

ГИДРИРОВАНИЕ СВЯЗЕЙ С=C И С=N АМИДО-ИМИННОГО ЛИГАНДА В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ МЕТАЛЛА В РЕАКЦИИ бис(АЛКИЛЬНОГО) КОМПЛЕКСА ИТТРИЯ [2,6-изо-Pr₂C₆H₃NC(=CH₂)C(Me)=NC₆H₃-изо-Pr₂-2,6]Y(CH₂SiMe₃)₂(THF) С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ

© 2019 г. А. А. Кисель^{1,2}, Д. М. Любов^{1,2}, А. В. Черкасов¹, А. А. Трифонов^{1,2}, *

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: trif@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 09.11.2018 г.

После доработки 15.11.2018 г.

Принята к публикации 27.11.2018 г.

Установлено, что при действии молекулярного водорода бис(алкильный) комплекс иттрия [ArNC(=CH₂)C(Me)=NAr]Y(CH₂SiMe₃)₂(THF) (I, Ar = C₆H₃-изо-Pr₂-2.6), содержащий амидо-иминный лиганд, наряду с гидрогенолизом связей Y–C протекает гидрирование кратных связей С=N и С=C последнего. Реакция также сопровождается перераспределением азотсодержащих лигандов и приводит к образованию комплексов иттрия [ArNCH(Me)CH(Me)NAr]Y[ArN(=CH₂)CH(Me)N(H)Ar](THF) (II^{MeMe}) и [ArNCH(Me)C(=CH₂)NAr]Y[ArN(=CH₂)CH(Me)N(H)Ar](THF) (II^{MeCH₂}), содержащих наряду с дианионным диамидным [ArNCH(Me)CH(Me)NAr]²⁻ или [ArNCH(Me)C(=CH₂)NAr]²⁻ лигандом, моноанионный ен-амидо-аминный [ArNC(=CH₂)CH(Me)N(H)Ar]⁻ фрагмент (CIF file CCDC № 1873206).

Ключевые слова: редкоземельные металлы, алкильные комплексы, гидридные комплексы, синтез, строение, реакционная способность

DOI: 10.1134/S0132344X19040042

1,4-Дизамещенные диазабута-1,3-диены и лигандные системы на их основе в настоящее время нашли широкое использование в химии органических и координационных соединений редкоземельных металлов (РЗМ) [1–9]. Интерес к этим лигандам обусловлен многообразием их координационных возможностей и редокс-активной природой, а также простотой модификации их стерических и электронных свойств [10]. Наличие в молекуле диазадиена неподеленных электронных пар атомов азота, а также π-электронов кратных связей С=N позволяет ей выступать в роли как *n*-, так и π-донора, координируясь на атом металла в виде нейтрального лиганда [11]. Восстановление диазабутадиенов при действии одного либо двух мольных эквивалентов щелочных металлов позволяет получать анион-радикальные [RNC(R')C(R')NR]^{•-} (A, схема 1) [12] и ен-диамидные [RN–C(R')=C(R')–NR]²⁻ (B, схе-

ма 1) [13–17] лиганды соответственно. С другой стороны, в случае диазабутадиенов, содержащих при иминных атомах углерода метильные группы, возможен и второй путь трансформации лиганда за счет активации одной или двух связей СН этих заместителей с образованием моноанионного амидо-иминного [ArN=C(Me)–C(=CH₂)–NAr]⁻ (C, схема 1) [18–20] либо диен-диамидного [ArN–C(=CH₂)–C(=CH₂)–NAr]²⁻ (D, схема 1) лигандов [21]. Производные РЗМ на их основе оказались эффективными катализаторами полимеризации с раскрытием цикла лактида и β-бутиролактона [22], полимеризации 2-винилпиридина [23], стереоселективной полимеризации изопрена [19, 24], межмолекулярных реакций гидроаминирования, гидрофосфинирования [25] и гидросилилирования [26] алкенов и ацетиленов. Недавно опубликованы первые примеры комплексов лан-

танидов (Yb, Dy), содержащих лиганды на основе диазабутадиена и проявляющих свойства мономолекулярных магнетиков (Single Molecular Mag-

net, SMM) [27, 28]. Типы лигандных систем на основе диазабутадиенов (**A**, **B**, **C**, **D**) представлены на схеме 1:

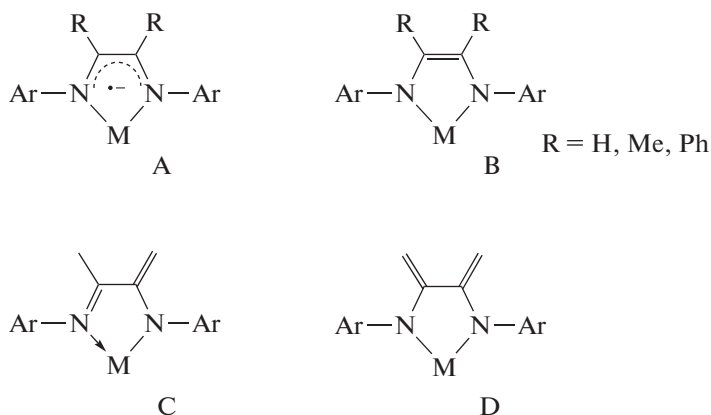


Схема 1.

Недавно было также показано, что дианионная ен-диамидная, а также моноанионная амидо-иминная лигандные системы на основе диазабутадиенов формируют подходящее лигандное окружение для стабилизации моно- и бис(алкильных) производных РЗМ [9, 23, 25]. Более того, на основе дианионной ен-диамидной лигандной систем получен редкий пример металациклического гидридного комплекса иттрия [25].

В настоящей работе мы сообщаем о взаимодействии бис(алкильного) комплекса иттрия, стабилизированного амидо-иминным лигандом, с молекулярным водородом H_2 и фенилсиланом $PhSiH_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили в условиях, включающих контакт с кислородом и влагой воздуха, по стандартной технике Шленка. Тетрагидрофуран (ТНФ) и толуол сушили над бензофенонкетимом натрия, гексан — над металлическим натрием, затем тщательно дегазировали и конденсировали в вакууме в реакционную ампулу непосредственно перед использованием. Комплекс $[ArNC(=CH_2)C(Me)=NAr]Y(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ (**I**) получали в соответствии с ранее опубликованной методикой [19].

Спектры ЯМР 1H и $^{13}C\{^1H\}$ регистрировали на приборах Bruker DPX 200 MHz и Bruker Avance III 400 MHz. Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к известным сдвигам остаточных протонов дейтерированных растворителей. Элементный анализ выполняли на приборе Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser 2400. Содержание лантанида определяли методом комплексометрического титрования

(Трилон Б) с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора.

Синтез $\{[2,6-iso-Pr_2C_6H_3NCH(Me)CH(Me)NC_6H_3-iso-Pr_2-2,6]Y[2,6-iso-Pr_2C_6H_3-NC(=CH_2)CH(Me)-N(H)C_6H_3-iso-Pr_2-2,6]\}$, $\{[2,6-iso-Pr_2C_6H_3NCH(Me)-C(=CH_2)NC_6H_3-iso-Pr_2-2,6]Y[2,6-iso-Pr_2C_6H_3NC(=CH_2)CH(Me)N(H)C_6H_3-iso-Pr_2-2,6]\}$ ($II^{MeMe/MeCH_2}$). В вакуумированную ампулу, снабженную тефлоновым краном и магнитной мешалкой, помешали раствор комплекса **I** (0.637 г, 0.86 ммоль) в 20 мл гексана и заполняли H_2 до давления 2 атм. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 сут при комнатной температуре. Перекристаллизацией продукта реакции из смеси ТНФ–гексан (1 : 1) выделяли желто-зеленые кристаллы. Выход 0.318 г (38%).

Найдено, %: C 74.39; H 9.52; N 5.58; Y 9.22.

Для $C_{60}H_{91}N_4OY$ ($M = 972.30$)

вычислено, %: C 74.04; H 9.42; N 5.76; Y 9.13.

ЯМР 1H для II^{MeMe} (400 МГц; пиридин- d_5 ; 293 К; δ , м.д. (J , Гц)): 1.09 (д., $^3J_{HH} = 6.8$ Гц, 6H, $CH_3-iso-Pr$), 1.11 (д., $^3J_{HH} = 6.8$ Гц, 6H, $CH_3-iso-Pr$), 1.16 (м., 15H, $CH_3-iso-Pr$ и $CHCH_3$), 1.21 (д., $^3J_{HH} = 6.8$ Гц, 12H, $CH_3-iso-Pr$), 1.23 (д., $^3J_{HH} = 6.8$ Гц, 12H, $CH_3-iso-Pr$), 1.28 (м., 6H, $CHCH_3$), 1.56 (м., 4H, $\beta-CH_2THF$), 2.82 (септ., $^3J_{HH} = 6.8$ Гц, 2H, $CH-iso-Pr$), 2.90 (септ., $^3J_{HH} = 6.8$ Гц, 2H, $CH-iso-Pr$), 3.60 (м., 10H, $NCHCH_3$, $CH-iso-Pr$ и $\alpha-CH_2THF$), 3.87 (м., 2H, $N(H)CHCH_3$ и $C=CH_2$), 4.37 (м., 1H, $C=CH_2$), 5.08 (д., $^3J_{HH} = 8.8$ Гц, NH), 7.20 (м., 12H, CHC_6H_3). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ для II^{MeMe} (400 МГц; пиридин- d_5 ; 293 К; δ , м.д.): 15.6 (с., $NHCHCH_3$), 18.8

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры комплекса II

Параметр	Значение
Формула	1/2(C ₆₀ H ₈₉ N ₄ OY), 1/2(C ₆₀ H ₉₁ N ₄ OY)
<i>M</i>	972.26
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	12.9100(3)
<i>b</i> , Å	14.7126(3)
<i>c</i> , Å	14.8157(3)
α , град	77.906(2)
β , град	87.430(2)
γ , град	85.626(2)
<i>V</i> , Å ³	2742.41(10)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), мг/м ³	1.177
μ , мм ⁻¹	1.105
Область сканирования θ , град	2.88–26.02
Количество измеренных рефлексов	41266
Количество рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	10 778
<i>R</i> _{int}	0.1176
Число уточняемых параметров	633
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.002
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0712
<i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1413
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–0.756/0.968

(с., NCHCH₃), 22.6 (с., CH₃-изо-Pr), 22.7 (с., CH₃-изо-Pr), 23.2 (с., CH₃-изо-Pr), 23.3 (с., CH₃-изо-Pr), 23.8 (с., CH₃-изо-Pr), 23.9 (с., β -CH₂TfHf), 24.1 (с., CH₃-изо-Pr), 27.7 (с., CH-изо-Pr), 27.9 (с., CH-изо-Pr), 28.1 (с., CHiPr), 59.7 (с., NHC(H)Me), 60.6 (с., NC(H)Me), 67.6 (с., α -CH₂TfHf), 112.3 (с., NC=CH₂ Ar), 116.6 (с., CHAr), 122.7 (с., CHAr), 123.7 (с., CHAr), 123.8 (с., CHAr), 128.4 (с., CHAr), 129.2 (с., CHAr), 136.3 (с., CAr), 141.6 (с., CAr), 142.4 (с., CAr), 143.2 (с., CAr), 145.9 (с., CAr), 158.3 (с., CAr), 173.3 (с., NC=CH₂). Содержание II^{MeCH₂} в кристаллическом порошке, согласно данным спектроскопии ЯМР, менее 5%, что не позволяет корректно описать его спектры ЯМР ¹H и ¹³C{¹H}.

РСА II проведено на дифрактометре Agilent XcaliburE (ω -сканирование, MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 100$ K). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов CrysAlisPro [29] и SHELX [30]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводо-

родных атомов. Водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{\text{изо}} = 1.2U(C)_{\text{экв}}$ ($U(H)_{\text{изо}} = 1.5U(C)_{\text{экв}}$ для метильных групп). Координаты атомов в разупорядоченном диамидном фрагменте найдены из разностного синтеза электронной плотности. С помощью инструкций DFIX, RIGU, ISOR и EADP ограничены некоторые длины связей в нем и анизотропные параметры атомных смещений разупорядоченных атомов углерода. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1, значения основных длин связей и валентных углов – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры структуры II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1873206; ccdc.cam.ac.uk/getstructures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидридные комплексы РЗМ, содержащие реакционноспособные связи Ln–H, представляют

Таблица 2. Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в комплексе II

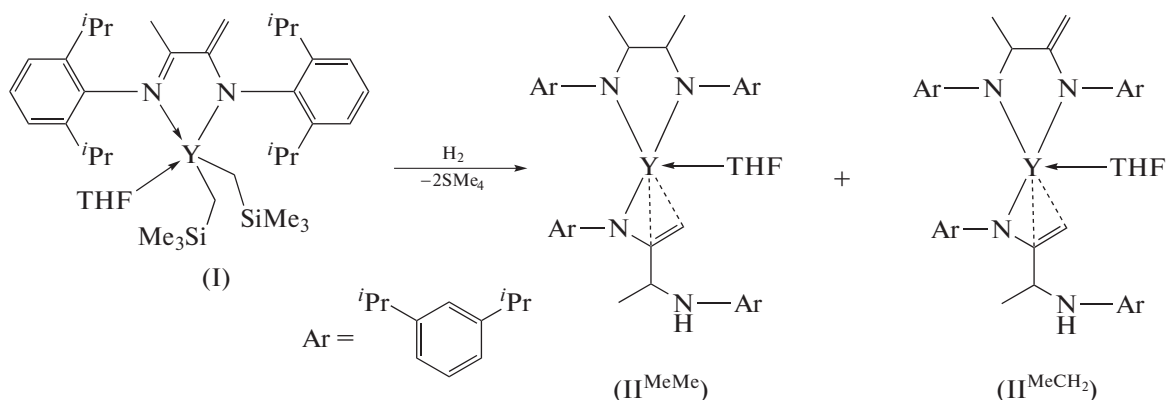
Связь	II ^{MeMe}	II ^{MeCH₂}
	$d, \text{Å}$	
Y(1)–N(1)	2.191(3)	
Y(1)–N(2)	2.209(3)	
N(1)–C(1)	1.467(5)	
N(2)–C(2)	1.43(2)	1.49(2)
C(1)–C(2)	1.501(8)	1.519(8)
C(1)–C(3)	1.367(8)	1.533(8)
C(2)–C(4)	1.525(9)	1.528(9)
Y(1)–N(3)	2.301(3)	
Y(1)–C(29)	2.828(4)	
Y(1)–C(31)	2.749(5)	
Y(1)–O(1)	2.363(3)	
Угол	ω , град	
N(1)Y(1)N(2)	77.8(2)	
N(1)Y(1)O(1)	103.7(2)	
N(2)Y(1)O(1)	103.9(2)	
O(1)Y(1)N(3)	117.4(2)	
N(1)C(1)C(2)	114.0(5)	114.1(5)
N(1)C(1)C(3)	119.5(8)	114.0(8)
C(2)C(1)C(3)	126.4(9)	102.5(8)
N(2)C(2)C(1)	116.1(7)	111.4(7)
N(2)C(2)C(4)	117(2)	111(2)
C(4)C(2)C(1)	116(2)	109(2)

интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и использования данных ком-

плексов в реакциях превращений ненасыщенных субстратов [31–37]. Первые примеры гидридных производных РЗМ – металлоценовые комплексы сэндвичевого и полусэндвичевого рядов [38–40]. В дальнейшем исследования в области синтеза гидридных производных РЗМ были сфокусированы на получении гидридов в нециклопентадиенильном лигандном окружении [40–43]. В ряде работ наглядно продемонстрировано, что стабильность гидридных производных РЗМ в значительной степени определяется именно природой вспомогательного лигандного окружения, варьирование которого позволяет модулировать реакционную способность связей Ln–H.

Самый распространенный синтетический метод получения гидридных комплексов лантанидов – реакция метатезиса σ -связи между соответствующим алкильным комплексом и молекулярным водородом или фенилсиланом. С целью получения дигидридного производного иттрия, стабилизированного амидо-иминным лигандом на основе диазабутадиена, мы исследовали реакции *bis*(алкильного) комплекса I с молекулярным водородом и PhSiH₃.

Установлено, что реакция комплекса I с молекулярным водородом легко проходит в растворе гексана при комнатной температуре ($P(\text{H}_2) = 2$ атм, 6 сут) (схема 2) приводит к образованию мелкокристаллического желтого порошка. При перекристаллизации твердых продуктов реакции из смеси THF–гексан (1 : 1) медленной диффузией гексана в раствор комплекса в THF были выделены зеленовато-желтые кристаллы с выходом 38% в расчете на исходное количество I (схема 2). Полученные кристаллы хорошо растворимы в THF и пиридине, ограниченно растворимы в толуоле и нерастворимы в гексане, чувствительны к кислороду и влаге воздуха.

**Схема 2.**

Согласно данным РСА, в монокристаллическом образце продукта реакции II в независимой области кристаллической ячейки располагаются

две молекулы двух различных комплексов Y, разупорядоченные в соотношении 50 : 50% и находящиеся в суперпозиции относительно друг друга:

{[ArNCH(Me)CH(Me)NAr]Y[ArNC(=CH₂)CH(Me)-N(H)Ar](THF)} (II^{MeMe}; Ar = C₆H₃-*изо*-Pr₂-2,6; рис. 1а) и {[ArNCH(Me)C(=CH₂)NAr]Y[ArNC(=CH₂)-CH(Me)N(H)Ar](THF)} (II^{MeCH₂}; Ar = C₆H₃-*изо*-Pr₂-2,6; рис. 1б). Соединения II^{MeMe} и II^{MeCH₂} различаются заместителями на атомах углерода в диамидном лиганде: [ArN-CH(Me)-CH(Me)-NAr], либо [ArN-CH(Me)-C(=CH₂)-NAr] соответственно. Образование соединений II^{MeMe} и II^{MeCH₂} – результат гидронолиза связей Y-C, приводящего к промежуточным гидридным комплексам, а также гидрирования кратных связей C=C и C=N амидо-иминного лиганда и перераспределения N-содержащих лигандов. К сожалению, выделить другие иттрий-содержащие продукты в индивидуальном виде из реакционной смеси не удалось.

Несмотря на наличие двух различных соединений, находящихся в монокристаллическом образце продукта реакции (в примерно равных количествах), в спектре ЯМР ¹H мелкокристаллического порошка II (C₅D₅N, 293 К), присутствуют сигналы, соответствующие комплексу II^{MeMe}, тогда как содержание комплекса II^{MeCH₂} незначительно (<5%). По-видимому, основным продуктом реакции является комплекс II^{MeMe}, содержащий диамидный лиганд с полностью гидрированными связями C=N и C=C, в то время как соединение II^{MeCH₂} – минорный продукт.

Молекулярное строение соединений II^{MeMe} и II^{MeCH₂} представлено на рис. 1. РСА показал, что соединения II^{MeMe} и II^{MeCH₂} кристаллизуются в пр. гр. *P* $\bar{1}$ (табл. 1). Оба соединения мономерны и содержат моноанионный η -амидо-аминный лиганд [ArN-C(=CH₂)-CH(Me)-N(H)Ar]⁻, координированный с ионами иттрия через один из анилидных атомов азота и двойной связью C=CH₂, приводя в результате к η^3 -азааллильному типу координации. Образование η -амидо-аминного лиганда [ArN-C(=CH₂)-CH(Me)-N(H)Ar]⁻, по-видимому, – результат гидрирования в исходном комплексе I связей C=N. Разрыв связи Y-N под действием H₂ приводит, в свою очередь, к образованию аминогруппы, которая не принимает участия во взаимодействии металл-лиганд. Кроме того, ион иттрия в обоих соединениях связан с дианионным диамидным лигандом, также являющимся результатом гидрирования скелета исходного амидо-иминного лиганда [ArN-C(=CH₂)-C(Me)=NAr]. Однако в соединении II^{MeMe} связи C=N и C=C в исходном фрагменте гидрированы до [N(Ar)-C(H)Me-C(H)Me-N(Ar)]²⁻, тогда как в II^{MeCH₂} во фрагменте [ArN-C(=CH₂)-C(H)Me-NAr]²⁻

остается непрореагировавшей связью C=C. Также в обоих соединениях ион иттрия координирован одной молекулой THF.

Азааллильный тип координации не характерен для комплексов РЗМ, однако в литературе известны примеры образования азааллильных комплексов в результате присоединения кетиминов либо нитрилов по σ -связям Ln-C [44, 45]. Сравнение расстояний Y-N и расстояний Y-C во фрагменте YN-C=CH₂ с ранее известными примерами однозначно указывает на его азааллильный тип координации. Так, длина связи Y-N между атомами иттрия и азота η^3 -координированного η -амидо-аминного лиганда в комплексах II^{MeMe} и II^{MeCH₂} составляет 2.299(2) Å, что больше величин, характерных для ковалентных связей Y-N в металациклических η -диамидных (2.167(3)–2.256(2) Å) [8, 9, 16, 22, 23, 25] и диамидных (2.149(3)–2.219(4) Å) [46, 47] производных, однако сравнимы со значениями, обнаруженными в азааллильных производных иттрия (2.295(6)–2.414(3) Å) [44, 45]. Короткие расстояния между атомами иттрия и углерода фрагмента N-C-CH₂ η -амидо-иминного лиганда в II^{MeMe} и II^{MeCH₂} (Y(1)-C(31) 2.749(5), Y(1)-C(29) 2.828(4) Å) также согласуются со значениями, найденными в азааллильных производных (2.613(6)–2.927(8) Å) [44, 45]. Вследствие делокализации отрицательного заряда по азааллильному фрагменту N-C-CH₂ происходит укорачивание связи C-N (C(29)-N(3) 1.371(5) Å) и удлинение C=CH₂ (C(29)-C(31) 1.355(4) Å) по сравнению со стандартными длинами одинарной C-N (1.469 Å) и двойной C=C (1.322 Å) связей [48].

Второй лиганд, координированный с ионами иттрия в молекулах II^{MeMe} и II^{MeCH₂} по типу κ^2 -N,N является дианионным диамидным. Расстояния Y-N в II^{MeMe} и II^{MeCH₂} составляют 2.191(3) и 2.209(3) Å, что соответствует значениям ковалентной связи Y-N [8, 9, 16, 22, 23, 25, 46, 47]. Дианионные диамидные лиганды в комплексах II^{MeMe} и II^{MeCH₂} имеют различное строение. Молекула II^{MeMe} содержит лиганд [ArN-CH(Me)-CH(Me)-NAr]²⁻, в котором кратные связи C=N и C=CH₂ прогидрированы до одинарных (CH-N 1.467(5) и 1.492(12); CH-CH₃ 1.525(9) и 1.533(8) Å). При этом метильные группы при центральных атомах углерода ориентированы в разные стороны относительно плоскости фрагмента NCCN. Молекула II^{MeCH₂} содержит лиганд [ArN-C(=CH₂)-CH(Me)-NAr]²⁻, в котором произошло гидрирование только связи C=N (C(1)-N(1) 1.467(5) Å), в то время как кратная связь C=CH₂ остается двойной (C(1)-C(3) 1.367(8) Å).

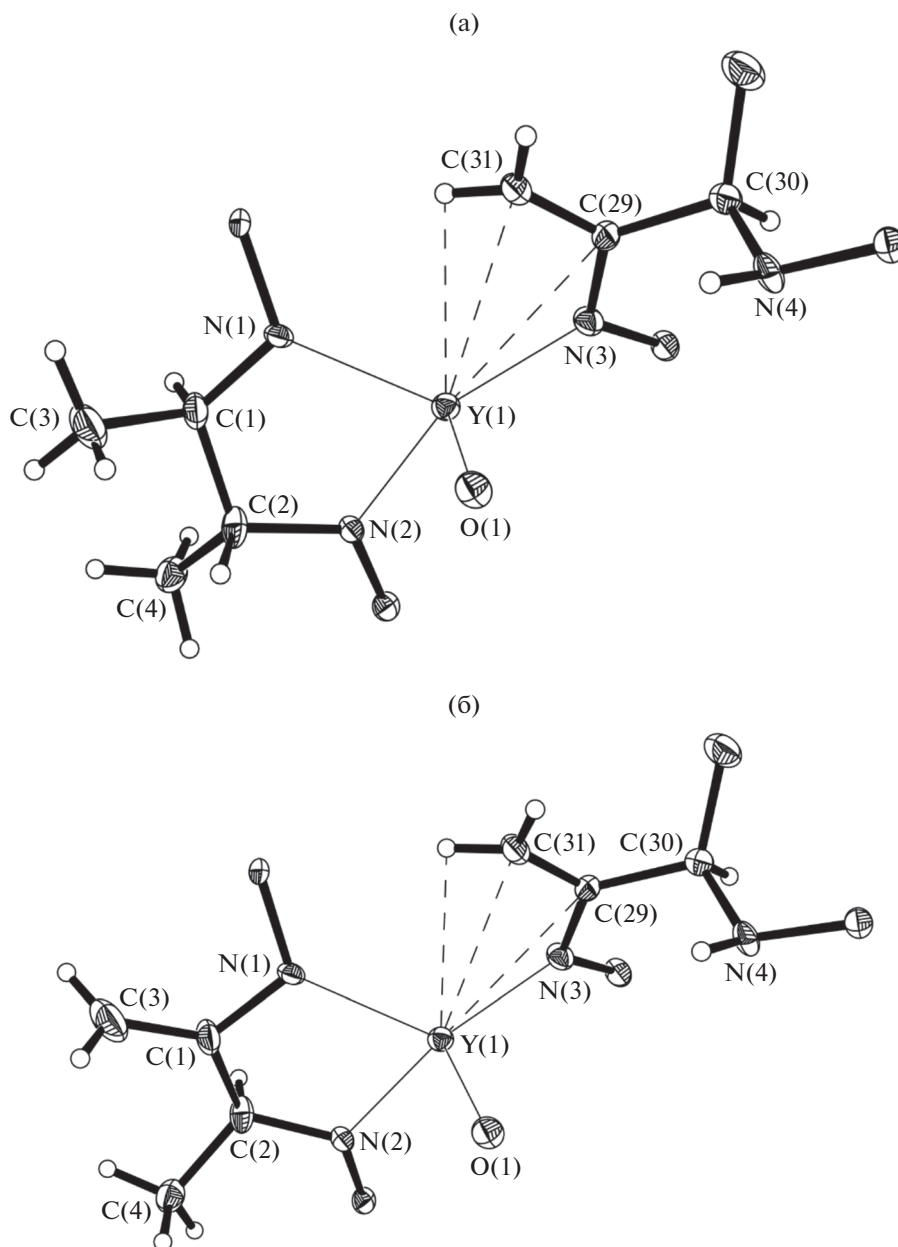


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса Π^{MeMe} (а) и Π^{MeCH_2} (б). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. 2,6-Диизопропилфенильные заместители и атомы углерода молекулы ТНФ не приведены.

В спектре ЯМР ^1H мелкокристаллического порошка продукта реакции, записанного в пиридине- d_5 , присутствуют сигналы, относящиеся к комплексу Π^{MeMe} . Метильные протоны изопропильных групп, а также протоны метильных заместителей фрагмента NCCN комплекса Π^{MeMe} наблюдаются в спектре ЯМР ^1H в виде перекрывающихся дублетов в области от 1.05 до 1.30 м.д. Метинным протонам изопропильных групп соответствуют четыре септета. Два из них имеют хи-

мические сдвиги 2.82 и 2.90 м.д. ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц), остальные два перекрываются с сигналом, соответствующим метиленовым протонам $\alpha\text{-CH}_2$ молекулы ТНФ (3.60 м.д.). К метиновым протонам NCCN -фрагмента лиганда относится комплексный мультиплет в области между 3.51–3.68 м.д., также перекрывающийся с сигналом метиленовых протонов $\alpha\text{-CH}_2$ координированной молекулы ТНФ. Диастереотопным метиленовым протонам азааллильного фрагмента соответствуют сигналы с химическими сдвигами 3.87 и 4.37 м.д.

Ароматические протоны проявляются в виде набора сигналов в области 6.89–7.35 м.д.

Реакции алкильных производных РЗМ с PhSiH_3 — также одни из часто употребляемых синтетических подходов к соответствующим гидридам [40, 41]. Взаимодействие I с 2 мол. экв. PhSiH_3 в гексане при 0°C приводит к образованию вязких маслянистых продуктов. К сожалению, все наши попытки выделить индивидуальные продукты из реакционной смеси обернулись неудачей. Проведение реакции комплекса I с 2 мол. экв. PhSiH_3 в растворе бензола- d^6 под контролем спектроскопии ЯМР свидетельствовало о ее прохождении. В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси через 1 ч после приготовления образца наблюдалось полное исчезновение сигналов, относящихся к алкильным группам, связанным с атомом иттрия, и появление соответствующего количества продукта метатезиса σ -связей $\text{Y-C} - \text{PhSiH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$. Однако появление сигналов, относящихся к гидридным лигандам, связанным с атомом иттрия, не наблюдалось.

Таким образом, было установлено, что взаимодействие бис(алкильного) комплекса иттрия I, содержащего амидо-иминный лиганд на основе диазабутадиена, с молекулярным водородом сопровождается гидрогенолизом связей Y-C , а также гидрированием связей C=C и C=N амидо-иминного лиганда. Продуктами реакции являются комплексы иттрия, содержащие новый π -амидо-аминный лиганд ($[\text{ArNC}(\text{=CH}_2)\text{CH}(\text{Me})\text{N}(\text{H})\text{Ar}]^-$) и дианионный диамидный ($[\text{ArNCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{NAr}]^{2-}$ либо $[\text{ArNCH}(\text{Me})\text{C}(\text{=CH}_2)\text{NAr}]^{2-}$) лиганды.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 44.4, рег. № АААА-А16-116122110054-8) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”. Рентгенодифракционные исследования проведены в рамках госзадания (тема № 44.2, рег. № АААА-А16-116122110053-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trifonov A.A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 3151.
2. *Walter M.D., Berg D.J., Andersen R.A.* // Organometallics. 2007. V. 26. P. 2296.
3. *Trifonov A.A., Borovkov I.A., Fedorova E.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 4981.
4. *Booth C.H., Walter M.D., Kazhdan D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6480.
5. *Trifonov A.A., Shestakov B.G., Lyssenko K.A. et al.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 4882.
6. *Basalov I.V., Lyubov D.M., Fukin G.K. et al.* // Organometallics. 2013. V. 32. P. 1507.
7. *Shestakov B.G., Mahrova T.V., Larionova J. et al.* // Organometallics. 2015. V. 34. P. 1177.
8. *Li J., Huang H., Wang F., Cui C.* // Organometallics. 2015. V. 34. P. 683.
9. *Nagae H., Kundu A., Tsurugi H. et al.* // Organometallics. 2017. V. 36. P. 3061.
10. *Van Koten G., Vrieze K.* // Adv. Organomet. Chem. 1982. V. 21. P. 151.
11. *Moore J.A., Cowley A.H., Gordon J.C.* // Organometallics. 2006. V. 25. P. 5207.
12. *Cardiner M.G., Hanson G.R., Henderson M.J. et al.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 2456.
13. *Haaf M., Schmiel A., Schmedake T.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 12714.
14. *Panda T.K., Kaneko H., Pal K. et al.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2610.
15. *Scholz J., Richter B., Goddard R., Krüger C.* // Chem. Ber. 1993. V. 126. P. 57.
16. *Chen R., Tatsumi K.* // J. Coord. Chem. 2002. V. 55. P. 1219.
17. *Liu Y., Yang P., Yu J. et al.* // Organometallics. 2008. V. 27. P. 5830.
18. *Kaneko H., Tsurugi H., Panda T.K., Mashima K.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 3463.
19. *Kissel A.A., Lyubov D.M., Mahrova T.V. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 9211.
20. *Bhadbhade M., Clentsmith G.K.B., Field L.D.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 6509.
21. *Makhrova T.V., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Trifonov A.A.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2008. V. 57. P. 2285.
22. *Mahrova T.V., Fukin G.K., Cherkasov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 4258.
23. *Kaneko H., Nagae H., Tsurugi H., Mashima K.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19626.
24. *Du G., Wei Y., Ai L. et al.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 160.
25. *Kissel A.A., Mahrova T.V., Lyubov D.M. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 12137.
26. *Li J., Zhao C., Liu J. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 9105.
27. *Trifonov A.A., Shestakov B.G., Long J. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 7667.
28. *Long J., Shestakov B.G., Liu D. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 4706.
29. CrysAlis Pro. Yarnton (Oxfordshire, England): Agilent Technologies Ltd., 2014.
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
31. *Ringelberg S.N., Meetsma A., Hessen B., Teuben H.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 6082.
32. *Werkema E.L., Messines E., Perrin L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7781.
33. *Maron L., Werkema E.L., Perrin L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 279.
34. *Jeske G., Lauke H., Mauermann H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 8111.
35. *Conticello V.P., Brard L., Giardello M.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 2761.

36. *Molander G.A., Romero J.A.C.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2161.
37. *Oyamada J., Nishiura M., Hou Z.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 10720.
38. *Nishiura M., Hou Z.* // Nature Chem. 2010. V. 2. P. 257.
39. *Hou Z.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003. V. 76. P. 2253.
40. *Trifonov A.A., Lyubov D.M.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 10.
41. *Konkol M., Okuda J.* // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 1577.
42. *Fegler W., Venugopal A., Kramer M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 1724.
43. *Okuda J.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 2.
44. *Zhang Z., Bu X., Zhang J. et al.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2111.
45. *Hong J., Li Z., Chen Z. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 6641.
46. *Avent A.G., Cloke F.G.N., Elvidge B.R., Hitchcock P.B.* // Dalton Trans. 2004. P. 1083.
47. *Shibata Y., Nagae H., Sumiya S. et al.* // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 5394.
48. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // Perkin Trans. 2. 1987. P. S1.