

ЛОГУНОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИОДИДГИДРИДЫ НЕОДИМА И ДИСПРОЗИЯ В СИНТЕЗЕ
ЛАНТАНОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2010

Работа выполнена в учреждении Российской академии наук институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Бочкарев Михаил Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Брегадзе Владимир Иосифович

доктор химических наук, доцент

Федоров Алексей Юрьевич

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 2010 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.166.05

кандидат химических наук, доцент



Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Металлоорганические гидриды редкоземельных металлов привлекают внимание исследователей благодаря широкому применению в синтезе и высокой каталитической активности в ряде процессов с участием непредельных субстратов. Реакционная способность этих соединений описана во многих статьях, обзорах и монографиях. Вместе с тем, до сих пор в синтетической практике использовались только металлоорганические гидриды редкоземельных металлов, т.е. молекулярные комплексы, в которых наряду с группировкой Ln-H содержатся связанные с металлом органические лиганды. Химические свойства неорганических гидридов лантаноидов, являющихся фазами внедрения переменного состава LnH_x ($x = 2 - 3$), существенно менее исследованы. Известно, что эти гидриды реагируют с водой, кислотами и некоторые из них окисляются на воздухе. Попытки использовать LnH_x в органических или металлоорганических синтезах не предпринимались из-за низкой активности Ln-H групп в этих соединениях. До последнего времени в литературе совершенно отсутствовала информация о химическом поведении другого класса неорганических гидридов: галоид-гидридов типа $\text{LnX}_n\text{H}_{3-n}$, не смотря на то, что подобные гидриды могут представлять значительный интерес как синтоны и катализаторы в процессах гидрирования органических и металлоорганических соединений. Одной из основных причин этого являлось отсутствие удобных и доступных методов получения подобных веществ. В данной работе предлагается простой метод синтеза иодид-гидридов неодима и диспрозия состава LnI_2H реакцией соответствующих диiodидов LnI_2 с водородом и рассматриваются их основные химические свойства.

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы являлся поиск новых методов синтеза лантаноидорганических гидридов с использованием диiodидов неодима,

диспрозия и тулия. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- исследование реакций дииодидов неодима, диспрозия и тулия с водородом при атмосферном давлении.
- изучение реакционной способности иодидгидридов неодима и диспрозия по отношению к соединениям, содержащим подвижный атом водорода, C-H кислотам, карбонильным соединениям, непредельным соединениям и органическим производным щелочных металлов.

Объекты исследования

Иодиды неодима(II) и диспрозия(II) (NdI_2 , DyI_2), иодид-гидриды неодима и диспрозия (NdI_2H , DyI_2H), нафталингидридные комплексы неодима и диспрозия ($[(\text{C}_{10}\text{H}_8)_3\text{Ln}_5\text{Li}_5\text{H}_{14}]$, $[(\text{C}_{10}\text{H}_8)_3\text{Ln}_5\text{H}_9]$), комплексы $\text{Ph}_2\text{C}(\text{H})\text{ONdI}_2(\text{THF})_4$, $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{Nd}_3(\text{PhO})_{10}(\text{THF})_4]$ и $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu_2\text{-H})\text{NdCp}_3]$.

Методы исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-спектроскопии), хроматографического анализа (ГЖХ), РСА и элементного анализа.

Научная новизна и практическая ценность работы

- Впервые исследована реакционная способность дииодидов неодима(II) и диспрозия(II) по отношению молекулярному водороду.
- Синтезированы первые иодид-гидриды лантаноидов – NdI_2H и DyI_2H и исследована их реакционная способность по отношению к воде, спиртам, C-H кислотам, карбонильным, непредельным соединениям и органическим производным щелочных металлов.

- Синтезирован и охарактеризован методом РСА новый комплекс неодима(III) состава $[K(THF)_2][Nd_3(PhO)_{10}(THF)_4]$.
- Получены кластерные нафталингидридные комплексы лантаноидов нового типа, имеющие состав $[(C_{10}H_8)_3Ln_5Li_5H_{14}]$ и $[(C_{10}H_8)_3Ln_5H_9]$, исследованы их химические свойства.

На защиту выносятся следующие положения:

- Реакции иодидов неодима(II) и диспрозия(II) с водородом.
- Взаимодействие иодидгидридов неодима и диспрозия LnI_2H с водой, фенолом, изопропиловым спиртом, циклопентадиеном, бензофеноном, SrK , $PhOK$, нафталинидом лития.
- Образование нафталингидридных производных неодима и диспрозия ($[(C_{10}H_8)_3Ln_5Li_5H_{14}]$, $[(C_{10}H_8)_3Ln_5H_9]$) при взаимодействии LnI_2H с нафталинидом лития.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивались их воспроизводимостью и комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методов экспериментальных исследований.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Одесса, 2007; XIII Нижегородской сессии молодых ученых, Нижний Новгород, апрель, 2008; International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, Nizhny Novgorod, September, 2008.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 2 статьи и 2 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 110 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 5 таблиц и 30 рисунков. Библиографический список включает 147 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрено современное состояние исследований в области химии органических гидридов редкоземельных металлов, неорганических молекулярных гидридов Sm, Eu и Yb и гидридных фаз лантаноидов LnH_x ($x=2-3$). Рассмотрены основные методы синтеза гидридов РЗЭ и их реакционная способность по отношению органическим и металлоорганическим реагентам.

Экспериментальная часть

Описан метод синтеза иодидгидридов LnI_2H ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) из дииодидов неодима и диспрозия, приведены типовые реакции с участием иодидгидридов LnI_2H ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$), способы подготовки растворителей и основные характеристики используемых в работе реагентов. Приведены приборы и методы физико-химических исследований (элементный анализ, ИК-, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, магнитные измерения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

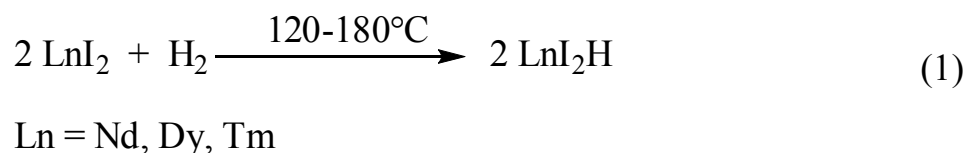
Реакция LnI_2 с H_2

Недавно открытый простой метод синтеза дииодидов неодима, диспрозия и тулия [Бочкарев М.Н., Фагин А.А. *Изв. АН. Сер. хим. б.* (1999) 1200.] и исследование их химических свойств явилось прорывом в химии двухвалентных производных этих металлов. Высокая восстановительная способность дииодидов Nd, Dy и Tm ставит эти соединения в один ряд с такими мощными восстановителями, как щелочные и редкоземельные металлы. Последние, как известно, легко

взаимодействуют с водородом, образуя гидридные фазы состава, близкого к LnH_3 или, при повышенной температуре, LnH_2 [Korst W.L., Warf J.C. *Inorg. Chem.* 5. (1966) 1719]. Реакции диiodидов Nd, Dy и Tm с водородом ранее не изучались и химические свойства вероятных продуктов типа LnI_2H не исследовались. Вместе с тем, подобные гидриды могут представлять значительный интерес как синтоны и катализаторы в процессах гидрирования органических и металлоорганических соединений.

Исследования взаимодействия диiodидов неодима, диспрозия и тулия с водородом проводились на установке, позволяющей проводить реакцию при атмосферном давлении. Стеклоанная ампула с мелкодисперсным порошком иодида LnI_2 соединялась с бюреткой заполненной чистым сухим водородом при атмосферном давлении. Бюретка через жидкостный затвор (додекан) сообщалась с атмосферой, это позволяло поддерживать постоянное давление водорода в системе и следить за ходом реакции по изменению уровня жидкости в бюретке. Нагрев реакционного объема осуществлялся на масляной бане, что позволяло плавно менять температуру реакции в диапазоне от 20 до 250 °C.

Установлено, что при комнатной температуре NdI_2 , DyI_2 и TmI_2 с водородом не реагируют. При постепенном повышении температуры начало поглощения газа отмечалось при 110°C в случае DyI_2 , 150°C с NdI_2 и 185°C в реакции с TmI_2 . Однако при этих температурных режимах реакции протекали очень медленно. Значительное ускорение поглощения водорода происходило при повышении температуры до 160-200°C. В ходе реакции цвет NdI_2 и DyI_2 постепенно меняется с темно-фиолетового на черный, в тоже время окраска порошка TmI_2 оставалась прежней. Интересно отметить, что, несмотря на более высокий восстановительный потенциал Nd(II) (-2.62 В) по сравнению с Dy(II) (-2.45 В) и Tm(II) (-2.3 В) иодид неодима реагирует медленнее, чем диспрозиевая и тулиевая соли. При 170°C в случае NdI_2 поглощение водорода прекращалось через 10 ч, тогда как с иодидами диспрозия и тулия реакция практически заканчивалась через 2 ч. Количество поглощенного водорода для NdI_2 , DyI_2 и TmI_2 составляло 75 – 85 % от рассчитанного по уравнению 1.



В таблице 1 приведены условия протекания реакций дииодидов Nd, Dy и Tm с молекулярным водородом.

Таблица 1. Условия протекания реакций NdI_2 , DyI_2 и TmI_2 с H_2 и характеристики веществ.

LnI_2	Цвет LnI_2	Условия реакции				Продукт	Цвет продукта	Выход (%)
		$P(\text{H}_2)$, (атм.)	T1, ($^\circ\text{C}$)	T2, ($^\circ\text{C}$)	τ , (ч)			
DyI_2	фиолет.	1	110	140	2	DyI_2H	черн.	80
NdI_2	фиолет.	1	150	170	10	NdI_2H	черн.	70
TmI_2	коричн.	1	180	200	2	TmI_2H	коричн.	–

* $P(\text{H}_2)$ – давление водорода в реакторе; T1 – температура при которой начинается поглощение водорода; T2 – температура при которой проводилась реакция; τ – время реакции.

Следует отметить, что скорость реакции 1 и количество поглощенного водорода сильно зависят от дисперсности порошков исходных иодидов. В работе использовались вещества с размером частиц 0.01-0.05 мм. Значительная разница между вычисленным и поглощенным количеством водорода в реакции 1 связана, по-видимому, с экранированием поверхности частиц дииодидов образующимися продуктами – LnI_2H . Можно предположить, что плотность слоя неодимового продукта выше, чем диспрозиетового аналога, что отражается на скорости и глубине реакции. Поскольку конверсия во всех случаях не достигает 100%, образующиеся продукты содержат заметное количество исходных дииодидов LnI_2 . При добавлении к твердым реакционным смесям, образующимся после завершения поглощения водорода, тетрагидрофурана последний приобретает фиолетовую (Nd) или зеленую (Dy) окраску, характерную для растворов комплексов $\text{NdI}_2(\text{THF})_5$ и $\text{DyI}_2(\text{THF})_5$. Эти комплексы могут быть выделены из растворов кристаллизацией при низкой

температуре. Следует отметить, что, как было установлено ранее, диiodиды неодима и диспрозия в растворе ТГФ при комнатной температуре не устойчивы. В течение 2 - 3 часов они полностью разрушаются в результате диспропорционирования и взаимодействия с растворителем. Эти процессы приводят к загрязнению целевых иодид-гидридов триiodидами лантаноидов и другими побочными продуктами, которые, однако, удается удалить многократной экстракцией твердой реакционной смеси тетрагидрофураном. После высушивания в вакууме при 40 °С в течение 4 ч. полученные гидриды не содержат ТГФ, о чем свидетельствует отсутствие соответствующих полос в ИК спектре порошков и хорошее соответствие содержания металла и иода формулам NdI_2H и DyI_2H . Поскольку продукты NdI_2H и DyI_2H не растворяются в ТГФ и не сохраняют его в координационно-связанном виде, можно заключить, что молекулы этого растворителя не разрушают кристаллическую решетку LnI_2H .

Продукт реакции TmI_2 с водородом резко отличается по свойствам от NdI_2H и DyI_2H . При помещении его в ТГФ наблюдается бурное выделение газа, количество которого соответствует поглощенному водороду, и образование темно зеленого раствора характерного для диiodида тулия. При удалении из реакционной смеси растворителя выделяется только комплекс $TmI_2(THF)_5$, свойства которого соответствуют приведенным в литературе. Эти данные свидетельствуют о том, что при нагревании TmI_2 с водородом химических превращений не происходит, но, по-видимому, имеет место физическая сорбция газа порошком диiodида. Поскольку целевой продукт TmI_2H в принятых условиях получить не удалось, дальнейшие исследования проводились только с производными неодима и диспрозия.

Синтезированные гидриды NdI_2H и DyI_2H нерастворимы в гексане, толуоле, тетрагидрофуране и эфире, на воздухе быстро гидролизуются, однако вполне устойчивы в инертной атмосфере. Нагревание их в вакууме до 250°С не вызывает видимых изменений и не приводит к отделению водорода. ИК спектры этих соединений в диапазоне 400 – 4000 cm^{-1} содержат широкую

полосу с максимум при 930 см^{-1} (для NdI_2H) или 950 см^{-1} (для DyI_2H), которая может быть отнесена к колебаниям Ln-H. В ИК-спектрах полученных ранее комплексов $\text{LnH}_2(\text{THF})_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) полосы колебаний гидридных групп наблюдаются в области 1250 см^{-1} . Для ранее известных циклопентадиенил-гидридов лантаноидов характерны две области поглощения Ln-H группировок: $650 - 900\text{ см}^{-1}$ и $1100 - 1350\text{ см}^{-1}$.

Мы установили, что магнитный момент гидрида NdI_2H ($3.8\ \mu_B$) заметно выше величины $\mu_{\text{эфф}}$ исходного диiodида неодима(II) ($2.7\ \mu_B$) и соответствует трехвалентному состоянию металла, что подтверждает окислительно-восстановительный характер реакции диiodидов неодима и диспрозия с молекулярным водородом и солеподобную природу продуктов.

Химические свойства LnI_2H

Реакции по связи Ln-H

Реакции иодид-гидридов с водой, изопропиловым спиртом, фенолом и циклопентадиеном

Как уже отмечалось, гидриды NdI_2H и DyI_2H представляют собой мелкодисперсные порошки черного цвета нерастворимые в обычных органических растворителях, устойчивые в инертной атмосфере и термически стабильные до температуры $250\text{ }^\circ\text{C}$. В атмосфере сухого воздуха иодид-гидриды Nd и Dy существуют некоторое время, однако быстро распадаются во влажном воздухе, превращаясь в порошки серого цвета.

Содержание металла и иода в иодид-гидридах определялось путем титрования по стандартным методикам. Гидролиз веществ водой в растворе ТГФ при комнатной температуре протекает энергично с выделением водорода, выход которого достигает $98 - 99\%$.



$\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$

С изопропиловым спиртом DyI_2H реагирует очень медленно, однако в присутствии ТГФ взаимодействие протекает почти так же энергично, как с водой. Выход водорода при этом составляет 93%. В качестве металлсодержащего продукта из реакции был выделен изопропоксид $DyI_2(OPr^i)(Pr^iOH)_3$ с выходом 75 % в виде бесцветного кристаллического вещества.

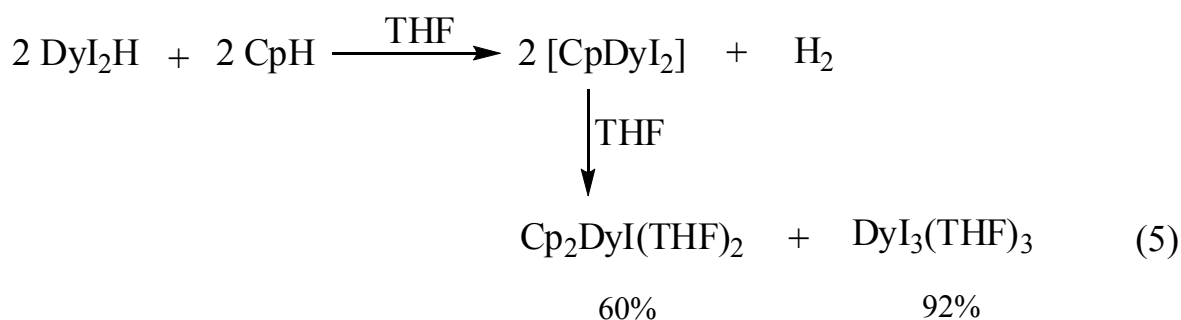


Гидрид неодима NdI_2H в реакциях с веществами, содержащими подвижный атом водорода, обнаруживает более низкую активность, чем DyI_2H . Так, депротонирование изопропилового спирта NdI_2H при комнатной температуре протекает очень медленно. Через 7 дней выделяется не более 60% водорода и образуется смесь продуктов, выделить из которой индивидуальные соединения не удалось.

Реакция NdI_2H с фенолом при температуре 40 °С в течение 8 ч дала дииодид-феноксид $PhONdI_2(THF)_4$ с выходом 83%.



Такое же сильное различие в реакционной способности между неодимовым и диспрозиевым гидридами было обнаружено в реакциях с циклопентадиеном. В то время как гидрид неодима совершенно инертен по отношению к CrH (ТГФ, 50°С, 12 ч), гидрид диспрозия легко взаимодействует с последним при комнатной температуре. Реакция сопровождается выделением водорода и образованием осадка $DyI_3(THF)_3$, после отделения которого, из раствора был выделен дициклопентадиенил-иодид диспрозия $Cr_2DyI(THF)_2$.



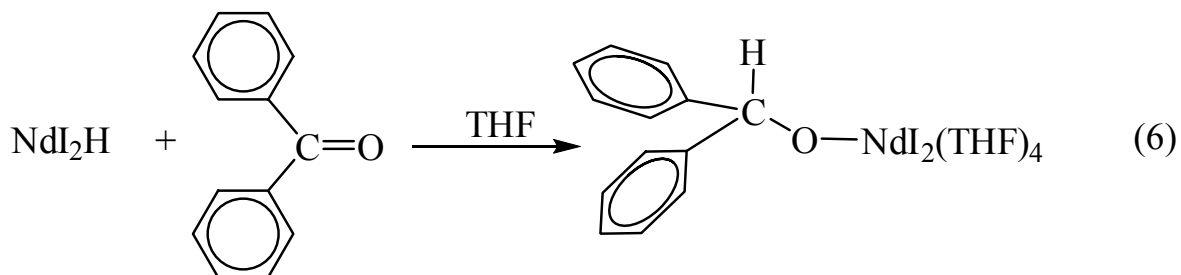
Образование трииодида диспрозия с выходом 92% и дициклопентадиенильного комплекса $\text{Cp}_2\text{DyI}(\text{THF})_2$ (выход 60%) свидетельствуют о диспропорционировании вероятно образующегося на начальном этапе моноциклопентадиенильного продукта CpDyI_2 . Подобные процессы перераспределения заместителей характерны для циклопентадиенилгалогенидов редкоземельных металлов. Интересно отметить, что, согласно литературным данным, в гомогенной реакции диидридов Nd и Dy с циклопентадиеном в растворе ТГФ, приводящей к комплексам $\text{CpLnI}_2(\text{THF})_3$, диспропорционирование не отмечается.

С менее кислыми, чем вода, спирты и фенол соединениями, такими как гексаметилдисилазан и изопропиламин, а также с 2,4,6-три-*tert*-бутилфенолом иодид-гидриды NdI_2H и DyI_2H не взаимодействуют.

Взаимодействие иодид-гидридов с карбонильными соединениями

Кроме реакций метатезиса, для органолантаноидных гидридов характерными являются реакции присоединения к кратным связям непредельных углеводородов. В отличие от этого, как показали опыты, иодид-гидриды Nd и Dy не взаимодействуют с азобензолом, стиролом дифенилацетиленом и фенилацетиленом в среде ТГФ даже при нагревании до 70°C и не вызывают полимеризацию. Однако, как установлено на примере реакций с бензофеноном и флуореноном, гидриды NdI_2H и DyI_2H способны атаковать карбонильную группу в кетонах, восстанавливая их до соответствующих спиртов. Добавление 1 эквивалента бензофенона к суспензии NdI_2H в ТГФ при комнатной температуре приводит к образованию красно-фиолетового раствора. Путем медленной диффузии эфира в насыщенный раствор продуктов реакции 6 в ТГФ удалось получить бесцветные кристаллы

пригодные для рентгеноструктурного исследования. Последний показал, что образующийся комплекс, выделенный с выходом 20%, представляет собой продукт присоединения гидрида NdI_2H по карбонильной группе бензофенона.



Комплекс $\text{I}_2\text{Nd}(\text{OCHPh}_2)(\text{THF})_4$ имеет конфигурацию искаженной пентагональной бипирамиды, атом Nd координирован двумя атомами I, четырьмя молекулами THF, и одним дифенилметокси лигандом (OCHPh_2) (рис.1). Атом углерода C1 имеет тетраэдрическую конфигурацию. Длина связи C1-O1 (1.376\AA) в $\text{I}_2\text{Nd}(\text{OCHPh}_2)(\text{THF})_4$ сравнима с длиной связи C-O в описанном ранее комплексе $\text{Yb}(\text{OCHPh}_2)_2(\text{OAr})(\text{HMPA})_2$ (1.369\AA) и соответствует одинарной связи C-O. Длина связи Nd1-O1 (2.111\AA) сопоставима с длиной связи Nd-O в других, ранее известных, алкоксидных комплексах неодима, например: $\text{Nd}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$ (2.085\AA).

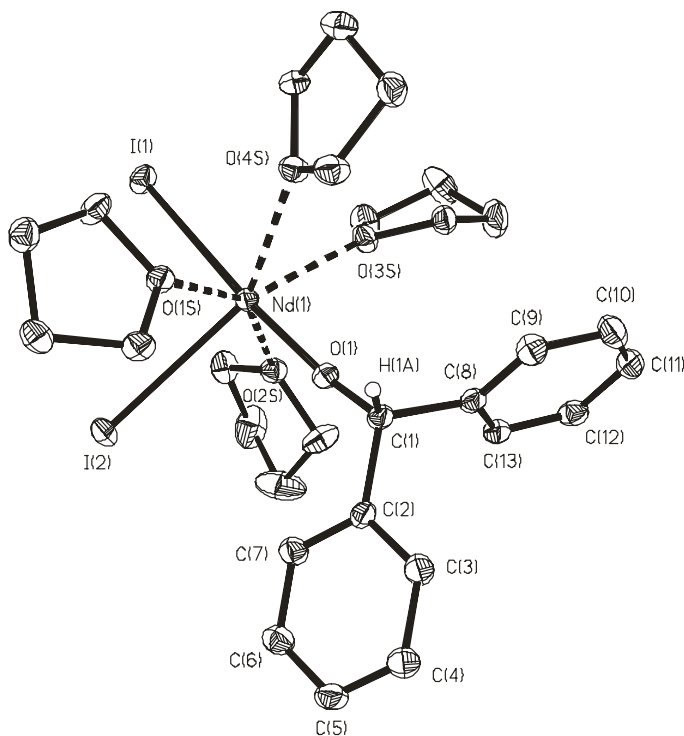


Рис. 1. Структура комплекса $\text{I}_2\text{Nd}(\text{OCHPh}_2)(\text{THF})_4$

Таблица 2. Длины связей и углы в комплексе $I_2Nd(OCHPh_2)(THF)_4$.

Связь	d(Å)	Угол	$\omega(^{\circ})$
Nd(1)-O(1)	2.111(2)	C(2)-C(1)-C(8)	110.8(3)
O(1)-C(1)	1.376(4)	O(1)-C(1)-C(2)	114.3(3)
Nd(1)-O(1S)	2.495(2)	O(1)-C(1)-C(8)	110.0(3)
Nd(1)-O(2S)	2.493(2)	C(1)-O(1)-Nd(1)	170.4(2)
Nd(1)-O(3S)	2.536(2)	O(1)-Nd(1)-I(1)	174.51(6)
Nd(1)-O(4S)	2.520(2)	O(1)-Nd(1)-I(2)	95.40(6)

Гидрид диспрозия DyI_2H тоже легко вступает в реакцию с бензофеноном. Процесс сопровождается растворением порошка DyI_2H и образованием раствора желтого цвета, из которого не удалось получить кристаллы пригодные для рентгеноструктурного исследования. Из реакционной смеси был выделен мелкокристаллический продукт светло желтого цвета с выходом 40%, элементный состав которого отвечает формуле $I_2DyOCHPh_2$.

В отличие от реакций с бензофеноном, для протекания реакции NdI_2H и DyI_2H с флуореноном требуются более жесткие условия. Так, при взаимодействии NdI_2H с флуореноном в растворе ТГФ, полное растворение исходного гидрида наблюдается через три часа нагревания при температуре 70 °С. В процессе реакции выделяется водород, образуется раствор красного цвета и выпадает мелкокристаллический голубой осадок $NdI_3(THF)_3$, выход которого составляет 49 %. Из раствора был выделен также желтый кристаллический продукт, содержащий 20.3% неодима и эквивалентное количество иода. Получить кристаллы соединения, пригодные для рентгеноструктурного исследования, не удалось. Однако, согласно данным элементного анализа и 1H ЯМР спектроскопии, продукт содержит, наряду с координированными молекулами ТГФ и флуоренона, флуоренольные лиганды. В продуктах гидролиза соединения подкисленной водой методами ВЖХ и хромато-масс-спектрометрии найдены ТГФ, флуоренон и 9-гидрокифлуорен. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции присоединения

комплекса $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Cp}_3\text{Lu}(\mu_2\text{-H})\text{LuCp}_3]$ было реализовано ранее Шуманом с сотрудниками [Schumann H., et al. *J. Organomet. Chem.* 299. (1986). 67.].

В отличие от CpK , циклопентадиениды натрия и лития при взаимодействии с NdI_2H в сопоставимых условиях дают трудно разделяемую смесь продуктов, из которой не удалось выделить индивидуальные соединения. По отношению к $\text{C}_5\text{Me}_5\text{K}$ гидрид неодима оказался инертен.

Рентгеноструктурный анализ показал, что молекулы $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu_2\text{-H})\text{NdCp}_3]$ в кристалле образуют бесконечные цепочки, в которых анионы $[\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu_2\text{-H})\text{NdCp}_3]^-$ соединяются между собой через катионы $[\text{K}(\text{THF})_2]^+$ благодаря координационному взаимодействию атома К с циклопентадиенильным кольцом смежного $[\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu_2\text{-H})\text{NdCp}_3]^-$ фрагмента.

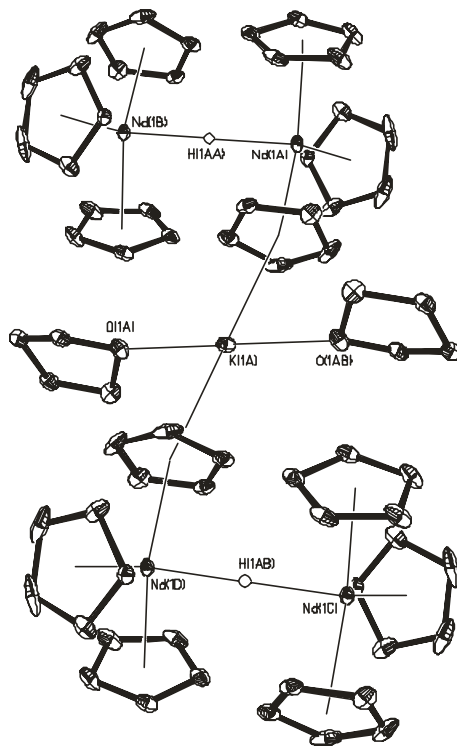


Рис. 2. Фрагмент структуры комплекса $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu_2\text{-H})\text{NdCp}_3]$.

Таблица 3. Длины связей и углы в комплексе $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu_2\text{-H})\text{NdCp}_3]$.

Связь	d(Å)	Угол	$\omega(^{\circ})$
Nd(1A)-H(1A)	2.17252(12)	O(1A)-K(1A)-O(1AB)	180.00(6)
Nd(1A)-C(14A)	2.801(2)	Cpcentre-Nd-Cpcentre	117.73
K(1A)-C(11A)	3.413(2)	Nd(1B)-H(1A)-Nd(1A)	180.00
K(1A)-C(13A)	3.262(2)	Cpcentre-Nd(1A)-H(1A)	98.77
K(1A)-C(14A)	3.023(19)		
K(1A)-C(15A)	3.120(19)		
K(1A)-O(1A)	2.8887(14)		

Длины контактов К...С(Ср), три из которых К(1А)-С(13А) 3.262(2) Å, К(1А)-С(14А) 3.0231(19) Å и К(1А)-С(15А) 3.1204(19) Å заметно короче двух других К(1А)-С(11А) 3.413(2) Å и К(1А)-С(12А) 3.497(3) Å, соответствуют η^5 -координации К-Ср. Геометрия $[\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu_2\text{-H})\text{NdCp}_3]^-$ аниона подобна геометрии $[\text{Cp}_3\text{Lu}(\mu\text{-H})\text{LuCp}_3]^-$ в комплексе $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Cp}_3\text{Lu}(\mu\text{-H})\text{LuCp}_3(\text{THF})_2]$ и $[\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu\text{-H})\text{NdCp}_3]^-$ в $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu\text{-H})\text{NdCp}_3]$, строение которых установлено ранее другими авторами. В анионе каждый атом неодима координирован тремя π -связанными циклопентадиенильными кольцами и мостиковым атомом водорода, что в результате дает координационное число 10 для атомов Nd. Связи Nd-H в линейном фрагменте Nd-H-Nd, несколько короче, чем в комплексе $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cp}_3\text{Nd}(\mu\text{-H})\text{NdCp}_3]$ (2.1725(1) и 2.190 Å соответственно). Структура групп Cp_3Nd такая же, как и в хорошо известном комплексе $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{THF})$. Среднее значение длин связей Nd-C(Ср) и величины углов $\text{Cp}_{\text{centre}}\text{-Nd-Cp}_{\text{centre}}$ в обоих соединениях практически совпадают.

Иодид-гидрид диспрозия DyI_2H взаимодействует с СрК аналогично. Реакция медленно протекает при комнатной температуре и сопровождается выделением водорода и растворением черного порошка DyI_2H . Однако в качестве лантаноид-содержащего продукта из раствора в этом случае был выделен не содержащий гидридной функции комплекс $\text{Cp}_3\text{Dy}(\text{THF})$ в виде бледно желтых кристаллов с выходом 83%. Этот результат, косвенно

доказывает предположение о двухстадийности реакции NdI_2H с CpK и образовании на первой стадии трициклопентадиенильного комплекса лантаноида.

Реакция NdI_2H с фенолятом калия

В поиске путей получения гидридных комплексов неодима с другими лигандами, отличными от циклопентадиенильных, были проведены реакции NdI_2H с 2,4,6-три(*трет*-бутил)фенолятом калия и фенолятом калия в ТГФ. Установлено, что первая из них не идет даже при нагревании до 60°C , вторая легко протекает при комнатной температуре, о чем свидетельствует полное растворение исходного NdI_2H . Однако, как показал фрагментный и спектральный анализы, фиолетовый кристаллический продукт, выделенный из реакционной смеси, не содержит групп Nd-H . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что соединение представляет собой ионный феноксинеодимовый кластер $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{Nd}_3(\text{PhO})_{10}(\text{THF})_4]$. Выделение в реакции водорода и KI свидетельствует о том, что схема процесса подобна реакции NdI_2H с CpK , но в этом случае образующийся, очевидно, на первой стадии неодим-гидридный интермедиат менее стабилен и распадается с выделением водорода.

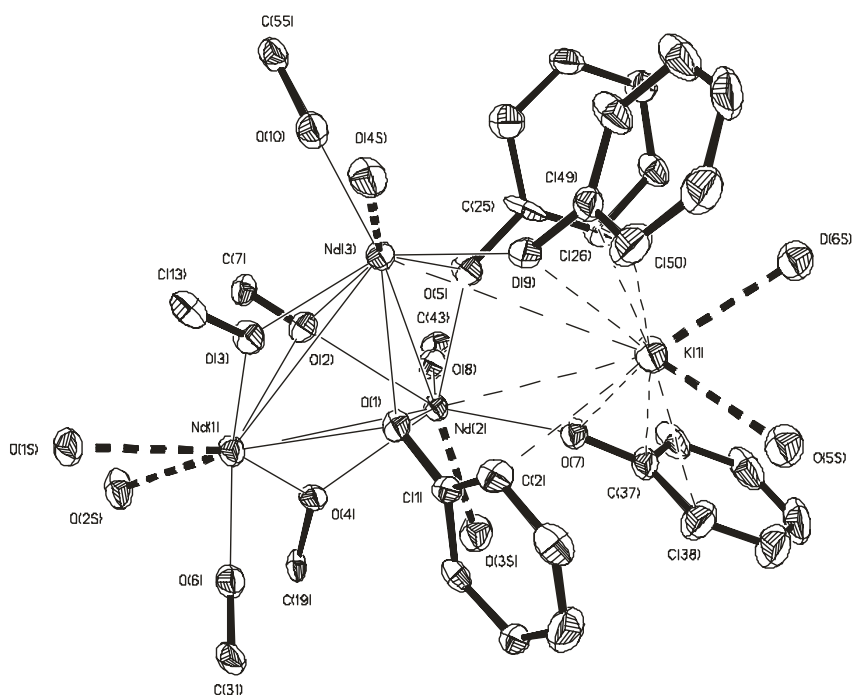


Рис. 3. Структура комплекса $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{Nd}_3(\text{PhO})_{10}(\text{THF})_4]$

Таблица 4. Длины связей и углы в комплексе $[K(THF)_2][Nd_3(PhO)_{10}(THF)_4]$.

Bond	d(Å)	Angle	$\omega(^{\circ})$
Nd(1)-O(1)	2.550(5)	Nd(3)-Nd(1)-Nd(2)	60.51(13)
Nd(1)-O(2)	2.439(6)	Nd(1)-Nd(3)-Nd(2)	60.435(12)
Nd(1)-O(3)	2.400(5)	Nd(1)-Nd(2)-Nd(3)	59.059(12)
Nd(1)-O(4)	2.403(5)	Nd(1)-O(1)-Nd(2)	97.08(19)
Nd(1)-O(6)	2.173(6)	Nd(1)-O(2)-Nd(2)	97.80(19)
Nd(2)-O(1)	2.552(6)	Nd(1)-O(4)-Nd(2)	104.49(19)
Nd(2)-O(2)	2.632(5)	Nd(2)-O(1)-Nd(3)	96.5(2)
Nd(2)-O(4)	2.433(5)	Nd(2)-O(2)-Nd(3)	95.14(19)
Nd(2)-O(5)	2.404(6)	Nd(2)-O(5)-Nd(3)	105.2(2)
Nd(2)-O(7)	2.282(5)	Nd(1)-O(1)-Nd(3)	94.64(18)
Nd(2)-O(8)	2.216(6)	Nd(1)-O(2)-Nd(3)	98.1(2)
Nd(1)-Nd(3)	3.770(7)	Nd(1)-O(3)-Nd(3)	103.6(2)
K(1)-O(7)	2.703(6)	O(9)-K(1)-O(7)	108.51(19)
K(1)-O(9)	2.655(6)	O(6S)-K(1)-O(5S)	79.47(17)
K(1)-O(5S)	2.707(5)	O(7)-K(1)-O(5S)	120.05(17)
K(1)-O(6S)	2.662(5)	O(9)-K(1)-O(6S)	112.35(17)

Молекула $[K(THF)_2][Nd_3(PhO)_{10}(THF)_4]$ содержит катионный $[K(THF)_2]^+$ и анионный $[Nd_3(PhO)_{10}(THF)_4]^-$ фрагменты (рис. 3). Структура аниона подобна структуре ранее полученного нейтрального комплекса $[Nd_3(OAr)_9(THF)_4] \cdot 4THF$. Атомы Nd образуют треугольник, в котором атомы металла связаны двумя μ_3 -OPh лигандами расположенными выше и ниже плоскости Nd_3 , а также шестью μ_2 -OPh лигандами. Кроме того, каждый атом Nd координирован одним терминальным OPh лигандом и молекулами THF (две молекулы THF у атома Nd(1) и по одной у атомов Nd(2) и Nd(3)). Таким образом, каждый атом неодима имеет семикоординационное окружение. В координационном окружении атома калия кроме взаимодействий K-O (атомы кислорода двух

PhO-групп и двух молекул THF) имеется шесть коротких контактов К-С (C(49) 3.034(5) Å, C(37) 3.091(9) Å, C(38) 3.189(5) Å, C(2) 3.324(6) Å, C(26) 3.361(7) Å и C(50) 3.425(7) Å), что указывает на существование некоторого координационного взаимодействия атома калия с четырьмя соседними фенильными кольцами. Длины коротких контактов К-С(Ph) лежат в том же диапазоне, что и соответствующие контакты в описанном в литературе комплексе $K[La(OC_6H_3^{iPr-2,6})_4]$ (3.107(5) - 3.519(7) Å) и сравнимы с расстоянием К-С(арил) в комплексах $K[Nd(OC_6H_3^{iPr-2,6})_4]$ (3.097(10)-3.473(11) Å) и $KBPh_4$ (3.191(5) Å), строение которых установлено другими авторами. Такие контакты ведут к насыщению координационной сферы калия и, очевидно, стабилизируют комплекс в целом.

Другие производные щелочных металлов, такие как $PhC\equiv CK$, $NaN(SiMe_3)_2$ и $KN(SiMe_3)_2$, подобно C_5Me_5K и 2,4,6-три(третбутил)феноляту калия, не реагируют с NdI_2H и DyI_2H в THF даже при нагревании до 70°C. Вероятно решающую роль в этих процессах играет стерический фактор. Заменяя иод в иодид-гидридах на органические лиганды, удалось бы получить растворимые в органических растворителях гидридные комплексы Nd и Dy. Предполагалось, что наличие объемных заместителей в этих лигандах обеспечит стабилизацию гидридных комплексов в растворе. Однако, как показали опыты, протекание реакции метатезиса иодид-гидридов Nd и Dy со стерически нагруженными производными щелочных металлов затруднено, очевидно, вследствие особенностей строения и прочности кристаллической решетки NdI_2H и DyI_2H .

Нафталин-гидриды неодима(III) и диспрозия(III)

Ранее было показано, что взаимодействие диiodидов лантаноидов LnI_2 ($Ln = Sm, Eu, Yb$) с двумя эквивалентами нафталинида лития в ТГФ приводит к образованию лантаноидорганических соединений нового типа - нафталиновых комплексов $C_{10}H_8Ln(THF)_3$ [Bochkarev, et al. *J. Organomet. Chem.* 372. (1989). 217.], которые выделяются в виде черных пирофорных порошков нерастворимых в эфирах и алканах. Многочисленные реакции с разнообразными субстратами показали исключительно высокую реакционную способность этих комплексов

и позволили установить, что ион двухвалентного лантаноида в них связан с дианионом нафталина. Попытки получить аналогичные комплексы трехвалентных лантаноидов оказались безуспешными. Соли LnI_3 и LnCl_3 в реакциях с тремя эквивалентами нафталинида лития дают черные или черно-коричневые растворы, из которых не удается выделить продукты в индивидуальном состоянии. Реакции эквимольных количеств ди- или трийодидов лантаноидов с $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$ приводят к смешанным нафталин-иодным комплексам $[\text{LnI}_2(\text{THF})_3]_2(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) и $[\text{LnI}(\text{DME})_2]_2(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb}$). Рентгеноструктурный анализ показал, что комплексы обладают обратносэндвичевым строением, при этом атомы металла координируют с разными кольцами мостикового дианион-нафталина. Нафталиновое производное трехвалентного тулия $[(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Tm}(\text{DME})]_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ было получено реакцией нафталинида лития с TmI_2 в растворе диметоксиэтана и представляет собой биядерный трехпалубный комплекс.

Взаимодействие NdI_2H и DyI_2H с нафталинидом лития

Мы установили, что гидриды неодима и диспрозия NdI_2H и DyI_2H легко взаимодействуют с нафталинидами щелочных металлов в среде ТГФ. При добавлении избытка нафталинида лития к суспензии NdI_2H или DyI_2H в ТГФ наблюдается быстрое изменение окраски растворов с темно зеленой на коричневую и формирование объемистых темно окрашенных осадков **I** (Nd) или **II** (Dy), которые могут быть выделены в виде черных пирофорных порошков. Согласно данным комплексонометрического титрования продукт **I** содержит 63% неодима, а продукт **II** – 65% диспрозия. Оба соединения не содержат атомов иода.

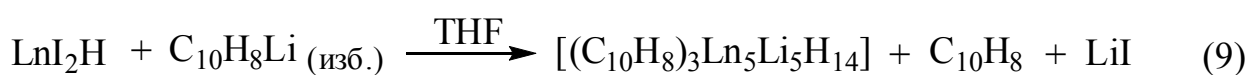
Для выяснения природы этих веществ проведены их реакции с водой, гексаметилдисилазаном и циклопентадиеном.

Гидролиз вещества **I** водой в растворе ТГФ при комнатной температуре протекает бурно, с выделением водорода, в количестве 2.5 моль H_2 на 1 моль Nd . Из реакционной смеси выделен $\text{Nd}(\text{OH})_3$ с выходом 98% в расчете на

содержащийся в веществе **I** металл. Методом хромато-масспектрометрии в летучих продуктах гидролиза обнаружены нафталин, 1,4-дигидронафталин, 1,2-дигидронафталин и тетралин в соотношении 4.5 : 7 : 4 : 1 соответственно. Общее количество выделившегося нафталина и его производных соответствует мольному соотношению нафталин : металл в продукте **I** 3 : 5. Аналогичные результаты получены при гидролизе диспрозиевого продукта **II**.

ИК-спектры обоих соединений **I** и **II** идентичны и содержат полосы при 1598 и 1509 см⁻¹ характерные для валентных колебаний C-C, 1038, 1026 и 782 см⁻¹ характерные для деформационных колебаний C-H связей нафталиновых колец и полосы при 1271 и 475 см⁻¹, которые могут быть отнесены к колебаниям связи Nd-H.

Согласно данным комплексонометрического титрования, качественному и количественному составу продуктов гидролиза, а также выходу силиламида лития в реакции с гексаметилдисилазаном (см. ниже) состав продуктов **I** и **II** может быть выражен формулой (C₁₀H₈)₃Ln₅Li₅H₁₄ (Ln=Nd, Dy) и, следовательно, реакция между иодид-гидридами LnI₂H и нафталинидом лития соответствует уравнению 9.

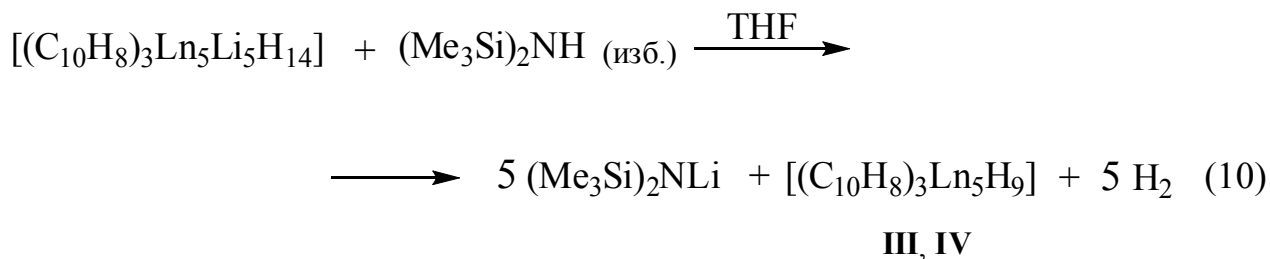


I, II

Ln = Nd(**I**), Dy(**II**)

Взаимодействие нафталиновых комплексов **I** (Nd) и **II** (Dy) с гексаметилдисилазаном при 70°C сопровождается выделением водорода с выходом 86 – 90% согласно схеме 10. Из раствора был выделен силиламид лития (Me₃Si)₂NLi с выходом 98 – 99%. Однако растворимых продуктов содержащих лантаноид не обнаружено. Отсутствие нафталина в продуктах этой реакции указывает на то, что литий в **I** и **II** не связан с нафталином, а содержится в иной форме, возможно в виде гидроксида лития. Кроме указанных

продуктов из реакций выделены черные порошки **III** (Nd) и **IV** (Dy) с содержанием лантаноида 65% и 67% соответственно.

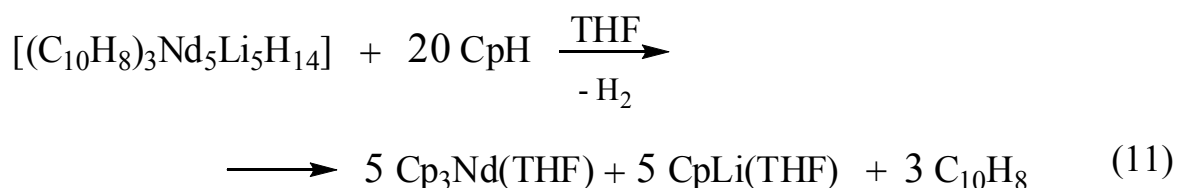


Черные осадки **III** и **IV**, оставшиеся после удаления лития из **I** и **II**, представляют собой пирофорные порошки, бурно реагирующие с водой с выделением водорода (1.7 моль H₂ на 1 моль Ln). При этом также выделен Ln(OH)₃ с выходом 97 – 98%. В летучих продуктах гидролиза методом хромато-масспектрометрии обнаружены нафталин, 1,4-дигидронафталин, 1,2-дигидронафталин и тетралин в соотношении 4.4 : 3 : 2.3 : 1 соответственно. Согласно данным хроматографии и комплексонометрического титрования металла, мольное соотношение нафталина (учитывая восстановленные формы) и лантаноида в **III** и **IV** равно 3 : 5. Магнитный момент неодима в **III** найден равным 3.7 μ_B, что соответствует трехвалентному состоянию металла.

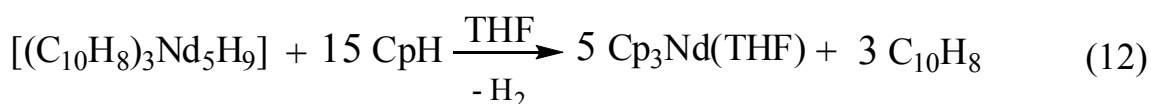
На основании приведенных экспериментальных данных можно заключить, что продукты **III**(Nd) и **IV**(Dy) представляет собой нафталин гидридные кластеры неодима и диспрозия состав которых соответствует формуле (C₁₀H₈)₃Ln₅H₉ (Ln=Nd, Dy). Прделанные эксперименты позволяют косвенно судить о природе связи нафталин-лантаноид в комплексах **I**, **III** и **II**, **IV**. Можно предположить, что подобно нафталинидам Sm, Eu и Yb, а также иодид-нафталинидам La, Ce, Pr, Nd и Gd, в комплексах (C₁₀H₈)₃Ln₅Li₅H₁₄ и (C₁₀H₈)₃Ln₅H₉ лантаноидный кластер связан с дианионом нафталина.

При дальнейшем исследовании химических свойств новых соединений **I**, **III** (Nd) и **II**, **IV** (Dy) мы установили, что они, в отличие от LnI₂H, легко взаимодействуют с циклопентадиеном при комнатной температуре. Так реакция гетерометаллического кластера (C₁₀H₈)₃Nd₅Li₅H₁₄ с циклопентадиеном в среде ТГФ протекает с выделением водорода и образованием раствора

голубого цвета. Из раствора был выделен нафталин и $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{THF})$ с выходом 57%.



Нафталин-гидридный комплекс $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_3\text{Nd}_5\text{H}_9$ (III) также легко реагирует с CpH в среде ТГФ при комнатной температуре. Реакция сопровождается выделением водорода и образованием $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{THF})$ с выходом 48%.



Ранее по реакции нафталенидов Sm , Eu и Yb с H_2 при комнатной температуре и атмосферном давлении были получены молекулярные гидриды $\text{H}_2\text{Ln}(\text{THF})_3$. Комплексы были выделены в виде неустойчивых на воздухе темно-коричневых порошков, растворимых в THF, DME и толуоле.

Мы установили, что нафталин-гидридные кластеры I, III и II, IV в среде ТГФ при атмосферном давлении и температуре 50°C с молекулярным водородом не реагируют.

ВЫВОДЫ

1. Реакциями диодидов LnI_2 с водородом при атмосферном давлении и температуре $150\text{-}180^\circ\text{C}$ получены первые диодид-гидриды лантаноидов NdI_2H и DyI_2H . Диодид тулия в такую реакцию не вступает.
2. Найдено, что полученные иодид-гидриды неодима и диспрозия легко реагируют с водой, изопропанолом и фенолом с выделением водорода. Из реакций DyI_2H с изопропанолом и NdI_2H с фенолом выделены соответственно комплексы $\text{I}_2\text{Dy}(\text{OPr}^i)(\text{Pr}^i\text{OH})_3$ и $\text{PhONdI}_2(\text{THF})_4$.

3. Найдено, что в среде тетрагидрофурана DuI_2H реагирует с циклопентадиеном с образованием комплекса $Cp_2DuI(THF)_2$. Предложена схема реакции. В отличие от этого NdI_2H с циклопентадиеном не взаимодействует даже при нагревании.
4. На примере реакций с бензофеноном и флуореноном установлено, что иодид-гидриды NdI_2H и DuI_2H способны вступать в реакции с карбонильными соединениями, присоединяясь гидридной функцией по группе $C=O$.
5. Обнаружено, что иодид-гидрид неодима NdI_2H взаимодействует с циклопентадиенидом калия в растворе ТГФ с образованием нового циклопентадиенил-гидридного комплекса $[K(THF)_2][Cp_3Nd(\mu_2-H)NdCp_3]$, строение которого установлено методом РСА.
6. Найдено, что NdI_2H реагирует с фенолятом калия в ТГФ. Реакция сопровождается выделением водорода и образованием структурно охарактеризованного ионного трехъядерного кластера $[K(THF)_2][Nd_3(PhO)_{10}(THF)_4]$.
7. Реакциями NdI_2H и DuI_2H с нафталинидом лития в ТГФ получены нафталиновые комплексы лантаноидов нового типа общей формулы $[(C_{10}H_8)_3Ln_5Li_5H_{14}]$.
8. Взаимодействием полученных нафталиновых лантаноид-литиевых комплексов $[(C_{10}H_8)_3Ln_5Li_5H_{14}]$ с гексаметилдисилазаном получены высокореакционноспособные нафталингидридные комплексы $[(C_{10}H_8)_3Nd_5H_9]$ и $[(C_{10}H_8)_3Du_5H_9]$, состав которых подтвержден элементным анализом, фрагментным анализом, ИК-спектроскопией и магнитными измерениями.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Бочкарев М.Н., Логунов А.А., Бурин М.Е. Синтез и некоторые свойства иодидгидридов неодима(III) и диспрозия(III) LnI_2H . // *Изв. АН Сер. хим.* 2007. №10. С.1887-1889.
2. Burin M.E., Logunov A.A., Fukin G.K., Bochkarev M.N. Metathesis reactions of neodymium and dysprosium diiodide-hydrides with organopotassium compounds: structure of $[\text{K}(\text{THF})_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nd}(\mu\text{-H})\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$ and $[\text{K}(\text{THF})_2][\text{Nd}_3(\text{PhO})_{10}(\text{THF})_4]$. // *Journal of Coordination Chemistry*. 2009. V. 62. No. 19. P.3134-3141.
3. Бочкарев М.Н., Логунов А.А., Бурин М.Е. Иодид-гидриды неодима и диспрозия LnI_2H . Синтез и реакционная способность. Тезисы докладов. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 2007. С. 167.
4. Burin M.E., Logunov A.A., Bochkarev M.N. Synthesis and reactivity of NdI_2H and DyI_2H . International conference on Organometallic and Coordination Chemistry. Nizhny Novgorod. September 2-8. 2008. P16.