

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

(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель: **Трифонов Александр Анатольевич**
доктор химических наук, заведующий Лабораторией ХКС Института металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН

Официальные оппоненты: **Нифантьев Илья Эдуардович**
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", профессор кафедры органической химии.

Грачев Михаил Константинович
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО "Московский педагогический государственный университет", заведующий кафедрой органической химии.

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита состоится “ ” _____ 2017 г. в ____ на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 на базе ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: г. Москва, 119991, ГСП-1, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

В. А. Ольшевская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. За последние три десятилетия в области металлоорганической химии лантаноидов был совершен значительный прогресс. Такой интерес к данной области в первую очередь связан с потенциалом этих соединений в органическом синтезе, гомогенном катализе, а также получении функциональных материалов. 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, что наряду с электроположительностью этих элементов 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 во взаимодействие редкоземельный металл - лиганд снимает ограничения совместимости орбитальных симметрий, что может привести к существованию принципиально новых типов соединений, обладающих реакционной способностью, отличной от производных d-элементов. Льюисовская кислотность и наличие незаполненных 5d и 6s (для ионов Ln^{3+}) орбиталей обеспечивают их соединениям ярко выраженную тенденцию к комплексообразованию и, соответственно, высокие значения координационных чисел.

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 σ -связи, а также реакций внедрения по Ln-H 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, полимеризации,

гидросилилирования, гидроборирования, гидроаминирования, гидрофосфинирования.

Наиболее стабильной степенью окисления лантаноидов является M^{3+} , кроме того для ряда металлов встречаются также состояния M^{2+} и M^{4+} . Самарий, европий и иттербий известны, как «классические» примеры лантаноидов, существующие в стабильной степени окисления M^{2+} . Кроме того, не так давно появились примеры комплексов «неклассических» двухвалентных тулия, диспрозия и неодима. 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 охарактеризованных гидридных комплексов двухвалентного иттербия, содержащих триспиразолилборатный и бета-дикетиминатный лиганды. В то же время гидридные комплексы двухвалентных лантаноидов представляются интересными и многообещающими объектами исследований, которые могут продемонстрировать богатую реакционную способность, а также каталитическую активность. За счет присутствия кислотных и основных Льюисовских реакционных центров комплексы могут реагировать и как кислота (координация оснований на атом иттербия), и как основание Льюиса (координация электрофильных фрагментов на гидридный лиганд). Также в комплексах присутствуют два окислительно-восстановительных центра. Окислительно-восстановительные реакции для гидридов Ln(II) до настоящего времени оставались абсолютно неисследованными, несмотря на то, что представляют значительный интерес с фундаментальной точки зрения. Они позволяют 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 основе лантаноидов. Каталитическое гидрофосфинирование, то есть присоединение связи E-P по кратным связям

C-C, является эффективным и атом-экономным синтетическим подходом получения таких соединений. Значительный прогресс был достигнут в использовании комплексов лантаноидов для осуществления процессов внутримолекулярного гидрофосфинирования, однако очень мало внимания было отведено исследованию межмолекулярной версии таких превращений. Комплексы менее токсичных и более 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 **актуальной задачей.**

Степень разработанности темы. До начала настоящей работы в литературе накоплен достаточно обширный объем информации о синтезе, строении и реакционной способности гидридных и амидных комплексов трехвалентных лантаноидов. В то же время, химия комплексов двухвалентных лантаноидов изучена гораздо слабее. Были известны лишь два примера структурно охарактеризованных гидридных комплексов двухвалентного иттербия, а окислительно-восстановительные реакции для гидридов Ln(II) оставались абсолютно неисследованными. Реакции гидрофосфинирования активированных олефинов и ацетиленов, катализируемые комплексами на основе переходных металлов, известны уже более 30 лет. Однако, неактивированные или слабоактивированные субстраты в них представлены не были. При этом был известен всего один катализатор реакций гидрофосфинирования на основе лантаноидов.

В связи с этим **цель диссертационной работы** заключалась в - синтезе и изучении строения гидридных и амидных комплексов двухвалентных лантаноидов и кальция, стабилизированных различными полидентатными лигандами; исследовании реакционной способности гидридных комплексов двухвалентного иттербия по отношению к одноэлектронным окислителям различной природы, основаниям и кислотам Льюиса, олефинам и ацетиленам; исследовании каталитической активности

амидных и гидридных комплексов в каталитических реакциях гидрофункционализации.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

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-H гидридных комплексов по отношению к кратным связям C-C, связям Элемент-H, реагентов с подвижным атомом водорода, основаниями и кислотам Льюиса. Изучение каталитической активности полученных гидридных и амидных комплексов Yb(II), Sm(II) и Ca в реакциях межмолекулярного гидросилилирования, гидрофосфинирования и гидроаминирования олефинов и ацетиленов.

Объекты и методы исследования. Амидоамидинатные комплексы $\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ (THF) (M = Yb, Sm, Ca), $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}i\text{Pr}_2\text{-}2,6)]\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ (THF) (M = Yb, Sm), $[2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-Me}_2\text{-}2,6)]\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2$, амидокарбазольный комплекс $[1,3,6,8\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}]\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})$, амидофенолятные комплексы $\{\text{LO}^{\text{NO}_2}\}\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$, $\{\text{LO}^{\text{NO}_2}\}\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$, $\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$, $\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$, гидридный комплекс $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu\text{-H})]_2$, амидинат фенилбортригидридный комплекс $[\{[t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2]\text{Yb}(\mu\text{-BH}_3\text{Ph})\}]_2$, амидинатхлоридный комплекс $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu\text{-Cl})]_2$, амидинатсульфидный комплекс $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu\text{-SCH}_2\text{Ph})]_2$, амидинатдисульфидный комплекс $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu\text{-SCH}_2\text{Ph})_2]_2$, фосфид-гидридный комплекс $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Yb}\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}]$, амидинат-фенолятный комплекс $[[t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2]\text{Yb}(\text{m-O}^{\text{tBu}}\text{Ph})_2\text{YbO}^{\text{tBu}}\text{Ph}]$, PhPH₂, Ph₂PH, p-H-Стирол, p-F-Стирол, p-Cl-Стирол, p-Me-Стирол, p-tBu-Стирол, p-OMe-Стирол, пирролидин, толан. Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных

методов (ИК-, ЯМР, масс-спектрокопия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

- 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 координации амидинатного лиганда κ^1 -амидо- η^6 -арен, типичный для координационно ненасыщенных комплексов Yb(II), при окислении металлоцентра переключается на "классический" κ^1, κ^1 -N,N'-хелатный тип координации. В отличие от комплексов **1Ca** и **1Yb**, в случае Sm(II), имеющего больший ионный радиус, тип координации амидинатного лиганда κ^1 -амидо- η^6 -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}- η^6 -арен в гидридном комплексе двухвалентного иттербия является устойчивым к действию оснований Льюиса.

- Впервые были исследованы окислительно-восстановительные реакции гидридного комплекса двухвалентного иттербия. Было установлено, что окисление эквивалентным количеством одноэлектронных окислителей селективно протекает по гидрид-аниону, и лишь при действии второго эквивалента происходит окисление Yb(II).

- Впервые обнаружено присоединение двух Ln-H связей по тройной связи C \equiv C, которое приводит к образованию биядерного комплекса Yb(II), содержащего 1,2-дианионный 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

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.

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии на всех этапах работы - в постановке цели и определении задач, планировании и проведении экспериментов, идентификации новых соединений, а также интерпретации результатов. ИК спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О.В. и

к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), масс-спектры записаны к.х.н. Ковылиной Т.А. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. и к.х.н. Чулковой Т.И. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены д.х.н. Фукиным Г.К. (ИМХ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 7 статьях и 22 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены 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.), международной конференции "Organometallic and Coordination Chemistry: 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.), X 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 "EuroCat 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.).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 174 наименований. Работа изложена на 171 страницах машинописного текста и включает 13 таблиц, 55 схем и 39 рисунков.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1, 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Конкурсная поддержка работы

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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы.

Глава 1. Литературный обзор.

Обзор посвящен анализу данных по синтезу, строению, реакционной способности и каталитической активности в реакциях гидрофосфинирования и гидроаминирования гидридных, полигидридных и амидных комплексов лантаноидов в нециклопентадиенильном координационном окружении.

Глава 2. Результаты и их обсуждение.

2.1 Синтез гетеролептических амидных комплексов.

По реакции элиминирования амина из бисамидного производного под действием прото-формы амидина $\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3-2,6i\text{Pr}_2)_2\}$ были получены гетеролептические амидные комплексы кальция и иттербия с выходами 66 и 60% соответственно (Схема 1).

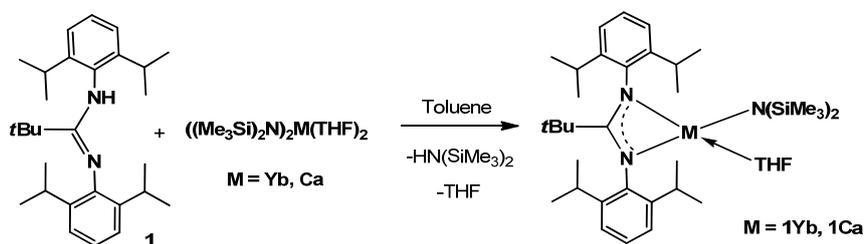


Схема 1.

По данным РСА в кристаллическом состоянии комплексы изоструктурны и представляют собой мономеры (Рис.1).

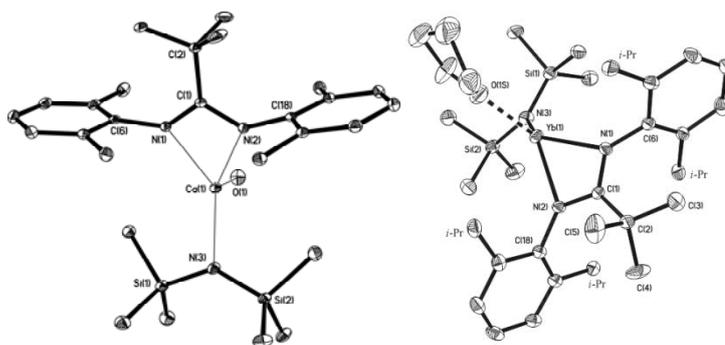


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов $[t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}i\text{Pr}_2\text{-}2,6)_2]\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Yb}$)

Попытки получения аналогичного комплексам **1Yb** и **1Ca** гетеролептического производного самария по реакции трансминирования оказались безуспешными. Поэтому было решено использовать другой подход: последовательные обменные реакции, используя в качестве стартового реагента $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ (Схема 2).

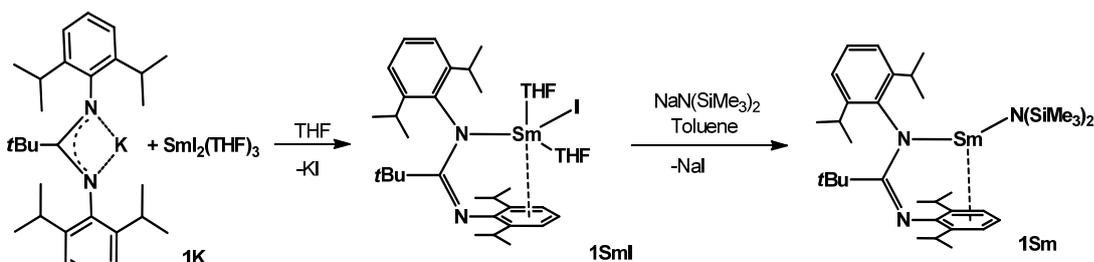


Схема 2.

РСА показал, что в отличие от большинства йодидных комплексов $\text{Ln}(\text{II})$ комплекс **1SmI** имеет мономерную структуру с терминальным йодидным лигандом. В комплексах **1SmI** и **1Sm** наблюдается необычный тип координации амидинитного лиганда к¹-амидо:η⁶-арен. (Рис. 2-3).

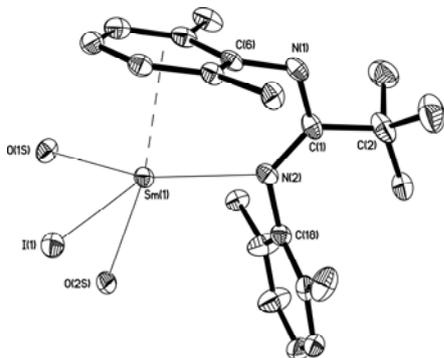


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $[t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}i\text{Pr}_2\text{-}2,6)_2]\text{SmI}(\text{THF})_2$ (**1SmI**).

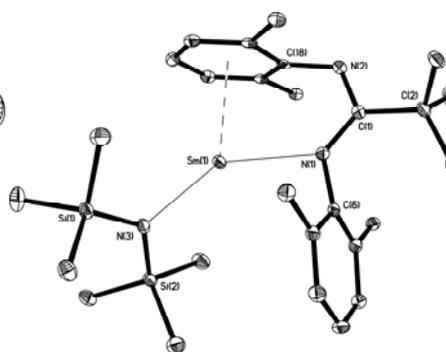


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $[t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}i\text{Pr}_2\text{-}2,6)_2]\text{SmN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1Sm**).

Используя реакцию элиминирования амина из бис(триметилсилиламида) $\text{Yb}(\text{II})$ под действием прото-форм тридентатных

амидинов, имеющих дополнительные донорные группы, были получены гетеролептические амидные комплексы **3Yb**, **3Sm** и **4** с выходами 78, 50 и 88% (Схема 3).

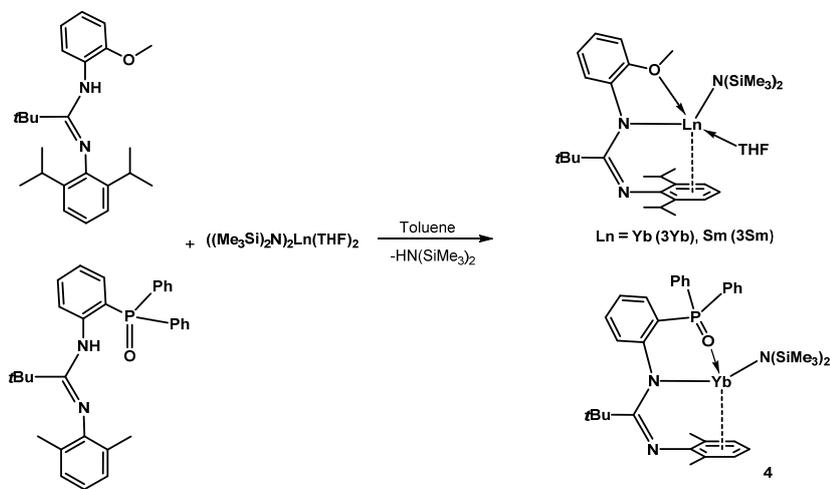


Схема 3

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 (Рис. 4-6).

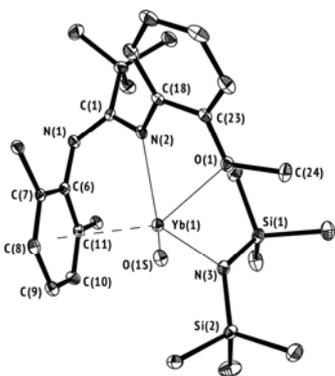


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса [2-MeOC₆H₄NC(*t*Bu)N(C₆H₃-*i*Pr₂-2,6)]YbN(SiMe₃)₂(THF) (**3Yb**).

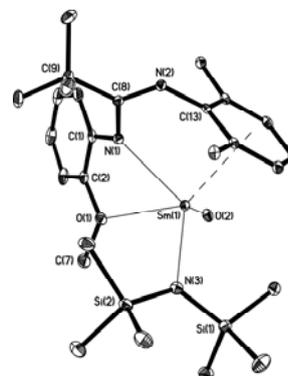


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса [2-MeOC₆H₄NC(*t*Bu)N(C₆H₃-*i*Pr₂-2,6)]Sm[N(SiMe₃)₂](THF) (**3Sm**).

Для получения гетеролептических амидных комплексов двухвалентного иттербия проведена реакция элиминирования амина из бис(триметилсилиламида) Yb(II) под действием 1,3,6,8-

тетра(третбутил)карбазола. Карбазолиламидный комплекс **5** получен после перекристаллизации из гексана с выходом 90% в виде оранжевых кристаллов (Схема 4).

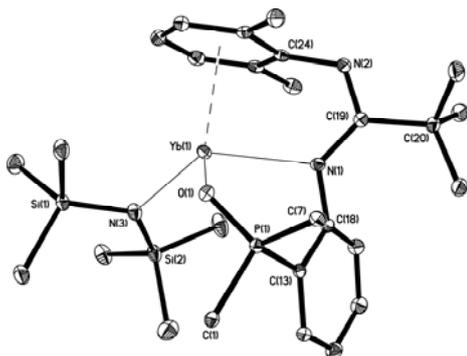
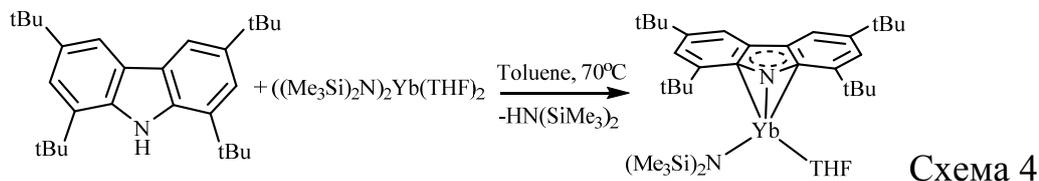


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса [2-Ph₂POC₆H₄NC(tBu)N(C₆H₃-Me₂-2,6)]Yb[N(SiMe₃)₂] (**4**).

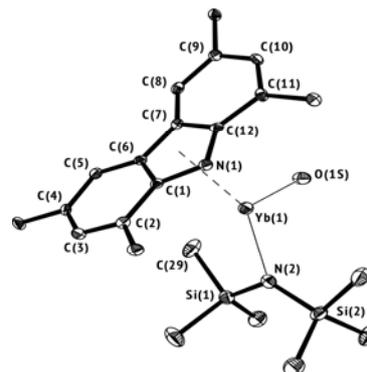


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса [1,3,6,8-tBu₄C₁₂H₄N]Yb [N(SiMe₃)₂](THF) (**5**).

Геометрические параметры комплекса **5** (Рис. 8) говорят о η⁵-координации 1,3,6,8-тетра-трет-бутилкарбазол-9-ильного лиганда с небольшим смещением в сторону η³-координации. В комплексе **5** наблюдается наличие агостического взаимодействия между металлоцентром и одной метильной группой силиламидного лиганда

Амидные комплексы двухвалентного иттербия, содержащие фенолятные лиганды {LO^{(NO)2}}Yb{N(SiMe₃)₂} (**6**), {LO^{NO2}}Yb{N(SiMe₃)₂} (**7**) и {LO^{NO4}}Yb{N(SiMe₃)₂} (**8Yb**) были получены по реакции элиминирования амина из бисамидного комплекса Yb{N(SiMe₃)₂}₂THF₂ при действии фенолов {LO^{(NO)2}}H, {LO^{NO2}}H и {LO^{NO4}}H в толуоле с выходами 80–90% (Схема 5). Комплекс самария (II) {LO^{NO4}}Sm{N(SiMe₃)₂} (**8Sm**) был получен по аналогичной методике с выходом 40%.

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 κ⁴-O,N,O,O (Рис. 9). В кристаллическом состоянии комплексы **8Yb** и **8Sm**,

изоструктурны, мономерны и не содержат координированных молекул ТГФ, координационное число металлоцентров равно семи.

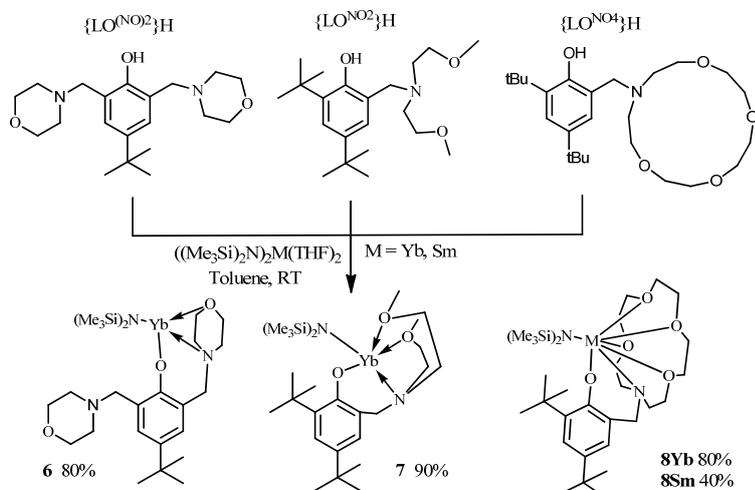


Схема 5

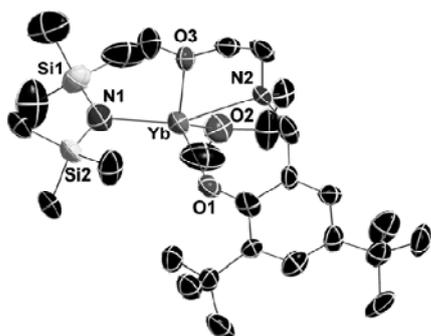


Рис. 8. Молекулярная структура комплекса $[\{LO^{NO_2}\}Yb\{N(SiMe_3)_2\}]$ (7).

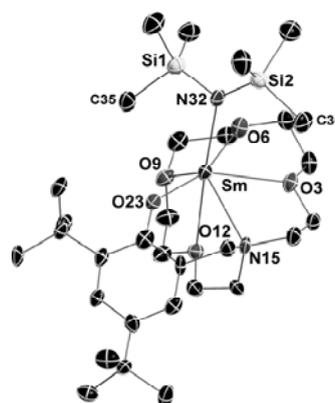


Рис. 9. Молекулярная структура комплексов $[\{LO^{NO_4}\}Ln\{N(SiMe_3)_2\}]$ (8Ln) Ln=Yb,Sm.

2.2 Синтез гетеролептических гидридных комплексов.

По реакции амидоамидинатного комплекса $\{tBuC(NC_6H_3-2,6-iPr_2)_2\}YbN(SiMe_3)_2$ (ТГФ) (**1Yb**) с $PhSiH_3$ в гексане был получен гидридный комплекс **10** с выходом 88% (Схема 7).

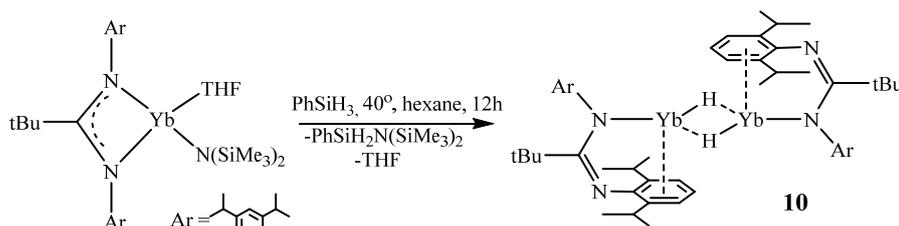


Схема 7

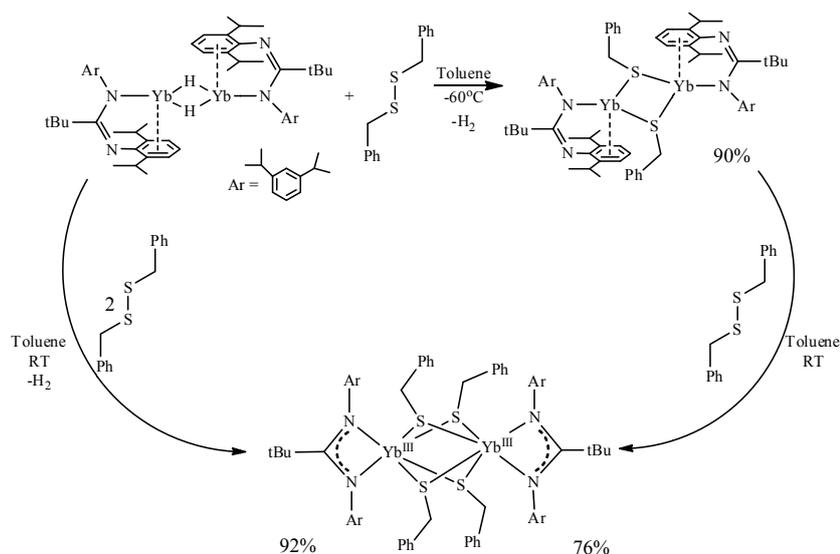


Схема 8

Стоит отметить, что амидинатный лиганд в комплексе **11** сохраняет тип координации $\kappa^1\text{-N}, \eta^6\text{-арен}$, тот же что и в исходном комплексе **10** (Рис. 10). Наиболее важной структурной особенностью комплекса **12** является тип координации амидинатного лиганда. Окисление атома иттербия до трехвалентного состояния приводит к изменению типа координации амидинатного лиганда с $\kappa^1\text{-N}, \eta^6\text{-арен}$ на $\kappa^1, \kappa^1\text{-N}, \text{N}$ (Рис. 11).

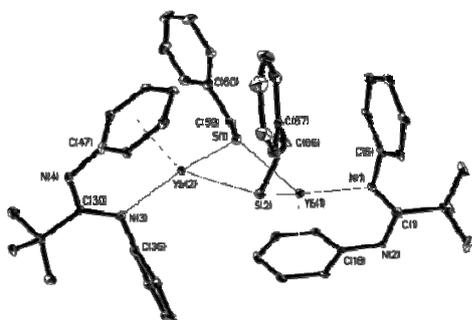


Рис. 10. Молекулярная структура комплекса $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\} \text{Yb}(\mu\text{-SCH}_2\text{Ph})_2]_2$ (**11**).

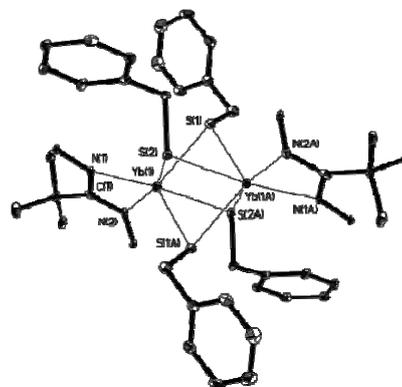


Рис. 11. Молекулярная структура комплекса $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\} \text{Yb}(\mu\text{-SCH}_2\text{Ph})_2]_2$ (**12**).

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. Установлено, что комплекс **10** не реагирует с бис(триметилсилил)ацетиленом

и трет-бутилацетиленом. Реакция комплекса **10** с двумя эквивалентами $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$, несмотря на соотношение реагентов, приводит к получению продукта присоединения двух Yb-H связей к молекуле $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ - $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}]_2(\mu-\eta^4:\eta^4-\text{PhCHCHPh})$ (**13**) (Схема 9).

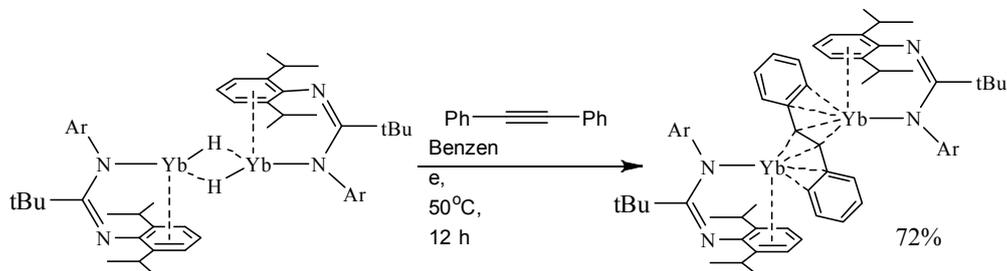


Схема 9

Рентгеноструктурное исследование, проведенное для монокристаллических образцов **13**, показало, что комплекс имеет димерную структуру, в которой два атома Yb(II) соединены за счет μ -мостикового 1,2-диметаллированного PhCHCHPh фрагмента. Координация амидинатного лиганда на атом иттербия по η^1 -амидо η^6 -арено типу, как и в исходном гидридном комплексе **10**, сохраняется (Рис. 12).

Для оценки основности/кислотности связи Yb(II)-H проведена реакция комплекса **10** с эквивалентным количеством Ph_2PH . Реакция протекает с выделением H_2 и образованием димерного комплекса, в котором только один гидридный лиганд был замещен фосfidной группой $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu-\text{H})(\mu-\text{PPh}_2)\text{Yb}\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)_2\}]$ (**14**) (Схема 10). Заместить второй гидридный анион в комплексе **10** не удастся даже при действии избытка Ph_2PH при 50°C .

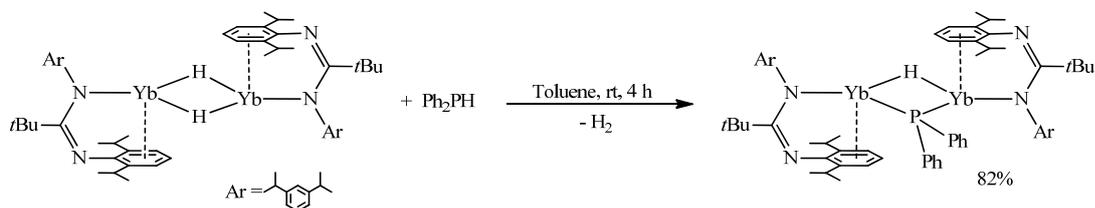


Схема 10

Согласно данным РСА комплекс **14** представляет собой димер, в котором два фрагмента $\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}$ связаны одним μ -мостиковым гидридным и одним μ -мостиковым дифенилфосfidным лигандами (Рис.13).

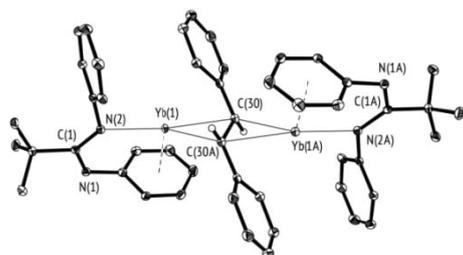


Рис. 12. Молекулярная структура комплекса $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}]_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-PhCHCHPh})$ (**13**)

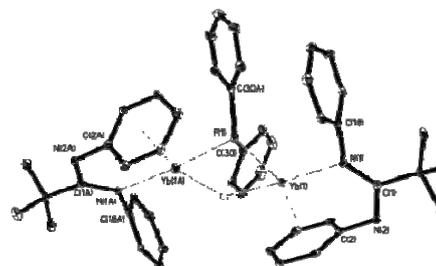
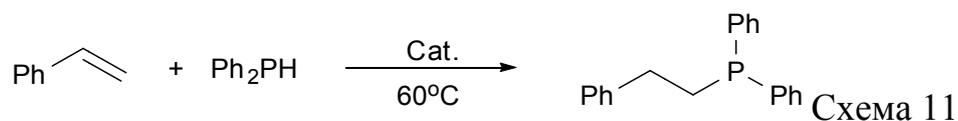


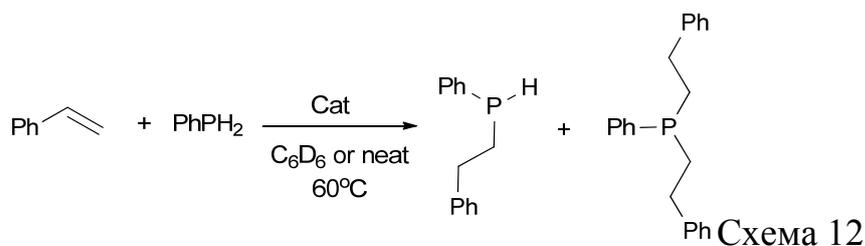
Рис. 13. Молекулярная структура комплекса $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Yb}\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ (**14**).

2.4 Амидные и гидридные комплексы в каталитических реакциях гидрофосфинирования.

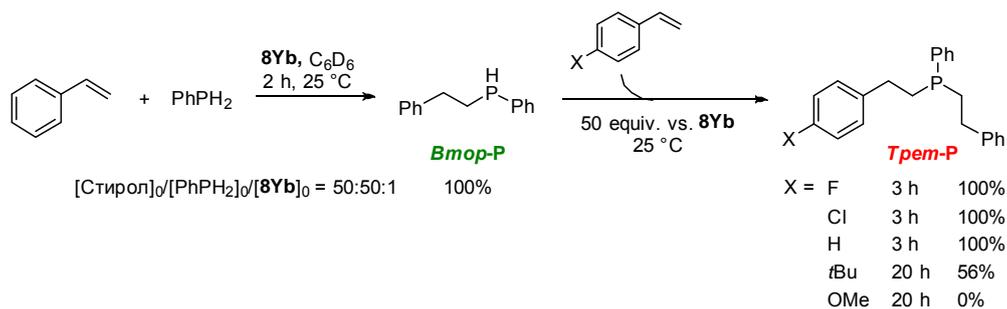
Амидные **1Yb**, **1Ca**, **1Sm**, **3Yb**, **3Sm**, **4**, **5** и гидридный **10** комплексы продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакциях гидрофосфинирования стирола дифенилфосфином. Все реакции показали себя региоселективными, ведущими к образованию исключительно продукта присоединения против правила Марковникова, позволяя достичь количественных конверсий за 2 часа при 60°C (Схема 11). На основе кинетических данных, полученных при использовании комплекса **5** в качестве пре-катализатора, можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является внедрение олефина по связи Yb-P, а метатезис σ-связи проходит быстрее.



Амидные и гидридный комплексы показали высокую каталитическую активность в реакции гидрофосфинирования стирола фенилфосфином. В выбранных экспериментальных условиях реакции проходили очень хемоселективно с образованием вторичного фосфина с селективностью выше 95%, т.е. образовывалось менее 5% третичного фосфина. Реакция проходит региоспецифично с образованием исключительно продукта присоединения против правила Марковникова (Схема 12).



Наилучшие результаты показали комплексы **8Yb** и **8Sm**, содержащие лиганд $\{LO^{NO_4}\}^-$ с наибольшей дентатностью. Комплекс **8Yb** оказался достаточно стабильным, чтобы выдержать до 2500 эквивалентов субстратов и достичь 86% конверсии ($TON = 2150$, $TOF \approx 31 \text{ ч}^{-1}$) за 72 часа. Комплекс **8Yb** был использован для one-pot синтеза несимметричных фосфинов, содержащих три разных заместителя у атома фосфора (Схема 13). После полного превращения гидрофосфинирования одного эквивалента стирола фенилфосфином (2 часа, RT), в реакционную смесь был добавлен второй эквивалент стирола. 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.



Кинетика постадийного алкилирования фенилфосфина двумя эквивалентами пара-третбутил стирола доказывает, что образование вторичного фосфина полностью хемоселективно и только когда фенилфосфин полностью прореагировал, только тогда начинается образование третичного фосфина. По данным кинетических измерений было установлено кинетическое уравнение скорости гидрофосфинирования пара-третбутил стирола фенилфосфином: $v = k[p\text{-}t\text{Bu}\text{-стирол}]^1[\mathbf{8Yb}]^1$. Активационные параметры реакции $\Delta H^\ddagger = 7.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S^\ddagger = -46.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ были определены по методу Айринга в диапазоне температур 25–75 °С. Это соответствует значению $\Delta G^\ddagger 21.0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 25 °С. На основе полученных данных можно предположить, что лимитирующей стадией процесса гидрофосфинирования является внедрение олефина по связи [Yb]-фосфид (Схема 14).

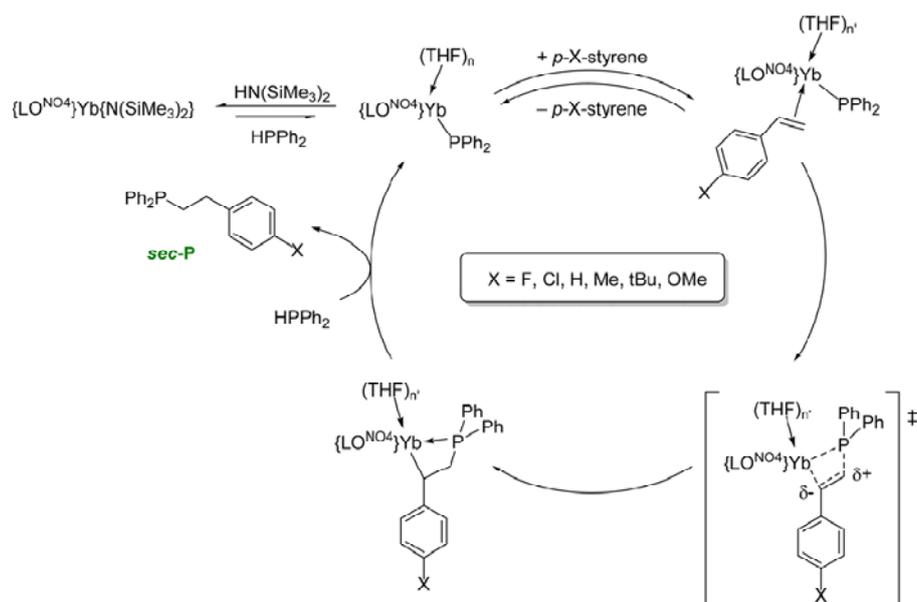


Схема 14

Глава 3. Экспериментальная часть.

Данная глава посвящена описанию методик синтеза и методов исследования.

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, E-N кислотам и соединениями с кратными связями C-C. 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 Ph_2PH 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 PhPH_2 разработанные катализаторы позволяют селективно получать вторичные и третичные фосфины.
7. Разработан новый метод синтеза несимметричных третичных фосфинов, содержащих три различных заместителя при атоме фосфора.
8. Установлено кинетическое уравнение и определены термодинамические параметры реакции каталитического гидрофосфинирования p-tBu-стирола фенилфосфином, катализируемого комплексом **8Yb**.

Список публикаций по теме диссертации

1. Basalov I.V., Yurova O.S., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A. Amido Ln(II) Complexes Coordinated by Bi- and Tridentate Amidinate Ligands. Non-Conventional Coordination Modes of Amidinate Ligands and Catalytic Activity in Intermolecular Olefin Hydrophosphination // *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 1236–1244
2. Basalov I.V., Liu B., Roisnel T., Cherkasov A.V., Fukin G. K., J-F Carpentier, Sarazin Y., Trifonov A.A. Amino Ether–Phenolato Precatalysts of Divalent Rare Earths and Alkaline Earths for the Single and Double Hydrophosphination of Activated Alkenes // *Organometallics* **2016**, 35, 3261–3271
3. Trifonov A.A., Basalov I.V., Kissel A.A., Organolanthanides in catalytic intermolecular hydrophosphination and hydroamination of multiple C-C bonds // *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 19172-19193.
4. Basalov I.V., Dorcet V., Fukin G.K., J-F Carpentier, Sarazin Y., Trifonov A.A., Highly active, chemo- and regioselective Yb(II) and Sm(II) catalysts for the hydrophosphination of styrene with PhPH_2 // *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 6033 – 6036
5. Basalov I.V., Lyubov D.M., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Trifonov A.A., A Double Addition of Ln-H to a Carbon–Carbon Triple Bond and Competitive Oxidation of Ytterbium(II) and Hydrido Centers // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3444-3447

6. 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, 1507–1516
7. Basalov I.V., Roşca S.-C., Lyubov D.M., Selikhov A.N., Fukin G.K., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Trifonov A.A., Divalent Heteroleptic Ytterbium Complexes – Effective Catalysts for Intermolecular Styrene Hydrophosphination and Hydroamination // *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1654-1661.
8. Басалов И.В., Любов Д.М., Трифонов А.А., Синтез, структура и свойства гидридного комплекса Yb (II), содержащего амидинатный лиганд // XVII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные и математические науки, 28-31 мая, 2012, Нижний Новгород, Россия.
9. Селихов А.Н., Басалов И.В., Любов Д.М., Синтез и структуры ненасыщенных комплексов Yb(II) и Sm(II) // XVII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные и математические науки, 28-31 мая, 2012, Нижний Новгород, Россия.
10. Basalov I.V., Lyubov D.M., Trifonov A.A., Rare-earth metal hydride complexes supported by chelating N-ligands // VII All-Russian conference "Cluster", June 17-22, 2012, Novosibirsk, Russia.
11. Басалов И.В., Любов Д.М., Трифонов А.А., Комплексы Yb(II) в катализе межмолекулярного гидроаминирования и гидрофосфинирования олефинов // XVIII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные и математические науки, 28-31 мая, 2013, Нижний Новгород, Россия.
12. Basalov I.V., Roşca S.-C., Cherkasov A.V., Lyubov D.M., Fukin G.K., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Trifonov A.A., Complexes of Yb(II) in catalysis of intermolecular hydroamination and hydrophosphination of olefins // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects” September 1-6, 2013, N. Novgorod, Russia.
13. Basalov I.V., Roşca S.-C., Cherkasov A.V., Lyubov D.M., Fukin G.K., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Trifonov A.A., Complexes of Yb(II) in catalysis of intermolecular hydroamination and hydrophosphination of olefins // Second International Green Catalysis Symposium & Advanced School on Green Chemistry, 2-4 апреля 2014, Ренн, Франция.
14. Басалов И.В., Любов Д.М., Трифонов А.А., Комплексы двухвалентных лантаноидов и щелочно-земельных металлов в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования и гидроаминирования олефинов, ацетиленов и диенов

// XIX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные и математические науки, 28-31 мая, 2014, Нижний Новгород, Россия.

15. Basalov I.V., Roşca S.-C., Cherkasov A.V., Lyubov D.M., Fukin G.K., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Trifonov A.A., Complexes of Ln (II) and Ca in catalysis of intermolecular hydroamination and hydrophosphination of olefins // Международная конференция "Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014", 8-10 сентября 2014, Москва, Россия

16. Басалов И.В., Трифонов А.А., Комплексы двухвалентных лантаноидов и щелочно-земельных металлов в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные и математические науки, 19-22 мая, 2015, Нижний Новгород, Россия.

17. Basalov I.V., Roşca S.-C., Cherkasov A.V., Lyubov D.M., Fukin G.K., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Trifonov A.A., Divalent lanthanides and alkaline-earth metal complexes in intermolecular hydrophosphination reactions of olefins //10th International School of Organometallic Chemistry, 5-9 сентября 2015, Камерино, Италия.

18. Basalov I.V., Roşca S.-C., Cherkasov A.V., Lyubov D.M., Fukin G.K., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Trifonov A.A., Divalent lanthanides and alkaline-earth metal complexes in intermolecular hydrophosphination reactions of olefins // Международная конференция. Разуваевские чтения. 18-23 сентября 2015, Нижний Новгород, Россия.

19. Басалов И.В., Трифонов А.А., Комплексы двухвалентных лантаноидов и щелочно-земельных металлов в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов // Открытая конференция-конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров, ИНЭОС им. Несмеянова РАН, 16 ноября 2015, Москва, Россия.

20. Trifonov A.A., Basalov I.V., Kissel A.A., Yurova O.S., Organolanthanides for catalytic olefin hydrophosphination // Third EuChemMS Inorganic Chemistry Conference. EICC-3: Chemistry over the horizon. 28 июня – 1 июля 2015, Вроцлав, Польша.

21. Trifonov A.A., Basalov I.V., Kissel A.A., Yurova O.S., Complexes of Rare- and Alkaline-Earth Metals for Catalytic Intermolecular Olefin Hydrophosphination and Hydroamination Reactions // International Conference EuropaCat XII. 30 августа – 4 сентября 2015, Казань, Россия.

22. Трифонов А.А., Басалов И.В., Кисель А.А., Юрова О.С., Алкильные и амидные комплексы лантаноидов: синтез, строение и каталитическая активность в межмолекулярных реакциях гидрофосфинирования и гидроаминирования олефинов // IV Всероссийская конференция по органической химии. 22-27 ноября 2015, ИОХ РАН, Москва, Россия.
23. Basalov I.V., Roşca S.-C., Cherkasov A.V., Lyubov D.M., Fukin G.K., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Trifonov A.A., Комплексы двухвалентных лантаноидов и щелочно-земельных металлов в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов // Всероссийская конференция «II Российский день редких земель», 18 февраля 2016 г., Нижний Новгород, Россия.
24. Басалов И.В., Трифонов А.А., Межмолекулярное гидрофосфинирование олефинов на комплексах двухвалентных лантаноидов // Сборник тезисов XXI Нижегородской сессии молодых ученых (естественные, математические науки), 17-20 мая 2016 г., Нижний Новгород, Россия.
25. Basalov I.V., Kissel A.A., Trifonov A.A., Complexes of rare- and alkaline-earth metals for catalytic intermolecular olefin hydrophosphination // 21st International conference on phosphorus chemistry, June 5-10 2016, Kazan, Russia.
26. Basalov I.V., Kissel A.A., Trifonov A.A., Complexes of rare- and alkaline-earth metals for catalytic intermolecular olefin hydrophosphination and hydroamination reactions // Japanese-German graduate externship «Biotechnology and chemistry for green growth», 9-11 March 2016, Osaka, Japan.
27. Trifonov A.A., Carpentier J.-F., Sarazin Y., Basalov I.V., Kissel A.A., Organolanthanides for catalytic olefin hydrophosphination // 42nd International Conference on Coordination Chemistry, 3-8 July 2016, Brest, France.
28. Трифонов А.А., Кисель А.А., Басалов И.В. Комплексы редко- и щелочноземельных металлов для каталитического межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 26-30 сентября 2016, Екатеринбург, Россия.
29. Трифонов А.А., Басалов И.В. Межмолекулярное гидрофосфинирование на комплексах двухвалентных лантаноидов // Конференция-конкурс научно-исследовательских работ молодых ученых и специалистов, 21 ноября 2016 г. ИНЭОС РАН, Москва, Россия.