

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

ОСИПОВА

Елена Сергеевна

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ
РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ 9-10 ГРУПП
С ПИНЦЕТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2018

Работа выполнена в лаборатории Гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Научные руководители: профессор, доктор химических наук
Шубина Елена Соломоновна
заведующая лабораторией гидридов металлов ИНЭОС РАН
доктор химических наук
Белкова Наталия Викторовна
ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов
ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук
Карасик Андрей Анатольевич
руководитель Института органической и физической химии
им. А.Е.Арбузова Федерального исследовательского центра
"Казанский научный центр РАН" (ИОФХ РАН)
доктор химических наук
Кетков Сергей Юлиевич
заведующий лабораторией наноразмерных систем и
структурной химии Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Института металло-
органической химии им. Г.А.Разуваева РАН (ИМХ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им.
М.В.Ломоносова

Защита диссертации состоится «29» января 2019 г. в часов на заседании
диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению учёной степени кандидата
химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН по адресу:
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН
Автореферат разослан « » ноября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.01
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Одной из важных фундаментальных задач современной химии является установление механизмов стехиометрических реакций и каталитических процессов с участием комплексов переходных металлов с целью выявления закономерностей процессов и факторов управления реакциями на молекулярном уровне. Данная проблема сохраняет свою актуальность в контексте глобальной задачи создания новых источников энергии, синтетических процессов и новых материалов, решение которых во многом базируется на использовании комплексов переходных металлов как катализаторов.

Развитие водородной энергетики рассматривается мировым сообществом как один из способов решения глобальных проблем, связанных с истощением запасов ископаемых углеводородов, и экологических проблем, связанных с их использованием и утилизацией. Научно-исследовательские коллективы по всему миру занимаются разработкой технологий, необходимых для развития безопасных систем хранения и использования водорода. В настоящее время в качестве систем для хранения и получения водорода активно изучаются амин-бораны. Процессы каталитического дегидрирования амин-боранов дают возможность получения не только водорода, но и разнообразных продуктов, важных с фундаментальной и практической точек зрения. В литературе постоянно появляются работы, посвященные синтезу и исследованию каталитической активности новых металлокомплексов. Однако доля работ, посвященных изучению механизмов данных реакций, особенно с учётом внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, по-прежнему относительно невелика. В связи с этим проведение фундаментальных исследований механизмов реакций с переносом протона и гидрида, а также выявление мягких способов активации E-H ($E = H, M, O, N, B$) связей за счет межмолекулярных взаимодействий является актуальным для современной элементоорганической и физической химии. Решение данных проблем выводит понимание природы исследуемых явлений на новый уровень и создает фундаментальную базу для решения практических задач.

Целью работы является исследование роли межмолекулярных взаимодействий с участием гидридов переходных металлов в стехиометрических и каталитических реакциях с переносом ионов водорода, с использованием в качестве объектов комплексы металлов 9-10 групп с пинцетными лигандами. Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Изучить взаимодействие комплексов иридия с органическими кислотами и основаниями; определить условия образования и структуры межмолекулярных комплексов.
2. Исследовать взаимодействие гидрида палладия с XH- и MH-кислотами; установить условия образования и структуры водородно-связанных комплексов, получить их термодинамические характеристики и исследовать особенности механизма переноса протона.
3. Изучить каталитическую активность гидридных комплексов иридия и биметаллических комплексов в дегидрировании амин-боранов, установление структур интермедиатов и механизмов каталитических реакций.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны комплексы иридия с пинцетными лигандами $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$, $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CO})$,

$(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ ($^t\text{BuPCP} = 2,6\text{-бис}[(\text{ди-}i\text{-трет-бутилфосфино)метил]бензол$, $^t\text{BuPCN} = 1\text{-}[3\text{-}[(\text{ди-}i\text{-трет-бутилфосфино)метил}]фенил\text{-}1\text{H-пиразол}$) и комплекс палладия $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$. В качестве кислот и оснований использованы: фторированные спирты, фенолы, нитрилы, пиридины, амин-бораны (Me_3NBH_3 , Me_2NHBH_3 , $t\text{BuNH}_2\text{BH}_3$, NH_3BH_3) и гидриды вольфрама $\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp), $\text{HB}(\text{pz})_3$ (Tp)). Исследование проводилось методами ИК, ЯМР и УФ-видимой спектроскопии при температурах $190 \div 300 \text{ K}$ в средах различной полярности с привлечением квантово-химических расчетов методом функционала плотности.

Научная новизна и практическая ценность. В результате проведенного исследования установлено образование водородно-связанных комплексов между иридиевыми гидридохлоридами $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$, $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CO})$, $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ и органическими кислотами $\text{Cl}\cdots\text{H-X}$. Протоноакцепторная способность хлоридного лиганда в комплексах увеличивается в ряду $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CO}) < (^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl}) < (^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$. Координация органических оснований (нитрилов и пиридинов) к иридиевым гидридохлоридам с пинцетными $^t\text{BuPCP}$ и $^t\text{BuPCN}$ лигандами происходит предпочтительно аксиально, то есть в *транс*-положение к гидриду, что приводит к удлинению связи Ir-Cl . Показано, что относительная стабильность и константы образования комплексов $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ с азотными основаниями увеличиваются в ряду 2-гидроксиметилпиридин $< \text{MeCN} < \text{PhCN} < \text{Py}$. Установлено, что комплексы иридия $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ и $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ проявляют каталитическую активность в реакции дегидрирования амин-боранов, причем комплекс $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ демонстрирует более высокие скорости и рост конверсии каталитической реакции. Впервые охарактеризованы *in situ* металлсодержащие интермедиаты каталитического дегидрирования амин-боранов комплексами $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ и $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$. Предложен принципиально новый механизм дегидрирования амин-боранов, ключевой стадией которого является активация В-Н и N-Н связей. Показано влияние строения и электронных свойств пинцетного лиганда на каталитическую активность гидридохлоридов иридия, а также на механизм процесса. Замена $^t\text{BuPCP}$ лиганда на $^t\text{BuPCN}$ лиганд открывает новый путь реакции, благодаря увеличению стерической доступности металлического центра. Установлены условия образования диводородных связей $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ со спиртами, фенолами и МН-кислотами, получены их спектральные и термодинамические характеристики, а также расстояния $\text{H}\cdots\text{H}$ в ДВС комплексах. Найдены структуры водородно-связанных комплексов и комплексов с молекулярным водородом, образующихся в качестве интермедиатов реакции между $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ и металлоорганическими кислотами $\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Tp}$). Показано, что термодинамическая стабильность ионных интермедиатов в системе $(^t\text{BuPCP})\text{MН}/\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ увеличивается при замене циклопентадиенильного лиганда на триспиразоллибوراتный. Установлено, что продуктом реакции между двумя нейтральными гидридами является биметаллическая ионная пара $[\text{LW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(^t\text{BuPCP})]$, которая способна подобно FLP («фрустрированной Льюисовой паре») обратимо присоединять молекулярный водород. Впервые показана активность биметаллической ионной пары $[\text{LW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(^t\text{BuPCP})]$ в реакции каталитического дегидрирования амин-боранов, найдены условия ее протекания. Продемонстрирована принципиальная роль биметаллической системы в активации связей ВН и NH амин-борана.

Апробация работы. Материалы исследования были представлены на конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров» (Москва, 2014), 10^{ой}

Международной школе-конференции по металлоорганической химии (Камерино, Италия, 2015), Международной конференции «Проблемы металлоорганической и координационной химии» (Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2013, 2015), XXVII Международной конференции по металлоорганической химии (Мельбурн, Австралия, 2016), Европейской конференции по химии бора (Суздаль, 2016), 4^{ой} Европейской конференции по неорганической химии (Копенгаген, Дания, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ (в том числе: 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК, 7 тезисов в сборниках докладов научных конференций).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 128 страницах текста; включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (157 наименований); содержит 70 рисунков и 16 таблиц.

Работа выполнена в лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-00594, 15-53-78027), РНФ (грант № 14-13-00801) и соглашения между Российской академией наук и Национальным советом исследований (CNR) Италии.

Автор выражает искреннюю благодарность проф., д.х.н. Л.М. Эпштейн, д.х.н. О.А. Филиппову, к.х.н. Е.М. Титовой, к.х.н. А.А. Павлову, к.х.н. С.В. Сафронову и докторам А. Россин и М. Перуззини (ICCOM CNR, Италия) за участие в выполнении отдельных этапов работы и обсуждении результатов.

Основное содержание диссертационной работы

В первой главе рассмотрены критерии образования водородных и диводородных связей, а также литературные данные по каталитическому дегидрированию амин-боранов комплексами переходных металлов 9-10 групп. **Вторая глава** посвящена обсуждению собственных результатов исследования. **Третья глава** представляет собой экспериментальную часть работы.

1. Взаимодействие пинцетных комплексов иридия с кислотами и основаниями.

Гидриды $(tBuPSP)IrH(Cl)$ (**I-1**)

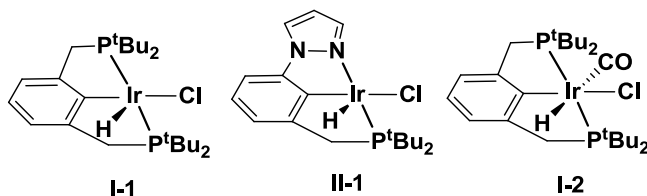
$(tBuPCN)IrH(Cl)$ (**II-1**) и

$(tBuPSP)IrH(Cl)(CO)$ (**I-2**) имеют

несколько центров, потенциально способных участвовать в образовании водородных связей при

взаимодействии с донорами протона: атом металла, гидридный и хлоридный лиганды, π -система бензольного кольца лиганда, карбонильная группа в случае комплекса **I-2**. С другой стороны, гидриды **I-1** и **II-1** – координационно ненасыщенные, и могут взаимодействовать с основаниями, образуя 6-тикоординационные комплексы.

Взаимодействие с протонодонорами. Взаимодействие гидридохлоридных комплексов **I-1**, **II-1** и **I-2** с протонодонорами (индол, CF_3CH_2OH (ТФЭ), $(CF_3)_2CHOH$ (ГФИП) и $(CF_3)_3COH$ (ПФТБ)) приводит к образованию водородно-связанных комплексов. Об образовании водородной связи свидетельствует появление новой низкочастотной полосы в ИК спектрах в области валентных колебаний $\Delta\nu_{XH}$ протонодоноров в присутствии избытка гидридохлоридов иридия. Значение величин смещения максимумов полос ($\Delta\nu_{XH} =$



$\nu_{\text{HN}}^{\text{своб}} - \nu_{\text{HN}}^{\text{связ}}$, от -224 до -395 см^{-1}) возрастает с увеличением силы кислоты: индол < ТФЭ < ГФИП < ПФТБ. В ИК спектрах в области ν_{IrH} комплекса **I-2** не происходит изменений в присутствии протонодоноров. В спектрах ЯМР ^1H в толуоле- d_8 отсутствует смещение δ_{IrH} и наблюдается небольшое увеличение $T_{1\text{min}}$ гидридного резонанса (**I-1**, $T_{1\text{min}} = 373$ мс; **I-1**...ГФИП, $T_{1\text{min}} = 407$ мс; **II-1**, $T_{1\text{min}} = 467$ мс; **II-1**...ГФИП, $T_{1\text{min}} = 484$ мс), либо $T_{1\text{min}}$ не изменяется (**I-2** и **I-2**...ГФИП, $T_{1\text{min}} = 441$ мс). Эти изменения противоречат основным критериям образования диводородно-связанных (ДВС) комплексов, свидетельствуя, что гидридный лиганд не является центром образования Н-связи. В качестве центра образования водородной связи в данных комплексах выступает хлоридный лиганд, о чем свидетельствует смещение полос валентных колебаний ν_{IrCl} (274 см^{-1} для **I-1** и 265 см^{-1} для **I-2**) в низкочастотную область в присутствии ГФИП ($\Delta\nu_{\text{IrCl}} = -17$ и -11 см^{-1} соответственно для **I-1** и **I-2**) (Рисунок 1). Для $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CO})$ (**I-2**) образование водородной связи с хлоридным лигандом приводит к высокочастотному смещению ν_{CO} на 6-16 см^{-1} в зависимости от силы спирта, свидетельствуя об отсутствии взаимодействия с CO лигандом. Энтальпии образования водородной связи $\Delta H^\circ_{\text{НВ}}$ составляют $-1.7 \div -6.4$ ккал·моль $^{-1}$, что соответствует водородным связям слабой и средней силы, в зависимости от силы спирта.

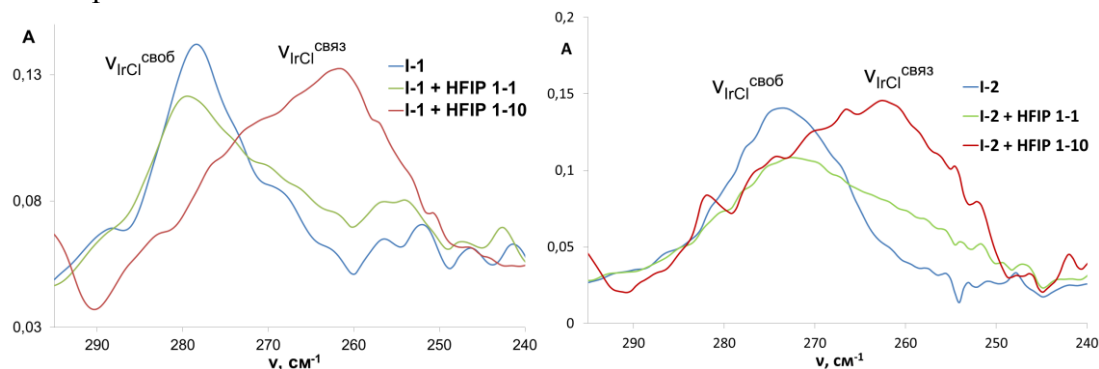


Рисунок 1. ИК спектры **I-1** $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ (слева) и **I-2** $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CO})$ (справа) в присутствии ГФИП (1:1 и 1:10). Толуол, 298 К.

Оптимизация геометрии водородно-связанных комплексов **I-1** и **I-2** с ТФЭ и ГФИП проведена методом DFT/M06 1 в газовой фазе. Расчет показал возможность существования водородно-связанных комплексов двух типов, в которых центром взаимодействия служат бензольное кольцо пинцетного лиганда и хлоридный лиганд (Схема 1). Водородно-связанные комплексы с участием атома хлора являются энергетически наиболее выгодными, при этом связь Ir-Cl удлиняется (на 0.04-0.06 Å). Разница в энергии между изомерами **iv** и **ii** ΔE_{ZPE} составляет 2 ккал·моль $^{-1}$.

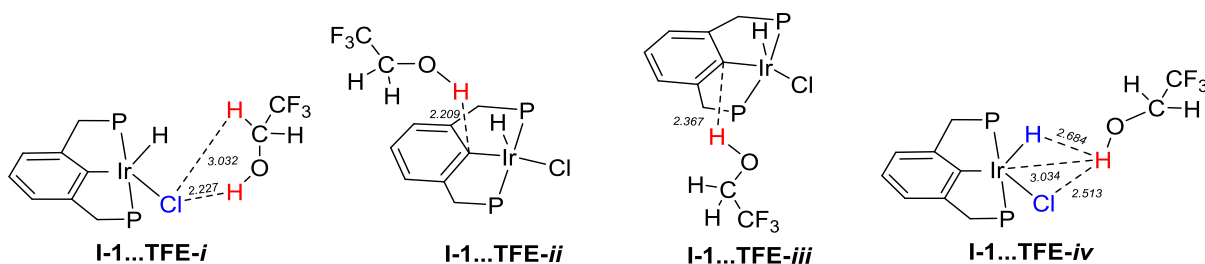


Схема 1

¹ Квантово-химические расчеты проведены с.н.с. лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН д.х.н. О.А. Филипповым

Таким образом, на основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов показано, что для иридиевых гидридохлоридов **I-1**, **I-2** и **II-1** основным центром образования водородной связи с ХН-кислотами является хлоридный лиганд.

Взаимодействие с основаниями. Ненасыщенные комплексы иридия **I-1** и **II-1** могут выступать в роли кислоты, благодаря наличию Льюисового центра – атома иридия, и координировать молекулу основания с неподелённой электронной парой. Взаимодействие ($^{t\text{Bu}}\text{PCP}$)IrH(Cl) (**I-1**) и ($^{t\text{Bu}}\text{PCN}$)IrH(Cl) (**II-1**) с азотными основаниями (пиридин (Py), MeCN, PhCN, 2-гидроксиметилпиридин (ГМП)) приводит к образованию двух изомеров, которые отличаются положением сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{31}P (Схема 2, Таблица 1).

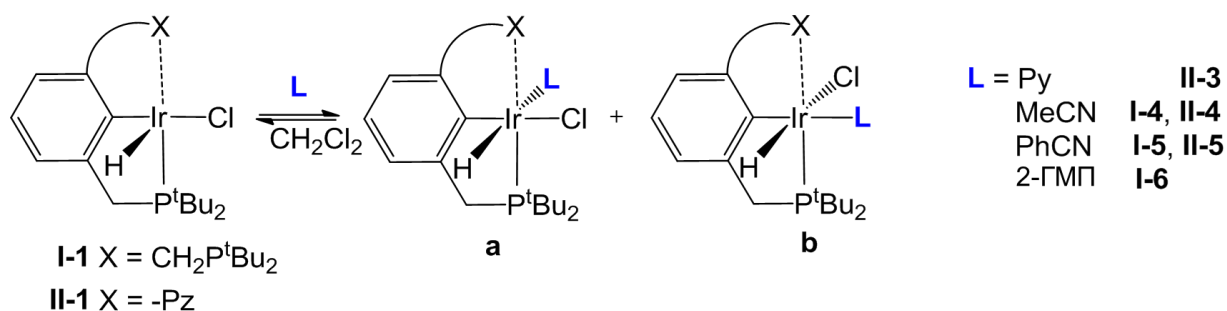


Схема 2.

Отнесение сигналов к двум изомерам **a** и **b** сделано на основании результатов исследования спектров ЯМР комплекса ($^{t\text{Bu}}\text{PCN}$)IrH(Cl) (**II-1**) с пиридином- ^{15}N . В протонном спектре при охлаждении образца сигнал -23.5 м.д. имеет форму псевдо-триплета в результате перекрывания двух дублетов с константами $^2J_{\text{N-H}} \sim ^2J_{\text{P-H}}$ (Рисунок 2Error! Reference source not found.), что свидетельствует о координации пиридина в аксиальное положение (*транс*-положение по отношению к гидриду; изомер **II-3a**). В спектре ЯМР ^1H - ^{15}N HMBC при 220 К наблюдаются кросс-пики двух сигналов ^{15}N (-221 м.д. и -233 м.д.) с соответствующими сигналами гидрида и *о*-протонов пиридина, что позволяет сделать отнесение сигналов пиридина к изомерам **II-3a** и **II-3b**, соответственно.

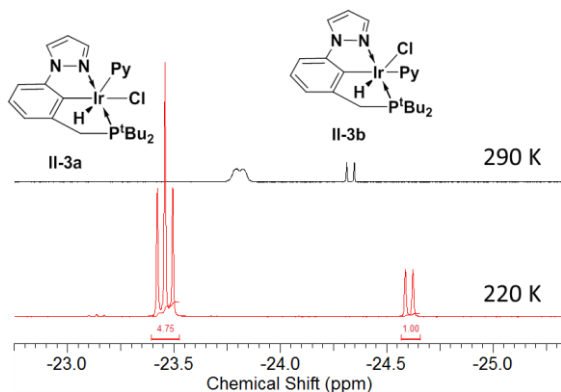


Рисунок 2. Спектры ЯМР ^1H (600 МГц, гидридная область) комплексов **II-3a** и **II-3b**, полученных *in situ* для эквимольной смеси **II-1** с $^{15}\text{NC}_5\text{H}_5$ в CD_2Cl_2 при 220 и 290 К.

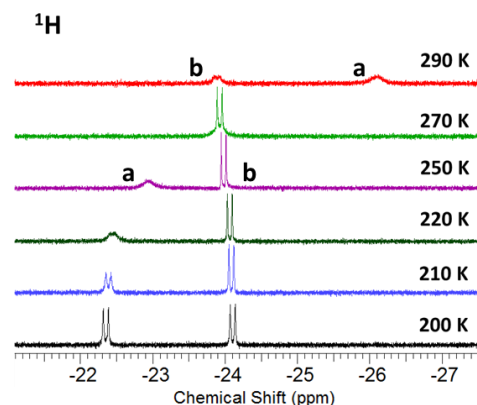


Рисунок 3. Спектры ЯМР ^1H (300 МГц, гидридная область) комплексов **II-5a** и **II-5b**, полученных *in situ* для эквимольной смеси **II-1** с PhCN в CD_2Cl_2 .

Аналогично комплексам с пиридином при добавлении бензонитрила к раствору **II-1** в протонном спектре появляются два новых гидридных сигнала: дублет и уширенный резонанс в более сильном поле, который разрешается при понижении температуры и смещается в слабое поле (Рисунок 3). Данное поведение гидридного резонанса комплекса **II-5a** свидетельствует о быстром диссоциативном обмене в шкале времени ЯМР при

комнатной температуре. Аналогичное положение гидридных и фосфорных сигналов и их поведение при изменении температуры наблюдалось для всех комплексов гидридохлоридов $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ и $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ с основаниями, что позволило сделать отнесение сигналов комплексов **I-4**, **I-5** и **I-6** к изомерам **a** и **b** (Таблица 1). В комплексах **a** лиганд L находится в аксиальном положении (*транс*-положении к гидриду), при этом хлор находится в одной плоскости с пинцетным лигандом, а в комплексах **b** лиганд L координирован экваториально (в *цис*-положении относительно гидрида) (Схема 2).

Таблица 1. ЯМР-спектральные характеристики (химические сдвиги δ в м.д., КССВ $^2J_{\text{PH}}$ в Гц) шестикоординационных комплексов, 200 К.

Комплекс		^1H	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	a:b
$(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$	I-1	-43.40 ($^2J_{\text{PH}} = 12.8$)	66.70	
$(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{MeCN})$	I-4a	-20.45 ($^2J_{\text{PH}} = 14.3$)	51.9	20:1
	I-4b	-22.45 ($^2J_{\text{PH}} = 14.3$)	56.1	
$(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{PhCN})$	I-5a	-19.67 ($^2J_{\text{PH}} = 14.1$)	54.80	13:1
	I-5b	-22.15 ($^2J_{\text{PH}} = 14.1$)	55.72	
$(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{ГМП})$	I-6a	-19.78 ($^2J_{\text{PH}} = 15.4$)	53.7	2:1
	I-6b	-27.71 ($^2J_{\text{PH}} = 15.4$)	55.5	
$(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$	II-1	-39.9 ($^2J_{\text{PH}} = 20.31$)	56.1	
$(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{Py})$	II-3a	-23.5 ($^2J_{\text{PH}} = 22.01$, $^2J_{\text{NH}} = 21.64$)	-	4.8:1
	II-3b	-24.7 ($^2J_{\text{PH}} = 20.91$)	-	
$(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{PhCN})$	II-5a	-22.4 ($^2J_{\text{PH}} = 20.68$)	50.4	1:1
	II-5b	-24.2 ($^2J_{\text{PH}} = 20.68$)	53.5	

Переход от 16 $\bar{e}$ пятикоординационных комплексов к 18 $\bar{e}$ шестикоординационным приводит к изменению окраски: раствор из ярко-красного становится бесцветным, поэтому процесс комплексообразования изучен методом УФ-вид. спектроскопии. В качестве спектральной метки использовали полосы поглощения d-d* переходов в области 450-500 нм. При добавлении оснований к $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ (**I-1**) наблюдается падение интенсивности полосы поглощения исходного комплекса, а понижение температуры приводит к ее полному исчезновению, как, например, для MeCN (Рисунок 4), то есть к смещению равновесия в сторону образования шестикоординационного соединения. Для гидрида **II-1** связывание пиридина и PhCN является количественным уже при комнатной температуре. Использование совокупности ЯМР ^1H и УФ-вид. спектральных данных позволило рассчитать равновесные концентрации каждого изомера для комплексов **I-4** и **I-5** и получить их термодинамические характеристики K_f , ΔH° и ΔS° (Таблица 2).

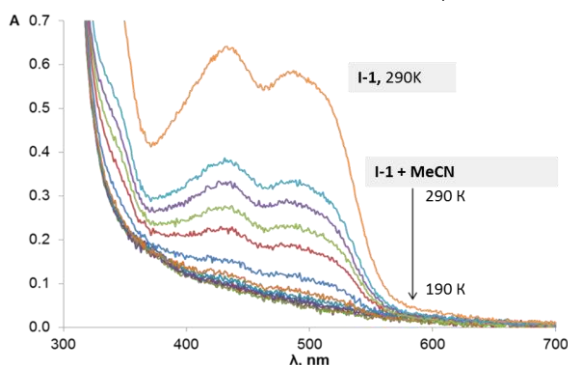


Рисунок 4. УФ-вид. спектры комплекса $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ (**I-1**, 290 К) и его смеси (1:1) с MeCN (при 290-190 К, шаг 10 К) в CH_2Cl_2 , $l = 0.1$ мм. $c = 6.0$ ммоль/л $^{-1}$.

Таблица 2. Термодинамические параметры образования комплексов **I-4** и **I-5**.

L	Изомер	ΔH° , ккал·моль ⁻¹	ΔS° , кал·моль ⁻¹ K ⁻¹	K ₂₉₀	K ₁₉₀
MeCN	I-4a	-11.3 ± 0.4	-28 ± 2	160	6.89 · 10 ⁶
	I-4b	-8.1 ± 0.8	-20 ± 4	36	7.51 · 10 ⁴
PhCN	I-5a	-16.8 ± 0.8	-47 ± 3	192	8.45 · 10 ⁸
	I-5b	-4.4 ± 0.3	-18 ± 1	272	5.94 · 10 ⁵

Методом DFT/M06 оптимизированы структуры комплексов (^tBuPCX)IrH(Cl)(L) для L = MeCN, Py, 2-ГМП, CO. Наиболее предпочтительным для координации пиридинов и нитрилов является аксиальное положение (изомеры **a**). Энергии изомеров **b** с лигандом L в экваториальном положении на 1.8 - 2.8 ккал·моль⁻¹ выше. Координация азотных оснований к атому иридия приводит к удлинению связей Ir-Cl (на 0.06-0.13 Å) и Ir-H (на 0.009-0.047 Å), причем удлинение больше для изомеров **b**.

Таким образом, полученные результаты показывают, что даже относительно слабые взаимодействия растворителя (напр., ацетонитрила) с атомом металла могут изменять свойства гидридохлоридов иридия **I-1** и **II-1**, имеющих тетрагонально-пирамидальную геометрию. Образование 6-координационных Льюисовых комплексов (^tBuPCX)IrH(Cl)(L) протекает через предпочтительную координацию оснований (L = RCN, пиридины) в аксиальное положение к гидриду и сопровождается удлинением связи Ir-Cl. Относительная стабильность и константы образования комплексов (^tBuPCP)IrH(Cl) (**I-1**) с азотными основаниями увеличиваются в ряду 2-ГМП < MeCN < PhCN < Py. Изменение Льюисовой кислотности и стерической доступности центрального атома иридия при замещении ^tBuPCP на несимметричный пиразолсодержащий ^tBuPCN лиганд способствует увеличению прочности 6-координационных комплексов и изменению относительной стабильности аксиального и экваториального изомеров. В комплексах **I-1**, **II-1** и их 6-координационных производных хлоридный лиганд служит протоноакцепторным центром и может образовывать водородные связи Cl...H-X. Полученные спектральные, структурные и энергетические характеристики комплексов **I-1** и **II-1** с кислотами и основаниями использовались при исследовании их взаимодействия с амин-боранами.

2. Исследование дегидрирования амин-боранов в присутствии комплексов (^tBuPCP)IrH(Cl) и (^tBuPCN)IrH(Cl).

2.1. Изучение каталитической активности

На основании литературных данных мы предположили, что комплексы (^tBuPCP)IrH(Cl) (**I-1**) и (^tBuPCN)IrH(Cl) (**II-2**) будут катализировать выделение водорода из амин-боранов (NH₃BH₃, ^tBuNH₂·BH₃, Me₂NH·BH₃). Кинетика реакции каталитического дегидрирования Me₂NHBH₃ (ДМАБ) комплексами **I-1** и **II-1** исследована при комнатной температуре путем измерения объема или давления выделяющегося водорода и спектральными методами. Мониторинг реакции в присутствии комплекса **I-1** (2 мольн. %) показал, что полная конверсия диметиламинборана (ДМАБ) в толуоле достигается через 24 ч при комнатной температуре (TOF = 80 ч⁻¹). При использовании в тех же условиях комплекса **II-1** скорость реакции значительно увеличивается (TOF = 401 ч⁻¹), а замена толуола на ТГФ способствует дополнительному сокращению времени реакции (Таблица 3).

Таблица 3. Данные по каталитическому дегидрированию различных амин-боранов в присутствии комплекса $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ **II-1**.

Субстрат	Растворитель	Метод	Мольн.% II-1	TOF ^a	Время(ч)/Конверсия(%)
Me_2NHBH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	ИК ^b	10	58	3/60
	Толуол	V^c	10	96	1/66
	Толуол	V^c	2	401	1.5/62
	ТГФ	p^d	3.5	665	0.5/100
$^t\text{BuNH}_2\text{BH}_3$	Толуол	V^c	2	медленно	
	ТГФ	V^c	2	212	4/65
NH_3BH_3	ТГФ	p^d	2	580	2/60
	ТГФ	p^d	3.5	358	1/100

^a ч^{-1} , значения TOF определены для первых 2 минут; ^b ИК мониторинг падения полосы ν_{BH} ;

^c измерение объема H_2 ; ^d измерение давления H_2 - прибор «*Man on the Moon*».

Продукты и интермедиаты дегидрирования ДМАБ комплексами **I-1** и **II-1** идентифицировали с помощью спектров ЯМР ^{11}B и на основании литературных данных. В обеих реакциях конечными продуктами являются циклический диборазан $(\text{H}_2\text{BNMe}_2)_2$ (**C**) и $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ (**D**) (Схема 3). В реакции, катализируемой **I-1**, образуются следующие интермедиаты: аминоборан $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ (**A**) и $(\text{Me}_2\text{NBHCl})_2$ (**B**) (Схема 3), а при катализе комплексом **II-1** образуется еще и линейный диборазан $(\text{BH}_3\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2\text{NHMe}_2)$, что говорит о наличии альтернативного способа димеризации.

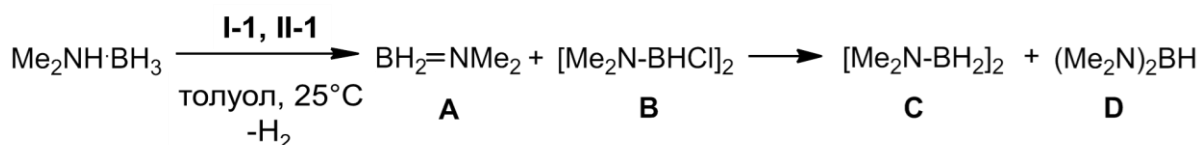


Схема 3.

ИК мониторинг смеси **II-1**/ДМАБ (10 мольн. %) показал одновременное уменьшение интенсивности полос ν_{BH} (2368 см^{-1}) и ν_{NH} (3284 см^{-1}) исходного амин-борана и рост полос продуктов ν_{BH} (2434 см^{-1}). Константа скорости, рассчитанная из этих спектральных данных, $k(\text{BH}) = 0.0065\text{ с}^{-1}$ хорошо согласуется с константой, полученной из вольуметрических измерений ($k = 0.0068\text{ с}^{-1}$) в аналогичных условиях. Свободная энергия активации $\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}}$ составляет $20.1\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Комплекс $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ (**II-1**) показал более высокую каталитическую активность в дегидрировании ДМАБ, поэтому был использован как катализатор в реакции с другими амин-боранами (Таблица 3). Исследование кинетики дегидрирования NH_3BH_3 (АБ) показало, что реакция имеет первый порядок как по амин-борану, так и по катализатору: $-d[\text{АБ}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{АБ}] = k[\text{II-1}][\text{АБ}]$. При 298 K в присутствии 2 мольн. % **II-1** из NH_3BH_3 выделяется один эквивалент водорода, а продуктами дегидрирования являются В-(циклотриборазанил)-амин-боран и циклотриборазан (Схема 4).

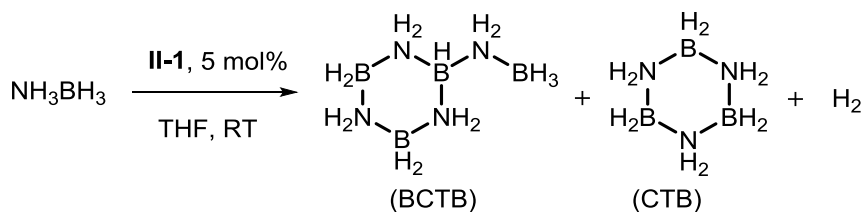


Схема 4.

Константа скорости реакции k составляет 0.018 M^{-1} , $\text{TOF} = 580 \text{ ч}^{-1}$. Повышение температуры до 313 K приводит к значительному ускорению реакции ($k = 0.119 \text{ с}^{-1}$ и $\text{TOF} = 1380 \text{ ч}^{-1}$) (Рисунок 5). Полная конверсия амин-борана достигается примерно за 1.5 ч .

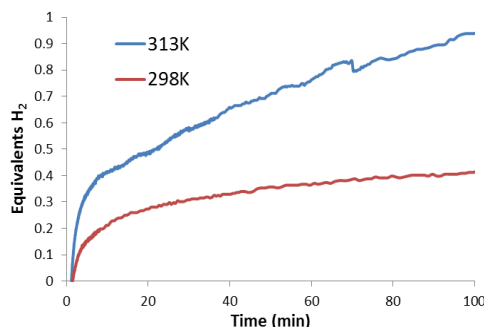


Рисунок 5. Кинетические кривые реакции дегидрирования NH_3BH_3 (2 мольн. % **II-1**) в ТГФ при разных температурах.

Изучение кинетического изотопного эффекта (КИЭ) с дейтерированными амин-боранами показало уменьшение скорости реакции с N-дейтерированным $[\text{ND}_3\text{BH}_3]$; $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.9$ и B-дейтерированным $[\text{NH}_3\text{BD}_3]$; $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.6$ амин-боранами. В полностью дейтерированном соединении $[\text{ND}_3\text{BD}_3]$, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 4.4$ значение КИЭ равно произведению ND- и BD-эффектов. Таким образом, в скорость определяющей стадии (стадиях) имеет место активация B–H и N–H связей.

2.2. Изучение механизма взаимодействия комплексов $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ и $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ с амин-боранами.

Изучение трансформаций комплексов $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ (**I-1**) и $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ (**II-1**) при взаимодействии с ДМАБ и АБ проводилось при различном соотношении реагентов спектральными методами в широком температурном диапазоне. Все наблюдаемые спектральные проявления аналогичны для ДМАБ и АБ.

В эквимольной смеси **I-1** или **II-1** с ДМАБ ниже 240 K образуется водородно-связанный комплекс с участием NH-протона амин-борана и хлоридного лиганда (N–H $\cdots$ Cl; Схема 5). В спектре ЯМР ^1H резонанс исходного гидрида ($\delta_{\text{H}} = -42.67 \text{ м.д.}$ в толуоле- d_8 для **I-1**, -32.63 м.д. в ТГФ- d_8 для **II-1**) смещается в слабое поле и уширяется. Образование водородной связи также приводит к характерному сильному смещению сигнала $\delta_{\text{H}}(\text{NH})$ молекулы ДМАБ в слабое поле. При этом в области спектра, типичной для 6-координационных гидридов, наблюдается новый сигнал $(^t\text{BuPCP})$ -комплекса **I-7** ($\delta_{\text{H}} = -23.85 \text{ м.д.}$), в котором молекула ДМАБ координирована к атому иридия $[(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\eta^1\text{-BH}_3\text{-NHMe}_2)]$ (Схема 5). В смеси **II-1**/ДМАБ аналогичный комплекс образуется в виде двух изомеров **II-7a** ($\delta_{\text{H}} = -23.86 \text{ м.д.}$) и **II-7b** ($\delta_{\text{H}} = -25.55 \text{ м.д.}$), где молекула ДМАБ координирована аксиально и экваториально, соответственно (Рисунок 6), как и в случае азотных оснований. Соотношение этих изомеров остается постоянным (8:1) и не зависит от используемого растворителя. Мониторинг при 290 K подтвердил наличие равновесия (Схема 5) между исходным гидридом (**I-1**, **II-1**), водородно-связанным комплексом (**I-1** $\cdots$ ДМАБ, **II-1** $\cdots$ ДМАБ) и 6-координационным комплексом с ДМАБ (**I-7**, **II-7**).

Для реакции в присутствии $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ (**I-1**) при нагревании выше 240 K образуется тетрагидридный комплекс $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}_4$ (**I-8**) ($\delta_{\text{H}} -9.17 \text{ м.д.}$). Добавление

отдельно синтезированного $(^t\text{BuPCSP})\text{IrH}_4$ (**I-8**) к ДМАБ приводит к выделению водорода с той же скоростью, что и с гидридохлоридом **I-1**. Это доказывает, что тетрагидридный комплекс **I-8** является действительным интермедиатом реакции, а комплекс $(^t\text{BuPCSP})\text{IrH}(\text{Cl})$ (**I-1**) – прекатализатором процесса. Интересно, что для $(^t\text{BuPCN})$ аналога сигналов полигидридов в спектре не обнаружено. Нагревание смеси **II-1**/ДМАБ приводит к исчезновению гидридного резонанса комплекса **II-7b**, и при температуре выше 270 К остаётся только уширенный резонанс **II-7a**.

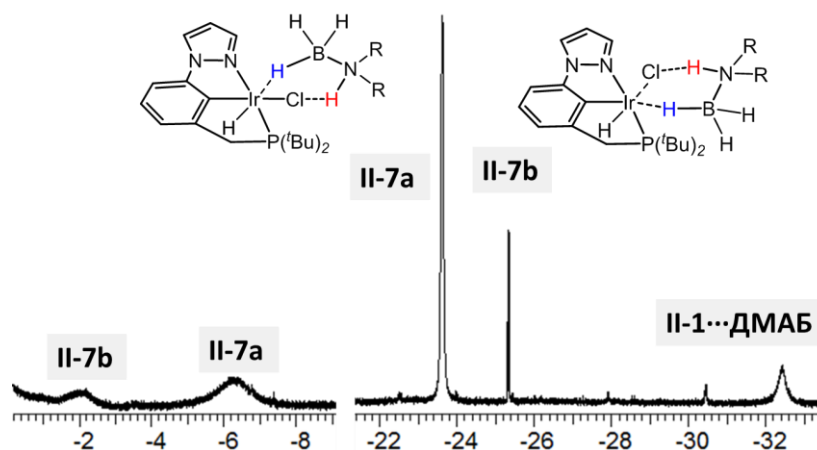
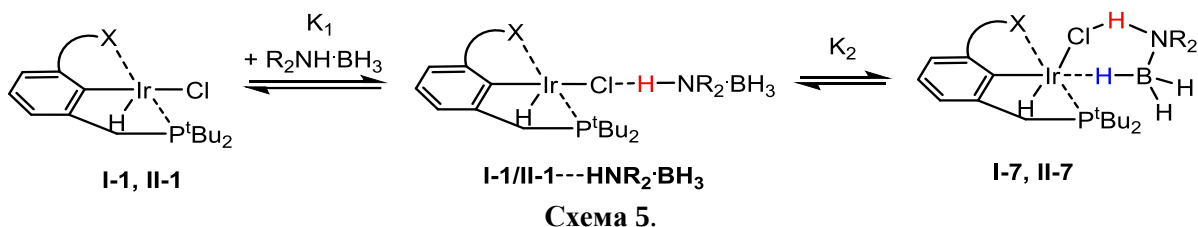


Рисунок 6. ^1H ЯМР спектр (600 МГц) **II-1** в присутствии 1 эквив. ДМАБ в ТГФ- d_8 при 210 К.

При проведении реакции в присутствии большого избытка амин-боранов (5 мольн.% **I-1**, **II-1**; ДМАБ, АБ) при комнатной температуре образуются гидрид/боргидридные комплексы $[(^t\text{BuPCX})\text{IrH}(\mu^2\text{-H}_2\text{VBH}_2)]$ (**I-9**, **II-9**). Данные комплексы были получены при действии на исходные гидриды избытком NaBH_4 и полностью охарактеризованы. В случае $(^t\text{BuPCN})$ комплекс **II-9** является единственным наблюдаемым иридий-содержащим интермедиатом реакции дегидрирования. Отметим, что трансформация **II-7**(ДМАБ) в **II-9** происходит только при нагревании выше 303 К, что свидетельствует о его большей стабильности по сравнению с **II-7**(АБ).

Методом ИК спектроскопии установлено, что **I-1** и **II-1** не взаимодействуют с NMe_3VBH_3 , что свидетельствует о том, что наличие в ДМАБ NH -протона, участвующего в образовании водородной связи с атомом хлора, необходимо для протекания реакции. Добавление 1 эквив. ДМАБ при низкой температуре приводит к образованию новых межмолекулярных комплексов $[(^t\text{BuPCX})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{Me}_2\text{NHBH}_3)]$ (**I-7**, **II-7**), для которых характерны соответствующие полосы валентных колебаний терминальной и мостиковой BH групп (ν_{BH} 2490 и 2087 cm^{-1} для **I-7** и ν_{BH} 2450 и 2013 cm^{-1} для **II-7**) (Рисунок 7). Исследования в дальней области ИК спектра показали постепенное исчезновение полосы валентных колебаний Ir-Cl исходного гидрида **I-1** ($\nu_{\text{IrCl}} = 276 \text{ cm}^{-1}$) в присутствии ДМАБ при комнатной температуре. $^t\text{BuPCN}$ -комплекс **II-7** оказался стабилен вплоть до комнатной температуры в отличие от $^t\text{BuPCSP}$ -аналога **I-7**, диссоциирующего выше 220 К.

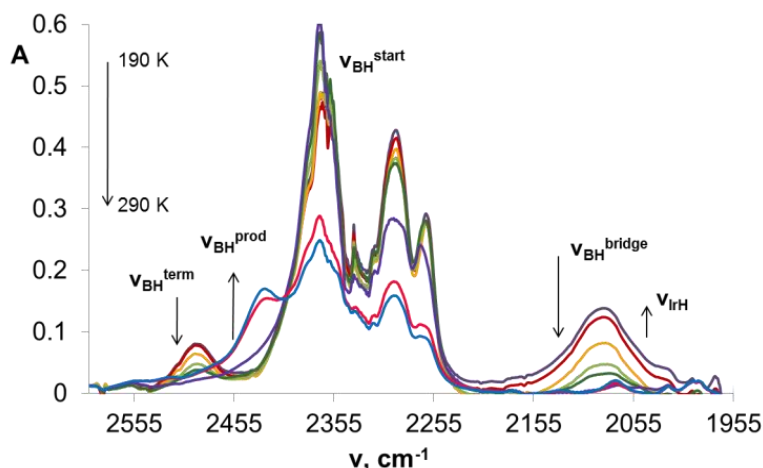


Рисунок 7. ИК спектры (область колебаний ν_{BH}) эквимольной смеси ДМАБ/ $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ при различных температурах. Тoluол, 190 – 290 K, $c = 0.025 \text{ M}$.

Квантово-химический расчет, проведенный методом DFT/M06 с оптимизацией геометрии всех структур в толуоле, показал, что в наиболее стабильном комплексе **I-7** ($\Delta H_{\text{solv}} = -10.0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) наблюдается как взаимодействие $\text{NH}\cdots\text{Cl}$, так и $\text{BH}\cdots\text{Ir}$, что приводит к сильной активации связи $\text{Ir}-\text{Cl}$ ($\Delta d_{\text{IrCl}} = 0.204 \text{ \AA}$). Для отрыва хлора требуется всего лишь $7.4 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Расчеты показали, что образование иридиевого тетрагидрида **I-8** практически энергетически нейтрально ($-3.5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ в шкале ΔH_{solv}), что дает возможность его обратного превращения в исходный гидрид **I-1**. Таким образом, для активации $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ и его включения в каталитический цикл требуются невысокие энергетические затраты.

Расчет для комплекса $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ **II-1** подтвердил возможность координации молекулы ДМАБ как в аксиальное положение ($\eta^1\text{-BH}$ *транс* к гидриду, **II-7a**; $\Delta G_{298\text{K}} = -2.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$), так и в экваториальное положение ($\eta^1\text{-BH}$ *цис* к гидриду, **II-7b**; $\Delta G_{298\text{K}} = -1.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) (Рисунок 8). Такое небольшое различие энергии двух изомеров согласуется с их экспериментально наблюдаемым соотношением 8:1. В отличие от системы $[(^t\text{BuPCP})\text{Ir}]$, тетрагидрид $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}_4$ (**II-8**) является менее стабильным ($\Delta H^\circ = -0.5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$), чем комплекс $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}_2(\text{ДМАБ})$ (**II-10**). Это объясняет, почему в ходе реакции дегидрирования экспериментально не наблюдаются ди- или тетрагидриды.

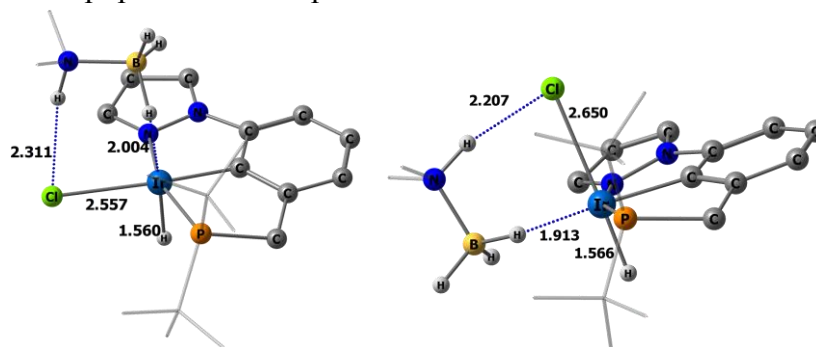


Рисунок 8. Оптимизированные геометрии комплексов **II-7a** (слева) и **II-7b** (справа) в толуоле. Длины связей указаны в Å. Атомы водорода PCN лиганда не показаны.

Расчеты показали, что в случае $[(^t\text{BuPCP})\text{Ir}]$ ключевым интермедиатом каталитического цикла дегидрирования ДМАБ (*цикл i*, Схема 6) является комплекс $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}_2(\text{ДМАБ})$ (**I-10**), структура которого аналогична структуре комплекса $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{ДМАБ})$ (**I-7**), образующегося на стадии активации прекатализатора. Затем происходит элиминирование молекулы $\text{NMe}_2=\text{BH}_2$ с образованием тетрагидрида **I-8**, а H_2

заменяется другой молекулой субстрата. Скорость определяющая стадия дегидрирования амин-борана комплексом **I-10** протекает как *концертный протон-гидридный перенос*. Для $[(^t\text{BuPCN})\text{Ir}]$ комплексов существование двух изомеров с ДМАБ делает возможными два пути дегидрирования (Схема 6). Первый путь подразумевает *концертный протон-гидридный перенос* аналогично $[(^t\text{BuPCP})\text{Ir}]$ (цикл i, Схема 6). Второй путь включает аксиальную координацию ДМАБ $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}_2(\text{ДМАБ})$ (**II-10a**) с последующим *постадийным* переносом протона и гидрида, что также приводит к образованию дигидридного комплекса $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}_2$ и $\text{NMe}_2=\text{BH}_2$ (цикл ii, Схема 6). Этот путь становится возможным для комплекса с $^t\text{BuPCN}$ -лигандом из-за его меньшей стерической загруженности по сравнению с симметричным $^t\text{BuPCP}$. Последовательный перенос протона и гидрида (цикл ii) позволяет осуществиться димеризации амин-борана «на металле» с образованием линейного диборазана $\text{BH}_3\text{NMe}_2\text{-BH}_2\text{NHMe}_2$, как и наблюдалось экспериментально.

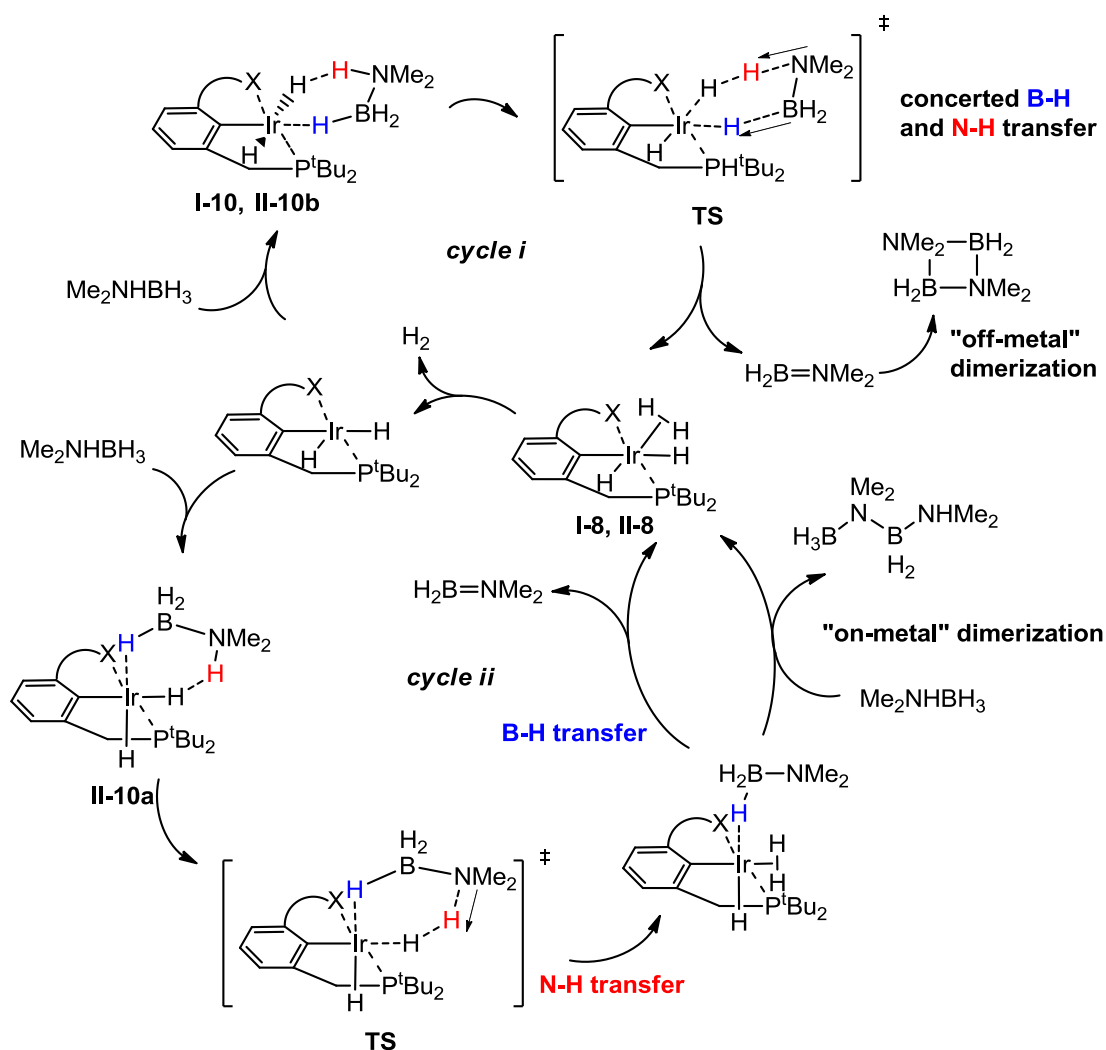


Схема 6.

Расчет свободной энергии для $[(^t\text{BuPCN})\text{Ir}]$ показал очень близкие значения энергии активации для экваториального (i) ($\Delta G^\ddagger_{\text{solv}} = 13.7$ ккал·моль⁻¹) и аксиального (ii) ($\Delta G^\ddagger_{\text{solv}} = 13.1$ ккал·моль⁻¹) циклов, что означает равную возможность реализации обоих путей реакции. Энергия экваториального пути (i) для $[(^t\text{BuPCN})\text{Ir}]$ существенно ниже, чем для $[(^t\text{BuPCP})\text{Ir}]$ ($\Delta G^\ddagger_{\text{solv}} = 21.0$ ккал/моль), что коррелирует с наблюдаемой более высокой каталитической активностью системы $[(^t\text{BuPCN})\text{Ir}]$.

Образование гидрид/боргидридных комплексов $[\text{IrH}(\mu^2\text{-H}_2\text{BH}_2)]$ (**I-9** и **II-9**) является результатом диссоциации связи В-Н в комплексах $[\text{IrH}_2(\text{ДМАБ})]$ (**I-10** и **II-10**) (Схема 7). Процессу диссоциации В-Н связи может способствовать присутствие нуклеофила, которым может быть ТГФ, следы воды и амина. Диметиламин, выделяющийся на этой стадии, взаимодействует с $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ с образованием $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ (**B**), обнаруженного в спектрах ЯМР ^{11}B . Реакция образования комплексов $[\text{IrH}(\mu^2\text{-H}_2\text{BH}_2)]$ (Схема 7) практически энергетически нейтральна ($2.0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $1.0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ для **I-9** и **II-9**, соответственно), что позволяет катализатору преобразовываться обратно в активный интермедиат $[\text{IrH}_2(\text{ДМАБ})]$.

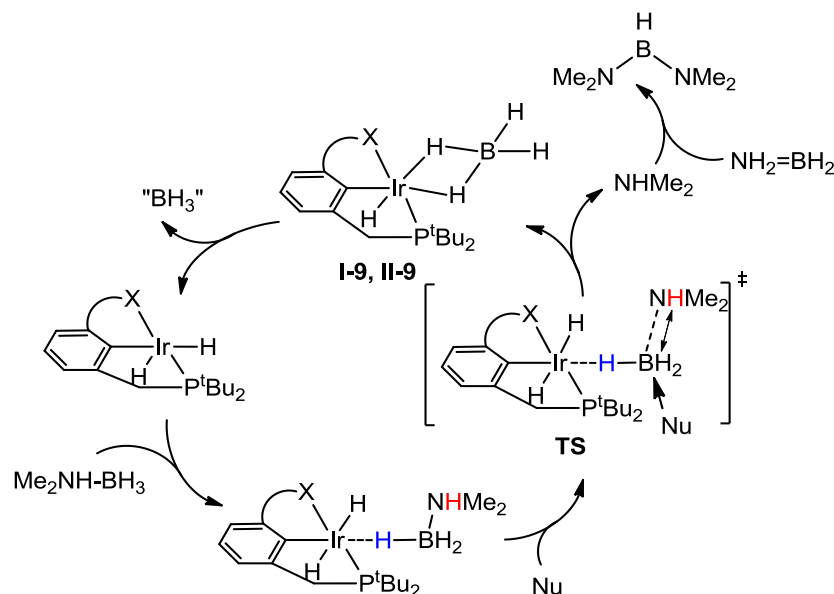


Схема 7.

Таким образом, мы показали, что комплексы **I-1** и **II-1** являются прекатализаторами дегидрирования амин-боранов. Активность $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ выше, чем его симметричного аналога $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$, так как введение менее стерически нагруженного и менее донорного лиганда усиливает активность в каталитическом дегидрировании амин-боранов.

3. Взаимодействие комплекса $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ с ХН- и МН-кислотами.

В данной главе представлены результаты исследования взаимодействия $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ (**III-1**) с рядом ОН- (спирты, фенолы) и МН- ($\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{Cr})$, $\text{HB}(\text{pz})_3$ (Trp)) кислот. Исследование проведено методами ИК, ЯМР и УФ-вид. спектроскопии (190 - 290 К) в сочетании с квантово-химическими расчетами.

3.1. Взаимодействие $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ с ХН- кислотами.

Взаимодействие $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ со спиртами и фенолами приводит к образованию ДВС комплексов (Схема 8). Так, при взаимодействии $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ с ТФЭ в ИК спектрах в области ν_{OH} появляется низкочастотная полоса ($\Delta\nu_{\text{OH}} = -152 \text{ см}^{-1}$) (Таблица 4). В спектрах ЯМР ^1H добавление ТФЭ к гидриду **III-1** приводит к смещению гидридного резонанса ($\delta_{\text{PdH}} = -3.8 \text{ м.д.}$) в сильное поле на 0.5 м.д. и уменьшению его времени релаксации $T_{1\text{min}}$ в 1.8 раза (Таблица 4). Эти данные позволили оценить расстояния $\text{H}\cdots\text{H}$ в ДВС комплексе равное $1.9 \text{ \AA}$, что меньше суммы Ван-дер-Вальсовых радиусов двух атомов водорода ($2.4 \text{ \AA}$) и сопоставимо с найденными ранее для других ДВС комплексов. Термодинамические параметры и фактор основности ($E_j = 0.89$) гидридного лиганда в

(^tBuPCSP)PdH (**III-1**) показывает, что гидрид палладия более склонен к образованию диводородной связи, чем его никелевый аналог ($E_j = 0.71$) (Таблица 4).

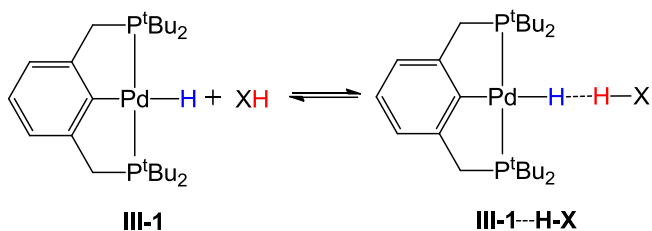


Схема 8

Таблица 4. ИК и ЯМР спектральные и термодинамические характеристики ДВС комплекса **III-1** с ТФЭ.

	ИК	
$\Delta\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	-152	
$\Delta H^\circ, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	-3.1	
$\Delta H^\circ, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	-3.2 ± 0.5	
$\Delta S^\circ, \text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-9 ± 2	
E_j^b	0.89	
	ЯМР ^c	
	Pd-H	H...H
$\delta, \text{м.д.}$	-3.8	-4.2
$T_{1\text{min}}, \text{мс}$	400	220
T, K^d	190	230

[a] рассчитано из уравнения $\Delta H^\circ = 18 \cdot \Delta\nu_{\text{OH}} / (720 - \Delta\nu_{\text{OH}})$; [b] $E_j = \Delta H^\circ / (\Delta H^\circ_{11} \cdot P_i)$; [c] в толуоле-*d*⁸ [d] температура, при которой наблюдается $T_{1\text{min}}$.

Образование ДВС комплекса **III-1**/ТФЭ приводит к появлению высокочастотной полосы $\Delta\nu_{\text{PdH}} = 34 \text{ см}^{-1}$, аналогично гидриду никеля ($\Delta\nu_{\text{NiH}} = 30 \text{ см}^{-1}$), а для *n*-фторфенола ($\Delta\nu_{\text{PdH}} = 39 \text{ см}^{-1}$). Образование водородной связи с 4-(4'-нитрофенилаза)фенолом (ПНАФ) в толуоле приводит к смещению полосы исходного ПНАФ ($\lambda_{\text{max}} = 378 \text{ нм}$) в УФ спектре в длинноволновую область на 7–10 нм. Энтальпия и энтропия образования ДВС с ПНАФ, полученная из температурной зависимости константы равновесия, составила $\Delta H^\circ = -7.0 \pm 0.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -19 \pm 1 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Квантово-химические расчеты (DFT/B3LYP и DFT/M06) взаимодействия (^tBuPCSP)PdH с ТФЭ показали, что при образовании ДВС комплекса происходит удлинение связи М–Н (0.005 Å), а угол О–Н...Н близок к линейному (162.3°).

Перенос протона к (^tBuPCSP)PdH (**III-1**) от ГФИП и замещенных фенолов начинается уже при температуре 250 К в толуоле. В результате образуется нестабильный ($\eta^2\text{-H}_2$)-комплекс, быстро теряющий H_2 , что приводит к алкокси-/арилокси- производному (Схема 9).

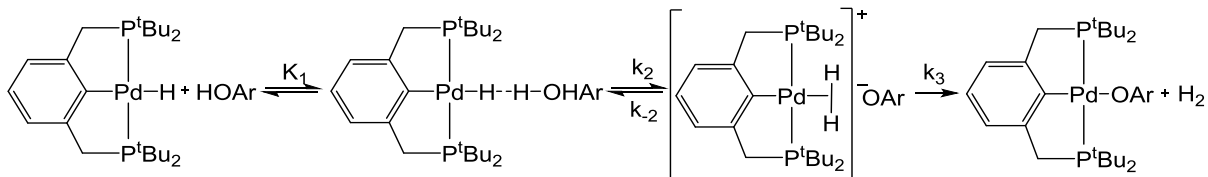


Схема 9

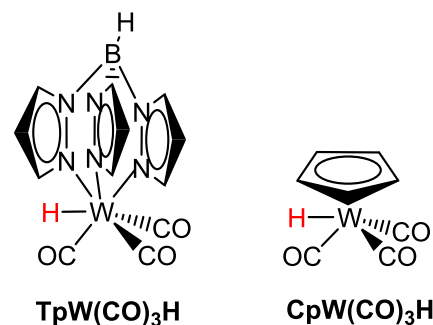
Процесс переноса протона от ПНАФ к PdH исследован методом УФ-вид. спектроскопии в ТГФ. Благодаря различию в положении полос нейтральной ОН-кислоты (378 нм) и ее аниона (520 нм), можно фиксировать Н-комплексы и ионные формы. Так,

при взаимодействии (^tBuPCP)PdH с ПНАФ в ТГФ выше 250 К появляется новая полоса арилокси-продукта [PdOAr] ($\lambda_{\text{max}} = 520$ нм). Мониторинг реакции при разных температурах позволил определить её активационные параметры ($\Delta H^\ddagger = 9.2 \pm 0.4$ ккал·моль⁻¹, $\Delta S^\ddagger = -30 \pm 1$ кал·моль⁻¹·К⁻¹, $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 18.1$ ккал·моль⁻¹). Перенос протона от ОН-кислот изучен с помощью DFT/M06 расчетов на примере реакции *n*-нитрофенола (ПНФ) с гидридом **III-1**. Оптимизация геометрии в ТГФ показала, что перенос протона в ДВС комплексе приводит к образованию комплекса с молекулярным водородом в паре с анионом сопряженной кислоты, [(^tBuPCP)Pd(η^2 -H₂)]⁺...OAr⁻. Его энергия на 5.5 ккал·моль⁻¹ выше энергии ДВС-комплекса и на 5.1 ккал·моль⁻¹ выше энергии продукта [(^tBuPCP)Pd(OAr)], следовательно, этот интермедиат должен быть нестабилен. В результате при низких температурах (190-250 К) экспериментально наблюдаются только ДВС комплексы.

Таким образом, протонаакцепторная способность гидридных лигандов в комплексах (^tBuPCP)МН увеличивается при переходе от Ni к Pd. Перенос протона от органических кислот к гидриду палладия происходит через ДВС комплексы, в результате чего образуется катионный (η^2 -H₂)-интермедиат и арилокси-продукт выделения H₂.

3.2. Взаимодействие (^tBuPCP)PdH с гидридами вольфрама LW(CO)₃H (L = Cr, Tr) как кислотами.

Нейтральные гидриды переходных металлов могут проявлять свойства как кислоты, так и основания. Возможность образования диводородной связи (M-H^{δ-}...^{δ+}H-M') между двумя гидридами переходных металлов была показана ранее на единственном примере (^tBuPCP)NiH и CrW(CO)₃H². В качестве доноров протона нами выбраны TrW(CO)₃H (pK_a 14.4) и CrW(CO)₃H (pK_a 16.1) и изучены в паре с гидридом палладия (^tBuPCP)PdH.



Поскольку TrW(CO)₃H не изучался ранее в качестве донора водородной связи, мы предварительно исследовали его поведение в присутствии органических оснований (пиридин, триэтиламин). Установлено, что протонодонорная способность TrM(CO)₃H выше, чем у CrM(CO)₃H, что повышает прочность водородных связей и облегчает перенос протона к основаниям.

Взаимодействие гидрида (^tBuPCP)PdH (**III-1**) с гидридами вольфрама приводит к образованию диводородной связи (Схема 10). Исследование методом ЯМР спектроскопии показало уменьшение минимума времени релаксации T_{1min} гидридного сигнала δ_{PdH} в присутствии карбонильных комплексов TrW(CO)₃H и CrW(CO)₃H (Таблица 5), что позволило определить расстояние H...H в ДВС комплексах. В ИК спектрах об образовании ДВС комплекса с CrW(CO)₃H свидетельствует высокочастотное смещение ν_{PdH} исходного гидрида ($\Delta\nu_{\text{PdH}} = 12$ см⁻¹), и низкочастотное смещение ν_{CO} полос гидрида CrW(CO)₃H ($\Delta\nu_{\text{CO}} = -13$ см⁻¹).

² Levina, V. A.; Rossin, A.; Belkova, N. V.; Chierotti, M. R.; Epstein, L. M.; Filippov, O. A.; Gobetto, R.; Gonsalvi, L.; Lledós, A.; Shubina, E. S.; Zanobini, F.; Peruzzini, M. *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2011**, *50*, 1367-1370

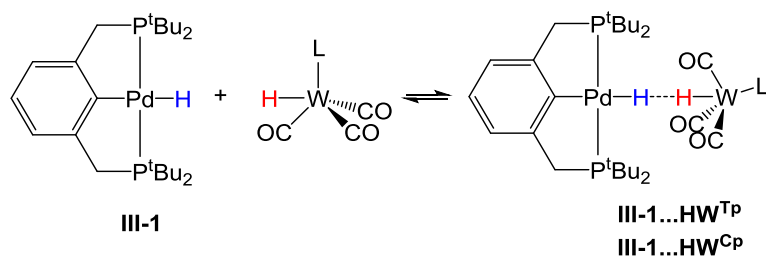


Схема 10

Таблица 5. ЯМР спектральные характеристики гидридов **III-1** и их ДВС комплексов с TrW^{H} и CrW^{H} в ТГФ- d_8 .

	III-1	III-1...HW^{Tr}	III-1...HW^{Cr}
δ , м.д.	-4.23	-4.23	-4.14
$T_{1\text{min}}$, мс	460 ^a 890 ^b	- 630	280 -
T, К ^c	190	210	220
$d_{\text{H}\cdots\text{H}}$, Å		2.27	2.15

[a] 400 МГц [b] 600 МГц [c] Температура, при которой наблюдается $T_{1\text{min}}$

Структуры ДВС комплексов **III-1...HW^{Tr}** и **III-1...HW^{Cr}**, полученные из квантово-химических расчетов (DFT/M06), показывают, что гидридный лиганд ($t^{\text{Bu}}\text{PCP}$)PdH взаимодействует с гидридом вольфрама и в случае $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$ с одним из протонов Cr -кольца, а в случае $\text{TrW}(\text{CO})_3\text{H}$ - с СН-протоном в пиразола Tr -лиганда (Рисунок 9). Расчетные данные подтверждают полученное экспериментально высокочастотное смещение полосы ν_{PdH} при образовании ДВС комплекса **VI-1**. Длины водородных связей $\text{PdH}\cdots\text{HW}^{\text{Tr}}$ (2.25 Å) и $\text{PdH}\cdots\text{HC}$ (2.11 Å) укорачиваются по сравнению с Cr -аналогом $\text{PdH}\cdots\text{HW}^{\text{Cr}}$ (2.37 Å) и $\text{PdH}\cdots\text{HC}$ (2.20 Å). Стоит отметить важность взаимодействия $\text{H}_{\text{Pd}}\cdots\text{H}_{\text{Cr}}$, так как при замене Cr на Cr^* ДВС комплекс с гидридом **III-1** не образуется. Несмотря на равный вклад взаимодействий $\text{H}_{\text{Pd}}\cdots\text{H}_{\text{Cr}}$ и $\text{H}_{\text{Pd}}\cdots\text{H}_{\text{W}}$, дальнейший перенос протона идет по связи W-H из-за ее меньшей прочности и большей поляризуемости.

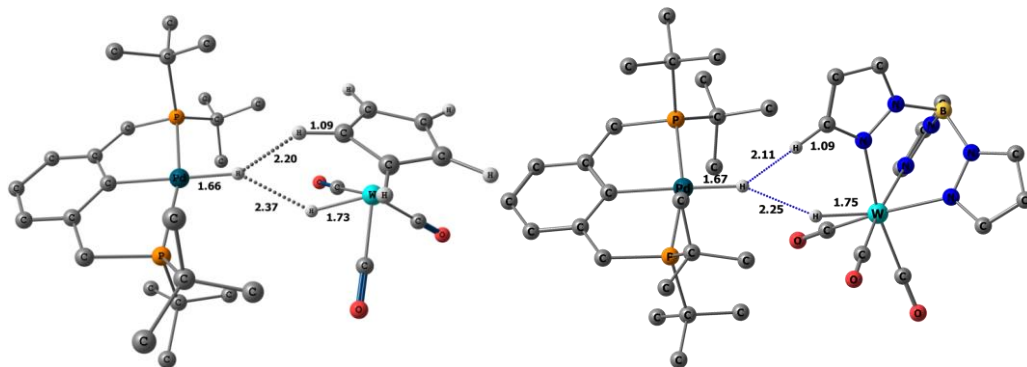


Рисунок 9. Оптимизированные геометрии ДВС-комплексов **III-1...HW^{Cr}** и **III-1...HW^{Tr}**.

На основе спектральных экспериментов и квантово-химических расчетов для реакций между ($t^{\text{Bu}}\text{PCP}$)PdH (**III-1**) и $\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ (Cr , Tr), мы установили, что они протекают по одинаковой схеме (Схема 11). ИК спектральные исследования взаимодействия двух гидридов в ТГФ в области ν_{CO} показали, что при 190 К образуются ионные интермедиаты $[\text{Tr}(\text{CO})_3\text{W}]^-$ (**III-2^{Tr}**) (ν_{CO} 1884, 1754 cm^{-1}) и $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{W}]^-$ (**III-2^{Cr}**) (ν_{CO} 1891 1775 cm^{-1}) (Рисунок 10). Интермедиата **III-2^{Tr}** образуется больше, чем **III-2^{Cr}**, и он накапливается в смеси в диапазоне температур 190-230 К. Таким образом, комплекс **III-2^{Tr}** обладает большей термодинамической стабильностью за счет большей электро-

нодонорной способности Тр-лиганда. При нагревании раствора (>230-250 К) начинается выделение водорода и образование продуктов реакции - изокарбонильных комплексов $[\text{TrW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(\text{tBuPCP})]$ (**III-3^{Tr}**) (1650, 1796, 1901 cm^{-1}) и $[\text{CrW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(\text{tBuPCP})]$ (**III-3^{Cr}**) (1660, 1819, 1910 cm^{-1}), которые представляют собой биметаллическую контактную ионную пару с мостиковым СО-лигандом (Схема 11, Рисунок 10).

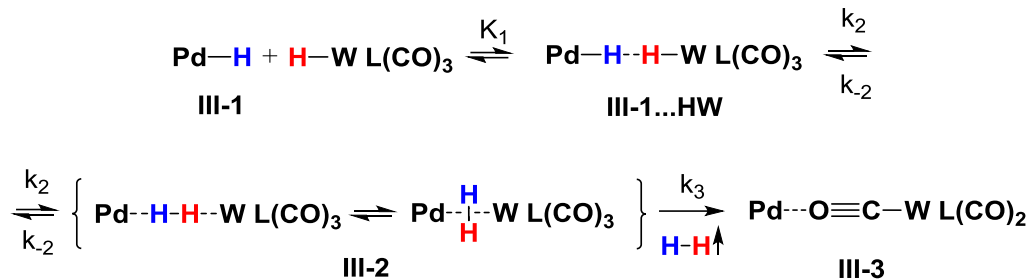


Схема 11.

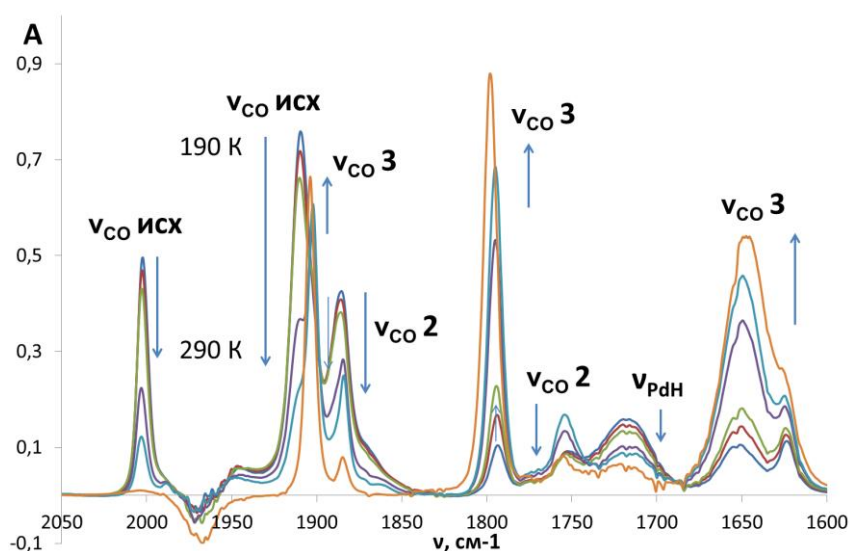


Рисунок 10. ИК спектры (области ν_{MH} и ν_{CO}) реакции гидроксида (tBuPCP)PdH (**III-1**, 0.0045 М) с $\text{TrW}(\text{CO})_3\text{H}$ (0.003 М), 190 – 290 К, $l = 0.1$ см, в ТГФ.

Результаты квантово-химических расчетов показали, что координате данной реакции соответствует линейное движение протона по оси, соединяющей два металлоцентра. В результате образуется необычный *end-on* $\mu, \eta^{1:1}\text{-H}_2$ интермедиат $[(\text{tBuPCP})\text{Pd}(\mu, \eta^{1:1}\text{-H}_2)\text{WCr}(\text{CO})_3]$ (**III-2^{Cr}**), в структуре которого молекула водорода координирована между двумя металлами. Однако также обнаружен второй минимум на поверхности потенциальной энергии, принадлежащий ионной паре, в которой H_2 -лиганд связан с $[(\text{tBuPCP})\text{M}]^+$ традиционным η^2 -способом *side-on*. $\eta^2\text{-H}_2$ комплексы на 7-8 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ энергетически более стабильны, чем $\mu, \eta^{1:1}\text{-H}_2$ интермедиаты (Рисунок 11), а барьер между ними пренебрежимо мал (<1 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Стоит отметить, что интермедиат, содержащий $\eta^2\text{-H}_2$ лиганд, при замене никеля на палладий становится более стабильным, а барьер переноса протона уменьшается на 40% (Рисунок 11).

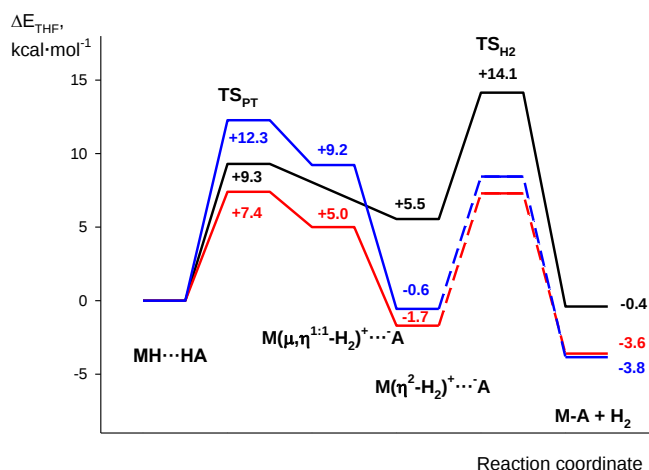


Рисунок 11. Рассчитанный (DFT/M06) энергетический профиль реакции $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ с $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ (красная линия) и с $p\text{-NO}_2\text{-фенолом}$ (черная линия). Для сравнения приведен профиль реакции $(^t\text{BuPCP})\text{NiH}$ с $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ (синяя линия).

ИК мониторинг при разных температурах в области ν_{CO} позволил исследовать кинетику реакции между $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ (**III-1**) и гидридами вольфрама в ТГФ и определить наблюдаемые константы скорости (k_{obs}). Из анализа температурной зависимости получены величины энтальпии и энтропии активации ($\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$) и свободная энергия активации $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ (

Таблица 6). Энергия активации $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ уменьшается при переходе от Cr к Tr , что согласуется с более низким барьером переноса протона, полученным теоретически ($\Delta E^\ddagger$). Интересно, что полученные из эксперимента и расчета активационные параметры реакции с ПНАФ выше, что свидетельствует о его меньшей реакционной способности по сравнению с $\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ в реакции переноса протона. Если создать избыточное давление водорода, биметаллическая ионная пара $[\text{TrW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(^t\text{BuPCP})]$ может обратимо присоединять молекулу H_2 , т.е. работать как FLP («фрустрированная Льюисова пара»).

Таблица 6. Активационные параметры реакций.

	$\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал·моль ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$, ккал·моль ⁻¹
III-1 + $\text{TrW}(\text{CO})_3\text{H}$	5.6 ± 1.3	-26 ± 5	15.5 ± 0.6
III-1 + $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$	6.5 ± 1.5	-35 ± 6	16.9 ± 0.7
III-1 + ПНАФ	9.2 ± 0.5	-30 ± 2	18.4 ± 1.1
NiH + $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}_2$	8.7 ± 0.8	-41 ± 3	20.8 ± 0.9

Таким образом, при переходе от Ni к Pd и от Cr - к Tr -лиганду увеличивается стабильность ионных интермедиатов реакции, понижаются барьеры переноса протона и выделения водорода. Нами установлены структуры ДВС-комплексов и комплексов с молекулярным водородом, а также показано, что биметаллический продукт реакции $[\text{TrW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(^t\text{BuPCP})]$ существует в равновесии с ионными формами.

3.3. Взаимодействие биметаллической ионной пары с диметиламин-бораном.

Типичный подход к катализу металлокомплексными соединениями состоит в том, чтобы выбрать наиболее эффективно работающий металл, и модифицировать конструкцию лиганда. Альтернативным и практически неиспользуемым подходом является биметаллический катализ. Как показано выше, взаимодействие $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ (**III-1**) и $\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ (Cr , Tr) приводит к образованию биметаллической ионной пары $[\text{LW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(^t\text{BuPCP})]$ (**III-3**), способной обратимо присоединять

молекулярный водород. В связи с этим мы решили проверить ее активность по отношению к другим малым молекулам, таким как диметиламин-боран (ДМАБ). Наличие в амин-боране двух функциональных центров – кислотного (NH-протон) и основного (BH-группа) – позволяет предположить возможность встраивания молекулы ДМАБ между двумя атомами металлов комплекса **III-3** – катионным палладием и анионным вольфрамом (**III-4**, Схема 12). Добавление ДМАБ к биметаллическому комплексу **III-3**^{Tr}, полученному *in situ* при 270 К, не приводит к видимым изменениям в ИК спектре. При охлаждении до 190 К в ТГФ наблюдается уменьшение интенсивности полос ν_{CO} комплекса **III-3**^{Tr} и рост полос **III-4**^{Tr}, что позволяет предположить существование равновесия с ДМАБ. При проведении реакции в толуоле охлаждение приводит к образованию исходных нейтральных гидридов $L(CO)_3WH$ и $(tBuPCP)PdH$, что доказывает активацию ДМАБ через комплекс интермедиата **III-4**^{Tr} (Схема 12). При этом в случае $Cr(CO)_3WH$ степень образования исходного гидрида выше, чем для $Tr(CO)_3WH$, то есть перенос протона от NH-группы ДМАБ к $[CrW(CO)_3]^-$ легче, что соотносится с меньшей кислотностью сопряженного гидрида. Уменьшение интенсивности полосы ν_{BH} ДМАБ и симбатный рост полосы ν_{PdH} свидетельствуют о переносе гидрида с атома бора на палладий. При отогревании смеси интенсивности полос ν_{BH} и ν_{PdH} возвращаются к исходной величине, что говорит об обратимости процесса.

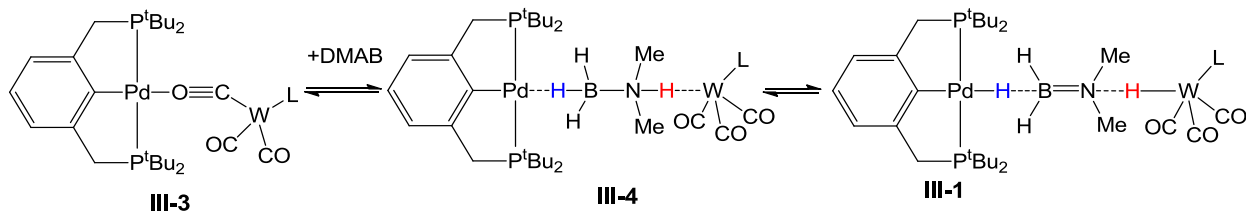


Схема 12

Выделение водорода начинается выше 290К. В ИК спектрах наблюдается уменьшение интенсивностей полос ν_{BH} ($2360-2260\text{ см}^{-1}$) и ν_{NH} (3200 см^{-1}) исходного ДМАБ, что свидетельствует о разрыве обеих связей B-H и N-H в присутствии **III-3**^{Tr} или **III-3**^{Cr}. При этом расходуется комплекс $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(tBuPCP)]$ и образуются $[L(CO)_3W]^-$ (**III-2**^{Tr}, **III-2**^{Cr}) и $(tBuPCP)PdH$. В конце реакции дегидрирования наблюдается восстановление исходной интенсивности полос комплекса $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(tBuPCP)]$.

Таким образом, при комнатной температуре биметаллическая ионная пара $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(tBuPCP)]$ является катализатором дегидрирования ДМАБ. А образование $(tBuPCP)PdH$ (**III-1**) в ходе каталитической реакции свидетельствует о том, что **III-1** участвует в каталитическом цикле. При этом в бинарных системах $(tBuPCP)PdH$ /ДМАБ, $Tr(CO)_3WH$ /ДМАБ и $[Tr(CO)_3W]^-$ /ДМАБ, $[(tBuPCP)Pd]^+$ /ДМАБ не происходит дегидрирования ДМАБ, что подтверждает необходимость участия именно биметаллической ионной пары в данном процессе.

Изучение кинетики реакции методом ИК спектроскопии показало симбатное уменьшение количества ионной пары (**III-3**^{Tr}, **III-3**^{Cr}) и рост содержания анионного комплекса (**III-2**^{Tr}, **III-2**^{Cr}) и $(tBuPCP)PdH$ (Рисунок 12). Для ионной пары с Cr-лигандом дегидрирование происходит в 5 раз быстрее. Скорость выделения водорода из двух гидридов в десять раз выше, что свидетельствует о том, что скорость лимитирующей стадией каталитической реакции является разрыв связей N-H/B-H в амин-боране. На основании полученных данных можно предположить следующий механизм каталитической реакции (Схема 13).

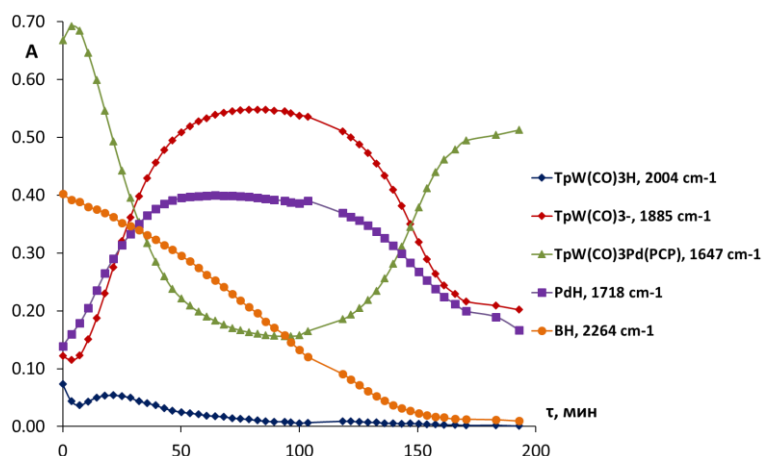
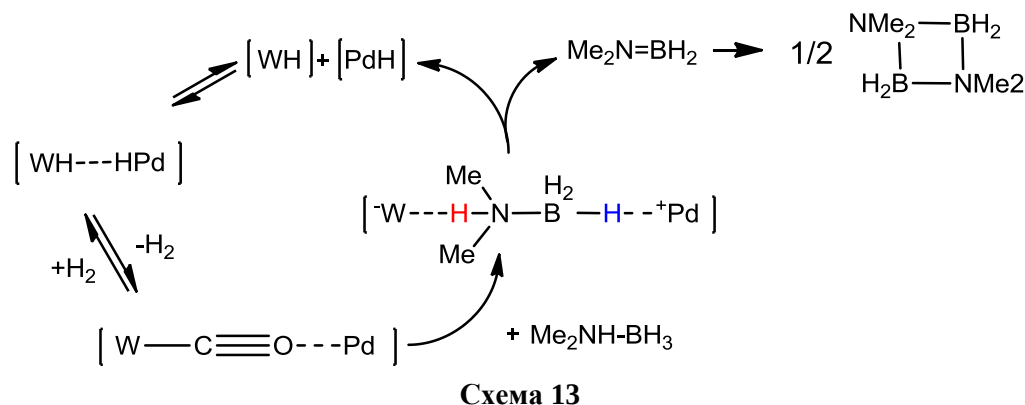


Рисунок 12. Кинетические кривые для реакции дегидрирования ДМАБ (5 эквив.) в присутствии III-3^{Tr} , полученные из изменения интенсивности различных полос в ИК спектрах во времени.



Таким образом, впервые установлено, что биметаллический комплекс катализирует дегидрирование амин-боранов и показана принципиальная роль кислотного и основного металлических центров в активации связей ВН и NH амин-борана.

Основные результаты и выводы

1. Впервые зафиксировано образование водородных связей ОН- и NH-кислот с 5- и 6-ти координационными гидридохлоридами иридия, определены термодинамические характеристики водородно-связанных комплексов. Основным центром связывания является хлоридный лиганд, протоноакцепторная способность которого увеличивается в ряду $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CO}) < (^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl}) < (^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$.
2. Координация органических оснований (нитрилы и пиридины) к $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ и $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ происходит предпочтительно в *аксиальное* положение, что приводит к удлинению связи Ir-Cl, возрастающему при более сильном связывании с L.
3. Комплексы иридия $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ и $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ проявляют каталитическую активность в реакции дегидрирования амин-боранов. Большая каталитическая активность комплекса $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$ связана с меньшими стерическими затруднениями пинцетного лиганда и его более слабыми донорными свойствами.
4. Впервые охарактеризованы *in situ* металлсодержащие интермедиаты каталитического дегидрирования амин-боранов комплексами $(^t\text{BuPCP})\text{IrH}(\text{Cl})$ и $(^t\text{BuPCN})\text{IrH}(\text{Cl})$. Предложен принципиально новый механизм дегидрирования диметиламин-борана, и показано, что ключевой стадией является активация В-Н и N-Н связей. С $[(^t\text{BuPCP})\text{Ir}]$

- реализуетсяconcertный перенос протона и гидрида, а в случае $[(^t\text{BuPCN})\text{Ir}]$ замена лиганда открывает новый путь реакции – постадийный протон-гидридный перенос.
- Установлены условия образования и охарактеризованы диводородные связи $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ со спиртами, фенолами и МН-кислотами, получены спектральные и термодинамические (ΔH° , ΔS°) характеристики этих связей и расстояния $\text{H}\cdots\text{H}$ в ДВС комплексах.
 - Показано, что в качестве интермедиатов реакции $(^t\text{BuPCP})\text{PdH}$ и $\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{L} = \text{Cr}, \text{Tr}$) образуются ДВС комплексы и комплексы с молекулярным водородом η^1 и η^2 типа. Продуктом реакции является биметаллическая ионная пара $[\text{LW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(^t\text{BuPCP})]$, способная обратимо присоединять молекулярный водород.
 - Показано, что энергетический барьер переноса протона в системе $(^t\text{BuPCP})\text{МН}/\text{LW}(\text{CO})_3\text{H}$ уменьшается при переходе от Ni к Pd, а при переходе от Cr- к Tr-лиганду увеличивается термодинамическая стабильность ионных интермедиатов.
 - Впервые показано, что биметаллическая контактная ионная пара $[\text{LW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}(^t\text{BuPCP})]$ может катализировать дегидрирование диметиламин-борана. Продемонстрирована принципиальная роль биметаллической системы в активации связей В-Н и N-Н амин-борана.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах:

- Osipova E.S., Belkova N.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Kirkina V.A., Titova E.M., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E.S. “Dihydrogen Bonding and Proton Transfer from МН vs ОН acids to Group 10 Metal Hydrides $(^t\text{BuPCP})\text{МН}$ [$^t\text{BuPCP} = 2,6\text{-}(^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$]”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 1415-1424.
- Titova E.M., Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Torocheshnikov V.N., Pavlov A.A., Silantyev G. A., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V. “Activation of M—H bond upon the complexation of transition metal hydrides with acids and bases”, *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 827, 86-95.
- Titova E.M., Osipova E.S., Pavlov A.A., Filippov O.A., Safronov S.V., Shubina E.S., Belkova N.V. “Mechanism of Dimethylamine-Borane Dehydrogenation Catalyzed by an Iridium(III) PCP-Pincer Complex”, *ACS Catalysis*, **2017**, 7, 2325-2333.
- Luconi L., Osipova E.S., Giambastiani G., Peruzzini M., Rossin A., Belkova N.V., Filippov O.A., Titova E.M., Pavlov A.A., Shubina E.S., “Amine Boranes Dehydrogenation Mediated by an Unsymmetrical Iridium Pincer Hydride: (PCN) vs (PCP) Improved Catalytic Performance”, *Organometallics*, **2018**, 37, 3142-3153.

Тезисы докладов:

- Osipova E.S., Kirkina V.A., Gutsul E.I., Belkova N.V., Filippov O.A., Epstein L.M., Shubina E.S. “10 Group pincer hydrides $(^t\text{BuPCP})\text{МН}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Ni}$): dihydrogen bonding and proton transfer reactions” // *Organometallic and Coordination Chemistry: achievements and Challenges*, 1-7 September, 2013, N. Novgorod, Russia, P64
- Osipova E.S., Kirkina V.A., Belkova N.V., Filippov O.A., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E.S. “Hydrogen bonding and reactivity of (PCP)МН hydrides ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$)” //

Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers, Moscow, 8-10 September, 2014, P162

7. Osipova E. S., Filippov O. A., Kirkina V. A., Gutsul E. I., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. "M-H Bond Repolarization in Hydrogen Bonding and the Proton Transfer between Two Transition-Metal Hydrides" // 10th International School of Organometallic Chemistry, 5-9 September, 2015, Camerino, Italy. Book of Abstracts, P83
8. Osipova E. S., Filippov O. A., Kirkina V. A., Gutsul E. I., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S., "Kinetics and thermodynamics of proton transfer between two transition metal hydrides (PCP)PdH and LW(CO)₃H" // Organometallic and Coordination Chemistry: achievements and Challenges, September 18-23, 2015, Nizhny Novgorod, Russia, Y19
9. Osipova E.S., Yakurnova E.D., Filippov O.A., Gutsul E.I., Titova E.M., Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S., "Iridium pincer complexes as catalysts of amine-boranes dehydrogenation" // International Conference on Organometallic Chemistry, 17 - 22 July, 2016, Melbourne, Australia, P111
10. Osipova E., Titova E., Filippov O., Belkova N., Epstein L., Shubina E., Giambastiani G., Luconi L., Rossin A., Peruzzini M., "Catalytic activity of new iridium(III) pincer hydride complex" // 7th European Conferences on Boron Chemistry (EUROBORON-7), 4–8 September, 2016, Suzdal, Russia, P78
11. Osipova E.S.; Titova E.M.; Filippov O.A.; Belkova N.V.; Epstein L.M.; Shubina E.S.; Giambastiani G., Luconi L., Rossin A., Peruzzini M. "Amine-borane dehydrocoupling catalized by iridium pincer hydride complexes" // 4th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (EICC-4), 2-5 July, 2017, Copenhagen, Denmark, P75