

УДК 542.9+547.1

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АЛКОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАЛИЯ, ИТТЕРБИЯ(II) И САМАРИЯ(III), СОДЕРЖАЩИХ *трис*-((2-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛ)-ФЕНИЛ)МЕТОКСИДНЫЙ ЛИГАНД

© 2024 г. А. Н. Селихов^{1,2}, Г. Р. Тараненко², Ю. В. Нелюбина¹, А. А. Трифионов^{1,*}¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия²Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 14.06.2023 г.

Принята к публикации 19.06.2023 г.

По реакции *трис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метанола ((2- $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$)₃COH) с гидридом калия КН в ТГФ при -35°C с выходом 90% получен алкоксид $\{[(2-\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}]\text{K}(\text{THF})_2\}_2$ (I), имеющий димерное строение. Реакция I с $\text{YbI}_2(\text{THF})_2$ (1 : 1, 25°C) приводит к образованию алкокси-иодидного комплекса $\text{Yb(II)} \{[(2-\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}]\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2\}_2$ (II) с выходом 57%. В кристаллическом состоянии II имеет димерную структуру за счет двух мостиковых иодидных лигандов. В отличие от Yb(II) обменная реакция I с $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ (1 : 1, 25°C) в среде ТГФ с последующим добавлением ДМЭ протекает с окислением металла и образованием комплекса трехвалентного самария $[(2-\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}]\text{SmI}$ (III), который был выделен с выходом 60%. Молекулярное строение комплексов установлено с помощью PCA (CCDC № 2259700 (I), 2259701 (II), 2259702 (III)).

Ключевые слова: иттербий, самарий, калий, алкоксид-анион, *трис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метоксид, синтез

DOI: 10.31857/S0132344X24030026 EDN: NSTMPD

В последние три десятилетия наблюдался непрерывный прогресс в изучении ряда классов соединений лантаноидов (алкильных, гидридных, амидных и др.), отличающихся высокой реакционной способностью и предназначенных для использования в гомогенном катализе [1–9]. Комплексы лантаноидов, способных давать устойчивые производные в степени окисления +2 (Sm, Eu, Yb), представляют особенный интерес в силу их уникальной реакционной способности, обусловленной наличием двух активных центров: связи $\text{Ln}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{H}, \text{NR}_2$) и низковалентного металла [6, 8–16]. В то же время вследствие высокой электроположительности лантаноидов [17, 18] и преимущественно ионного характера взаимодействия металл–лиганд в их органических производных для обеспечения стабилизации координационной сферы металла предпочтительно использование лигандов, образующих стабильные органические анионы. Именно этим объясняется тот факт, что до недавнего времени среди органических производных лантаноидов преобладали циклопентадиенильные комплек-

сы [18–22]. Трудно переоценить роль C_5Me_5 -лиганда в химии лантаноидов, использование которого дало мощный импульс в развитии этой области [22–24]. Однако ряд недостатков, присутствующих производным циклопентадиенильного ряда, связанных с легкостью переноса η^5 -связанных Cp -лигандов между двумя металлоцентрами [25–27] и тенденцией смешанолигандных комплексов лантаноидов к перераспределению лигандов и образованию гомолигандных производных [28, 29], ставит задачу дизайна новых типов лигандного окружения, способных обеспечить кинетическую стабилизацию металлокомплекса. Третичный алкоксидный анион R_3CO^- в силу своих электронодонорных свойств, а также жесткого связывания с оксофильным металлоцентром может выступать в роли удобной, легко поддающейся модификации альтернативы стандартной Cp -платформе. Однако к настоящему времени известно лишь несколько примеров смешанолигандных комплексов, содержащих алкоксидные лиганды [30–33], при этом их реакционная способность и каталитическая актив-

ность остается неисследованной. В 2022 г. нашим коллективом был впервые разработан и внедрен в химию Sc(III) новый *трис*(арил)карбинолятный лиганд, содержащий дополнительные донорные NR₂-группы (R = Me, (CH₂)₅) [34].

В настоящей работе описывается исследование координации тетраподального лиганда (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO с ионами Yb²⁺ и Sm²⁺, а также синтез и строение алкоксидных комплексов калия {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]K(THF)}₂ (I), иттербия {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]Yb(μ-I)(THF)₂}₂ (II) и самария [(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]₂SmI (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и выделение всех соединений осуществляли в вакуумной аппаратуре с использованием стандартной методики Шленка. Проведя сушку над твердым NaOH, ТГФ и ДМЭ очищали от следов воды и кислорода путем дистилляции с бензофенонкетилем натрия. Гексан очищали путем перегонки над сплавом Na/K. Дейтеробензол (C₆D₆) сушили металлическим натрием, дегазировали и конденсировали в вакууме. Синтез *трис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метанола проводили по опубликованной методике [34]. LnI₂(THF)_n (Ln = Yb, n = 2; Sm, n = 3) синтезировали по описанной методике [35]. В работе использовался коммерчески доступный КН (Aldrich). ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker-Vertex 70. Образцы соединений готовили в атмосфере сухого аргона (главбокс MBraun) в виде суспензий в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, HSQC ¹H—¹³C регистрировали на приборах Bruker Avance III и Bruker DPX-300 (25°С, C₆D₆). Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к остаточным протонам дейтерированных растворителей. Элементный анализ выполняли на приборе Carlo Erba Model 1106. Содержание иттербия и самария определяли методом комплексонометрического титрования (Трилон Б) с использованием ксиленового оранжевого в качестве индикатора [36].

Синтез *трис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метанолата тетрагидрофураната калия (I). К охлажденному до -35°С раствору (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃COH (1.000 г, 2.32 ммоль) в 10 мл ТГФ присыпали при интенсивном перемешивании КН (0.110 г, 2.78 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при -35°С 2 ч, периодически удаляя выделяющийся водород. Затем температуру смеси доводили до 25°С и оставляли перемешиваться еще на 24 ч. После этого раствор

отфильтровывали от избытка КН и концентрировали до 5 мл. Бесцветные кристаллы комплекса I получали путем медленной диффузии гексана (15 мл) в раствор комплекса в ТГФ (5 мл). Маточный раствор декантировали с осадка, кристаллы комплекса сушили в вакууме 2 ч при комнатной температуре. Выход I — 1.300 г (90%).

Найдено, %: C 70.70; H 8.32; N 7.70.

Для C₃₂H₄₄N₃O₂K (M = 541.82)

вычислено, %: C 70.94; H 8.19; N 7.76.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц; 25°С; C₆D₆; δ, м.д.): 1.48—1.66 (м., 4H, β-CH₂, ТГФ); 2.03 (с., 18 H, NMe₂); 3.26 (д., 3H, CH₂, ²J_{H,H} = 13.9 Гц); 3.61 (т., 4H, α-CH₂, THF); 3.96 (д., 3H, NMe₂, ²J_{H,H} = 14.8 Гц); 6.87 (уш. С., 3H, CH-Ar); 7.02—7.10 (м., 3H, CH-Ar); 7.31—7.40 (м., 3H, CH-Ar); 7.89 (д., 3H, CH-Ar, ³J_{H,H} = 7.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц; 25°С; C₆D₆; δ, м.д.): 25.57 (β-CH₂, THF); 45.44 (NMe₂); 62.91 (CH₂); 67.59 (α-CH₂, THF); 85.77 (CO); 126.02 (CH-Ar); 127.40 (CH-Ar); 128.78 (CH-Ar); 131.00 (CH-Ar); 139.70; 146.54.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1592 с, 1323 ср, 1298 ср, 1260 ср, 1244 ср, 1167 с, 1147 с, 1096 с, 1030 с, 986 ср, 957 ср, 911 с, 883 ср, 850 с, 760 с, 642 с, 620 ср, 519 ср.

Синтез *бис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метанолата дитетрагидрофураната иодида иттербия (II). К суспензии YbI₂(THF)₂ (1.000 г, 1.75 ммоль) в 20 мл ТГФ при комнатной температуре приливали при интенсивном перемешивании раствор I (0.900 г, 1.75 ммоль) в ТГФ (10 мл). Цвет раствора быстро менялся на оранжевый, осадок YbI₂(THF)₂ растворялся и выпадал мелкокристаллический осадок KI. Раствор перемешивали еще 24 ч, центрифугировали, отделяли от осадка и концентрировали до 5 мл. Ярко-оранжевые кристаллы комплекса II получали путем медленной диффузии гексана (15 мл) в раствор в ТГФ (5 мл). Маточный раствор сливали, кристаллы комплекса сушили в вакууме 2 ч при комнатной температуре. Выход — 0.828 г (57%).

Найдено, %: C 49.65; H 6.07; N 4.72; Yb 19.56.

Для C₃₆H₅₂N₃O₂IYb (M = 874.79)

вычислено, %: C 49.43; H 5.99; N 4.80; Yb 19.78.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц; 25°С; C₆D₆; δ, м.д.): 1.41 (уш. С., 4H, β-CH₂, THF); 2.24 (с., 18 H, NMe₂); 2.98 (д., 3H, CH₂, ²J_{H,H} = 12.9 Гц); 3.58 (уш. С., 4H, α-CH₂, THF); 4.37 (д., 3H, NMe₂, ²J_{H,H} = 12.3 Гц); 6.67—6.95 (компл. м., 6H, CH-

Ar); 7.08—7.11 (м., 3H, CH-Ar); 7.44 (д., 3H, CH-Ar, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц; 25°С, C_6D_6 ; δ , м.д.): 25.36 ($\beta\text{-CH}_2$, THF); 45.99 (NMe₂); 64.39 (CH₂); 67.78 ($\alpha\text{-CH}_2$, THF); 89.05 (CO); 125.65 (CH-Ar); 126.16 (CH-Ar); 128.53 (CH-Ar); 133.91 (CH-Ar); 137.10; 153.54.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1595 с, 1320 ср, 1304 ср, 1269 с, 1204 ср, 1171 с, 1155 с, 1103 с, 1074 с, 1032 с, 988 ср, 951 ср, 911 с, 879 с, 839 ср, 700 с, 642 с.

Синтез бис-(трис-((2-диметиламиноэтил)-фенил)метанолата самария (III) иодида (III)). К суспензии SmI₂(THF)₂ (1.000 г, 1.82 ммоль) в 10 мл ТГФ при комнатной температуре приливали при интенсивном перемешивании раствор комплекса I (0.988 г, 1.82 ммоль) в ТГФ (10 мл). Цвет раствора быстро менялся с синего на темно-коричневый, осадок SmI₂(THF)₂ растворял-

ся, и выпадал мелкокристаллический осадок KI. Раствор перемешивали еще 24 ч, после чего центрифугировали, отделяли от осадка и концентрировали до 3 мл. К темно-коричневому раствору в ТГФ добавляли ДМЭ (1 мл) и раствор оставляли на 72 ч при комнатной температуре. Спустя 72 ч цвет раствора становился более светлым и выпадало небольшое количество желтых кристаллов комплекса III. Основную массу кристаллов комплекса III получали путем медленной диффузии гексана (15 мл) в маточный раствор комплекса в смеси ТГФ—ДМЭ (3 : 1 мл). Маточный раствор сливали, кристаллы комплекса сушили в вакууме 2 ч при комнатной температуре. Выход в расчете на взятый в реакцию комплекс I — 0.622 г (60%). В маточном растворе методом GC/MS был обнаружен метилвиниловый эфир CH₃OCH=CH₂.

Найдено, %: C 59.30; H 6.22; N 7.46; Sm 13.60.
Для C₅₆H₇₂N₆O₂ISm (M = 1138.50)
вычислено, %: C 59.08; H 6.37; N 7.38; Sm 13.21.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплексов I—III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	C ₆₄ H ₈₈ N ₆ O ₄ K ₂	C ₇₂ H ₁₀₄ N ₆ O ₆ I ₂ Yb ₂	C ₅₆ H ₇₂ N ₆ O ₂ ISm
M	1083.60	1749.49	1138.44
T, K	120	120	100
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Z	1	1	4
Z'	0.5	0.5	1
a, Å	11.118(5)	9.2277(11)	12.4521(4)
b, Å	12.402(6)	10.6156(13)	21.1603(7)
c, Å	12.661(6)	18.521(2)	22.7915(7)
α , град	108.663(10)	90.729(3)	90
β , град	106.243(10)	97.228(2)	103.150(2)
γ , град	100.082(11)	90.671(3)	90
V, Å ³	1519.3(13)	1799.6(4)	5847.9(3)
ρ (выч.), г/см ⁻³	1.184	1.614	1.293
μ , см ⁻¹	2.07	34.93	15.73
F(000)	584	872	2324
2 θ_{max} , град	54	56	52
Число измеренных отражений	16240	25784	59397
Число независимых отражений	6631	8664	11489
Число отражений с I > 3 σ (I)	2683	5746	9430
Количество уточняемых параметров	360	407	619
R ₁	0.0633	0.0428	0.0406
wR ₂	0.1442	0.0869	0.1033
GOOF	0.892	0.963	1.041
Остаточная электронная плотность (d _{max} /d _{min}), e Å ⁻³	0.300 / -0.458	0.918 / -0.789	2.015 / -1.198

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1572 ср , 1320 ср , 1302 ср , 1252 с , 1169 ср , 1150 с , 1098 с , 1059 с , 1022 с , 984 с , 949 ср , 918 с , 860 с , 818 ср , 762 с , 698 ср , 640 с , 615 ср .

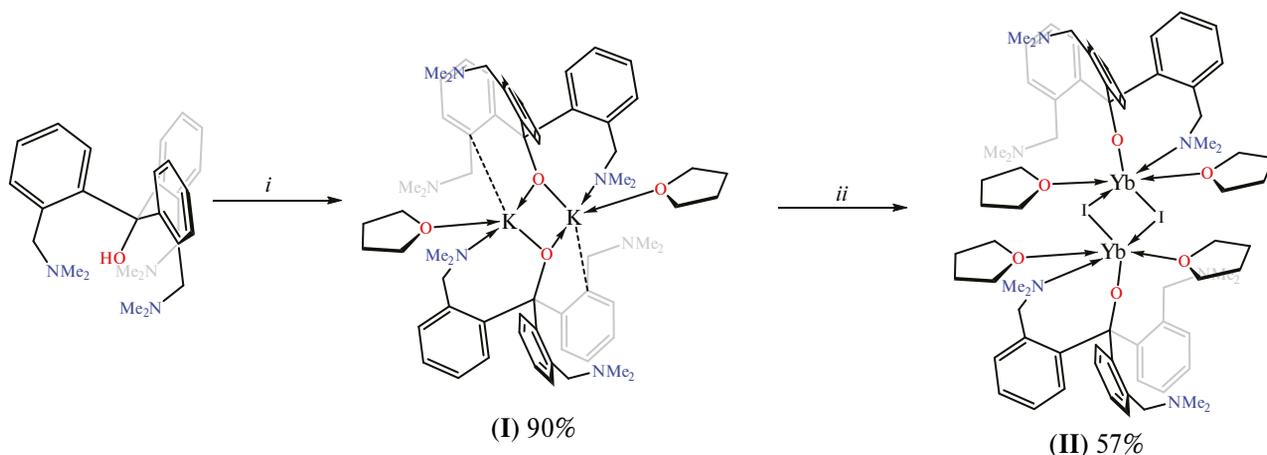
РСА комплексов I и II проведен при 120 К на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD, а комплекса III — при 100 К на дифрактометре Bruker D8 Quest CMOS (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [37] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [38] в анизотропном приближении по F^2_{hkl} . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника [38]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$ [34] с КН в среде ТГФ проводилась 2 ч при -35°C , затем еще 24 ч при комнатной температуре (схема 1). Реакция протекает с выделением газообразного H_2 и растворением КН. Крупные бесцветные кристаллы комплекса $\{[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}]\text{K}(\text{THF})\}_2$ (I), пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены с выходом 90% путем медленной диффузии гексана в раствор комплекса в ТГФ.

Комплекс I не чувствителен к кислороду, однако во влажной атмосфере быстро происходит гидролиз с образованием исходного карбинола и гидроксида калия. Комплекс хорошо раство-

рим в ТГФ, имеет ограниченную растворимость в ароматических углеводородах (бензол, толуол) и нерастворим в гексане. Молекулярная структура комплекса I представлена на рис. 1, основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 2. Согласно данным РСА комплекс I кристаллизуется в триклинной пространственной группе симметрии $P\bar{1}$. Молекула соединения I представляет собой димер, в котором ионы калия связаны между собой мостиковыми алкоксидными анионами (см. рис. 1). Каждый катион калия в комплексе I координирован алкоксидным лигандом по типу $\mu^2\text{-O}$, $k^1\text{-N}$, в то время как оставшиеся NMe_2 -группы не координированы с металлом. Центральный фрагмент $\text{K}(\mu^2\text{-O})_2\text{K}$ абсолютно плоский с углами $\text{K}(1)\text{O}(1)\text{K}(1)$ $95.55(7)^\circ$ и $\text{O}(1)\text{K}(1)\text{O}(1)$ $84.46(9)^\circ$. Длины связей $\text{K}-\text{O}$ (2.621(3) и 2.531(3) Å) сопоставимы со значениями, характерными для известных алкоксидов калия (КЧ 4) [39]. В отличие от ранее опубликованных алкоксидных комплексов калия $[\text{tBuOK}]_4$ [40], $[\text{tAmylOK}]_4$ [41], $[\text{Ph}_2\text{CMeOK}]_4$ [39] и $[\text{Thienyl}_3\text{COK}]_4$ [42], имеющих тетрамерную гетерокубановую структуру, димерная структура комплекса I реализуется вследствие полидентатной природы и исключительного объема аниона $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}^-$. Координационная сфера K^+ содержит также молекулу ТГФ. Отметим наличие невалентного взаимодействия катиона K^+ с одним из трех ароматических фрагментов *трис*(арил)карбинолятного лиганда, которое выражается в виде короткого контакта атома калия с *ipso*-атомом углерода ($\text{K}-\text{C}_{\text{ipso}}$ 3.390(4) Å) (см. рис. 1). Этот факт несколько необычен, поскольку при этом донорная аминогруппа NMe_2 , связанная с этим же ароматическим фрагментом, не координируется с металлом.



Реагенты: *i*, КН, ТГФ, -35 – 25°C ; *ii*, $\text{YbI}_2(\text{THF})_2$, ТГФ, 25°C

Схема 1.

Таблица 2. Избранные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в комплексах I—III*

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град
I			
K(1)—O(1)	2.531(3)	O(1)K(1)O(1)#	84.46(9)
K(1)—O(1)#	2.621(3)	K(1)O(1)K(1)#	95.55(7)
K(1)—N(1)	2.884(4)	—	—
K(1)—O(1S)	2.759(7)	—	—
K(1)—C(12)	3.390(4)	—	—
II			
Yb(1)—I(1)	3.2282(6)	I(1)Yb(1)I(1)#	83.189(14)
Yb(1)—I(1)#	3.2490(5)	Yb(1)I(1)Yb(1)#	96.810(13)
Yb(1)—O(1)	2.147(4)	—	—
Yb(1)—O(1S)	2.482(4)	—	—
Yb(1)—O(2S)	2.443(4)	—	—
Yb(1)—N(1)	2.581(5)	—	—
III			
Sm(1)—I(1)	3.1737(4)	O(1)Sm(1)O(2)	100.39(11)
Sm(1)—O(1)	2.128(3)	O(1)Sm(1)I(1)	105.00(7)
Sm(1)—O(2)	2.149(3)	O(2)Sm(1)I(1)	154.60(8)
Sm(1)—N(1)	2.608(4)	—	—
Sm(1)—N(2)	2.670(3)	—	—
Sm(1)—N(4)	2.759(4)	—	—

*Код симметрии: #1 – *x*, 1 – *y*, 2 – *z*.

Координаты атомов и полные кристаллографические параметры для I, II и III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2259700 (I), 2259701 (II), 2259702 (III); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Протонный спектр ЯМР комплекса I (C_6D_6 , 25 °С) содержит ожидаемый набор сигналов, соответствующих протонам алкоксидных лигандов и координированным молекулам ТГФ. В отличие от протонного спектра ЯМР исходного карбинола [34] все сигналы в спектре I достаточно узкие, что говорит об отсутствии динамических процессов. Диастереотопные протоны метиленовой группы CH_2NMe_2 дают два характерных хорошо разрешенных дублета с химическими сдвигами 3.26 и 3.96 м.д. (константы спин-спинового взаимодействия составляют $^2J_{H,H} = 13.9$ и 14.8 Гц соответственно). Несмотря на то что в кристаллическом состоянии только одна из трех NMe_2 -групп координирована с ионом калия, в протонном и углеродном спектрах ЯМР все три NMe_2 -группы каждого лиганда эквивалентны и проявляются в виде синглета с химическим сдвигом 2.03 м.д. Вероятно, при 25 °С в растворе протекает очень быстрый динамический процесс координации—декоординации NMe_2 -групп на металл. Сигналы, соответствующие протонам α - CH_2 и β - CH_2 координированной молекулы

ТГФ, проявляются в виде триплета (3.61 м.д.) и мультиплета (1.48—1.66 м.д.).

По реакции эквимольных количеств $YbI_2(THF)_2$ и I в ТГФ при 25 °С (см. схему 1) был синтезирован алкокси-иодидный комплекс $\{[(2-Me_2NCH_2C_6H_4)_3CO]Yb(\mu-I)(THF)_2\}_2$ (II), который был выделен в виде оранжевых кристаллов при перекристаллизации из смеси ТГФ—гексан с выходом 57%. Комплекс II хорошо растворяется в ТГФ и нерастворим в гексане. При растворении II в ароматических растворителях происходит выпадение мелкокристаллического желто-оранжевого осадка, непригодного для проведения РСА. Однако данные микроанализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о потере одной молекулы координированного ТГФ и образовании комплекса предполагаемого состава $\{[(2-Me_2NCH_2C_6H_4)_3CO]Yb(\mu-I)(THF)\}_2$. При этом перераспределения лигандов и образования симметричных продуктов не наблюдалось.

Комплекс II был охарактеризован методами элементного анализа, ЯМР-, ИК-спектроскопии и РСА. Согласно данным РСА комплекс II кристаллизуется в триклинной пространственной группе симметрии $P\bar{1}$, молекулярная структура комплекса показана на рис. 2. Комплекс имеет димерное строение, атомы иттербия свя-

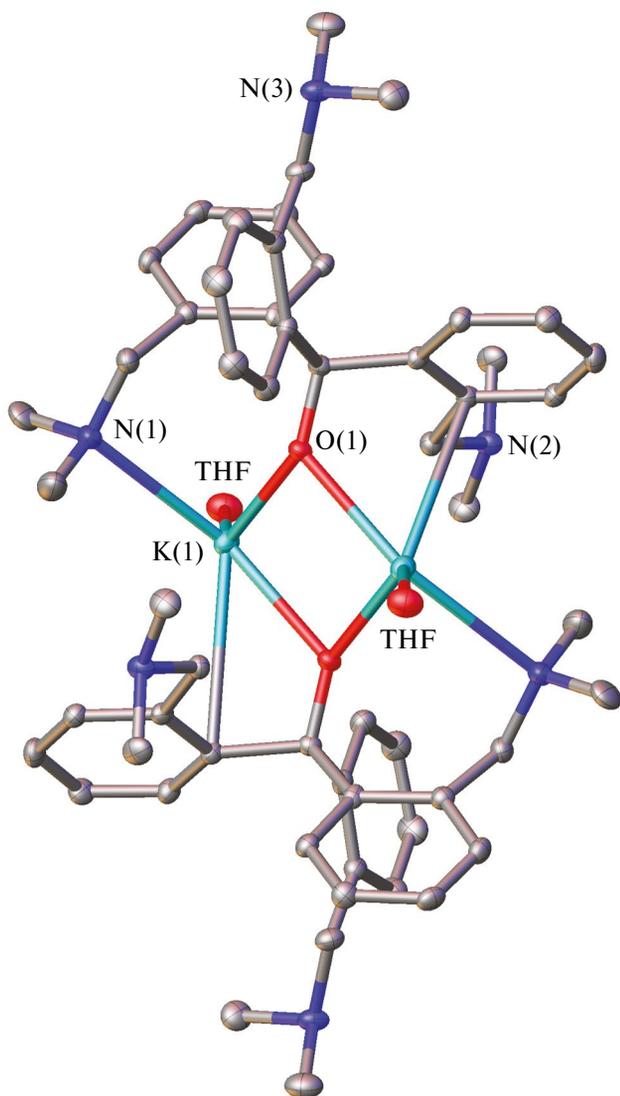


Рис. 1. Общий вид комплекса I. Здесь и далее атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$), атомы водорода и CH_2 -группы молекул ТГФ не показаны для ясности, а нумерация приведена только для симметрически-независимых гетероатомов. Атомы кислорода O(1S) молекул ТГФ отмечены как ТГФ. Молекула комплекса в кристалле занимает частное положение — центр инверсии, расположенный в геометрическом центре цикла K_2O_2 .

заны между собой двумя μ^2 -мостиковыми иодидными лигандами. Геометрия координационного окружения каждого из атомов иттербия представляет собой искаженный октаэдр. Два атома кислорода координированных молекул ТГФ, иодидный лиганд и NMe_2 -группа располагаются в экваториальной плоскости, в то время как алкоксидный кислород и второй мостиковый иодидный лиганд I^- занимают аксиальные позиции. Координационное число атома иттербия равно 6. Длины ковалентных связей $\text{Yb}-\text{O}$ оди-

наковы и составляют 2.145(4) Å. Эти значения близки к длинам связей в ранее опубликованных алкоксидных комплексах иттербия с $^i\text{Bu}_3\text{CO}^-$ (2.092(14) Å) [43] и 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$ (2.178(5) Å) лигандами [44]. При этом длины связей $\text{Yb}-\text{O}$ в II предсказуемо заметно короче, чем в комплексах иттербия с мостиковыми алкоксидными лигандами: $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CYb}(\text{Et}_2\text{O})\text{OEt}]_2$ (2.276(10) Å) [45], $[\text{Ph}_3\text{COYb}(\text{DME})\text{I}]_2$ (2.302(10)) [46]. Следует отметить, что в отличие от II в родственном смешанолигандном комплексе иттербия $[(\text{Ph}_3\text{CO})\text{Yb}(\text{DME})\text{I}]_2$ димерная структура реализуется за счет мостиковых анионов Ph_3CO^- [46]. Четырехчленный металацикл $\text{Yb}(\mu^2\text{-I})\text{Yb}$ плоский; валентный угол $\text{I}(1)\text{Yb}(1)\text{I}(1)$ ($83.186(14)^\circ$) заметно меньше, чем в полусэндвичевых циклопентадиенил-иодидных $[\text{Cp}^{\text{Bn5}}\text{Yb}(\text{DME})(\mu\text{-I})_2]$ ($85.707(8)^\circ$) [47], $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Yb}(\text{THF})_2(\mu\text{-I})_2]$ ($88.28(5)^\circ$) [48], $[\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{Yb}(\text{Et}_2\text{O})(\mu\text{-I})_2]$ ($88.78(1)^\circ$) [49] и формамидинат-иодидных $[(\text{DippForm})\text{Yb}(\text{THF})_2(\mu\text{-I})_2]$ ($90.486(14)^\circ$) [50] комплексах $\text{Yb}(\text{II})$. Длины связей $\text{Yb}-\text{I}$ в комплексе II (3.2282(6) и 3.2490(6) Å) несколько длиннее по сравнению с опубликованными ранее комплексами с мостиковыми иодидными лигандами [49, 51]. Тем не менее они сопоставимы с длинами связей $\text{Yb}-\text{I}$ в полусэндвичевом циклопентадиенильном комплексе иттербия, где ионы металла дополнительно координированы NMe_2 -донорными группами (1,2- Do_2Cp) $\text{YbI}(\text{THF})_2$ (3.2529(8) Å) [52]. Подобно I в комплексе II только одна NMe_2 -группа координируется с металлом, длина связи $\text{Yb}(1)-\text{N}(1)$ составляет 2.581(5) Å. В координационной сфере иттербия находятся также две молекулы ТГФ, значения длин связей $\text{Yb}-\text{O}$ (2.482(4) и 2.443(4) Å) попадают в интервал величин, типичный для подобного рода комплексов [53].

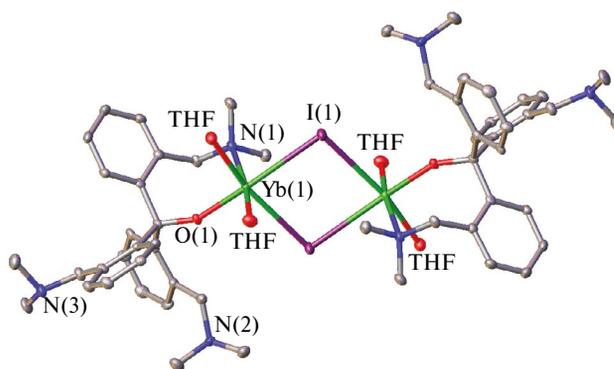


Рис. 2. Общий вид комплекса II. Атомы кислорода O(1S) и O(2S) молекул ТГФ отмечены как ТГФ. Молекула комплекса в кристалле занимает частное положение — центр инверсии, расположенный в геометрическом центре цикла Yb_2I_2 .

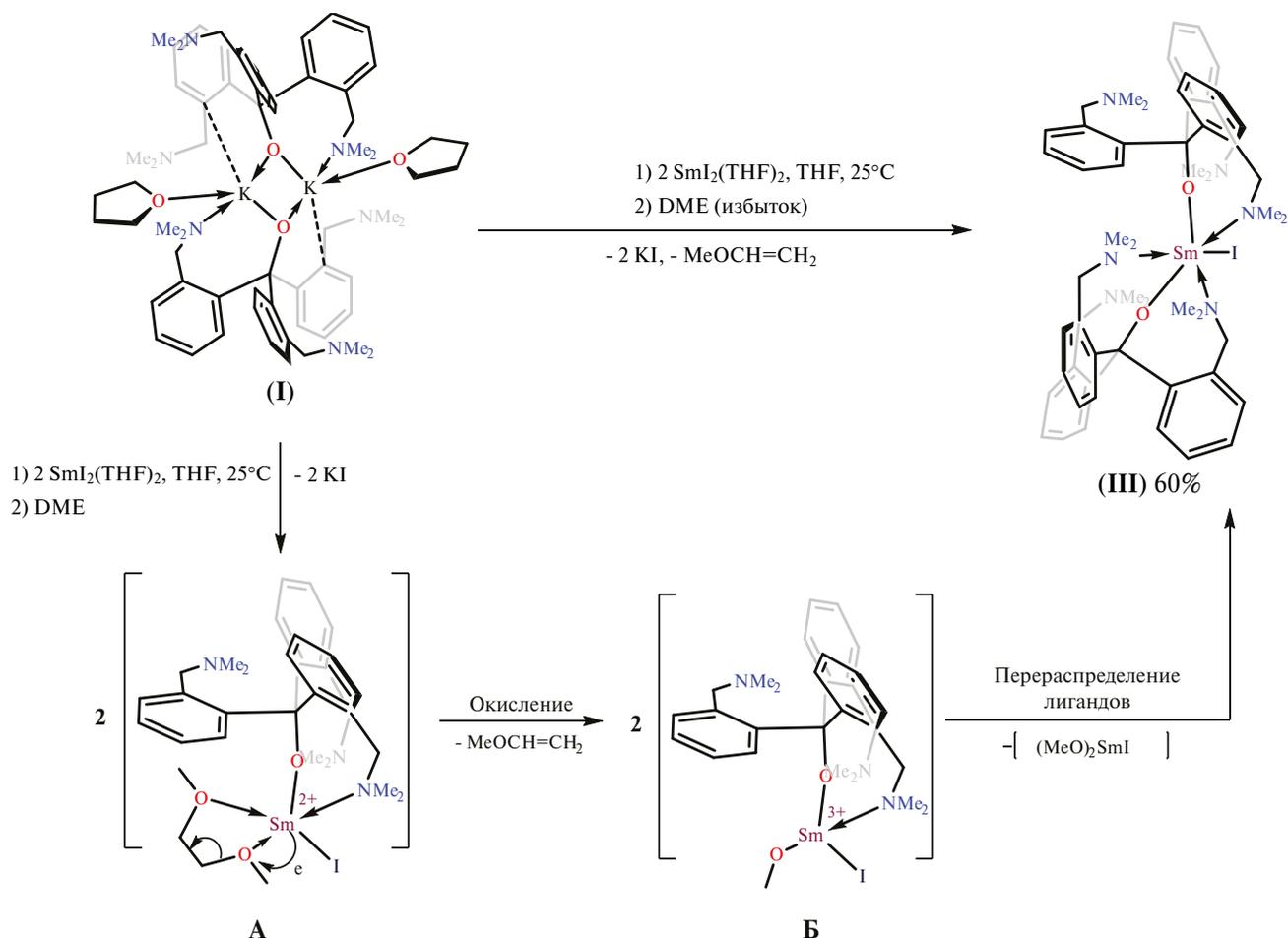


Схема 2.

Комплекс II стабилен в смеси C₆D₆—THF-d₈ (90 : 10%), никаких признаков перераспределения лигандов и симметризации не было обнаружено даже при выдерживании раствора комплекса при повышенной температуре (70°C) в течение 24 ч. В отсутствие THF-d₈ раствор комплекса в C₆D₆ довольно быстро мутнеет и происходит выпадение нерастворимого оранжевого осадка (см. выше), при этом протонный спектр ЯМР содержит сигналы только несвязанного ТГФ. В протонном спектре ЯМР все сигналы, принадлежащие трем ароматическим заместителям карбинолятного лиганда, эквивалентны, что, по-видимому, связано с отсутствием жесткой k¹-O-, k²-N-координации лиганда с металлом в растворе. Спектр II отличается от спектра ранее опубликованного алкоксид-диалкильного комплекса скандия [(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO] Sc(CH₂SiMe₃)₂, где все сигналы, принадлежащие карбинолятному лиганду, неэквивалентны вследствие жесткой k¹-O-, k²-N-координации. Сигналы, принадлежащие диастереотопным

протонам метиленовой группы CH₂NMe₂, проявляются в виде хорошо разрешенных дублетов с химическими сдвигами 2.89 и 4.37 м.д. (константы спин-спинового взаимодействия составляют ²J_{H,H} = 12.9 и 12.3 Гц соответственно). Тем не менее сигналы, принадлежащие протонам координированных молекул ТГФ, довольно сильно уширены (1.41 и 3.58 м.д.), что может говорить о протекании динамических процессов, вероятнее всего, связанных с координацией-декоординацией молекул ТГФ. По-видимому, именно этим объясняется потеря координированного растворителя при попытке растворения комплекса в ароматических растворителях.

В случае реакции I с SmI₂(THF)₂ (ТГФ—ДМЭ, 25°C) был получен бис(алкоксид)-иодидный комплекс трехвалентного самария [(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]₂SmI (III). Соединение выделено в виде желтых кристаллов с выходом 60% в расчете на исходный алкоксид калия I (схема 2).

Реакция проводилась в среде ТГФ и сопровождалась изменением цвета раствора с темно-синего на почти черный и выпадением осадка KI. Попытки кристаллизации продукта из ТГФ оказались безуспешными. Добавление к реакционной смеси ДМЭ привело к постепенному изменению ее цвета на желтый, что связано с окислением Sm(II) до Sm(III) (см. схему 2). По-видимому, реакция обмена приводит к целевому смешанолигандному алкоксид-иодидному комплексу Sm(II) (схема 2, А), который претерпевает внутримолекулярное одноэлектронное окисление, приводящее к разрыву связи С—О диметоксиэтана, образованию метилвинилового эфира и метоксида Sm(III) (схема 2, Б). В свою очередь, Б претерпевает симметризацию, продуктами которой являются III и [(MeO)₂SmI]. Обнаружение в реакционной среде MeOCH=CH₂ методом GC/MS однозначно свидетельствует о протекании окислительно-восстановительного процесса с участием молекулы ДМЭ. Окисление Ln(II) до Ln(III) (Ln = Sm, Yb) под воздействием DME с образованием метоксидных комплексов — известный процесс [54–56], который наблюдался как для соединений самария, так и обладающего более низким восстановительным потенциалом иттербия. К сожалению, выделить из реакционной смеси [(MeO)₂SmI] в индивидуальном виде не удалось.

Пригодные для РСА светло-желтые кристаллы комплекса III были получены путем медленной диффузии гексана в концентрированный раствор комплекса в смеси ДМЭ—ТГФ (1 : 3 мл). Комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе симметрии $P2_1/c$ и в отличие от комплексов I и II имеет мономерную структуру. Катион Sm³⁺ имеет октаэдрическое окружение, алкоксидные лиганды располагаются почти перпендикулярно друг другу с углом O(1)Sm(1)O(2) 100.39(11)° (рис. 3). Длины связей Sm—O составляют 2.128(3) и 2.149(3) Å. Отметим, что несмотря на высокую оксофильность иона Sm³⁺, координационная сфера металла не содержит координированных молекул ДМЭ. Однако в данном случае предпочтительно реализуется внутримолекулярная координация NMe₂-фрагментов, при этом расстояния Sm—N существенно различаются между собой и составляют 2.608(4), 2.670(3) и 2.759(4) Å. Иодидный лиганд является терминальным с длиной связи Sm(1)—I(1) 3.1737(4) Å, что хорошо коррелирует со значениями в описанных ранее иодидных комплексах Sm(III) (КЧ 6) [57–59].

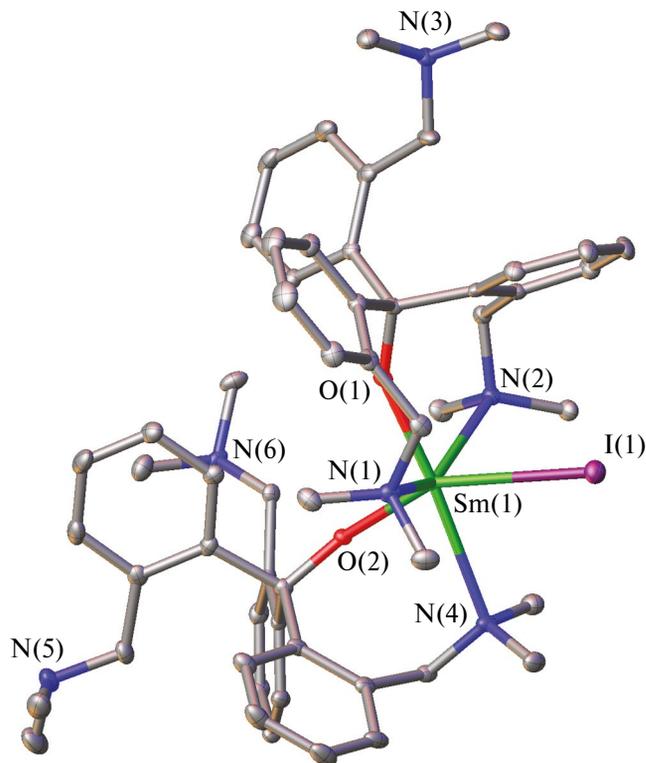


Рис. 3. Общий вид комплекса III.

Таким образом, в настоящей работе исследованы особенности координация нового тетраподального алкоксидного лиганда (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO⁻ с ионами Yb²⁺ и Sm³⁺. Установлено, что комплексы иттербия и калия имеют димерное строение, при этом в комплексе I димерная структура реализуется за счет мостиковых алкоксидных анионов, в то время как в комплексе II мостиковыми являются иодидные лиганды I⁻. Было установлено, что при попытке получения смешанолигандного алкоксид-иодидного комплекса Sm(II) происходит окисление металла молекулой ДМЭ с одновременным перераспределением лигандов и образованием бис(алкоксид)-иодидного комплекса Sm(III).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-03-2023-642).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00107).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 392. P. 83.
2. *Lu E., Chu J., Chen Y.* // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. P. 557.
3. *Wang J., Sun C.-Y., Zheng Q. et al.* // *Chem Asian J.* 2023. V. 18. P. e202201297.
4. *Fegler W., Venugopal A., Kramer M., Okuda J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 1724.
5. *Chen W., Li J., Cui C.* // *Synlett.* 2021. V. 32. P. 962.
6. *Trifonov A.A., Basalov I.V., Kissel A.A.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 19172.
7. *Trifonov A.A., Lyubov D.M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 10.
8. *Lyubov D.M., Trifonov A.A.* // *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. P. 2965.
9. *Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Trifonov A.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 529.
10. *Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // *Organometallics.* 2016. V. 35. P. 2401.
11. *Selikhov A.N., Shavyrin A.S., Cherkasov A.V. et al.* // *Organometallics.* 2019. V. 38. P. 4615.
12. *Basalov I.V., Roşca S.C., Lyubov D.M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 1654.
13. *Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 1436.
14. *Basalov I.V., Lyubov D.M. et al.* // *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 1507.
15. *Richardson G.M., Douair I., Cameron S.A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 13144.
16. *Wen Q., Rajeshkumar T., Maron L. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. P. e202200540.
17. *Morss L.R.* // *Chem. Rev.* 1976. V. 76. P. 827.
18. *Mikheev N.B.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. V. 94. P. 241.
19. *Schumann H., Meese-Marktscheffel J.A., Esser L.* // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 865.
20. *Evans W.J.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 3435.
21. *Arndt S., Okuda J.* // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 1953.
22. *Wedal J.C., Evans W.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 18354.
23. *Woen D.H., Kotyk C.M., Mueller T.J. et al.* // *Organometallics.* 2017. V. 36. P. 4558.
24. *Nishiura M., Guo F., Hou Z.* // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 2209.
25. *Akhnouk T., Müller J., Qiao K. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1991. V. 408. P. 47.
26. *Stern D., Sabat M., Marks T.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 9558.
27. *Desurmont G., Li Y., Yasuda H. et al.* // *Organometallics.* 2000. V. 19. P. 1811.
28. *Heckmann G., Niemeyer M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 4227.
29. *Селихов А.Н., Любов Д.М., Махроva Т.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 6. С. 1085 (*Selikhov A.N., Lyubov D.M., Mahrova T.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*. 2020. V. 69. P. 1085).
30. *Zhang Z., Cui D., Trifonov A.A.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 2861.
31. *Arnold P.L., Turner Z.R., Bellabarba R., Tooze R.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 11744.
32. *Arnold P.L., Marr I.A., Zlatogorsky S. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 34.
33. *Elvidge B.R., Arndt S., Spaniol T.P., Okuda J.* // *Dalton Trans.* 2006. P. 890.
34. *Taranenko G.R., Selikhov A.N., Nelyubina Yu.V., Trifonov A.A.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 777.
35. *Girard P., Namy J.-L., Kagan H.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 2693.
36. *Lyle S.J., Rahman M.M.* // *Talanta.* 1963. V. 10. P. 1177.
37. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
38. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
39. *Boyle T.J., Andrews N.L., Rodriguez M.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 5357.
40. *Chilsholm M.H., Drake S.R., Naiini A.A., Streib W.E.* // *Polyhedron.* 1991. V. 10. № 3. P. 337.
41. *Kaiser M., Klett J.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 12582.
42. *Veith M., Belot C., Huch V. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 2262.
43. *Van Den Hende J.R., Hitchcock P.B., Holmes S.A. et al.* // *Dalton Trans.* 1995. P. 3933.
44. *Morissette M., Haufe S., McDonald R. et al.* // *Polyhedron.* 2004. V. 23. P. 263.
45. *Hitchcock P.B., Holmes S.A., Lappert M.F., Tian S.* // *Chem. Commun.* 1994. P. 2691.
46. *Duncalf D.J., Hitchcock P.B., Lawless G.A.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 269.
47. *Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // *Organometallics.* 2015. V. 34. P. 1991.
48. *Constantine S.P., De Lima G.M., Hitchcock P.B. et al.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 2421.
49. *Schultz M.* // *Acta Crystallogr. E.* 2008. V. 64. P. m232.
50. *Werner D., Deacon G.B., Junk P.C.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. P. 2241.
51. *Trifonov A.T., Spaniol T.P., Okuda J.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. P. 926.
52. *Fedushkin I.L.* // *Organometallics.* 2000. V. 19. P. 4066.
53. *Bochkarev M.N., Zakharov L.N., Kalinina C.S.* *Organoderivatives of Rare Earth Elements.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.
54. *Arnold P.L., Liddle S.T.* // *Organometallics.* 2006. V. 25. P. 1485.

55. Li J., Zhao C., Liu J. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 9105.
56. Duncalf D.J., Hitchcock P.B., Lawless G.A. // *Chem. Commun.* 1996. P. 269.
57. Trifonov A.A., Weghe P. Van, Collin J. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1997. V. 527. P. 225.
58. Mironova O.A., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A. // *Polyhedron.* 2019. V. 159. P. 337.
59. Cole M.L., Deacon G.B., Junk P.C., Wang J. // *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 1370.

Potassium, Ytterbium(II), and Samarium(III) Alkoxide Complexes Containing the *tris*((2-dimethylaminomethyl)phenyl)methoxide Ligand: Synthesis and Structures

A. N. Selikhov^{1, 2}, G. R. Taranenko², Yu. V. Nelyubina¹, and A. A. Trifonov^{1, *}

¹Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

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

The reaction of *tris*((2-dimethylaminomethyl)phenyl)methanol ((2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃COH) with potassium hydride in THF at -35°C affords dimeric alkoxide {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]K(THF)}₂ (I) in a yield of 90%. The reaction of compound I with YbI₂(THF)₂ (1 : 1, 25°C) gives the Yb(II) alkoxyiodide complex {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]Yb(μ-I)(THF)}₂ (II) in a yield of 57%. Complex II in the crystalline state is dimeric due to two bridging iodide ligands. Unlike the Yb(II) compound, the exchange reaction of complex I with SmI₂(THF)₂ (1 : 1, 25°C) in THF followed by the addition of dimethoxyethane (DME) involves the oxidation of the metal to form the trivalent samarium complex [(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]SmI (III), which is isolated in a yield of 60%. The molecular structures of the complexes are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2259700 (I), 2259701 (II), and 2259702 (III)).

Keywords: ytterbium, samarium, potassium, alkoxide anion, *tris*((2-dimethylaminomethyl)phenyl)methoxide, synthesis

REFERENCES

- Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 392. P. 83.
- Lu E., Chu J., Chen Y. // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. P. 557.
- Wang J., Sun C.-Y., Zheng Q. et al. // *Chem Asian J.* 2023. V. 18. P. e202201297.
- Fegler W., Venugopal A., Kramer M., Okuda J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 1724.
- Chen W., Li J., Cui C. // *Synlett.* 2021. V. 32. P. 962.
- Trifonov A.A., Basalov I.V., Kissel A.A. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 19172.
- Trifonov A.A., Lyubov D.M. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 10.
- Lyubov D.M., Trifonov A.A. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. P. 2965.
- Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Trifonov A.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 529.
- Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al. // *Organometallics.* 2016. V. 35. P. 2401.
- Selikhov A.N., Shavyrin A.S., Cherkasov A.V. et al. // *Organometallics.* 2019. V. 38. P. 4615.
- Basalov I.V., Roşca S.C., Lyubov D.M. et al. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 1654.
- Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 1436.
- Basalov I.V., Lyubov D.M. et al. // *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 1507.
- Richardson G.M., Douair I., Cameron S.A. et al. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 13144.
- Wen Q., Rajeshkumar T., Maron L. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. P. e202200540.
- Morss L.R. // *Chem. Rev.* 1976. V. 76. P. 827.
- Mikheev N.B. // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. V. 94. P. 241.
- Schumann H., Meese-Marktscheffel J.A., Esser L. // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 865.
- Evans W.J. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 3435.
- Arndt S., Okuda J. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 1953.
- Wedal J.C., Evans W.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 18354.
- Woen D.H., Kotyk C.M., Mueller T.J. et al. // *Organometallics.* 2017. V. 36. P. 4558.
- Nishiura M., Guo F., Hou Z. // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 2209.
- Akhnouk T., Müller J., Qiao K. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1991. V. 408. P. 47.
- Stern D., Sabat M., Marks T.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 9558.
- Desurmont G., Li Y., Yasuda H. et al. // *Organometallics.* 2000. V. 19. P. 1811.
- Heckmann G., Niemeyer M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 4227.
- Selikhov A.N., Lyubov D.M., Mahrova T.V. et al. // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*. 2020. V. 69. P. 1085.
- Zhang Z., Cui D., Trifonov A.A. // *Eur. J. Inorg. Chem.*

2010. P. 2861.
31. *Arnold P.L., Turner Z.R., Bellabarba R., Tooze R.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 11744.
32. *Arnold P.L., Marr I.A., Zlatogorsky S. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 34.
33. *Elvidge B.R., Arndt S., Spaniol T.P., Okuda J.* // *Dalton Trans.* 2006. P. 890.
34. *Taranenko G.R., Selikhov A.N., Nelyubina Yu.V., Trifonov A.A.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 777.
35. *Girard P., Namy J.-L., Kagan H.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 2693.
36. *Lyle S.J., Rahman M.M.* // *Talanta.* 1963. V. 10. P. 1177.
37. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
38. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
39. *Boyle T.J., Andrews N.L., Rodriguez M.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 5357.
40. *Chilsholm M.H., Drake S.R., Naiini A.A., Streib W.E.* // *Polyhedron.* 1991. V. 10. № 3. P. 337.
41. *Kaiser M., Klett J.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 12582.
42. *Veith M., Belot C., Huch V. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 2262.
43. *Van Den Hende J.R., Hitchcock P.B., Holmes S.A. et al.* // *Dalton Trans.* 1995. P. 3933.
44. *Morissette M., Haufe S., McDonald R. et al.* // *Polyhedron.* 2004. V. 23. P. 263.
45. *Hitchcock P.B., Holmes S.A., Lappert M.F., Tian S.* // *Chem. Commun.* 1994. P. 2691.
46. *Duncalf D.J., Hitchcock P.B., Lawless G.A.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 269.
47. *Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // *Organometallics.* 2015. V. 34. P. 1991.
48. *Constantine S.P., De Lima G.M., Hitchcock P.B. et al.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 2421.
49. *Schultz M.* // *Acta Crystallogr. E.* 2008. V. 64. P. m232.
50. *Werner D., Deacon G.B., Junk P.C.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. P. 2241.
51. *Trifonov A.T., Spaniol T.P., Okuda J.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. P. 926.
52. *Fedushkin I.L.* // *Organometallics.* 2000. V. 19. P. 4066.
53. *Bochkarev M.N., Zakharov L.N., Kalinina C.S.* *Organoderivatives of Rare Earth Elements.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.
54. *Arnold P.L., Liddle S.T.* // *Organometallics.* 2006. V. 25. P. 1485.
55. *Li J., Zhao C., Liu J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 9105.
56. *Duncalf D.J., Hitchcock P.B., Lawless G.A.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 269.
57. *Trifonov A.A., Weghe P. Van, Collin J. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1997. V. 527. P. 225.
58. *Mironova O.A., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A.* // *Polyhedron.* 2019. V. 159. P. 337.
59. *Cole M.L., Deacon G.B., Junk P.C., Wang J.* // *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 1370.