61	95 : 5
11 ^a	10	60	100	99:1

 $[Cтирол]_0/[PhPH_2]_0/[Kat.]_0 = 50:50:1, [Kat.]_0 = 17.5 mM, T[°C]=60, в C_6D_6.$ Конверсия стирола и фосфина, а также хемоселективность реакци определялись методом ¹H и ³¹P ЯМР спектроскопии. ^аРеакция без растворителя [Kat.]_0 = 80.5 mM, T[°C]=60.

Для того чтобы оценить влияние электронных свойств стирольных субстратов на скорость реакции, была проведена серия каталитических тестов гидрофосфинирования стиролов, имеющих различные заместители в параположении ароматического кольца фенилфосфином. Ряд функциональных групп оказались толерантными в гидрофосфинировании стирола. Комплекс 2Sm, который показал наилучшую каталитическую активность В гидрофосфинировании незамещенного стирола, был выбран В качестве катализатора. Обнаружено, что электрон-акцепторные заместители (Cl, F) не влияют на скорость реакции (Таблица 3, № 2, 3), в то время как для стиролов, содержащих электрон-донорные группы (tBu, OMe), установлено значительное снижение скорости реакции (Таблица 3, № 5-6). Неожиданно, в случае р-Местирола, имеющего электрон-донорный Ме заместитель, скорость реакции остается сравнимой со скоростью для незамещенного стирола (Таблица 3, № 4). Полученные результаты сопоставимы с ранее опубликованными наблюдениями групп Hill [161] и Carpentier [91, 160], которые предполагают стабилизацию частичного отрицательного заряда бензильного атома углерода в поляризованном

четырехцентровом кольце во время лимитирующей стадии процесса под действием электрон-акцепторных пара-заместителей. И напротив, электрондонорные пара-заместители фенильного кольца стирольного субстрата дестабилизируют переходное состояние.

Таблица 3. Каталитическое гидрофосфинирование пара-замещенных стиролов с PhPH₂ катализируемое комплексом **3Sm**.

N⁰	t, ч	Стирол	Конв.,%	Втор-Р / Трет-Р
1	4	р-Н-Стирол	99	97:3
2	4	р-F-Стирол	88	98:2
3	4	р-Cl-Стирол	99	97:3
4	4	р-Ме-Стирол	90	96:4
5	4	p-tBu-Стирол	30	100 : 0
6	4	р-ОМе-Стирол	14	100 : 0

[Стирол]₀/[PhPH₂]₀/[Кат.]₀ = 50:50:1 [Кат.]₀ = 80.5 mM, T[°C]=60. Конверсия стирола и фосфина, а также хемоселективность реакци определялись методом ¹Н и ³¹Р ЯМР спектроскопии.

Комплексы **1Yb**, **1Ca**, **1Sm**, **3Yb**, **3Sm**, **4**, **5** и **10** позволяют осуществить присоединения PhPH₂ к тройной интернальной C=C связи толана (Схема 18). Высокая (84%) и количественная конверсии субстратов были достигнуты при использовании комплексов **1Ca** и **4**. Неожиданно, в серии комплексов **1Yb**, **1Ca** и **1Sm**, имеющих один и тот же амидинатный лиганд, комплекс самария, несмотря на самый большой ионный радиус, показал наименьшую активность (24% vs 56% для **1Yb**). Все комплексы, используемые в гидрофосфинировании толана, приводят к образованию смеси E- и Z-изомеров. Наивысшая селективность образования E-изомера наблюдается для комплекса **1Sm** (E:Z =83 :17).



Схема 18. Каталитическое гидрофосфинирование толана с PhPH₂. **Таблица 4.** Каталитическое гидрофосфинирование толана с PhPH₂.

N⁰	Кат.	t, ч	Конверсия, %	E/ Z, %
1	1Yb	70	56	70:30
2	1Sm	70	24	83:17
3	1Ca	70	84	58:42
4	3Yb	70	37	33:67
5	3Sm	70	35	28:72
6	4	70	100	36 : 64
7	10	70	76	73:27

 $[Tолан]_0/[PhPH_2]_0/[Kат.]_0 = 50:50:1, T[°C]=60.$ Конверсия стирола и фосфина, а также хемоселективность реакци определялись методом ¹Н и ³¹Р ЯМР спектроскопии..

К сожалению, попытки получить предполагаемый истинный фосфидный катализатор с помощью стехиометрических реакций Ph_2PH с 1Sm, 3Yb, 3Sm, 4, 5 пока что оказались безуспешными, во всех случаях наблюдалось образование маслянистых продуктов, содержащих продукты окисления И диспропорционирования комплексов. Реакция гидридного комплекса 10 с избытком Ph₂PH приводит к образованию димерного комплекса 17, который выступает в роли каталитической частицы. В случае комплекса 1Yb в течение реакции достаточно быстро (2-3 мин.) происходит элиминирование амина и образование фосфидного комплекса (Схема 18), который является истинным катализатором, его присутствие мы видим в ³¹Р ЯМР-спектре. Но со временем (4-5 ч) непрореагировавшие молекулы фосфина замещают уже стабилизирующий лиганд, в результате чего происходит образование черного нерастворимого

каталитически неактивного порошка. Методом ЯМР-спектроскопии установлено, бисфосфидный (Ph₂P)Yb(THF) что ЭТО комплекс иттербия С одной координированной молекулой ТГФ (Схема 18). Комплекс $[{Ph_2P}_2Yb{Py}_4]$ (19) (Рис. 29) был выделен в кристаллическом виде путем медленной концентрации насыщенного раствора комплекса в пиридине при комнатной температуре. Бисфосфидный комплекс образуется не в результате диспропорционирования несимметричных комплексов, поскольку вторым продуктом реакции является протонированный лиганд амидин $[{tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2}H],$ который был выделен в виде прозрачных кристаллов с выходом 60%. Описанный процесс является еще одним типом деактивации катализатора в ходе каталитического гидрофосфинирования, c превращения наряду окислением И диспропорционированием катализатора в присутствие субстратов.



Схема 18. Стехиометрическая реакция комплекса 1Yb с Ph₂PH.

Кристаллы 19 были путем комплекса получены медленного концентрирования раствора в дейтеропиридине при комнатной температуре. В комплекс 19 кристаллическом состоянии мономерен. Координационное представляет собой тетрагональную бипирамиду окружение металла С молекулами пиридина в основании и фосфидными лигандами в вершинах

бипирамиды (Рис. 29). Угол P-Yb-P составяет 180°, как и в известном бисфосфидном комплексе [$\{Ph_2P\}_2Yb\{THF\}_4$] [162].



Рис. 29. Молекулярная структура комплекса [{Ph₂P}₂Yb{Py}₄] (19). Термические эллипсоиды вероятности приведены на уровне 30%; атомы водорода не показаны. Длины связей [Å] и углы [°]: Yb(1)-N(1) 2.536(2), Yb(1)-N(1)#1 2.536(2), Yb(1)-N(2) 2.557(2), Yb(1)-N(2)#1 2.557(2), Yb(1)-P(1)#1 3.0133(9), Yb(1)-P(1) 3.0134(9), P(1)#1-Yb(1)-P(1) 180.0.

Уменьшить влияние описанного процесса деактивации катализатора можно, если сделать связь метал-стабилизирующий лиганд более прочной Поскольку связь Ln-O (190±3 ккал/моль) [163, 164] термодинамически значительно прочнее связи Ln-N (123±10 ккал/моль) [163, 164], перспективным направлением развития каталитического гидрофосфинирования является использование в катализаторах стабилизирующих кислород-содержащих лигандов.

2.6.2 Каталитическое межмолекулярное гидрофосфинирование стиролов фенилфосфином на комплексах, стабилизированных кислородсодержащими лигандами

Предварительное исследование каталитической активности комплексов 6-8 в реакции гидрофосфинирования стирола фенилфосфином проводилось при соотношении ([Стирол]₀/[PhPH₂]₀/[Кат.]₀ = 50/50/1). В сравнительных целях проведены каталитические тесты с бисамидными комплексами $Yb{N(SiMe_3)_2}_2$ THF₂ (**0Yb**) и Sm{N(SiMe_3)_2}_2 THF₂ (**0Sm**). Полученные данные каталитических экспериментов представлены в таблице 5. В выбранных экспериментальных условиях реакции проходили очень хемоселективно с образованием вторичного фосфина (sec-P) с селективностью выше 95%, т.е. образовывалось менее 5% третичного фосфина. Реакция проходит региоспецифично с образованием исключительно продукта присоединения против правила Марковникова.

Таблица 5. Каталитическое гидрофосфинирование стирола с PhPH₂, катализируемое комплексами **6-8**.

Ph		+ PhPH ₂ Cat. 6-8 C ₆ D ₆ 25-60°C	Ph B	Рі Р стор-Р	H + Ph Tpe	Ph P P P P Ph Ph Ph
N⁰	Кат.	[Ст] ₀ /[PhPH ₂] ₀ /[Кат] ₀	T(°C)	t, ч	Конверсия,% ^а	Втор-Р/Трет-Р ^ь
1	0Yb	50/50/1	60	24	8	99:1
2	0Sm	50/50/1	60	24	18	99:1
3	6	50/50/1	60	24	1	-
4	7	50/50/1	60	24	52	99:1
5	8Yb	50/50/1	60	0.5	100	94 : 6
6	8Yb	50/50/1	25	1	74	97:3
7	8Sm	50/50/1	60	0.5	80	97:3
8	8Sm	50/50/1	25	1	63	97:3

9	8Yb	100/100/1	25	3	72	99:1
$10^{\rm c}$	8Yb	100/100/1	60	3	91	95 : 5
11 ^d	8Yb	200/200/1	60	3	82	96 : 6
12^{e}	8Yb	500/500/1	60	0.5	66	93:7
13 ^e	8Yb	500/500/1	60	15	100	93:7
14^{f}	8Yb	2500/2500/1	60	72	86	80:20
15	8Yb	100/50/1	60	3	100	0:100
16 ^g	8Yb	100/100/1	25	3	100	99:1

Реакции проводились в растворе бензола- d^6 (0.4–0.5 мл) с начальной концентрацией [Кат.]₀ = 11.5 µМ. Образование вторичного фосфина было 100% региоселективно против правила Марковникова, как установлено ЯМР-спектроскопией. ^аКонверсия стирола определялась ¹Н ЯМР-спектроскопией. ^bХемоселективность продуктов определялась по ³¹Р ЯМР-спектроскопии. ^c[Кат.]₀ = 9.35 µM. ^d[Кат.]₀ = 7.95 µM. ^e[Кат.]₀ = 6.99 µM. ^f[Кат.]₀ = 1.62 µM. ^gРеакция проводилась в ампуле Шленка при постоянном перемешивании.

Наилучшие результаты показали комплексы 8Yb и 8Sm, содержащие $\{LO^{NO4}\}^{-}$ c наибольшей дентатностью. лиганд Активность комплексов увеличивается с увеличением дентатности лиганда. Для тетрадентатного лиганда {LO^{NO2}}⁻ комплекс Yb(II) более активен, чем изоструктурный комплекс кальция [111]. Низкая активность комплекса иттербия 6, по сравнению его кальциевым аналогом [111], может быть следствием его низкой растворимости. Присутствие вспомогательного лиганда необходимо, поскольку бисамидные комплексы в экспериментальных условиях показывают низкую каталитическую очень активность.

Дальнейшие реакции проводились с самым активным пре-катализатором **8Yb**. Он оказался достаточно стабильным, чтобы выдержать до 2500 эквивалентов субстратов и достичь 86% конверсии (TON = 2150, TOF≈31ч⁻¹) за 72 часа, хотя конечная хемоселективность была ниже в таких жестких условиях, требующих длительного нагревания. Превосходные конверсия и хемоселективность наблюдались при использовании до 500 эквивалентов субстратов, а время реакции оставалось достаточно коротким. Интересно, что при начальном соотношении

 $[Cтирол]_0/[PhPH_2]_0/[8Yb]_0 = 100/50/1$ происходит количественное и селективное образование третичного фосфина за 24 часа.

возможности гидрофосфинирования, Для того чтобы оценить как синтетического метода образования третичных фосфинов, комплекс 8Yb был использован для one-pot синтеза несимметричных фосфинов, содержащих три фосфора. После полного разных заместителя атома превращения V гидрофосфинирования одного эквивалента стирола фенилфосфином (2 часа, RT), в реакционную смесь был добавлен второй эквивалент стирола. Проведена серия таких тестов с различными заместителями в пара положении стирольного субстрата. В случае обычного стирола, а также его хлор и фтор замещенных производных, вторая стадия процесса проходит количественно за 3 часа с образованием смешанноалкильного третичного фосфина. С tBu-замещенным стиролом реакция проходит медленнее, достигая конверсии 56% за 20 часов. Скорость реакции чувствительна к электронным эффектам в стирольном субстрате и увеличивается в ряду. OMe <tBu < H, F, Cl.



Схема 20. Двухстадийный one-pot синтез третичных фосфинов, катализируемый комплексом 8Yb

2.6.3 Кинетический анализ гидрофосфинирования *p*-tBu-стирола фенилфосфином, катализируемого комплексом 8Yb

Для установления механизма реакции проведены кинетические измерения, наиболее ЭТОГО субстратом и подходящим для оказался *p*-tВи-стирол. ^{1}H ЯМР-Кинетические исследования проводились с использованием спектроскопии. Реакции проводились в растворе С₆D₆, в качестве катализатора выступал комплекс **8**Yb. Для определения порядка реакции по фосфину зависимость конверсии фосфина от времени реакции исследовали, используя большой (3-5)кратный) избыток стирола И разные соотношения фосфин/катализатор. Во всех случаях были обнаружены линейные зависимости конверсии от времени, что указывает на нулевой порядок по фосфину (Рисунок 30). Для определения порядка реакции по стиролу зависимость конверсии стирола от времени реакции исследовали, используя большой (3-10 кратный) избыток фосфина и разные соотношения стирол/катализатор. Зависимости логарифма концентрации стирола от времени имеют линейный вид, что свидетельствует о первом порядке реакции по пара-третбутил стиролу (Рисунок 31). Однако, соответствующие кажущиеся константы скорости линейно уменьшаются с увеличением концентрации стирола от $[4.3170(1)] \times 10^{-5}$ до $[2.9830(1)] \times 10^{-5}$ с⁻¹ (Рисунок 32). Это указывает на ингибирование катализатора субстратом. Такие ингибирования катализатора были случаи описаны для гидроаминирования/циклизации аминоалкенов [165] И гидроалкоксилирования/циклизации алкинильных спиртов [166], катализируемых комплексами щелочноземельных элементов. Для определения порядка реакции по катализатору зависимость конверсии стирола от времени реакции исследовали, используя постоянное соотношение фосфин/стирол и разные начальные концентрации катализатора. Обнаружен первый порядок реакции по катализатору (Рисунки 33-34). По данным измерений было установлено кинетическое гидрофосфинирования пара-третбутил уравнение скорости стирола фенилфосфином: $v = k[p-tBu-стирол]^{1}[8Yb]^{1}$.

Активационные параметры реакции $\Delta H^{\neq} = 7.2 \ \text{ккал}^* \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S^{\neq} = -46.4 \ \text{кал}^* \text{моль}^{-1}$ К⁻¹ были определены по методу Айринга в диапазоне температур 25–75 °C. Это соответствует значению ΔG^{\neq} 21.0 ккал моль⁻¹ при 25 °C. Эти значения указывают на то, что реакция по существу контролируется высоким энтропийным барьером с ассоциативным механизмом, включающим высоко упорядоченное переходное состояние.



Рис. 30. Зависимость конверсии PhPH₂ от времени реакции гидрофосфинирования p-tBu-стирола, катализируемой комплексом **8Yb** в C₆D₆. Условия реакции: [PhPH₂]₀/[p-tBu-стирол]₀/[**8Yb**]₀ = 30/100/1, [**8Yb**]₀ = 18.0 mM; T = 25 °C; общий объем 0.6 мл.



Рис. 31. Зависимость ln([p-tBu-стирол]₀/[p-tBu- стирол]_t) от времени реакции гидрофосфинирования p-tBu-стирола фенилфосфином, катализируемой

комплексом **8Yb** в C₆D₆. Условия реакции: [PhPH₂]₀/[p-tBu-стирол]₀/[**8Yb**]₀ = 100/X/2.5, [**8Yb**]₀ = 45.0 mM; T = 25 °C; общий объем 0.6 мл; X = 10 (�), 15 (•), 25 (�), 30 (▲) эквивалентов.



Рис. 32. Зависимость кажущейся константы скорости от концентрации рtВи-стирола для реакции гидрофосфинирования p-tВи-стирола фенилфосфином, катализируемой комплексом **8Yb** в C₆D₆. Условия реакции: [PhPH₂]₀/[p-tBuстирол]₀/[**8Yb**]₀ = 100/X/2.5, [**8Yb**]₀ = 45.0 mM; T = 25 °C; общий объем 0.6 мл; X = 10, 15, 25, 30 эквивалентов.



Рис. 33. Зависимость ln ($k_{каж}$) от ln [**8Yb**] для реакции гидрофосфинирования p-tBu-стирола фенилфосфином, катализируемой комплексом **8Yb** в C₆D₆. Условия peaкции: [PhPH₂]₀/[p-tBu-стирол]₀/[**8Yb**]₀ = 100/25/X; T = 25 °C; [PhPH₂]₀ = 1.08 mM; [p-tBu-стирол]₀ = 0.27 mM; общий объем 0.6 мл; [**8Yb**]₀ = 10.8, 18.9, 27.0, 35.5, 43.3 mM.



Рис. 34. Зависимость $k_{\text{каж}}$ vs $[8Yb]_0$ для реакции гидрофосфинирования рtBu-стирола фенилфосфином, катализируемой комплексом 8Yb в C₆D₆. Условия реакции: [PhPH2]0/[p-tBu-стирол]₀/[8Yb]₀ = 100/25/X; T = 25 °C; [PhPH₂]₀ = 1.08 mM; [p-tBu- стирол]₀ = 0.27 mM; общий объем 0.6 мл; $[8Yb]_0$ = 10.8, 18.9, 27.0, 35.5, 43.3 mM.



Рис. 35. График Айринга для реакции гидрофосфинирования p-tBu-стирола фенилфосфином, катализируемой комплексом **8Yb** в C_6D_6 в температурном диапазоне 25–75 °C. Условия реакции: [PhPH₂]₀/[p-tBu-styrene]₀/[**8Yb**]₀ = 25/25/1; общий объем 0.6 мл; [**8Yb**]₀ = 36.0 mM.

Было изучено влияние заместителей в стирольных производных на скорость реакции гидрофосфинирования фенилфосфином пара-замещенных стиролов (p-Xстирол, X = CF₃, F, Cl, Br, H, tBu, Me, и OMe) и мета-OMe-стирола. Использование p-CF₃-стирола приводит к мгновенной деактивации катализатора и образованию черных осадков, вероятно, это связано с протеканием побочной реакции металлоцентра со фторированной группой. Реакции с p-Cl-стиролом и pВг-стиролом проходят очень быстро, и в кинетическом исследовании удается получить лишь несколько точек до того, как будет достигнута полная конверсия. Рисунок 36 подтверждает, что скорость реакции увеличивается с увеличением констант Гаммета заместителей (за исключением фторидного заместителя) в ряду: p-OMe ($\sigma_p = -0.27$) < p-tBu ($\sigma_p = -0.20$) < p-Me ($\sigma_p = -0.17$) < p-F ($\sigma_p = 0.06$) < p-H ($\sigma_p = 0$) < m- OMe ($\sigma_m = 0.12$) < p-Br ($\sigma_p = 0.23$) \approx p-Cl ($\sigma_p = 0.23$) [167]. Это может указывать на то, что винильная связь стирола в переходном состоянии поляризуется, и имеет отрицательный заряд у атома углерода в α -положении. Аналогичный сценарий известен для щелочноземельных катализаторов [90, 91, 159, 160].



Рис. 36. Зависимость конверсии PhPH₂ от времени реакции гидрофосфинирования p-X-стирола фенилфосфином, катализируемой комплексом **8Yb** в C₆D₆. Условия реакции: [PhPH₂]₀/[p-X-стирол]₀/[**8Yb**]₀ = 25/25/1; T = 25 °C; общий объем 0.6 мл; [**8Yb**]₀ = 36.0 mM; X = Cl, H, F, Me, tBu, OMe.

На основе этой аналогии со щелочноземельными элементами, а также уравнении скорости реакции, можно предположить, что лимитирующей стадией процесса гидрофосфинирования является внедрение олефина по связи [Yb]-фосфид (Схема 21).



Схема 21. Предположительный механизм гидрофосфинирования стирольных производных фенилфосфином, катализируемого комплексами Ln(II)

2.6.4 Постадийное алкилирование фенилфосфина *p*-tBu-стиролом, катализируемое комплексом 8Yb

Для чтобы реакций того понять причину хемоселективности гидрофосфинирования была исследована кинетика постадийного алкилирования фенилфосфина двумя эквивалентами пара-третбутил стирола. Реакция проводилась под контролем ЯМР в растворе C₆D₆ при 25°C при соотношении [PhPH₂]₀/[p-tBu-стирол]₀/[**8Yb**]₀ = 25/50/1 и [**8Yb**]₀ = 72.2 mM. Кинетический профиль концентраций не типичен для последовательных реакций [168].

Образование вторичного фосфина полностью хемоселективно и только когда фенилфосфин полностью прореагировал, только тогда начинается образование третичного фосфина примерно через 5 часов (Рисунок 37). Как ожидалось ввиду нулевого порядка реакции по PhPH₂, его расходование имеет линейный вид первые минимум 120 минут до начала исчерпания субстрата. Расходование стирола на первой стадии (отвечающей образованию вторичного фосфина, t<300 минут) и на второй стадии (отвечающей образованию третичного фосфина, t>300 минут) ожидаемо отвечает первому порядку реакции по паратретбутилстиролу. Отметим, что кажущиеся константы скорости двух стадий соизмеримы $k_{\text{каж}}$, 1 = [4.667(1)] × 10⁻⁵ c⁻¹ и $k_{\text{каж}}$, 2 = [11.500(1)] × 10⁻⁵ c⁻¹. Также скорость расходования вторичного фосфина на второй стадии ($k_2 = [6.815(1)] \times$ 10^{-3} моль× π^{-1} × c^{-1}) сравнима с обнаруженной константой расходования фенилфосфина на первой стадии (k₁ = $[8.275(1)] \times 10^{-3}$ моль×л⁻¹×с⁻¹). Другими словами, скорости реакции первичного и вторичного фосфинов с паратретбутилстиролом очень близки. На основе этого, примечательно, что образование третичного фосфина начинается только после полного расходования фенилфосфина и количественного образования вторичного фосфина, примерно после 300 минуты превращения. Такие превращения сопутствуют повторному ускорению скорости реакции пара-третбутилстирола в начале второй стадии (Рисунок 37). Эти наблюдения предполагают, что хотя вторичный фосфин и

близок к фенилфосфину с точки зрения кинетики, но гораздо менее активен в реакции метатезиса σ-связи интермедиата.



Рис. 37. Зависимость конверсии реагентов от времени реакции гидрофосфинирования p-tBu-стирола фенилфосфином, катализируемой комплексом **8Yb** в C₆D₆ при 25 °C. Условия реакции: [PhPH₂]₀/[p-tBu-стирол]₀/[**8Yb**]₀ = 25/50/1; общий объем 0.6 мл; [**8Yb**]₀ = 72.2 mM.

2.6.5 Каталитическое гидроаминирование на комплексах Ln(II)

Была кратко исследована каталитическая активность комплексов **1Yb**, **3Yb** и 5 в реакции межмолекулярного гидроаминирования стирола пирролидином Ln(II), (Таблица 6). Установлено, что комплексы стабилизированные фенолятными лигандами 6-8, каталитической активности не проявляют Эксперименты проводились без растворителя, используя чистые субстраты и 2 мольн. % пре-катализатора при 60°С. Результаты каталитических тестов представлены в Таблице 6. Во всех случаях наблюдается образование только продукта присоединения против правила Марковникова. Комплекс 5 показал себя наиболее активным, демонстрируя практически количественную конверсию за 31 час, несколько лучше, чем комплекс **ЗУb** и намного лучше, чем комплекс **1Уb**. Фактически при использовании в качестве катализатора комплекса 1Уb, цвет реакционной смеси в течение нескольких минут изменяется с красного на желтый, указывая на быстрое окисление катализатора. В этом случае, в отличие от реакционных смесей гидроаминирования проводящихся при использовании комплексов **ЗУb** и **5**, ЯМР спектр неочищенной смеси показывает очень широкие резонансы, указывая на присутствие частиц Yb(III). Важно отметить, что пока неидентифицируемые соединения, которые образуются в результате окисления комплекса 1Ув в условиях реакции, не активны, как катализаторы (или значительно менее активны, чем комплекс 1Yb). Это косвенно свидетельствует о частицы том, что истинные каталитические В этих реакциях гидрофункционализации являются соединениями двухвалентного иттербия. Каталитическая активность пре-катализаторов **ЗУb** и **5** в лучшую сторону отличается от другого амидного комплекса Yb(II), содержащего моноанионный анилидо-иминный лиганд [91], который не позволяет осуществление реакции гидроаминирования в тех же условиях: комплекс мгновенно разрушается (скорее всего окисляется) в присутствии стирола и пирролидина (об этом также свидетельствует быстрое изменение цвета реакционной смеси из фиолетового в

светло желтый одновременно с образованием осадка) и из реакционной смеси были выделены только исходные субстраты [91].

Таблица 6. Межмолекулярное гидроаминирование стирола пирролидином, катализируемое комплексами **1Yb**, **3Yb** и **5**

	+ + + + + + + + + + + + + + + + + + +	b, 3Yb, 5 (2 mol-% 60 °C, 31 h	
No	Комплекс [мольн. %]	Время,	Конв. [%]
		႞ၛ႞	
1	1Yb (2.0)	31	12
2	3Yb (2.0)	31	85
3	5 (2.0)	31	96

Глава III. Экспериментальная часть.

3.1 Физико-химические методы исследования.

Элементный анализ. С-, Н-, N- анализ выполнен на приборе «Perkin-ElmerSeriesIICHNS/OAnalyser 2400». Образцы соединений (1-10 мг) помещали в атмосфере сухого азота в специальные алюминиевые гильзы, которые после заполнения были герметично запрессованы для определения массы навески. Содержание РЗЭ определялось методом комплексонометрического титрования (Трилон Б) с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали на приборе «Bruker-Vertex 70». Образцы соединений готовили в атмосфере сухого аргона в виде суспензий в вазелиновом масле.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P регистрировали на приборах BrukerDPX 200, BrukerAvanceIII 400. Химические сдвиги определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей. Химические сдвиги приведены в миллионных долях, для ¹H и ¹³C относительно SiMe₄, для ³¹P относительно H₃PO₄(водн). Отнесение сигналов выполнено на основе одномерных (¹H, ¹³C {¹H}) и двумерных спектров ЯМР (COSY, HMBC, HMQC).

Рентгеноструктурный Дифракционные анализ. данные для монокристаллов синтезированных соединений были получены на дифрактометре SMARTAPEX (графитовый монохроматор, ϕ - ω -сканирование, Мо_{ка} излучение, λ = 0.71073 Å). В большинстве случаев программа SADABS [169] использована для введения поправок на поглощение. Структуры были расшифрованы прямыми методами с использованием SAINTPlus [170], с последующим уточнением полноматричным МНК по F^2 , используя программы SHELXTL [171, 172]. Все неводородные атомы были уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода были помещены в идеализированные положения (U_{iso}= 0.08 Å³) Программа PLATON использовалась для анализа геометрических параметров Графические комплексов. изображения структур молекул, отражающие параметры тепловых колебаний атомов, получены с использованием программы ZORTER [173]. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для большинства полученных соединений приведены в приложении.

3.2 Исходные вещества и реагенты.

Синтез комплексов проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой Шленка. воздуха, С использованием стандартной техники Тетрагидрофуран (ТГФ), диэтиловый эфир, диметоксиэтан (ДМЭ), гексан, пентан, бензол и толуол сушили над бензофенонкетилом натрия, затем тщательно дегазировали. И конденсировали В вакууме В реакционную ампулу непосредственно перед использованием. Безводные YbI₂(THF)₂, SmI₂(THF)₃, $CaI_2(THF)_2$ [174], $[(Me_3Si)_2N]_2Yb(THF)_2,$ $[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2,$ [(Me₃Si)₂N]₂Ca(THF)₂ [101] были получены в соответствии с опубликованными методиками. PhSiH₃ приобретен у фирмы Aldrich, был высушен над CaH₂ и конденсировался в вакууме перед использованием. (PhCH₂S)₂ куплен у фирмы Acros и использовался без дополнительной очистки. Стиролы и пирролидин куплены у фирмы Aldrich или Acros были дополнительно перегнаны в вакууме над CaH₂ и тщательно дегазированы. PhPH₂ и Ph₂PH, купленные у фирмы Aldrich, сушили над CaH₂ и перед использованием перегоняли при пониженном давлении в отдельную ампулу.

3.3. Методики синтеза.

Синтез { $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ } YbN(SiMe_3)_2(THF) (1Yb). Раствор 2,6 $iPr_2C_6H_3N=C(tBu)-N(H)C_6H_3iPr_2-2,6 0.945 г (2.25 ммоль) в толуоле (15 мл) был$ $добавлен к раствору [(Me_3Si)_2N]_2Yb(THF)_2 (1.433 г, 2.25 ммоль) в толуоле (15 мл)$ при комнатной температуре. Реакционная смесь нагревалась при температуре75°C в течение 6 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердыйостаток высушен в вакууме в течение 1 ч. Темно-красный остаток былперекристаллизован из гексана при -20°C. После удаления маточного раствора темно-красные кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены в вакууме. Комплекс **1Yb** выделен с выходом 60% (1.114 г). ¹H ЯМР (200 МГц, C₆D₆, 293 K): $\delta = 0.11$ (с, 18H, CH₃ SiMe₃), 1.04 (с, 9H, CH₃ tBu), 1.20 (м, 4H, β-CH₂ THF), 1.33 (д, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, CH₃ iPr), 1.38 (д, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, CH₃ iPr), 3.50 (септ, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 4H, CH iPr), 3.70 (м, 4H, α-CH₂ THF), 7.00–7.20 (компл. м, 6H, CH Ar) м.д.; ¹³C{¹H} ЯМР (50 МГц, C₆D₆, 293 K): $\delta = 4.8$ (CH₃ SiMe₃), 22.6 (CH₃ iPr), 24.8 (β-CH₂ THF), 25.7 (CH₃ iPr), 28.4 (CH₃ tBu), 30.8 (CH iPr), 45.6 (C, tBu), 69.5 (α-CH₂ THF), 122.3, 123.0 (CH Ar), 140.0, 146.3 (C Ar), 174.8 (NCN) м.д.. ИК (KBr, Nujol): v = 1660 (сл), 1615 (с), 1585 (ср), 1245 (с), 1210 (сл), 1170 (с), 1100 (ср), 1055 (с), 1025 (ср), 975 (сл), 930 (ср), 870 (с), 825 (с), 760 (с), 660 (с), 605 (сл), 580 (ср) см⁻¹; Элементный анализ (%) для C₃₉H₆₉N₃OSi₂Yb (825.21 г·моль⁻¹): C 56.76, H 8.43, Yb 20.97; Найдено: C 56.98, H 8.54, Yb 20.71.

 $[tBuC(NC_{6}H_{3}-iPr_{2}-2,6)_{2}]CaN(SiMe_{3})_{2}(THF)$ Синтез (1**C**a). Раствор [{*t*BuC(NC₆H₃-2,6*i*Pr₂)₂}H] (0.737 г, 1.75 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору Ca[N(SiMe₃)₂](THF)₂ (0.885 г, 1.75 ммоль) в толуоле, и реакционная смесь нагревалась и перемешивалась при 70°С в течение 70 часов. Летучие компоненты смеси были удалены на вакуум, а твердый остаток был растворен в гексане. Желтые кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования раствора в гексане при комнатной температуре. Маточный раствор был декантирован, а кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 минут. Комплекс 1Са выделен с выходом 66% (0.800 r). ¹H SMP (400 MFu, C₆D₆): $\delta = 0.05$ (c, 18H, SiMe₃), 1.02 (c, 9H, C(CH₃)₃), 1.27 (M, 4H, β -CH, THF), 1.28 (β , ${}^{3}J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.37 (β , ${}^{3}J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 3.5 (cent., ${}^{3}J_{HH} = 6.8$ Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.7 (м, 4H, α-CH, THF), 7.05-7.15 (компл.м, 6H, CH Ar). ¹³C ЯМР (101 МГц, C₆D₆) δ = 4.8 (SiCH₃), 22.6 (C(CH₃)₃), 25.8 (CH(CH₃)₂), 28.5 (β-CH₂, THF), 30.7 (CH(CH₃)₂), 45.1 (C(CH₃)₃), 69.2 (α-CH₂, THF), 122.3 (p-CH, C₆H₃), 123.1 (m-CH, C₆H₃), 140,1 (o-C, C₆H₃), 146.3 (ipso-C, C₆H₃). ИК (Nujol, KBr, v/cm⁻¹): 3335 (ср), 1900 (ср), 1845 (ср), 1790 (ср), 1655 (cp), 1615 (cp), 1585 (cp), 1245 (cp), 1205 (cp), 1170 (cp), 1050 (cp), 975 (cp),

875 (ср), 825 (с), 755 (с), 660 (с), 605 (с), 580 (с). Элементный анализ (%) для C₃₉H₆₉CaN₃OSi₂ (691.46 г/моль): C, 67.67; H, 10.05; Ca, 5.79; N, 6.07. Найдено: C, 67.35; H, 10.45; Ca, 5.69; N, 6.27.

Синтез [*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂]SmI(THF)₂ (1SmI). Раствор [tBuC(NC₆H₃-2,6-iPr₂)₂K] (1.345 г, 2.93 ммоль) в ТГФ (15 мл) добавлен к раствору SmI₂(THF)₃ (1.825 г, 2.93 ммоль) в ТГФ (20 мл) при комнатной температуре и реакционная смесь перемешивалась при 40°C в течение 24 часов. Осадок KI был отделен центрифугированием, а все летучие компоненты удалены на вакуум. Твердый (15 мл), остаток был растворен в толуоле полученный раствор был центрифугирован, а толуол удален на вакуум. Комплекс 1SmI получен после перекристаллизации твердых остатков из смеси растворителей ТГФ/гексан (1:2) при комнатной температуре. Комплекс 1SmI выделен в виде коричневых кристаллов с выходом 72% (1.783 г). ИК (Nujol, KBr, v/cm⁻¹): 1614 (ср), 1585 (ср), 1259 (ср), 1155 (ср), 1108 (ср), 1027 (ср), 926 (с), 767 (с). Элементный анализ (%) для C₄₁H₆₇IN₂O₃Sm (913.22 г/моль): C, 53.92; H, 7.39; N, 3.06; Sm 16.46. Найдено: C, 53.59; H, 7.02; N, 2.80; Sm, 16.17.

Синтез [*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂]SmN(SiMe₃)₂ (1Sm). Раствор [tBuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂SmI(THF)₂] (1.302 г, 1.55 ммоль) в ТГФ (15 мл) был добавлен к раствору NaN(SiMe₃)₂ (0.284 г, 1.55 ммоль) в ТГФ (10 мл) при комнатной температуре, и реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 часов. Осадок NaI был отделен центрифугированием, а все летучие компоненты удалены на вакуум. Твердый остаток был растворен гексане (15 мл), и раствор был снова центрифугирован. Раствор был сконцентрирован, а полученное вязкое масло охлаждено до -18° С, что привело к получению коричневых кристаллов **1Sm**. Кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 минут при комнатной температуре. Комплекс **1Sm** выделен с выходом 57% (0.647 г). ИК (Nujol, KBr, v/cm⁻¹): 3334 (ср), 1902 (ср), 1845 (ср), 1655 (ср), 1615 (ср), 1585 (ср), 1245 (ср), 1205 (ср), 1170 (ср), 1050 (ср), 975 (ср), 875 (ср), 825 (с), 755 (с), 660 (с), 580 (с). Элементный анализ (%) для C₃₅H₆₁N₃Si₂Sm (730.40 г/моль): C, 57.55; H, 8.41; N, 5.75; Sm, 20.59. Найдено: C, 57.24; H, 8.19; N, 6.00; Sm, 20.37.

 $[{tBuC(NC_{6}H_{3}-2,6iPr_{2})_{2}}]_{2}Yb$ Синтез (2): Метод Α. К раствору (C₁₀H₈)Yb(THF)₂ (0,60 г, 1.35 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен раствор (0.96 г, 2.29 ммоль) [$\{tBuC(NC_6H_3-2,6iPr_2)_2\}H$] в толуоле (10 мл). Реакционная смесь нагревалась при 60°С в течение 6 часов. Цвет раствора приобрел темно-зеленый цвет. Летучие компоненты смеси были удалены на вакуум, а твердый остаток был растворен в гексане. Зеленые кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования раствора в гексане при комнатной температуре. Маточный раствор был декантирован, а кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 минут. Комплекс 2 выделен с выходом 66% (0,76 г). *Метод Б*. К раствору Yb(N(SiMe₃)₂)₂(THF)₂ (0,35 г, 0.549 ммоль) в толуоле (10 мл) добавлен [{*t*BuC(NC₆H₃-2,6*i*Pr₂)₂}H] (0,46 г 1.10 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь нагревалась при 80°С в течение 6 часов. Летучие компоненты смеси были удалены на вакуум, а твердый остаток был растворен в гексане. Зеленые кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования раствора в гексане при -18°С. Маточный раствор был декантирован, а кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 минут. Комплекс 2 выделен с выходом 60% (0,76 г). 1 H ЯМР (200 МГц, C₆D₆, 293 K): $\delta = 1.04$ (с, 18H, CH₃ tBu), 1.34 (д, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 24H, CH₃ *i*Pr), 1.39 (π , ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 24H, CH₃ *i*Pr), 3.50 (cent, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 8H, *CH i*Pr), 7.00–7.20 (компл. м, 6H, *CH* Ar) м.д.; ¹³C{¹H} ЯМР (50 МГц, C₆D₆, 293 K): δ = 22.6 (CH₃ *i*Pr), 25.7 (CH₃ *i*Pr), 28.4 (CH₃ *t*Bu), 30.8 (CH *i*Pr), 45.6 (C, *t*Bu), 122.3, 123.0 (*C*H Ar), 140.0, 146.3 (*C* Ar), 174.8 (N*C*N) м.д.. ИК (KBr, Nujol): v = 1790 (сл), 1655 (сл), 1615 (с), 1585 (ср), 1245 (с), 1205 (сл), 1160 (с), 1100 (ср), 940 (ср), 800 (c), 755 (c), 720 (c), 630 (сл), 580 (ср) см⁻¹; Элементный анализ (%) для С₅₈H₈₆N₄Yb (1012.38 г·моль⁻¹): С 68.81, Н 8.56, Үb 17.09; Найдено: С 68.76, Н 8.54, Үb 17.15.

Синтез [2-MeOC₆H₄NC(*t*Bu)N(C₆H₃-*i*Pr₂-2,6)]YbN(SiMe₃)₂(THF) (3Yb). Раствор 2-MeOC₆H₄NHC(*t*Bu)=N(C₆H₃-*i*Pr₂-2,6) (0.360 г, 0.98 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору [(Me₃Si)₂N]₂Yb(THF)₂ (0.628 г, 0.98 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась в течение часа, затем все летучие вещества были удалены на вакуум, а твердый был растворен гексане (40 мл), после остаток В чего раствор был центрифугирован. Путем медленной концентрации раствора в гексане при комнатной температуре были получены темно-красные кристаллы комплекса **ЗУb**. После декантации маточного раствора кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 мин. Комплекс ЗҮв получен с выходом 78% (0.588 г, 0.76 ммоль). ¹Н ЯМР (400 МГц, С₇D₈, 293 К): δ 0.24 (с, 18H, SiMe₃), 1.27–1.33 (компл. м, 16H, CH₃ iPr и β-CH₂ THF), 1.65 (с, 9H, CH₃ tBu), 3.28 (c, 4H, α -CH₂ THF), 3.46 (M, 2H, CH *i*Pr), 3.51 (c, 3H, OMe), 6.36 (α , ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, CH C₆H₄OMe), 6.50 (компл. м, 2H, CH C₆H₄OMe), 6.80 (компл. м, 4H, CH С₆H₄OMe и C₆H₃*i*Pr₂) м.д.. ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, C₇D₈, 293 K): δ 5.7 (с, SiMe₃), 21.2 (c, CH₃ *i*Pr), 21.5 (c, CH₃ *i*Pr), 23.4 (c, CH₃ *i*Pr), 24.9 (c, β-CH₂ THF), 28.3 (c, CH₃ *i*Pr), 28.4 (c, CH *i*Pr), 29.1 (c, CH *i*Pr), 31.7 (c, CH₃ *t*Bu), 41.1 (c, C *t*Bu), 56.4 (c, CH₃ OMe), 68.6 (c, α -CH₂ THF), 110.4 (c, CH C₆H₄OMe), 115.9 (c, CH C₆H₄OMe), 120.3 (c, CH C₆H₄OMe), 121.9 (c, CH C₆H₃iPr₂), 122.6 (c, CH C₆H₄OMe), 123.3 (c, CH C₆H₃*i*Pr₂), 123.6 (c, CH C₆H₃*i*Pr₂), 136.8 (c, C *ipso*-NC₆H₄OMe), 140.6 (c, C *orto*- $NC_6H_3iPr_2$, 142.6 (c, C orto- $NC_6H_3iPr_2$), 147.4 (c, C orto- NC_6H_4OMe), 154.2 (c, C *ipso*-NC₆H₃*i*Pr₂), 174.0 (с, *C* N-C=N) м.д.. Элементный анализ (%) для С₃₄Н₅₉N₃O₂Si₂Yb (771.08 г/моль): С, 52.96; Н, 7.71; N, 5.45; Yb, 22.44. Найдено: С, 53.34; H, 7.53; N, 5.89; Yb, 22.70.

Синтез [2-MeOC₆H₄NC(*t*Bu)N(C₆H₃-*i*Pr₂-2,6)]SmN(SiMe₃)₂(THF) (3Sm). Раствор 2-MeOC₆H₄NHC(*t*Bu)=N(C₆H₃-*i*Pr₂-2,6) (0.200 г, 0.55 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору [(Me₃Si)₂N]₂Sm(THF)₂ (0.335 г, 0.55 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась 1 час, затем все летучие компоненты были удалены на вакуум. Твердый остаток был растворен в гексане (40 мл), а полученный раствор центрифугирован. Медленное концентрирование раствора в гексане при комнатной температуре приводит к образованию комплекса **3Sm** в виде черных кристаллов. Маточный раствор был декантирован, а кристаллы промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 минут. Комплекс **3Sm** выделен с выходом 50% (0.209 г). ИК (Nujol, KBr, v/cm⁻¹): 2737 (ср), 2028 (ср), 1790 (ср), 1670 (ср), 1625 (ср), 1584 (ср), 1485 (ср), 1360 (ср), 1245 (ср), 1205 (ср), 1170 (ср), 1110 (ср), 1030 (ср), 935 (ср), 875 (ср), 820 (ср), 788 (с), 725 (ср), 660 (с), 605 (с), 580 (с), 514 (с). Элементный анализ (%) для C₃₄H₅₉N₃O₂Si₂Sm (762.41 г/моль): C, 54.57; H, 7.93; N, 5.61; Sm, 20.09. Найдено: C, 54.20; H, 7.66; N, 5.39; Sm, 19.88.

Синтез [2-Ph₂P(O)C₆H₄NC(tBu)N(C₆H₃-Me₂-2,6)]YbN(SiMe₃)₂ (4). Раствор 2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NHC(*t*-Bu)=N(2,6-Me₂C₆H₃) (0.360 г, 0.67 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору [(Me₃Si)₂N]₂Yb(THF)₂ (0.428 г, 0.67 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась 1 час, затем все летучие компоненты были удалены на вакуум. Твердый остаток был растворен в гексане (40 мл), а полученный раствор центрифугирован. Медленное концентрирование раствора в гексане при комнатной температуре приводит к образованию комплекса 4 в виде черных кристаллов. Маточный раствор был декантирован, а кристаллы промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 минут. Комплекс 4 выделен с выходом 84% (0.56 г, 0.56 ммоль). ¹Н ЯМР (400 МГц, C_6D_6) $\delta = 0.08$, 0.42 (с, 18H, SiMe₃), 1.16 (с, 9H, C(CH₃)₃), 2.07(с, 3H, CH₃), 2.13 (с, 3H, CH₃), 6.35- 6.37 (м, 1H, C₆H₄), 6.65-6.69 (м, 1H, C₆H₄), 7.66-7.68 (м, 1H, C₆H₄), 7.51-7.54 (м, 1H, C₆H₄P), 6.94-6.96 (м, 3H, p-CH, Ph и NC₆H₃Me₂), 7.00-7.03 (м, 4H, o-CH, Ph) 7.08-7.11 (м, 6H, m-CH, Ph и NC₆H₃ Me₂) м.д. ¹³С ЯМР (101 МГц, C₆D₆) δ = 2.3, 4.9 (SiCH₃), 18.0 (CH₃), 18.6 (CH₃), 32.3 $(C(CH_3)), 41.1 (C(CH_3)), 117.7 (C_6H_4), 132.2 (C_6H_4), 132.3 (C_6H_4), 133.1 (C_6H_4), 1$ 120.0 (C₆H₃Me₂), 128.97 (Ph), 129.02 (Ph), 130.10 (Ph), 130.80 (C₆H₃Me₂), 134.6 (Ph), 134.7 (Ph), 158.33 (C₆H₄), 158.8 (C₆H₃Me₂), 171.5 (NCN) м.д.. ИК (Nujol, KBr, v/cm⁻ ¹):, 1900 (с), 1845 (с), 1790 (с), 1669 (с), 1604 (с), 1577 (с), 1538 (с), 1403 (сл), 1311 (с), 1265 (сл), 1246 (сл), 1223 (сл), 1203 (сл), 1165 (с) (с), 1153 (с), 1133 (ср), 1121 (c), 1100 (c), 1092 (c), 1071 (c), 1029 (c), 998 (сл), 947 (сл), 825 (сл), 755 (сл), 660

(сл), 580 (сл). Элементный анализ (%) для C₄₃H₅₇N₃OPSi₂Yb (856.08 г/моль): C, 56.12; H, 6.70; N, 4.90; Yb, 20.21. Найдено: C, 55.84; H, 6.38; N, 4.77; Yb, 20.20.

[1,3,6,8-tBu₄C₁₂H₄N]Yb[N(SiMe₃)₂](THF) (5). Раствор 1,3,6,8-Синтез *t*Bu₄C₁₂H₄NH (0.502 г, 1.29 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору [(Me₃Si)₂N]₂Yb(THF)₂ (0.820 г, 1.29 ммоль) в толуоле (15 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась при 70 °С в течение 3 дней, затем все летучие вещества были удалены на вакуум, а твердый остаток растворен в гексане (20 мл), полученный раствор был центрифугирован. Медленная концентрация раствора в гексане и его последующее охлаждение до -30 °C привело к образованию комплекса 5 в виде ярко оранжевых кристаллов. После декантации маточного раствора кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 мин. Комплекс 5 получен с выходом 90% (0.921 г, 1.16 ммоль). ¹Н ЯМР (400 МГц, С₇D₈, 293 К): δ 0.37 (с, 18H, SiMe₃), 1.27 (м, 4H, β-CH₂ THF), 1.48 (c, 36H, CH₃ tBu), 3.53 (м, 4H, α-CH₂ THF), 7.59 (д, ${}^{4}J_{HH} = 1.4$ Hz, 2H, CH C₁₂H₄N), 8.23 (μ , ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, CH C₁₂H₄N) M. μ ... ¹³C{¹H} SMP (100 MΓ_I, C₇D₈, 293 K): δ 5.3 (c, SiMe₃), 24.7 (c, β-CH₂ THF), 30.1 (c, CH₃ tBu), 31.9 (c, CH₃ *t*Bu), 34.4 (c, *C t*Bu), 34.7 (c, *C t*Bu), 69.3 (c, α-CH₂ THF), 114.3 (c, *C*H C₁₂H₄N), 120.0 (c, CH C₁₂H₄N), 124.6 (c, C C₁₂H₄N), 131.7 (c, C C₁₂H₄N), 135.6 (c, C C₁₂H₄N), 1420 (с, С С₁₂Н₄N) м.д.. Элементный анализ (%) для С₃₈Н₆₆N₂OSi₂Yb (796.17 г/моль): C, 57.33; H, 8.36; N, 3.52; Yb, 21.74. Найдено: C, 57.68; H, 8.70; N, 3.29; Yb, 21.90.

Синтез {LO^{(NO)2}}Yb(N(SiMe₃)₂) (6): Раствор {LO^{(NO)2}}H (0,130 г, 0.373 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору Yb(N(SiMe₃)₂)₂(THF)₂ (0.238 г, 0.373 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Цвет раствора изменился на темно-красный в течение 5 минут. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Маслянистый остаток был растворен в смеси растворителей $T\Gamma\Phi$ /гексан (1:5). Медленная концентрация полученного раствора при комнатной температуре привела к образованию темно-красных кристаллов комплекса 6. После декантации маточного раствора кристаллы были промыты холодным

гексаном и высушены на вакуум в течение 30 мин. Комплекс **6** получен с выходом 80% (0.202 г.). ¹Н ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 298 К): $\delta = 0.03$ (с, 18H, Si(CH₃)₃), 1.33 (с, 9H, C(CH₃)₃), 2.64 (уш. с, 8H, CH₂), 3.72 (уш. с, 12H, CH₂), 7.17 (с, 2H, *m*-C*H*) м.д.. ¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, C6D6, 298 К): $\delta = 5.35$ (Si(CH₃)₃), 31.46 (C(CH₃)₃), 33.52 (C(CH₃)₃), 53.64 (ArCH₂), 59.81 (NCH₂CH₂), 64.34 (OCH₂), 123.89 (*p*-C), 129.75 (*m*-C), 139.01 (*o*-C), 158.61 (*i*-C) м.д.. Элементный анализ (%) для C₂₆H₄₉N₃O₃Si₂Yb (680.91 г/моль): C 45.86; H 7.25; N 6.17; Найдено: C 45.9; H 7.4; N 6.1.

Синтез {LO^{NO2}}Yb(N(SiMe₃)₂) (7): Бесцветный раствор {LO^{NO2}}H (0.238 г, 0.677 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору Yb(N(SiMe₃)₂)₂(THF)₂ (0.432 г, 0.677 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Цвет раствора изменился на светло-красный в течение 5 минут. Все летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в смеси растворителей толуол/пентан (1:5). Концентрация раствора при пониженном давлении приводит к образованию оранжевых кристаллов комплекса 7. После декантации маточного раствора кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 мин. Комплекс 7 получен с выходом 88% (0.405 г). ¹Н ЯМР (500 МГц, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 0.45$ (c, 18H, Si(CH₃)₃), 1.48 (c, 9H, C(CH₃)₃), 1.85 (c, 9H, C(CH₃)₃), 1.91 (м, 4H, CH₂), 2.47 (м, 2H, CH₂), 2.80 (м, 2H, CH₂), 2.94 (с, 6H, OCH₃), 3.12 (м, 2H, ArCH₂N), 6.94 (с, 1H, m-CH), 7.61 (с, 1H, m-CH) м.д.. ¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 5.30$ (Si(CH₃)₃), 29.93 (s C(CH₃)₃), 32.11 (C(CH₃)₃), 33.76 (C(CH₃)₃), 35.51 (C(CH₃)₃), 55.00 (ArCH₂), 59.34 (CH₂), 68.66 (CH₂), 70.25 (CH₂), 136.98, 132.94, 125.56, 124.05, 121.86 (С, Ar), 164.66 (*i*-С) м.д.. Элементный анализ (%) для C₂₇H₅₄N₂O₃Si₂Yb (683.95 г/моль): С 47.41, Н 7.96, N 4.10; Найдено: С 47.6, H 7.8, N 3.9.

Синтез {LO^{NO4}}Yb(N(SiMe₃)₂) (8Yb): Бесцветный раствор {LO^{NO4}}H (0.136 г, 0.312 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору Yb(N(SiMe₃)₂)₂(THF)₂ (0.199 г, 0.312 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Цвет раствора мгновенно изменился на ярко-желтый. При удалении растворителя при пониженном давлении был выделен комплекс **8Yb** в виде ярко-желтых

кристаллов. Кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 30 мин. Комплекс **8Yb** получен с выходом 80% (0.191 г.). ¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆, 298 К): $\delta = 0.59$ (с,18H, Si(CH₃)₃), 1.55 (с, 9H, C(CH₃)₃), 1.84 (м, 2H, CH₂), 1.90 (с, 9H, C(CH₃)₃), 2.62 (м, 4H, CH₂), 2.68 (м, 2H, CH₂), 2.76 (м, 4H, CH₂), 2.96 (м, 4H, CH₂), 3.35 (м, 2H, CH₂), 3.71 (м, 4H, CH₂), 7.03 (с, 1H, m-CH), 7.64 (с, 1H, m-CH) м.д.. ¹³C{¹H}е ЯМР (125 МГц, C6D6, 298 К): $\delta = 6.80$ (Si(CH₃)₃), 30.38 (C(CH₃)₃), 32.30 (C(CH₃)₃), 33.78 (C(CH₃)₃), 35.48 (C(CH₃)₃), 54.10 (ArCH₂), 68.15 (CH₂), 65.10 (CH₂), 66.68 (CH₂), 67.94 (CH₂), 68.77 (CH₂), 122.94 (o-C),123.82 (m-CH),125.97 (m-CH),130.99 (p-C), 135.65 (o-C), 166.87 (i-C). Элементный анализ (%) для C₃₁H₆₀N₂O₅Si₂Yb (770.03 г/моль): C 48.35, H 7.85, N 3.64; Найдено: C 48.4, H 7.8, N 3.7.

Синтез {LO^{NO4}}Sm(N(SiMe₃)₂ (8Sm): Бесцветный раствор {LO^{NO4}}H (0.146 г, 0.331 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору Sm(N(SiMe₃)₂)₂(THF)₂ (0.205 г, 0.331 ммоль), при комнатной температуре. Цвет раствора мгновенно изменился на темно-зеленый. При удалении растворителя при пониженном давлении был выделен комплекс **8Sm** в виде темно-зеленых кристаллов. Кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены в вакуум в течение 30 мин. Комплекс **8Sm** получен с выходом 40% (0.100 г.). Элементный анализ (%) для $C_{31}H_{60}N_2O_5Si_2Sm$ (747.35 г/моль): С 49.82, H 8.09, N 3.75; Найдено: С 49.8, H 7.9, N 3.6.

Синтез [{*t*BuC(NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂}Yb(μ -H)]₂ (10). К раствору комплекса 1Yb (0.953 г, 1.15 ммоль) в гексане (20 мл) был добавлен PhSiH₃ (0.125 г, 1.15 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась 12 часов при комнатной температуре. Маточный раствор был отделен от черных кристаллов декантацией. Кристаллы комплекса 10 были промыты холодным гексаном и высушены в вакууме в течение 20 минут. Комплекс 10 был выделен с выходом 88% (0.603 г). ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): δ = 0.91 (с, 18H, CH₃ *t*Bu), 1.22–1.37 (компл. м, 48H, CH₃ *i*Pr), 3.24–3.55 (компл. м, 8H, CH *i*Pr), 6.93–7.10 (компл. м, 12H, CH Ar), 7.74 (s, 2H, сателлиты ¹⁷¹Yb, ¹J_{YbH} = 460 Hz) м.д.. 2D Yb-H g-HSQC ЯМР спектр записан с использованием программы «hsqcetgp pulse», задержка D1=1.5c, cnst2=200, GPZ2=14%. Обнаружен один кросс-пик (7.74;1536.1), расщепление Yb-H подавлено. ИК (KBr, Nujol): v = 1660 (сл), 1620 (с), 1585 (ср), 1565 (сл), 1410 (ср), 1320 (ср), 1255 (ср), 1230 (ср), 1210 (ср), 1160 (с), 1060 (с), 930 (с), 845 (ср), 800 (ср), 765 (с), 670 (сл), 630 (сл), 510 (с) сm⁻¹; Элементный анализ (%) для $C_{58}H_{88}N_4Yb_2$ (1187.45 г·моль⁻¹): C 58.67, H 7.47, Yb 29.15; Найдено: C 58.95, H 7.69, Yb 29.04.

Синтез [{[tBuC(NC₆H₃-2,6-iPr₂)₂]Yb(μ -BH₃Ph)]₂ (11): раствор BPh₃ (0,085 г, 0,336 ммоль) в 10 мл толуола был добавлен при перемешивании к [{[tBuC(NC₆H₃-2,6-iPr₂)₂]Yb(μ -H)}₂] (0,400 г, 0,336 ммоль) в 20 мл толуола. Реакционная смесь перемешивалась при температуре комнатной температуре в течение 3 часов, цвет раствора приобрел темно-красный оттенок. После удаления толуола твердый остаток был растворен в гексане. При медленном концентрировании образуются бурые кристаллы. Маточный раствор отделен декантацией. Кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 20 минут. Комплекс **11** был выделен с выходом 15% (0,058 г). Элементный анализ (%) для C₇₀H₁₀₂B₂N₄Yb₂ (1367,26 г/моль): C 61.88; H 7.79; N 4.01; Yb 24.77; Найдено: C 62.12; H 8.06; N 3.95; Yb 24.67.

Реакция 10 с $[Me_2NC(S)S]_2$. к суспензии комплекса 10 (0.146 г, 0.123 ммоль) в толуоле (10 мл) добавлен раствор $[Me_2NC(S)S]_2$ (0,03 г, 0,123 ммоль в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течение 2 часов. После удаления толуола, твердый остаток был растворен в смеси гексан/бензол (20 мл, 1:1). Путем медленного концентрирования получены ярко желтые кристаллы 12, маточный раствор был отделен декантацией. Кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены в вакууме в течение 20 минут. Комплекс 12 выделен с выходом 36% (0.074 г). ИК (KBr, Nujol): v = 1665 (с), 1620 (ср), 1595 (с), 1555 (ср), 1530 (сл), 1500 (сл), 1260 (ср), 1240 (сл), 1220 (ср), 1205 (ср), 1175 (ср), 1150 (с), 1110 (с), 1075 (сл), 1045 (ср), 1020 (сл), 1010 (с), 940 (с), 850 (сл), 825 (сл), 790 (с),

775 (ср), 755 (ср), 740 (с), 590 (сл) ст⁻¹; Элементный анализ (%) для С₃₅H₅₅N₄S₄Yb (833.15 г моль⁻¹): С 50.46, Н 6.65, Yb 20.77; Найдено: С 50.65, Н 6.69, Yb 20.72.

Синтез [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }Yb(μ -Cl)]₂ (13). Суспензия Cu₂Cl₂ (0.046 г, 0.233 ммоль) в 5 мл толуола была добавлена к раствору 10 (0.277 г, 0.233 ммоль) в толуоле (25 мл) при -60°С при перемешивании. Реакционная смесь плавно нагрелась до комнатной температуры и перемешивалась еще 12 часов. Осадок Си был отделен фильтрацией. Путем медленной концентрации раствора в толуоле при комнатной температуре были получены кристаллы комплекса 13. Комплекс **13** был выделен с выходом 84% (0.246 г). ¹Н ЯМР (400 МГц, С₆D₆, 293 К): 1.22-1.37 (компл.м, 48H, CH₃ iPr), 1.44 (с, 18H, CH₃ tBu), 3.19–3.45 (компл.м, 8H, CH *i*Pr), 6.94 (д. ${}^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2H, CH Ar), 7.01–7.11 (компл.м, 10H, CH Ar), 7.23 (д. ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, 2H, *CH* Ar) м.д.. ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 293 K): 20.0 (с, *C*H₃ *i*Pr), 21.2 (c, *C*H₃ *i*Pr), 23.4 (c, *C*H₃ *i*Pr), 25.7 (c, *C*H₃ *i*Pr), 28.3 (c, *C*H *i*Pr), 29.7 (c, *C*H *i*Pr), 31.2 (с, *C*H₃ *t*Bu), 41.8 (с, *C*Me₃, с¹⁷¹Yb сателлитами ³J_{YbC} = 25.7 Hz), 123.0 (с, CH Ar), 123.8 (c, CH Ar), 124.7 (c, CH Ar), 142.5 (c, C Ar), 143.4 (c, C Ar), 144.3 (c, C Ar), 147.6 (с, C Ar), 171.5 (с, с ¹⁷¹Yb сателлитами ${}^{2}J_{\rm YbC} = 50.1$ Hz, NCN) м.д.. Элементный анализ (%) для C₅₈H₈₆Cl₂N₄Yb₂ (1256.34 г/моль): С 55.45; Н 6.90; N 4.46; Yb 27.55; Найдено: С 55.50; Н 7.00; N 4.36; Yb 27.42.

Синтез [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ } Yb(µ-SCH_2Ph)]₂ (14). Раствор (PhCH₂S)₂ (0.040 г, 0.163 ммоль) в толуоле (5 мл) добавлен к раствору 10 (0.194 г, 0.163 ммоль) в толуоле (25 мл) при –60°С. Реакционная смесь перемешивалась в течение 2 часов при –60°С, затем нагрелась до комнатной температуры и перемешивалась еще 2 часа. После удаления толуола твердый остаток был растворен в гексане. Медленная концентрация полученного раствора при комнатной температуре привела к образованию фиолетово-красных кристаллов комплекса 14. Комплекс 14 был выделен с выходом 90% (0.211 г). ¹Н ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 0.51 (с, 12H, CH₃ *i*Pr), 0.89 (с, 18H, CH₃ *t*Bu), 1.21–1.34 (компл. м, 36H, CH₃ *i*Pr), 3.04–3.54 (компл. м, 12H, CH *i*Pr и SCH₂), 6.90–7.05 (компл. м, 22H, CH Ar) м.д.. ¹³C {¹H} ЯМР(100 МГц, C₆D₆, 293 K): 21.5 (с, CH₃ *i*Pr), 21.6 (с, CH₃ *i*Pr), 25.1 (с, CH₃ *i*Pr),

26.4 (с, CH₃ *i*Pr), 28.3 (с, CH *i*Pr), 28.4 (с, CH *i*Pr), 30.2 (с, CH₃ *t*Bu), 34.6 (с, SCH₂), 45.7 (с, с сателлитами ¹⁷¹Yb ${}^{3}J_{YbC}$ = 45.1 Hz, CMe₃), 122.5 (с, CH Ar), 122.8 (с, CH Ar), 125.8 (с, CH Ar), 128.2 (с, CH Ar), 128.4 (с, CH Ar), 129.0 (с, CH Ar), 140.1 (с, C Ar), 140.5 (с, C Ar), 141.7 (с, C Ar), 145.8 (с, C Ar), 173.9 (с, с сателлитами ¹⁷¹Yb ${}^{2}J_{YbC}$ = 22.5 Hz, NCN) м.д.. Элементный анализ (%) для C₇₂H₁₀₀N₄S₂Yb₂ (1431.83 г/моль): C, 60.40; H, 7.04; N, 3.91; Yb, 24.17. Найдено: C, 59.73; H, 6.89; N, 3.86; Yb, 24.12.

Синтез [{tBuC(NC₆H₃-2,6-iPr₂)₂}Yb(μ -SCH₂Ph)₂]₂ (15). *Memod A*: Раствор (PhCH₂S)₂ (0.102 г, 0.413 ммоль) в толуоле (5 мл) был добавлен к раствору 1 (0.245 г, 0.206 ммоль) в толуоле (25 мл) при –60°С. Реакционная смесь перемешивалась в течение 2 часов при –60°С, затем нагрелась до комнатной температуры и перемешивалась еще 2 часа Медленная концентрация полученного раствора при комнатной температуре привела к образованию ярко-желтых кристаллов комплекса 15 (0.319 г, выход 92%). *Метод В*: Раствор (PhCH₂S)₂ (0.031 г, 0.124 ммоль) в толуоле (5 мл) был добавлен к раствору комплекса 10 (0.178 г, 0.124 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась в течение 3 часов. Медленная концентрация полученного раствора при комнатной температуре привела к образованию ярко-желтых кристаллов комплекса 15. Комплекс 10 был выделен с выходом 76% (0.159 г). Элементный анализ (%) для С₈₆H₁₁₄N₄S₄Yb₂ (1678.22 г/моль): С, 61.55; H, 6.85; N, 3.34; Yb, 20.62. Найдено: С, 61.68; H, 6.97; N, 3.14; Yb, 20.51.

Реакция 10 с PhC=CPh. К суспензии 10 (0.190 г, 0.160 ммоль) в бензоле (15 мл) добавлен раствор PhC=CPh (0.029 г, 0.080 ммоль) в бензоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при 50°C в течение 3 ч. Бензол был удален в вакуум, а твердый остаток растворен в гексане (20 мл). Медленное концентрирование полученного раствора до ¹/₄ его начального объема при комнатной температуре позволило получить коричнево-красные кристаллы комплекса 16. Маточный раствор был отделен декантацией. Кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены в вакууме в течение 1 часа. Комплекс 16 выделен с выходом 76% (0.166 г). ЯМР ¹Н (400 МГц, C₆D₆, 20°C, δ , м.д.): 0.9

(м, 18H, *CH*₃ *t*Bu), 1.28-1.48 (компл. м, 48H, *CH*₃ *i*Pr), 3.26-3.57 (компл. м, 4H, *CH i*Pr + 2H, PhCHCHPh), 6.99-7.4 (компл. м, 22H, *CH* Ar) м.д. Элементный анализ (%) для C₇₂H₉₈N₄Yb₂ (1365.68 г·моль⁻¹): C 63.32, H 7.23, Yb 25.34; Найдено: C 63.45, H 7.36, Yb 25.27.

Гидросилилирование толана фенилсиланом в присутствии комплекса 10. К раствору комплекса 10 (0.038 г, 0.032 ммоль) в 15 мл толуола, добавили 1,2дифенилацетилен (286.3 мг, 1.606 ммоль) и фенилсилан (0.4 мл, 3.212 ммоль), реакционную смесь перемешивали в течение 2 дней. Удалили толуол, добавили 10 мл гексана. Сконцентрировали, охладили до -18⁰С, выпал осадок в виде белого порошка. Выделено 0.620 г, 99%. ЯМР ¹Н (400 МГц, C₆D₆, 20°С, δ , м.д.): 3.15 (с, 2H, 2 CH), 4.61-4.69 (дд, 4H, SiH₂), 4.06-4.06 (дд, 4H, SiH₂), 6.81-8.83 (д, 4 о-H, C₆H₅), 6.90-6.93 (т, 2 п-H, C₆H₅), 6.98-7.02 (т, 4 м-H, C₆H₅), 7.25-7.26 (д, 8 о,м-H, SiH₂C₆H₅) 7.34-7.38 (м, 2п-H, SiH₂C₆H₅). ЯМР ¹³C{¹H} (400 МГц, C₆D₆, 20°С, δ , м.д.): 34.15 (с, 2С, 2СН), 124.91 (с, 2 п-С, C₆H₅), 127.71(с, 4 м-С, SiH₂C₆H₅); 127.82 (д, 4 м-С, C₆H₅), 128.87 (с, 4 о-С, C₆H₅), 129.79 (с, 2 п-С, SiH₂C₆H₅), 136.11 (с, 4 о-C, SiH₂C₆H₅); 130.72, 141.49 (с, 2 i-C, C₆H₅). ЯМР ²⁹Si{¹H} (400 МГц, C₆D₆, 20°С, δ , м.д.): -25.6 (с, 2Si). Элементный анализ (%) для C₂₆H₂₆Si₂ (394,16 г/моль):С 79.13; H 6.64; Найдено: С 79.23; H 6.71.

Синтез [{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }Yb(μ -H)(μ -PPh_2)Yb{ $tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ }] (17). Раствор Ph₂PH (0.100 г, 0.542 ммоль) в толуоле (5 мл) был медленно добавлен к раствору комплекса **10** (0.322 г, 0.271 ммоль) в толуоле (25 мл) при 0°С. Реакционная смесь перемешивалась при этой температуре 1 час, затем была нагрета до комнатной температуры и перемешивалась еще 1 час. После удаления толуола твердый остаток был растворен в смеси растворителей толуол/гексан (1:1). Медленная концентрация полученного раствора при комнатной температуре привела к образованию фиолетовых кристаллов комплекса **17.** Комплекс **17** был выделен с выходом 82% (0.180 г). ¹H ЯМР (400 MHz, C₆D₆, 293 K): 1.21–1.34 (компл. м, 48H, CH₃ *i*Pr), 1.50 (с, 18H, CH₃ *t*Bu), 3.23–3.36 (компл. м, 8H, CH *i*Pr), 6.57 (т, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *p*-CH PPh), 6.65 (т, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, *o*-CH PPh), 6.97 (м,

4H, CH Ar), 7.05 (т, ${}^{3}J_{HH} = 7.8$ Hz, 4H, *m*-CH PPh), 7.14 (м, 8H, CH Ar), 8.25 (д, ${}^{2}J_{PH} = 52$ Hz, с сателлитами 171 Yb ${}^{1}J_{YbH} = 486$ Hz, 1H, YbH) м.д.. 13 C { 1 H} ЯМР (100 MHz, C₆D₆, 293 K): 22.4 (с, CH₃ *i*Pr), 23.4 (с, CH₃ *i*Pr), 25.3 (с, CH₃ *i*Pr), 27.8 (с, CH₃ *i*Pr), 28.7 (с, CH *i*Pr), 29.1 (с, CH *i*Pr), 31.2 (с, CH₃ *t*Bu), 41.9 (с, CMe₃), 118.1 (с, *p*-CH PPh), 122.8 (с, CH Ar), 124.1 (с, CH Ar), 124.3 (с, CH Ar), 124.6 (с, CH Ar), 128.2 (с, *m*-CH PPh) 132.1 (д, ${}^{1}J_{PC} = 14.9$ Hz, *o*-CH PPh), 141.8 (д, ${}^{1}J_{PC} = 6.6$ Hz, *ipso-C* PPh), 142.3 (с, C Ar), 142.4 (с, C Ar), 143.5 (с, C Ar), 170.4 (с, NCN) м.д.. 31 P { 1 H} ЯМР (161.98 MHz, C₆D₆, 293 K): 30.9 (с, с сателлитами 171 Yb 1 H} ЯМР (69.8 MHz, C₆D₆, 293 K): 1149 (д, ${}^{1}J_{YbP} = 810$ Hz) м.д.. Элементный анализ (%) для C₇₀H₉₇N₄PYb₂ (1371.63 г/моль): C, 61.30; H, 7.13; N, 4.08; Yb, 25.23. Найдено: C, 61.37; H, 7.28; N, 4.02; Yb, 25.18.

Синтез [[tBuC(NC₆H₃-2,6-iPr₂)₂]Yb(m-O^{3tBu}Ph)₂YbO^{3tBu}Ph] (18): раствор НОРh^{3t-Вu} (0,066 г, 0,252 ммоль) в 10 мл толуола был добавлен при перемешивании к [{[tBuC(NC₆H₃-2,6-iPr₂)₂]Yb(µ-H)}₂] (0,149 г, 0,126 ммоль) в 20 мл толуола. Наблюдалось выделение водорода, цвет раствора приобрел яркокрасный оттенок. После удаления толуола твердый остаток был растворен в гексане. При медленном концентрировании образуются малиновые кристаллы. Маточный раствор отделен декантацией. Кристаллы были промыты холодным гексаном и высушены на вакуум в течение 20 минут. Комплекс 18 был выделен с выходом 20% (0,032 г). ¹Н ЯМР (200 МГц, C₆D₆, 293 К): δ = 1.04 (с, 9H, CH₃ tBu), 1.33 (д. ${}^{3}J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH₃ *i*Pr), 1.38 (д. ${}^{3}J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH₃ *i*Pr), 1.66 (с. 81H, CH₃ tBu) 3.50 (септ, ${}^{3}J_{H-H} = 6.8$ Hz, 2H, CH iPr), 7.00–7.20 (компл. м, 12H, CH Ar) M.g.; ${}^{13}C{}^{1}H{}$ SMP (50 MFu, C₆D₆, 293 K): $\delta = 22.6$ (CH₃ *i*Pr), 25.7 (CH₃ *i*Pr), 28.4 (CH₃ tBu), 30.8 (CH iPr), 32.0 (CH₃ tBu), 32.3 (CH₃ tBu), 34.1 (C, tBu), 35.6 (C, tBu), 45.6 (C, tBu), 122.3, 123.0, 125.3, 128,9, 132.2 (CH Ar), 135.8, 140.0, 146.3, 165.0(С Ar), 174.8 (NCN) м.д.. Элементный анализ (%) для С₈₃H₁₃₀N₂O₃Yb₂ (1550.89 г/моль): С 64.31; Н 8.45; N 1.81; Yb 22.33; найдено: С 64.12; Н 8.38; N 1.90; Yb 22.37.
Выводы

- 1. Синтезирован ряд гетеролептических амидных комплексов Yb(II), Sm(II) и Ca, а также гидридный комплекс двухвалентного иттербия, стабилизированный амидинатным лигандом.
- 2. Впервые исследована реакционная способность гидридного комплекса Yb(II) по отношению к одноэлектронным окислителям, основаниям Льюиса, Е-Н кислотам и соединениями с кратными связями С-С. Продемонстрировано, что при действии одноэлектронных окислителей происходит последовательное окисление гидридного лиганда, а затем атома иттербия.
- 3. Продемонстрировано, что тип координации амидинатного лиганда определяется величиной ионного радиуса атома металла, который в свою очередь зависит от его валентного состояния, а также дентатностью лиганда.
- 4. При действии толана на гидридный комплекс **10** впервые было осуществлено двойное присоединение связей Ln-H по связи C≡C и структурно охарактеризован комплекс, содержащий дианионный дибензильный фрагмент.
- 5. По реакции Ph₂PH с комплексом **10** впервые синтезирован комплекс, содержащий одновременно мостиковые гидридный и фосфидный лиганды.
- 6. Продемонстрировано, что амидные комплексы Yb(II), Sm(II) и кальция, а также гидридный комплекс иттербия являются эффективными и селективными катализаторами реакций межмолекулярного гидрофосфинирования стиролов и толана первичными и вторичными фосфинами. В случае PhPH₂ разработанные катализаторы позволяют селективно получать вторичные и третичные фосфины.
- 7. Разработан новый метод синтеза несимметричных третичных фосфинов, содержащих три различных заместителя при атоме фосфора.
- Установлено кинетическое уравнение и определены термодинамические параметры реакции каталитического гидрофосфинирования p-tBu-стирола фенилфосфином, катализируемого комплексом 8Yb.

Приложение. Кристалл 18mI 2	пографические данные	, параметры рентгеност	груктурных эксперимент	ов и уточнения для компл	пексов 1Yb, 1Ca, 1Sm,
Комплекс	1Yb	1Ca	1Sm	1SmI	2
Брутто-формула	$C_{39}H_{69}N_3OSi_2Yb$	$C_{39}H_{69}CaN_3OSi_2$	$C_{35}H_{61}N_3Si_2Sm$	$\begin{array}{c} C_{37}H_{59}IN_2O_2Sm \cdot C_4H_8\\ O\end{array}$	$C_{64}H_{100}N_4Yb \cdot (C_6H_{14})$
Молекулярная масса	825.19	692.23	730.39	913.21	1098.52
Размер кристалла, мм ³	0.17×0.07×0.05	0.40×0.40×0.40	0.39×0.27×0.20	0.42×0.12×0.09	0.17×0.10×0.08
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	$P2_1/c$	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10.8336(8)	10.7194(3)	18.202(1)	10.5925(4)	12.4768(8)
b, Å	12.3858(10)	12.3082(2)	12.1697(9)	10.7876(4)	14.6636(10)
c, Å	16.2401(11)	16.2806(5)	16.944(1)	19.3412(8)	16.7976(12)
α, град	89.263(3)	89.404(2)	90	104.302(1)	80.9980(10)
β , град	88.320(2)	88.005(3)	99.999(2)	93.954(1)	81.3380(10)
у, град	81.566(2)	82.382(2)	90	98.888(1)	85.7770(10)
Объем ячейки, Å ³	2154.6(3)	2127.7(1)	3696.4(5)	2102.6(1)	2996.8(4)
Ζ	2	2	4	2	2
$ρ$, $Γ/cm^3$	1.272	1.080	1.312	1.442	1.217
μ , MM ⁻¹	2.256	0.234	1.679	2.167	1.600
F_{000}	860	760	1528	932	1164
Область измерений, θ /град	1.25-26.50	3.00-30.00	1.14-26.00	1.98-28.00	1.92-26.00
Индексы областей	−13≤h≤13	$-15 \le h \le 15$	$0 \le h \le 22$	$-13 \le h \le 13$	−15≤h≤15
	$-15 \le k \le 15$	$-17 \le k \le 17$	$-15 \le k \le 14$	$-14 \le k \le 14$	_18≤k≤18
	$0 \leq 1 \leq 20$	$-22 \le 1 \le 22$	$-20 \le 1 \le 20$	$-25 \le 1 \le 25$	$-12 \le l \le 20$
Наблюдаемых отражений	8785	22493	23753	21019	17856
Независимых отражений	8785	22493	23753	10051	11695
Завершенность до θ	98.3	99.8	100	99.6	99.0
Добротность (F^2)	1.003	1.031	0.991	1.072	1.077
$R_1/wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$	$R_1 = 0.0477$	$R_1 = 0.0496$	$R_{I} = 0.0324$	$R_{I} = 0.0328$	$R_1 = 0.0741$
(//	$wR_2 = 0.0815$	$wR_2 = 0.1288$	$wR_2 = 0.0811$	$wR_2 = 0.0847$	$wR_2 = 0.2045$
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	$R_1 = 0.0680$	$R_1 = 0.0749$	$R_1 = 0.0417$	$R_{I} = 0.0426$	$R_l = 0.1042$
	$wR_2 = 0.0855$	$wR_2 = 0.1387$	$wR_2 = 0.0844$	$wR_2 = 0.0883$	$wR_2 = 0.2258$
Остаточная электронная плотность, е Å ³	1.832/-0.898	0.502 / -0.376	1.511 / -0.536	1.794 / -0.694	2.320/-2.140

inplatomente. Repletan	пографи неские данные,	nupumerphi penni enoer	руктурных эксперименнов и	гуто шения для комплек	COD 5 I D , 5 511, 4 7
Комплекс	3Yb	3Sm	4	5	7
Брутто-формула	$C_{34}H_{59}N_3O_2Si_2Yb$	$C_{34}H_{59}N_3O_2Si_2Sm$	$C_{34}H_{43}N_3OPSi_2Yb \cdot C_6H_{14}$	C ₃₈ H ₆₆ N ₂ OSi ₂ Yb	$C_{27}H_{54}N_2O_3Si_2Yb$
Молекулярная масса	771.06	748.37	856.07	796.15	683.94
Размер кристалла, мм ³	$0.19 \times 0.15 \times 0.09$	0.40×0.20×0.05	0.30×0.20×0.05	$0.23 \times 0.14 \times 0.11$	0.10×0.04×0.01
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Орторомбическая	Триклинная
Пространственная группа	P-1	$P2_1/c$	P-1	P2(1)2(1)2(1)	P-1
a, Å	10.3636(6)	20.4444(4)	9.0060(1)	9.3830(3)	11.399(5)
b, Å	17.943(1)	10.4400(2)	13.5005(2)	12.5151(5)	12.663(5)
c, Å	20.441(1)	17.8845(3)	18.7364(2)	34.574(1)	14.197(5)
α, град	79.836(2)	90	97.561(1)	90	103.845(19)
β, град	88.185(2)	99.702(2)	101.462(1)	90	113.985(19)
ү, град	87.923(2)	90	106.361(1)	90	104.353(19)
Объем ячейки, $Å^3$	3737.7(4)	3762.6(1)	2099.18(5)	4060.0(3)	1674.7(11)
Ζ	4	4	2	4	2
ρ, г/cm ³	1.370	1.321	1.354	1.302	1.356
μ , mm^{-1}	2.598	1.655	2.355	2.391	2.890
F_{000}	1592	1560	878	1656	704
Область измерений, θ /град	1.01-27.00	2.91-30.00	2.82-30.00	1.73-27.00	2.91-27.47
Индексы областей	$-13 \le h \le 13$	$-28 \le h \le 28$	$-12 \leq h \leq 12$	$-11 \le h \le 11$	−14≤h≤13
	$-22 \le k \le 22$	$-14 \le k \le 14$	$-18 \le k \le 18$	$-15 \le k \le 15$	−16 <u>≤</u> k≤16
	$0 \le l \le 26$	$-25 \le l \le 25$	$-26 \le l \le 26$	$-44 \le l \le 43$	–18 ≤l≤17
Наблюдаемых отражений	26046	78861	43387	37676	16546

12226

99.6

1.017

 $R_1 = 0.0275$

 $wR_2 = 0.0570$

 $R_1 = 0.0371$

 $wR_2 = 0.0592$

1.185 / -0.691

8796

99.4

1.039

 $R_1 = 0.0356$

 $wR_2 = 0.0725$

 $R_1 = 0.0448$

 $wR_2 = 0.0749$

1.428 / -0.567

7433

96.7

0.929

 $R_l = 0.1052$

 $wR_2 = 0.2306$

 $R_1 = 0.2422$

 $wR_2 = 0.3071$

7.428/-1.303

10964

99.8

1.014

 $R_1 = 0.0275$

 $wR_2 = 0.0570$

 $R_1 = 0.0371$

 $wR_2 = 0.0592$

1.185 / -0.691

26106

98.5

1.010

 $R_1 = 0.0298$

 $wR_2 = 0.0652$

 $R_1 = 0.0410$

 $wR_2 = 0.0674$

2.063 / -0.948

Независимых отражений

Завершенность до в Добротность (F^2)

 R_1/wR_2 (I>2 σ (I))

 R_1/wR_2 (по всем параметрам)

Остаточная электронная плотность, е Å³

Приложение, Кристаллографические данные параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов 3Vb 38m 4-7

147

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов 8Yb, 8Sm, 9Sm, 9aSm, 10

Комплекс	8Yb	8Sm	9Sm	9aSm	10
Брутто-формула	$C_{31}H_{60}N_2O_5Si_2Yb$	$C_{31}H_{60}N_2O_5Si_2Sm$	$C_{33}H_{72}N_3O_3Si_4Sm$	$C_{42}H_{72}N_2O_6Sm$	$C_{58}H_{88}N_4Yb_2$
Молекулярная масса	770.03	747.34	821.65	851.37	1187.40
Размер кристалла, мм ³	$0.20\times0.20\times0.20$	0.51×0.08×0.05	0.44×0.11×0.07	$0.60 \times 0.56 \times 0.06$	0.17×0.06×0.02
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P21/c	P21/c	P-1	P21/n	P-1
a, Å	11.52832(16)	13.6466(15)	9.767(3)	11.9332(9)	10.5734(5)
b, Å	18.6070(2)	15.3577(16)	12.140(5)	14.4872(9)	10.6045(5)
c, Å	17.9724(2)	18.0140(15)	18.878(7)	26.097(2)	14.2475(6)
α, град	90	90	90.716(16)	90	109.7240(10)
β, град	106.3560(15)	99.188(4)	94.930(16)	92.339(3)	94.7090(10)
ү, град	90	90	102.810(16)	90	109.0720(10)
Объем ячейки, Å ³	3699.18(8)	3726.9(6)	2173.5(14)	4507.9(6)	1387.61(11)
Z	4	4	2	4	1
ρ, г/см ³	1.383	1.332	1.255	1.254	1.421
μ, мм ⁻¹	2.629	1.676	1.493	1.345	3.387
F ₀₀₀	1592	1560	866	1792	604
Область измерений, θ /град	3.22-26.00	2.91-30.00	3.04–27.49	2.92-27.47	2.15-26.00
Индексы областей	$-14 \le h \le 14$	$-17 \le h \le 17$	$-12 \le h \le 12$	$-15 \le h \le 15$	−13≤h≤12
	$-22 \le k \le 22$	$0 \le k \le 19$	$-14 \le k \le 15$	$-18 \le k \le 11$	-13≤k≤13
	$22 \le l \le 22$	$0 \le l \le 23$	$-24 \le l \le 23$	$-29 \le l \le 33$	–17 ≤l≤17
Наблюдаемых отражений	56137	8481	31532	29525	11914
Независимых отражений	7163	8481	9603	10301	5395
Завершенность до в	98.5	99.4	96.6	99.6	99.2
Добротность (F ²)	1.175	0.956	1.033	1.006	1.059
R_1/wR_2 (I>2 σ (I))	$R_1 = 0.0319$	$R_1 = 0.0651$	$R_1 = 0.0525$	$R_1 = 0.0458$	$R_1 = 0.0408$
	$wR_2 = 0.0358$	$wR_2 = 0.1385$	$wR_2 = 0.0696$	$wR_2 = 0.0764$	$wR_2 = 0.0962$
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	$R_1 = 0.0712$	$R_1 = 0.1373$	$R_1 = 0.1279$	$R_1 = 0.0925$	$R_1 = 0.0617$
	$wR_2 = 0.0725$	$wR_2 = 0.1780$	$wR_2 = 0.1393$	$wR_2 = 0.1013$	$wR_2 = 0.1060$
Остаточная электронная плотность, е Å ³	1.807 / -1.208	1.117 / -2.698	3.357 / -1.743	1.370 / -1.008	1.244/-2.905

Комплекс	11	12	14	15	16
Брутто-формула	$C_{70}H_{102}B_2N_4Yb_2$	$C_{70}H_{110}N_8S_8Yb_2\cdot(C_6H_6)\cdot(C_6H_{14})_{0.5}$	$C_{72}H_{100}N_4S_2Yb_2\cdot(C_7H_8)$	$C_{86}H_{114}N_4S_4Yb_2$	$C_{72}H_{98}N_4Yb_2 \cdot (C_6D_6)_4$
Молекулярная масса	1367.26	1787.41	1523.89	1678.13	1702.20
Размер кристалла, мм ³	0.25 imes 0.21 imes	0.23×0.21×0.04	0.2×0.2×0.1	0.2 imes 0.2 imes 0.04	0.38×0.18×0.09
	0.09				
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2(1)/n	C2/c	P-1	P2(1)/n	$P2_1/n$
a, Å	10.8191(5)	43.6730(15)	12.7391(3)	15.4161(4)	14.4418(3)
b, Å	14.7527(7)	18.6562(6)	14.3319(3)	17.4607(4)	10.4407(2)
c, Å	20.3110(10)	10.7407(4)	21.0538(6)	15.9777(4)	27.6636(6)
α, град	90	90	75.308(2)	90	90
β, град	92.7530(10)	96.9930(10)	82.800(2)	114.938(3)	100.8520(4)
ү, град	90	90	89.461(2)	90	90
Объем ячейки, Å ³	3238.1(3)	8686.1(5)	3687.90(17)	3899.81(19)	4096.59(15)
Z	2	4	2	2	2
ρ, г/см ³	1.402	1.367	1.372	1.429	1.380
μ, мм ⁻¹	2.913	2.376	2.620	2.537	2.317
F ₀₀₀	1400	3684	1564	1724	1732
Область измерений, θ /град	1.71-26.00	2.59–26.00	2.94-26.00	3.00-30.00	1.74-28.00
Индексы областей	$-13 \le h \le 13$	$-53 \le h \le 53$	$-15 \le h \le 15$	$-21 \le h \le 21$	$-19 \le h \le 18$
	$-18 \le k \le 18$	$-22 \le k \le 23$	$-17 \le k \le 17$	$-24 \leq k \leq 24$	$-11 \le k \le 13$
	$25 \le l \le 25$	$-13 \le l \le 13$	$-25 \le l \le 25$	$-22 \le l \le 22$	$-36 \le l \le 34$
Наблюдаемых отражений	27149	36972	55204	79002	28090
Независимых отражений	6922	8505	14080	11337	9842
Завершенность до θ	99.4	99.6	97.1	99.6	99.5
Добротность (F ²)	1.014	1.035	1.039	0.945	1.040
R_1/wR_2 (I>2 σ (I))	$R_1 = 0.0272$	$R_1 = 0.0526$	$R_1 = 0.0575$	$R_1 = 0.0500$	$R_1 = 0.0237$
	$wR_2 = 0.0630$	$wR_2 = 0.1103$	$wR_2 = 0.1216$	$wR_2 = 0.0667$	$wR_2 = 0.0542$
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	$R_1 = 0.0416$	$R_I = 0.0831$	$R_1 = 0.0759$	$R_1 = 0.0910$	$R_1 = 0.0297$
	$wR_2 = 0.0669$	$wR_2 = 0.1193$	$wR_2 = 0.1281$	$wR_2 = 0.0742$	$wR_2 = 0.0562$
Остаточная электронная плотность, е Å ³	1.525 / -0.455	1.718/-1.488	4.079 / -1.503	1.695 / -1.847	1.792/-0.550

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов 11-16

Комплекс	17	19
Брутто-формула	$C_{70}H_{97}N_4PYb_2$	$C_{44}H_{20}D_{20}N_4P_2Yb$
Молекулярная масса	1371.57	879.90
Размер кристалла, мм ³	0.2 imes 0.1 imes 0.05	0.40 x 0.25 x 0.20
Температура, К	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>C</i> 2/c	P2(1)/n
a, Å	15.2958(2)	9.1226(14)
b, Å	21.1987(3)	20.145(4)
c, Å	19.8807(3)	10.5086(6)
α, град	90	90
β, град	90.602(1)	98.024(7)
ү, град	90	90
Объем ячейки, $Å^3$	6446.00(16)	1912.3(5)
Z	4	2
ρ, г/cm ³	1.413	1.528
μ, мм ⁻¹	2.951	2.565
F ₀₀₀	2800	864
Область измерений, θ /град	3.18-30.00	3.029-26.996
Индексы областей	$-21 \le h \le 21$	$-11 \le h \le 11$
	$-29 \le k \le 29$	$-25 \le k \le 25$
	$-27 \le l \le 27$	$-13 \le l \le 13$
Наблюдаемых отражений	65032	29047
Независимых отражений	9396	4167
Завершенность до θ	99.9	99.6
Добротность (F ²)	1.037	1.052
R_1/wR_2 (I>2 σ (I))	$R_1 = 0.0409$	$R_1 = 0.0287$
	$wR_2 = 0.0572$	$wR_2 = 0.0570$
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	$R_1 = 0.0682$	$R_1 = 0.0346$
	$wR_2 = 0.0613$	$wR_2 = 0.0592$
Остаточная электронная плотность, е Å ³	1.087 / -1.142	1.137 and -0.662

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов 17, 19

Литература

- Edelmann F. T. N-silylated benzamidines: versatile building blocks in main group and coordination chemistry // Coord. Chem. Rev. - 1994. - 137. P. 403-481.
- Edelmann F. T. Advances in the Coordination Chemistry of Amidinate and Guanidinate Ligands // Adv. Organomet. Chem. - 2008. - 57. P. 183-352.
- Edelmann F. T., Freckmann D. M. M., Schumann H. Synthesis and Structural Chemistry of Non-Cyclopentadienyl Organolanthanide Complexes // Chem. Rev. - 2002. - 102. P. 1851-1896.
- Arndt S., Okuda J. Mono(cyclopentadienyl) Complexes of the Rare-Earth Metals // Chem. Rev. - 2002 -102. P. 1953–1976.
- Molander G. A., McKie J. A. A facile synthesis of bicyclo[m.n.1]alkan-1-ols. Evidence for organosamarium intermediates in the samarium(II) iodide promoted intramolecular Barbier-type reaction // J. Org. Chem. - 1991. - 56. P. 4112-4120.
- Kobayashi S. Polymer-Supported Rare Earth Catalysts Used in Organic Synthesis // Top OrganometChem - 1999. - P. 285-305.
- Hou Z., Wakatsuki Y. Recent developments in organolanthanide polymerization catalysts // Coord. Chem. Rev. - 2002. - 231. P. 1-22.
- Hong S., Marks T. J. Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination // Acc. Chem. Res. - 2004. - 37. P. 673-686.
- Edelmann F. T. Cyclopentadienyl-Free Organolanthanide Chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. - 1995. - 34. P. 2466-2488.
- Watson P. L., Parshall G. W. Organolanthanides in catalysis // Acc. Chem. Res. -1985. - 18 (2). P. 51-56.
- Gun'ko Y. K., Edelmann F. T. Organolanthanides in Materials Science // Comments Inorg. Chem. - 1997. - 19. P. 153-184.
- Harder S. The Chemistry of CaII and YbII: Astoundingly Similar But Not Equal!
 // Angew. Chem., Int. Ed. 2004. 43. P. 2714–2718.
- 13. Cotton F. A. Advanced Inorganic Chemistry // Wiley 1999. P. 1 1355.

- Bochkarev M. N., Zakharov L. N., Kalinina G. S. Organoderivatives of Rare Earth Elements // Springer Netherlands - 1995. - P. 1-533.
- Conticello V. P., Brard L., Giardello M. A., Tsuji Y., Sabat M., Stern C. L., Marks T. J. Chiral organolanthanide complexes for enantioselective olefin hydrogenation // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - 114. P. 2761-2762.
- Evans W. J., Bloom I., Hunter W. E., Atwood J. A. Organolanthanide hydride chemistry. 3. Reactivity of low-valent samarium with unsaturated hydrocarbons leading to a structurally characterized samarium hydride complex // J. Am. Chem. Soc. - 1983. - 105. P. 1401-1403.
- 17. Nakayama Y., Yasuda H. Organo-rare-earth-metal initiated living polymerizations of polar and nonpolar monomers // J. Organomet. Chem. 2002.
 647. P. 128.
- Molander G. A., Romero J.-A. C. Lanthanocene Catalysts in Selective Organic Synthesis // Chem. Rev. - 2002. - 102. P. 2161-2186.
- 19. Bijpost E. A., Duchateau R., Teuben J. H. Early transition metal catalyzedhydroboration of alkenes // J. Mol. Catal. A:Chem. - 1995. - 95. P. 121-128.
- Harrison K. N., Marks T. J. Organolanthanide-catalyzed hydroboration of olefins // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - 114. P. 9220-9221.
- Muller T. E., Beller M. Metal-Initiated Amination of Alkenes and Alkynes // Chem. Rev. - 1998. - 98. P. 675-704.
- Kawaoka A. N., Marks T. J. Organolanthanide-Catalyzed Synthesis of Phosphine-Terminated Polyethylenes. Scope and Mechanism // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - 127. P. 6311-6324.
- Douglass M. R., Marks T. J. Organolanthanide-Catalyzed Intramolecular Hydrophosphination/Cyclization of Phosphinoalkenes and Phosphinoalkynes // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - 122. P. 1824-1825.
- 24. Nief F. Non-classical divalent lanthanide complexes // Dalton Trans. 2010 39(29). P. 6589-6598.
- 25. Bochkarev M. N., Fedushkin I. L., Fagin A. A., Petrovskaya T. V., Ziller J. W., Broomhall-Dillard R. N. R., Evans W. J. Synthesis and Structure of the First

Molecular Thulium(II) Complex: $[TmI_2(MeOCH_2CH_2OMe)_3]$ // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 1997. - 36. P. 133-135.

- 26. Evans W. J., Allen N. T., Ziller J. W. The Availability of Dysprosium Diiodide as a Powerful Reducing Agent in Organic Synthesis: Reactivity Studies and Structural Analysis of DyI₂(DME)₃ and Its Naphthalene Reduction Product // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - 122. P. 11749-11750.
- Bochkarev M. N., Fedushkin I. L., Dechert S., Fagin A. A., Schumann H. [NdI₂(thf)₅], the First Crystallographically Authenticated Neodymium(II) Complex // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. 40. P. 3176-3178.
- Ferrence G., McDonald R., Takats J. Stabilization of a Discrete Lanthanide(II) Hydrido Complex by a Bulky Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligand // Angew. Chem. Int. Ed. - 1999. - 38. P. 2233-2237.
- Ruspic C., Spielmann J., Harder S. Syntheses and Structures of Ytterbium(II) Hydride and Hydroxide Complexes: Similarities and Differences with Their Calcium Analogues // Inorg. Chem. - 2007. - 46. P. 5320-5326.
- Li Y. G., Marks T. J. Diverse Mechanistic Pathways and Selectivities in Organof-Element-Catalyzed Hydroamination. Intermolecular Organolanthanide-Catalyzed Alkyne and Alkene Hydroamination // Organometallics - 1996. - 15. P. 3770-3772.
- Ryu J.-S., Li Y. G., Marks T. J. Organolathanide-Catalyzed Regioselective Intermolecular Hydroamination of Alkenes, Alkynes, Vinylarenes, Di- and Trivinylarenes, and Methylenecyclopropanes. Scope and Mechanistic Comparison to Intramolecular Cyclohydroaminations // J. Am. Chem. Soc. -2003. - 125. P. 12584-12605.
- 32. Schumann H., Meese-Marktscheffel J. A., Esser L. Synthesis, Structure, and Reactivity of Organometallic .pi.-Complexes of the Rare Earths in the Oxidation State Ln3+ with Aromatic Ligands // Chem. Rev. - 1995. - 95. P. 865-986.
- 33. Duchateau R., Wee C. T. V., Meetsma A., Teuben J. H. Bis(trimethylsilyl)benzamidinate: a promising spectator ligand in organoyttrium chemistry. Synthesis and reactivity of $\{[C_6H_5C(NSiMe_3)_2]_2Y-\mu-R\}_2$ (R = H,

C=CH) and x-ray structure of $\{[C_6H_5C(NSiMe_3)_2]_2Y-\mu-C=CH\}_2 // J.$ Am. Chem. Soc. - 1993. - 115. P. 4931-4932.

- 34. Duchateau R., Wee C. T. V., Meetsma A., Duijnen P. T., Teuben J. H. Ancillary Ligand Effects in Organoyttrium Chemistry: Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Bis(benzamidinato)yttrium Compounds // Organometallics - 1996. - 15. P. 2279-2290.
- 35. Duchateau R., Wee C. T. V., Teuben J. H. Insertion and C–H Bond Activation of Unsaturated Substrates by Bis(benzamidinato)yttrium Alkyl, [PhC(NSiMe₃)₂]₂YR (R = CH₂Ph·THF, CH(SiMe₃)₂), and Hydrido, {[PhC(NSiMe₃)₂]₂Y(μ-H)}₂, Compounds // Organometallics 1996. 15. P. 2291-2302.
- 36. Hagadorn J. R., Arnold J. Preparation of Scandium Complexes with Benzamidinate Ligands: Synthesis and Reactivity of Alkyl and Hydrido Derivatives // Organometallics - 1996. - 15. P. 984-991.
- 37. Trifonov A. A., Fedorova E. A., Fukin G. K., Bochkarev M. N. Post-Metallocene Hydridolanthanide Chemistry: [Lu{(Me₃Si)₂NC(NiPr)₂}₂(μ-H)]₂ — A Novel Lanthanide Hydride in a Non-Cyclopentadienyl Coordination Environment; Synthesis, Structure and Catalytic Activity in Olefin Polymerization // Eur. J. Inorg. Chem. - 2004. - P. 4396-4401.
- Trifonov A. A., Skvortsov G. G., Lyubov D. M., Skorodumova N. A., Fukin G. K., Baranov E. V., Glushakova V. N. Postmetallocene Lanthanide–Hydrido Chemistry: A New Family of Complexes [{Ln{(Me₃Si)₂NC(NiPr)₂}₂(μ-H)}₂] (Ln=Y, Nd, Sm, Gd, Yb) Supported by Guanidinate Ligands—Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Olefin Polymerization // Chem. Eur. J. 2006. 12. P. 5320 5327.
- 39. Lyubov D. M., Bubnov A. M., Fukin G. K., Dolgushin F. M., Antipin M. Y., Pelcé O., Schappacher M., Guillaume S. M., Trifonov A. A. Hydrido Complexes of Yttrium and Lutetium Supported by Bulky Guanidinato Ligands [Ln(μ-H){(Me₃Si)₂NC(NCy)₂}₂]₂ (Ln = Y, Lu): Synthesis, Structure, and Reactivity // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 2090-2098.

- Gountchev T. I., Tilley T. D. Hydrosilylation Catalysis by C2-Symmetric Bis(silylamido) Complexes of Yttrium // Organometallics - 1999. - 18. P. 5661-5667.
- 41. Gountchev T. I., Tilley T. D. Yttrium Complexes of the Chelating, C₂-Symmetric, Bis(silylamido)biphenyl Ligand [DADMB]²⁻ (={[6,6'-Me₂-(C₆H₃)₂](2,2'-NSiMe₂^tBu)2}²⁻) // Organometallics 1999. 18. P. 2896-2905.
- 42. Avent A. G., Cloke F. G. N., Elvidge B. R., Hitchkock P. B. Yttrium complexes incorporating the chelating diamides {ArN(CH₂)_xNAr}²⁻ (Ar = C₆H₃-2,6-ⁱPr₂, x = 2, 3) and their unusual reaction with phenylsilane // Dalton Trans. 2004. P. 1083-1096.
- Konkol M., Spaniol T. P., Kondracka M., Okuda J. Lutetium alkyl and hydride complexes in a non-cyclopentadienyl coordination environment // Dalton Trans. -2007. - P. 4095-4102.
- Skvortsov G. G., Tolpyguin A. O., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Trifonov A. A. Dinuclear Chlorido-, Alkyl(chlorido)-, and Hydridoyttrium Complexes Supported by μ-Bridging-Silyl-Linked Bis(amidinate) Ligands // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 1655-1662.
- 45. Lu E., Chen Y., Leng X. Yttrium Anilido Hydride: Synthesis, Structure, and Reactivity // Organometallics 2011. 30. P. 5433-5441.
- 46. Kissel A. A., Mahrova T. V., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A., Rosal I. D., Maron L. Metallacyclic yttrium alkyl and hydrido complexes: synthesis, structures and catalytic activity in intermolecular olefin hydrophosphination and hydroamination // Dalton Trans. - 2015. - 44. P. 12137-12148.
- 47. Dubé T., Gambarotta S., Yap G. Samarium Hydride, Methyl, and Vinyl Complexes Supported by Calix-tetrapyrrole Ring Macrocycle. Thermal Decomposition to Samarium(II) // Organometallics - 2000. - 19. P. 121-126.
- 48. Gun'ko Y. K., Bulychev B. M., Soloveichik G. L., Belsky V. K. Unsolvated lanthanidocene hydrides and borohydrides. X-Ray crystal structure of $[(\eta^5 -$

 $C_5H_3tBu_2)_2Ln(\mu-H)]_2$ (Ln = Ce, Sm) // J. Organomet. Chem. - 1992. - 424. P. 289-300.

- Dubé T., Gambarotta S., Yap G. Dinuclear Complexes of Di-, Tri-, and Mixed-Valent Samarium Supported by the Calix-tetrapyrrole Ligand // Organometallics -2000. - 19. P. 817-823.
- Emslie D. J. H., Piers W. E., MacDonald R. Organo-scandium and -yttrium complexes supported by a salicylaldiminato ligand // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002. - P. 293-294.
- Emslie D. J. H., Piers W. E., Parvez M. Synthesis and thermal reactivity of organoscandium and yttrium complexes of sterically less bulky salicylaldiminato ligands // Dalton Trans. - 2003. - P. 2615-2620.
- Emslie D. J. H., Piers W. E., Parvez M., McDonald R. Organometallic Complexes of Scandium and Yttrium Supported by a Bulky Salicylaldimine Ligand // Organometallics - 2002. - 21. P. 4226-4240.
- 53. Duchateau R., Tuinstra T., Brussee E. A. C., Meetsma A., Duijnen P. T. v., Teuben J. H. Alternatives for Cyclopentadienyl Ligands in Organoyttrium Chemistry: Bis(N,O-bis(tert-butyl)(alkoxydimethylsilyl)amido)yttrium Compounds // Organometallics - 1997. - 16. P. 3511-3522.
- Long D. P., Bianconi P. A. A Catalytic System for Ethylene Polymerization Based on Group III and Lanthanide Complexes of Tris(pyrazolyl)borate Ligands // J. Am. Chem. Soc. - 1996. - 118. P. 12453-12454.
- 55. Cheng J., Hou Z. Cationic terminal hydrido rare earth complexes bearing an amidinate ancillary ligand // Chem. Commun. 2012. 48. P. 814-816.
- 56. Lyubov D. M., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Shavyrin A. S., Trifonov A. A., Luconi L., Bianchini C., Meli A., Giambastiani G. Selective σ-Bond Metathesis in Alkyl-Aryl and Alkyl-Benzyl Yttrium Complexes. New Aryl- and Benzyl-Hydrido Yttrium Derivatives Supported by Amidopyridinate Ligands // Organometallics - 2009. - 28. P. 1227-1232.
- 57. Luconi L., Lyubov D. M., Bianchini C., Rossin A., Faggi C., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Shavyrin A. S., Trifonov A. A., Giambastiani G. Yttrium-

Amidopyridinate Complexes: Synthesis and Characterization of Yttrium-Alkyl and Yttrium-Hydrido Derivatives // Eur. J. Inorg. Chem. - 2010. - P. 608-620.

- 58. Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Selective Intermolecular C–H Bond Activation: A Straightforward Synthetic Approach to Heteroalkyl Yttrium Complexes Containing a Bis(pyrazolyl)methyl Ligand // Organometallics - 2016. - 35(2) P. 126-137.
- 59. Ohashi M., .Konkol M., Rosal I. d., Poteau R., Maron L., Okuda J. Rare-Earth Metal Alkyl and Hydride Complexes Stabilized by a Cyclen-Derived [NNNN] Macrocyclic Ancillary Ligand // J. Am. Chem. Soc. - 2008. - 130. P. 6920-6921.
- Cheng J., Saliu K., Kiel G. Y., Ferguson M. J., McDonald R., Takats J. Scorpionate-Supported Dialkyl and Dihydride Lanthanide Complexes: Ligandand Solvent-Dependent Cluster Hydride Formation // Angew. Chem. Int. Ed. -2008. - 47. P. 4910-4913.
- Trifonov A. A., Lyubov D. M., Dçring C., Ketkov S. Y., Kempe R. Selective Protonation of the Y-C Bond in Trinuclear Yttrium Alkyl–Hydrido Clusters and Formation of the Cationic Polyhydrido Core // Chem. Eur. J. - 2011. - 17. P. 3824 - 3826.
- Lyubov D. M., Dçring C., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Shavyrin A. S., Kempe R., Trifonov A. A. Selective Assembly of Trinuclear Rare-Earth Alkyl Hydrido Clusters Supported by Amidopyridinate Ligands // Organometallics 2008. 27. P. 2905-2907.
- 63. Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Ketkov S. Y., Shavyrin A. S., Trifonov A. A. Trinuclear alkyl hydrido rare-earth complexes supported by amidopyridinato ligands: synthesis, structures, C–Si bond activation and catalytic activity in ethylene polymerization // Dalton Trans. - 2014. - 43. P. 14450-14460.
- Cheng J., Shima T., Hou Z. Rare-Earth Polyhydride Complexes Bearing Bis(phosphinophenyl)amido Pincer Ligands // Angew. Chem. Int. Ed. - 2011. -50. P. 1857 -1860.

- Cheng J., Wang H., Nishiura M., Hou Z. Binuclear rare-earth polyhydride complexes bearing both terminal and bridging hydride ligands // Chem. Sci. -2012. - 3. P. 2230-2233.
- 66. Rong W., He D., Wang M., Mou Z., Cheng J., Yao C., Li S., Trifonov A. A., Lyubov D. M., Cui D. Neutral binuclear rare-earth metal complexes with four μ₂bridging hydrides // Chem. Commun. - 2015. - 51. P. 5063-5065.
- 67. Johnson K. R. D., Kamenz B. L., Hayes P. G. Bis(pyrazolyl)carbazole as a Versatile Ligand for Supporting Lutetium Alkyl and Hydride Complexes // Organometallics - 2014. - 33 P. 3005-3011.
- 68. Ferrence G. M., Takats J. [(Tp^{t-Bu,Me})Yb(μ-H)]₂: a fecund precursor to a host of divalent, hydrotris(pyrazolyl)borate supported f-element complexes // J. Organomet. Chem. 2002. 647. P. 84-93.
- 69. Boisson C., Barbotin F., Spitz R. Polymerization of butadiene with a new catalyst based on a neodymium amide precursor // Macromol. Chem. Phys. 1999. 200. P. 1163-1166.
- Giardello M. A., Yamamoto Y., Brard L., Marks T. J. Stereocontrol in the Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Chiral Organolanthanide Metallocenes // J. Am. Chem. Soc. - 1995. - 117. P. 3276-3277.
- Qian C., Nie W., Sun J. C_s-Symmetric ansa-Lanthanocenes Designed for Stereospecific Polymerization of Methyl Methacrylate. Synthesis and Structural Characterization of Silylene-Bridged Fluorenyl Cyclopentadienyl Lanthanide Halides, Amides, and Hydrocarbyls // Organometallics - 2000. - 19. P. 4134-4140.
- Qian C., Zou G., Chen Y., Sun J. Synthesis, Structure, and Catalytic Behavior of rac-1,1'-(3-Oxapentamethylene)-Bridged Bis(indenyl) ansa-Lanthanidocenes // Organometallics 2001. 20. P. 3106-3112.
- Tian S., Arredondo V. M., Stern C. L., Marks T. J. Constrained Geometry Organolanthanide Catalysts. Synthesis, Structural Characterization, and Enhanced Aminoalkene Hydroamination/Cyclization Activity // Organometallics - 1999. -18. P. 2568–2570.

- 74. Ryu J.-S., Marks T. J., McDonald F. E. Organolanthanide-Catalyzed Intramolecular Hydroamination/Cyclization of Amines Tethered to 1,2-Disubstituted Alkenes // Org. Lett. - 2001. - 3. P. 3091–3094.
- Arredondo V. M., McDonald F. E., Marks T. J. Intramolecular Hydroamination/Cyclization of Aminoallenes Catalyzed by Organolanthanide Complexes. Scope and Mechanistic Aspects // Organometallics - 1999. - 18. P. 1949–1960.
- Arredondo V. M., Tian S., McDonald F. E., Marks T. J. Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination/Cyclization. Efficient Allene-Based Transformations for the Syntheses of Naturally Occurring Alkaloids // J. Am. Chem. Soc. - 1999. -121. P. 3633–3639.
- 77. Giardello M. A., Conticello V. P., Brard L., Gagne M. R., Marks T. J. Chiral Organolanthanides Designed for Asymmetric Catalysis. A Kinetic and Mechanistic Study of Enantioselective Olefin Hydroamination/Cyclization and Hydrogenation by C¹-Symmetric Me₂Si(Me₄C₅)(C₅H₃R*)Ln Complexes where R* = Chiral Auxiliary // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - 116. P. 10241–10254.
- Gagne M. R., Stern C. L., Marks T. J. Organolanthanide-catalyzed hydroamination. A kinetic, mechanistic, and diastereoselectivity study of the cyclization of N-unprotected amino olefins // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - 114. P. 275–294.
- Berberich H., Roesky P. W. Homoleptic Lanthanide Amides as Homogeneous Catalysts for the Tishchenko Reaction // Angew. Chem. Int. Ed. - 1998. - 37. P. 1569-1571.
- Bürgstein M. R., Berberich H., Roesky P. W. Homoleptic Lanthanide Amides as Homogeneous Catalysts for Alkyne Hydroamination and the Tishchenko Reaction // Chem. Eur. J. - 2001. - 7. P. 3078-3085.
- Hultzsch K. C., Spaniol T. P., Okuda J. Chiral Lanthanocene Derivatives Containing Two Linked Amido–Cyclopentadienyl Ligands: Heterobimetallic Structure and Lactone Polymerization Activity // Organometallics - 1997. - 16. P. 4845–4856.

- Martin E., Dubois P., Jérôme R. Controlled Ring-Opening Polymerization of ε-Caprolactone Promoted by "in Situ" Formed Yttrium Alkoxides // Macromolecules - 2000. - 33. P. 1530–1535.
- 83. Li H., Yao Y., Shen Q., Weng L. The Reactivity of (CH₃C₅H₄)₂LnNPh₂(THF) (Ln = Y, Yb) with CS₂ and PhNCS: Synthesis and Crystal Structures // Organometallics 2002. 21. P. 2529–2532.
- Mao L., Shen Q., Xue M., Sun J. Syntheses of {(MeC₅H₄)₂Ln(THF)[O-CN(i-Pr)₂-NPh]} (Ln = Y, Er, Yb) and the X-ray Crystal Structure of the Yttrium Complex: The Active Species for Polymerization of Phenyl Isocyanate by (Diisopropylamido)bis(methylcyclopentadienyl)lanthanides // Organometallics 1997. 16. P. 3711–3714.
- Hou Z., Koizumi T., Nishiura M., Wakatsuki Y. Lanthanide(II) Complexes Bearing Linked Cyclopentadienyl–Anilido Ligands: Synthesis, Structures, and One-Electron-Transfer and Ethylene Polymerization Reactions // Organometallics - 2001. - 20. P. 3323–3328.
- 86. Zhang W.-X., Nishiura M., Mashiko T., Hou Z. Half-Sandwich o-N,N-Dimethylaminobenzyl Complexes over the Full Size Range of Group 3 and Lanthanide Metals. Synthesis, Structural Characterization, and Catalysis of Phosphine P-H Bond Addition to Carbodiimides // Chem. Eur. J. - 2008. - 14. P. 2167-2179.
- Crimmin M. R., Casely I. J., Hill M. S. Calcium-Mediated Intramolecular Hydroamination Catalysis // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - 127. P. 2042-2043.
- Datta S., Roesky P. W., Blechert S. Aminotroponate and Aminotroponiminate Calcium Amides as Catalysts for the Hydroamination/Cyclization Catalysis // Organometallics - 2007. - 26. P. 4392-4394.
- Datta S., Gamer M. T., Roesky P. W. Aminotroponiminate Complexes of the Heavy Alkaline Earth and the Divalent Lanthanide Metals as Catalysts for the Hydroamination/Cyclization Reaction // Organometallics - 2008. - 27. P. 1207 -1213.

- 90. Hu H., Cui C. Synthesis of Calcium and Ytterbium Complexes Supported by a Tridentate Imino-Amidinate Ligand and Their Application in the Intermolecular Hydrophosphination of Alkenes and Alkynes // Organometallics - 2012. - 31. P. 1209-1211.
- 91. Liu B., Roisnel T., Carpentier J.-F., Sarazin Y. Heteroleptic Alkyl and Amide Iminoanilide Alkaline Earth and Divalent Rare Earth Complexes for the Catalysis of Hydrophosphination and (Cyclo)Hydroamination Reactions // Chem. Eur. J. -2013. - 19. P. 13445-13462.
- 92. Yuan J., Hu H., Cui C. N-Heterocyclic Carbene–Ytterbium Amide as a Recyclable Homogeneous Precatalyst for Hydrophosphination of Alkenes and Alkynes // Chem. Eur. J. - 2016. - 22. P. 5778-5785.
- 93. Jeske G., Lauke H., Mauermann H., Swepston P. N., Schumann H., Marks T. J. Highly reactive organolanthanides. Systematic routes to and olefin chemistry of early and late bis(pentamethylcyclopentadienyl) 4f hydrocarbyl and hydride complexes // J. Am. Chem. Soc. - 1985. - 107 P. 8091-8103.
- 94. Jeske G., Schock L. E., Swepston P. N., Schumann H., Marks T. J. Highly reactive organolanthanides. Synthesis, chemistry, and structures of 4f hydrocarbyls and hydrides with chelating bis(polymethylcyclopentadienyl) ligands // J. Am. Chem. Soc. - 1985. - 107 P. 8103–8110.
- 95. Voskoboinikov A. Z., Parshina I. N., Shestakova A. K., Butin K. P., Beletskaya I. P., Kuzmina L. G., Howard J. A. K. Reactivity of Lanthanide and Yttrium Hydrides and Hydrocarbyls toward Organosilicon Hydrides and Related Compounds // Organometallics 1997. 16 P. 4041–4055.
- Barker J., Kilner M. The coordination chemistry of the amidine ligand // Coord. Chem. Rev. - 1994. - 133. P. 219-300.
- Coles M. P. Application of neutral amidines and guanidines in coordination chemistry // Dalton Trans. - 2006. - P. 985-1001.
- 98. Heitmann D., Jones C., Mills D. P., Stasch A. Low coordinate lanthanide(II) complexes supported by bulky guanidinato and amidinato ligands // Dalton Trans.
 2010. 39. P. 1877-1882.

- Wedler M., Noltemeyer M., Pieper U., Schmidt H.-G., Stalke D., Edelmann F. T. Ytterbium(II) Benzamidinates, a New Class of Highly Reactive Lanthanoid(II) Complexes // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 1990. - 29. P. 894-896.
- 100. Yan L., Liu H., Wang J., Zhang Y., Shen Q. Divalent Lanthanide Complexes Supported by the Bridged Bis(amidinates) L [L = Me₃SiN(Ph)CN(CH₂)₃NC(Ph)NSiMe₃]: Synthesis, Molecular Structures and One-Electron-Transfer Reactions // Inorg. Chem. - 2012. - 51. P. 4151-4160.
- 101. Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A. Tertiary phosphine complexes of the f-block metals. Crystal structure of Yb[N(SiMe3)2]2[Me2PCH2CH2PMe2]: evidence for a ytterbium-.gamma.-carbon interaction // J. Am. Chem. Soc. 1982. 104. P. 3725-3727.
- 102. Loh C., Seupel S., Görls H., Krieck S., Westerhausen M. N,N'-Bis(2,6diisopropylphenyl)benzamidinates and -pivalamidinates of the s-Block Metals Lithium,Potassium, and Calcium // Eur. J. Inorg. Chem. - 2014. - 20. P. 1312-1321.
- Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. A32. P. 751-767.
- 104. Evans W. J., Johnston M. A., Greci M. A., Gummersheimer T. S., Ziller J. W. Divalent lanthanide complexes free of coordinating anions: facile synthesis of fully solvated dicationic [LnLx]2+ compounds // Polyhedron - 2003. - 22. P. 119-126.
- 105. Evans W. J., Champagne T. M., Ziller J. W. Synthesis and Reactivity of Mono(pentamethylcyclopentadienyl) Tetraphenylborate Lanthanide Complexes of Ytterbium and Samarium: Tris(ring) Precursors to (C₅Me₅)Ln Moieties // Organometallics - 2007. - 26. P. 1204–1211.
- 106. Jenter J., Gamer M. T., Roesky P. W. 2,5-Bis {N-(2,6diisopropylphenyl)iminomethyl} pyrrolyl Complexes of the Divalent Lanthanides: Synthesis and Structures // Organometallics - 2010. - 29. P. 4410-4413.

- 107. Zhang X. W., Maunder G. H., Gieβmann S., MacDonald R., Ferguson M. J., Bond A. H., Rogers R. D., A. Sella, Takats J. Stable heteroleptic complexes of divalent lanthanides with bulky pyrazolylborate ligands – iodides, hydrocarbyls and triethylborohydrides // Dalton Trans. - 2011. - 40. P. 195-210.
- 108. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 - 1987. - P. 1-19.
- 109. Heitmann D., Jones C., Junk P. C., Lipperta K.-A., Stasch A. Homoleptic lanthanide(II)–bis(guanidinate) complexes, $[Ln(Giso)_2]$ (Giso = $[(ArN)_2CN(C_6H_{11})_2]^-$, Ar = C₆H₃Prⁱ²-2,6): planar 4-coordinate (Ln = Sm or Eu) vs distorted tetrahedral (Ln = Yb) geometries // Dalton Trans. - 2007. - P. 187– 189.
- Tolpygin A. O., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Reversible Switching of Coordination Mode of ansa bis(Amidinate) Ligand in Ytterbium Complexes Driven by Oxidation State of the Metal Atom // Inorg. Chem. - 2014. - 53. P. 1537-1543.
- Basalov I. V., Dorcet V., Fukin G. K., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Trifonov A. A. Highly Active, Chemo- and Regioselective Yb^{II} and Sm^{II} Catalysts for the Hydrophosphination of Styrene with Phenylphosphine // Chem. Eur. J. 2015. 21. P. 6033 6036.
- 112. Rad'kov V. Y., Skvortsov G. G., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Shavyrin A. S., Cui D., Trifonov A. A. Dialkyl Rare Earth Complexes Supported by Potentially Tridentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structures, and Catalytic Activity in Isoprene Polymerization // Eur. J. Inorg. Chem. - 2012. - P. 2289-2297.
- 113. Tolpygin A. O., Glukhova T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Aleksanyan D. V., Cui D., Trifonov A. A. Bis(alkyl) rare-earth complexes supported by a new tridentate amidinate ligand with a pendant diphenylphosphine oxide group. Synthesis, structures and catalytic activity in isoprene polymerization // Dalton Trans. 2015. 44. P. 16465-16474.

- 114. Basalov I. V., Lyubov D. M., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Trifonov A. A. Reactivity of Ytterbium(II) Hydride. Redox Reactions: Ytterbium(II) vs Hydrido Ligand. Metathesis of the Yb–H Bond // Organometallics - 2013. - 32. P. 1507-1516.
- 115. Hou Z., Zhang Y., Tezuka H., Xie P., Tardif O., Koizumi T., Yamazaki H., Wakatsuki Y. C₅Me₅/ER-Ligated Samarium(II) Complexes with the Neutral "C₅Me₅M" Ligand (ER = OAr, SAr, NRR', or PHAr; M = K or Na): A Unique Catalytic System for Polymerization and Block-Copolymerization of Styrene and Ethylene // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - 122. P. 10533-10543.
- 116. Lee L., Berg D. J., Bushnell G. W. Lanthanide and Yttrium Complexes of Deprotonated 4,13-Diaza-18-crown-6 (DAC): Synthesis and Structural Characterization of Y[DAC][N(SiMe3)2] and the Novel Trinuclear Ytterbium(II) Complex {Yb[N(SiMe3)2][.mu.-DAC]}2Yb // Inorg. Chem. - 1994. - 33. P. 5302-5308.
- 117. Niemeyer M. σ-Donor versus η⁶-π-Arene Interactions in Monomeric Europium(II) andYtterbium(II) Thiolates An Experimental and Computational Study // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. P. 1969-1981.
- 118. Deacon G. B., Forsyth C. M., Junk P. C. η⁶:η⁶ Coordination of Tetraphenylborate to Ytterbium(II): A New Class of Lanthanoid ansa-Metallocenes // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P. 817-821.
- 119. Müller-Buschbaum K., Quitmann C. C. Homoleptic Rare-Earth Carbazolates and the Trends of Their E_{LnII/III} Redox Potentials: Mixed-Valent Samarium in [Sm₂(Cbz)₅](CbzH) (CbzH=carbazole) and Trivalent Thulium, Neodymium and Gadolinium in [Ln₂(Cbz)₆] // Eur. J. Inorg. Chem. - 2004. - P. 4330-4337.
- 120. Evans W. J., Rabe G. W., Ziller J. W. Stereochemical Variability in Samarium(II) Reagents UsingCarbazole as an Alternative to Iodide: Synthesis and Structure of cis-(C₁₂H₈N)Sm(THF)₄ and trans-(C₁₂H₈N) ₂Sm(N-MeIm)₄ // Organometallics -1994. - 13. P. 1641-1645.

- 121. Johnson K. R. D., Hayes P. G. Kinetic and Mechanistic Investigation of Metallacycle Ring Opening in an Ortho-Metalated Lutetium Aryl Complex // Organometallics - 2011. - 30. P. 58-67.
- 122. Evans W. J., Walensky J. R., Champagne T. M., Ziller J. W., DiPasquale A. G., Rheingold A. L. Displacement, reduction, and ligand redistribution reactivity of the cationic mono-C₅Me₅ Ln²⁺ complexes (C₅Me₅)Ln(BPh₄) (Ln = Sm, Yb) // J. Organomet. Chem. - 2009. - 694. P. 1238-1243.
- 123. Evans W. J., Johnston M. A., Clark R. D., Anwander R., Ziller J. W. Heteroleptic and heterometallic divalent lanthanide bis(trimethylsilyl)amide complexes: mixed ligand, inverse sandwich, and alkali metal derivatives // Polyhedron - 2001. - 20. P. 2483-2490.
- 124. Trifonov A. A., Kirillov E. N., Dechert S., Schumann H., Bochkarev M. N. Fluorenyl and ansa-Dimethylsilylbis(fluorenyl) Derivatives of Divalent Ytterbium and Samarium Synthesis and Structure of the First Mixed-Ligand Ln^{II} Classic Sandwich Complex (C₁₃H₉)(C₅Me₅)Yb(DME) // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. P. 2509-2514.
- 125. Evans W. J., Gummersheimer T. S., Boyle T. J., Ziller J. W. Synthesis and Structure of New Soluble Organosamarium(II) Reagents: (indenyl)₂Sm(THF) and (fluorenyl)₂Sm(THF)₂ // Organometallics - 1994. - 13. P. 1281-1284.
- R. A., 126. Tillev T. D., Andersen Zalkin A., Templeton D. H. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)carboxylato and -dithiocarbamato derivatives ytterbium(III). of neodymium(III) and Crystal structure of bis(pentamethylcyclopentadienyl)(diethyldithiocarbamato)ytterbium(III) // Inorg. Chem. - 1982. - 21. P. 2644-2647.
- 127. Hitchcock P. B., Khvostov A. V., Lappert M. F., Protchenko A. V. Heteroleptic ytterbium(II) complexes supported by a bulky β-diketiminato ligand // Dalton Trans. - 2009. - P. 2383-2391.
- 128. Hasinoff L., Takats J., Zhang X. W., Bond A. H., Rogers R. D. Application of the Sterically Demanding Hydrotris(3-tert-butyl-5-methylpyrazolyl)borate Ligand to

Ln(II) Chemistry: Synthesis of a New Class of Mixed-Ligand Yb(II) Complexes // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - 116. P. 8833-8834.

- 129. Deacon G. B., Forsyth C. M. Linkage isomerism and C–H activation in an ytterbium(II) tetraphenylborate // Chem. Commun. 2002. P. 2522-2523.
- 130. Fedushkin I. L., Petrovskaya T. V., Bochkarev M. N., Dechert S., Schumann H. Unexpected Splitting of ansa-Ytterboacene and ansa-Calcoacene: Formation of [(η²-C₁₂H₈)ZrCl₂(thf)₃] and (Me₃Si)₂C₁₂H₈ // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. 40. P. 2474–2477.
- 131. Poirier V., Roisnel T., Carpentier J.-F., Sarazin Y. Versatile catalytic systems based on complexes of zinc, magnesium and calcium supported by a bulky bis(morpholinomethyl)phenoxy ligand for the large-scale immortal ring-opening polymerisation of cyclic esters // Dalton Trans. - 2009. - P. 9820-9827.
- 132. Liu B., Roisnel T., Gugan J.-P., Carpentier J.-F., Sarazin Y. Heteroleptic Silylamido Phenolate Complexes of Calcium and the Larger Alkaline Earth Metals: b-Agostic Ae…SiH Stabilization and Activity in the Ring-Opening Polymerization of l-Lactide // Chem. Eur. J. - 2012. - 18. P. 6289 - 6301.
- Romero N., Rosca S.-C., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Vendier L., Mallet-Ladeira S., Dinoi C., Etienne M. Highly Fluorinated Tris(indazolyl)borate Silylamido Complexes of the Heavier Alkaline Earth Metals: Synthesis, Characterization, and Efficient Catalytic Intramolecular Hydroamination // Chem. Eur. J. 2015. 21. P. 4115-4125.
- 134. Causero A., Ballmann G., Pahl J., Zijlstra H., Färberand C., Harder S. Stabilization of Calcium Hydride Complexes by Fine Tuning of Amidinate Ligands // Organometallics - 2016. - 35 P. 3350-3360.
- 135. Andersen R. A., Maron L., Werkema E. L., Perrin L., Eisenstein O. Hydrogen for Fluorine Exchange in C₆F₆ and C₆F₅H by Monomeric [1,3,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂CeH: Experimental and Computational Studies // J. Am. Chem. Soc. 2005. 127. P. 279-292.

- Takenaka Y., Hou Z. Lanthanide Terminal Hydride Complexes Bearing Two Sterically Demanding C₅Me₄SiMe₃ Ligands. Synthesis, Structure, and Reactivity // Organometallics - 2009. - 28. P. 5196-5203.
- 137. Eisenstein O., Werkema E. L., Andersen R. A., Yahia A., Maron L. Hydrogen for X-Group Exchange in CH3X (X = Cl, Br, I, OMe, and NMe₂) by Monomeric [1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂CeH: Experimental and Computational Support for a Carbenoid Mechanism // Organometallics 2009. 28. P. 3173-3185.
- 138. Cole M. L., Deacon G. B., Forsyth C. M., Junk P. C., Konstas K., Wang J. Steric Modulation of Coordination Number and Reactivity in the Synthesis of Lanthanoid(III) Formamidinates // Chem. Eur. J. - 2007. - 13. P. 8092 - 8110.
- Evans W. J., Hozbor M. A. Paramagnetism in organolanthanide complexes // J. Organomet. Chem. - 1987. - 326. P. 299-306.
- 140. Nief F., Ricard L. Phosphorus–heteroatom bond cleavage by ytterbium metal. Synthesis of mono(η^5 -tetramethylphospholyl)ytterbium(II) chloride and thiolate complexes and structural characterisation of $[Yb(\mu-Cl)(\eta^5-C_4Me_4P)(thf)_2]_2$ and $[Yb(\mu-SPh)(\eta^5-C_4Me_4P)(thf)_2]_2$ // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1994. - P. 2723-2724.
- 141. Yao S., Chan H.-S., Lam C.-K., Lee H. K. Synthesis, Structure, and Reaction Chemistry of Samarium(II), Europium(II), and Ytterbium(II) Complexes of the Unsymmetrical Benzamidinate Ligand [PhC(NSiMe₃)(NC₆H₃Prⁱ²-2,6)]⁻ // Inorg. Chem. - 2009. - 48. P. 9936-9946.
- 142. Wang J., Yao Y., Zhang Y., Shen Q. Bridged Bis(amidinate) Ytterbium Alkoxide and Phenoxide: Syntheses, Structures, and Their High Activity for Controlled Polymerization of l-Lactide and ε-Caprolactone // Inorg. Chem. - 2009. - 48. P. 744-751.
- 143. Luo Y., Yao Y., Shen Q., Sun J., Weng L. Synthesis, characterization of homoleptic lanthanide amidinate complexes and their catalytic activity for the ring-opening polymerization of ε-caprolactone // J. Organomet. Chem. - 2002. -662. P. 144-149.

- 144. Evans W. J., Ulibarri T. A., Ziller J. W. Reactivity of (C₅Me₅)₂Sm with arylsubstituted alkenes: synthesis and structure of a bimetallic styrene complex that contains an .eta.2-arene lanthanide interaction // J. Am. Chem. Soc. - 1990. - 112. P. 219-223.
- 145. Tardif O., Hou Z., Nishiura M., Koizumi T., Wakatsuki Y. Synthesis, Structures, and Reactivity of the First Silylene-Linked Cyclopentadienyl-Phosphido Lanthanide Complexes // Organometallics - 2001. - 20. P. 4565-4573.
- 146. Rabe G. W., Riede J., Schier A. Synthesis, X-ray Crystal Structure Determination, and NMR Spectroscopic Investigation of Two Homoleptic Four-Coordinate Lanthanide Complexes: Trivalent (tBu₂P)₂La[(μ-PtBu₂)2Li(thf)] and Divalent Yb[(μ-PtBu₂)₂Li(thf)]₂ // Inorg. Chem. - 1996. - 35. P. 40-45.
- 147. Rodriguez-Ruiz V., Carlino R., Bezzenine-Lafollée S., Gil R., Prim D., Schulzand E., Hannedouche J. Recent developments in alkene hydrofunctionalisation promoted by homogeneous catalysts based on earth abundant elements: formation of C–N, C–O and C–P bond // Dalton. Trans. - 2015. - 44. P. 12029-12059.
- 148. Ananikov V. P., Beletskaya I. P. Alkyne and Alkene Insertion into Metal– Heteroatom and Metal–Hydrogen Bonds: The Key Stages of Hydrofunctionalization Process // Top OrganometChem - 2013. - 43. P. 1-19.
- Hoff M. C., Hill P. Acid-Catalyzed Addition of Phosphine to Olefins // J. Org. Chem. - 1959. - 24. P. 356-359.
- 150. Routaboul L., Toulgoat F., Gatignol J., J.-F.Lohier, Norah B., Delacroix O., Alayrac C., Taillefer M., A.-C.Gaumont Salt-Promoted Highly Regioselective α and β Hydrophosphination of Alkenyl Arenes // Chem. Eur. J. - 2013. - 19. P. 8760-8764.
- 151. Beller M., Trauthwein H., Eichberger M., Breindl C., Herwig J., Müller T. E., Thiel O. R. The First Rhodium-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydroamination: Studies on Hydroamination and Oxidative Amination of Aromatic Olefins // Chem. Eur. J. - 1999. - 5. P. 1306-1319.

- Utsunomiya M., Kuwano R., Kawatsura M., Hartwig J. F. Rhodium-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydroamination of Vinylarenes // J. Am. Chem. Soc. - 2003. -125. P. 5608–5609.
- 153. Pullarkat S. A. Recent Progress in Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrophosphination // Synthesis - 2016. - 48. P. 493-504.
- 154. Ananikov V. P., Ivanova J. V., Khemchyan L. L., Beletskaya I. P. Unusual Control of Reaction Selectivity through a Subtle Change in the Ligand: Proof of Concept and Application in Pd-Catalyzed C–P Bond Formation // Eur. J. Org. Chem. - 2012. - P. 3830-3840.
- 155. Koshti V., Gaikwad S., Chikkali S. H. Contemporary avenues in catalytic Psingle bondH bond addition reaction: A case study of hydrophosphination // Coordination Chemistry Reviews - 2014. - 265. P. 52-73.
- Glueck D. S. Recent advances in metal-catalyzed C–P bond formation // Top. Organomet. Chem. - 2010. - 31. P. 65-100.
- Severin R., Doye S. The catalytic hydroamination of alkynes // Chem. Soc. Rev. -2007. - 36. P. 1407-1420
- Aillaud I., Collin J., Hannedouche J., Schulz E. Asymmetric hydroamination of non-activated carbon–carbon multiple bonds // Dalton Trans. - 2007. - P. 5105-5118
- Crimmin M. R., Barrett A. G. M., Hill M. S., Hitchcock P. B., Procopiou P. A. Calcium-Catalyzed Intermolecular Hydrophosphination // Organometallics -2007. - 26. P. 2953-2956.
- 160. Liu B., Roisnel T., Carpentier J.-F., Sarazin Y. When Bigger Is Better: Intermolecular Hydrofunctionalizations of Activated Alkenes Catalyzed by Heteroleptic Alkaline Earth Complexes // Angew. Chem. Int. Ed. - 2012. - 51. P. 4943-4947.
- 161. Brinkmann C., Barrett A. G. M., Hill M. S., Procopiou P. A. Heavier Alkaline Earth Catalysts for the Intermolecular Hydroamination of Vinylarenes, Dienes, and Alkynes // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - 134. P. 2193–2207.

- 162. Rabe G. W., Yap G. P. A., Meingold A. L. Divalent Lanthanide Chemistry: Three Synthetic Routes to Samarium(II) and Ytterbium(II) Bis(phosphido) Species Including the Structural Characterization of Yb[PPh₂]₂(thf)₄ and Sm[PPh₂]₂(N-MeIm)₄ // Inorg. Chem. - 1995. - 34. P. 4521-4522.
- 163. Gingerich K. A. Gaseous Metal Nitrides. II. The Dissociation Energy, Heat of Sublimation, and Heat of Formation of Zirconium Mononitride // J. Chem. Phys. 1968. 49. P. 14-18.
- 164. Gingerich K. A. Gaseous Metal Nitrides. III. On the Dissociation Energy of Thorium Mononitride and Predicted Dissociation Energies of Diatomic Group III-VI Transition-Metal Nitrides // J. Chem. Phys. - 1968. - 49. P. 19-24.
- 165. Arrowsmith M., Crimmin M. R., Barrett A. G. M., Hill M. S., Kociok-Köhn G., Procopiou P. A. Cation Charge Density and Precatalyst Selection in Group 2-Catalyzed Aminoalkene Hydroamination // Organometallics - 2011. - 30. P. 1493–1506.
- 166. Brinkmann C., Barrett A. G. M., Hill M. S., Procopiou P. A., Reid S. Alkaline Earth Catalysis of Alkynyl Alcohol Hydroalkoxylation/Cyclization // Organometallics - 2012. - 31. P. 7287–7297.
- 167. Hansch C., Leo A., Taft R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters // Chem. Rev. 1991. 91. P. 165–195.
- 168. Atkins P. W. Physical Chemistry, 5th ed // Oxford University Press: Oxford, U.K.
 1994. P. 1-1085.
- Sheldrick G. M. SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program // Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA - 1998. - P.
- Bruker SAINTPlus Data Reduction and Correction Program v. 6.01, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA // - 1998. - P.
- Sheldrick G. M. SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA. // - 1998. - P.
- Sheldrick G. M. SHELXTL v. 6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA // - 2000. - P.

- 173. Zsolnai L., Pntzkow H. ZORTEP, ORTEP-Program for PC, Universitat Heidelberg // 1994. P.
- 174. Girard P., Namy J. L., Kagan H. B. Divalent Lanthanide Derivatives in Organic Synthesis 1. Mild Preparation of SmI2 and YbI2 and Their Use as Reducing or Coupling Agents // J. Am. Chem. Soc. - 1980. - 102. P. 2693-2698.