ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

The

ФАЮМИ АХМАД

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПИНЦЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

02.00.03 - Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Д.х.н., чл.-корр. РАН

Трифонов Александр Анатольевич

Нижний Новгород, 2021

Оглавление

Введение
Глава 1. Литературный обзор10
Металлоорганические производные редкоземельных металлов с пинцерными лигандами
1.1 Комплексы редкоземельных металлов с углерод-центрированными пинцерными лигандами
1.2 Комплексы редкоземельных металлов с азот-центрированными пинцерными лигандами
Глава 2. Обсуждение результатов
 2.1 Синтез алкильных комплексов редкоземельных металлов с моноанионными имидазолилсодержащими пинцерными лигандами на основе дифенилметана, бензола и карбазола
щелочных и редкоземельных металлов с фосфорсодержащими пинцерными лигандами на основе дифенилметана
2.3 Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений Ln(III) с нейтральными бис(имидазолил)замещенными пинцерными лигандами на основе пиридина и тиофена
Глава 3. Экспериментальная часть91
3.1 Физико-химические методы исследования
3.2 Исходные вещества и реагенты
3.3 Методики синтеза
Выводы
Список литературы108

Введение

Актуальность проблемы

В течение последних двух десятилетий химия металлорганических производных редкоземельных металлов (РЗМ) получила мощный импульс к развитию благодаря ИХ уникальной реакционной способности И [1-4]. каталитической активности Металлорганические соединения редкоземельных металлов выступают в роли эффективных реагентов или катализаторов в реакциях активации обычно инертных sp²- и sp³-гибридных связей С–Н [5–10], полимеризации алкенов и диенов [11–15], реакциях образования связей С-Е (Е = С, Si, N, P, B, S, O) [16–33].

Вследствие большого ионного радиуса редкоземельных металлов [34, 35], высокой электрофильности и льюисовской кислотности их ионов [36] в металлорганической химии редкоземельных металлов широкое распространение получили полидентатные лиганды различной природы. Среди таких полидентатных лигандов особое место занимают пинцерные, для которых характерна тридентатная координация с ионами металла, обеспечивающая кинетическую стабильность образующихся металлокомплексов. Наряду с этим несомненным преимуществом пинцерных лигандов является легкая возможность модификации их электронных и стерических свойств путем варьирования природы центрального атома, связанного с металлоцентром ковалентной или координационной связью, природы боковых донорных групп, а также природы, длины И конформационной жесткости линкера между координационными сайтами лиганда. Варьирование этих параметров позволяет в широких пределах изменять геометрию и электронное строение металлокомплекса, тем самым модифицируя его реакционную способность.

Тридентатные пинцерные лиганды впервые были использованы в элементоорганической химии еще в 1976 году В.L. Shaw и к настоящему времени нашли широкое применение в химии d-переходных металлов.

Комплексы d-переходных металлов, содержащие пинцерные лиганды, в сочетание с термической и кинетической стабильностью демонстрируют высокую активность в качестве гомогенных катализаторов различных органических превращений [37–46]. В отличие от всесторонне изученных пинцерных комплексов d-переходных металлов, их аналоги на основе редкоземельных металлов до сих пор остаются малоисследованными.

В связи с этим синтез новых металлорганических и координационных соединений редкоземельных металлов, содержащих пинцерные лиганды различной природы, изучение координационных возможностей тридентатных пинцерных лигандов в комплексах редкоземельных металлов, изучение влияния координационного окружения металлоцентра на стабильность и реакционную способность металлокомплекса является актуальной фундаментальной задачей. С другой стороны разработка новых селективных катализаторов полимеризации изопрена и межмолекулярных реакций гидросилилрования алкенов и алкинов на основе пинцерных комплексов редкоземельных металлов является актуальной задачей и с прикладной точки зрения.

Цель работы:

Синтез, исследование строения, реакционной способности и люминесцентных свойств комплексов редкоземельных металлов, содержащих пинцерные лиганды различной природы.

Согласно поставленным целям, выделяются следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза новых пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметанов, карбазола, пиридина и тиофена, содержащих имидазолильные донорные группы, а также дизамещенных дифенилметанов с фосфорсодержащими донорными группами.

2. Разработка методов синтеза металлорганических и координационных комплексов редкоземельных металлов с моноанионными и нейтральными пинцерными лигандами.

3. Изучение реакционной способности и каталитической активности металлорганических комплексов РЗМ в полимеризации изопрена и гидросилилировании алкенов и ацетиленов.

4. Исследование люминесцентных свойств полученных координационных комплексов редкоземельных металлов с нейтральными пинцерными лигандами.

Объекты исследования

бис(имидазолил)замещенные Пинцерные дифенилметан лиганды: $[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me-1)C_6H_3]_2CH_2$, бензол 1,3- $(C_3H_2N_2Me-1)_2C_6H_4$, карбазол $3,6-tBu_2-1,8-((C_3H_2N_2Me-1)_2C_8H_4NH,$ пиридин $2,6-(C_3H_2N_2Me-1)_2C_5H_3N_1$ $2,5-(C_3H_2N_2Me-1)_2C_4H_2S;$ фосфорсодержащие тиофен дифенилметаны $(4-tBu-2-PPh_2-C_6H_3)_2CH_2$, $(4-tBu-2-Ph_2P(X)-C_6H_3)_2CH_2$ (X = О, **S**); гетеролептические комплексы алкильные $\{[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me-1)C_6H_3]_2CH\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n$ (Ln Sc. Y); = координационные комплексы Ln(III) $[Ln{2,6-(C_3H_2N_2Me-1)_2C_5H_3N_3](ClO_4)_3,$ бис(имидазолил)пиридиновые содержащие нейтральные лиганды $2,6-(C_3H_2N_2Me-1)_2C_5H_3N.$

Методы исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Выход продуктов полимеризации изопрена определялся гравиметрическим методом. Молекулярно-массовое распределение полученных полимеров исследовалось

методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Микроструктура полиизопренов определялась с помощью ЯМР-спектроскопии.

Научная новизна и практическая ценность работы

- Разработаны методы синтеза широкого ряда пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметана, карбазола и тиофена, содержащих имидазолильные группы, а также дизамещенных дифенилметанов с фосфорсодержащими донорными группами P(O)Ph₂ и P(S)Ph₂;
- Разработаны методы получения металлорганических и координационных соединений редкоземельных и щелочных металлов с моноанионными и нейтральными пинцерными лигандами.
- На основе имидазолилзамещенного дифенилметана получены редкие примеры гетеролептических алкильных комплексов Ln(III) {[4-tBu-2- $(C_{3}H_{2}N_{2}Me-1)C_{6}H_{3}]_{2}CH$ Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF)_n, содержащих одновременно Ln-C. Показано, две различные связи что трехкомпонентные каталитические системы $[Ln]/[Borate]/[AliBu_3]$ (Borate = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4])$ на их основе проявляют высокую активность в полимеризации изопрена, позволяя получать преимущественно 1,4-цисполиизопрен (до 83%) и демонстрируя умеренный контроль над молекулярными массами и молекулярно-массовым распределением. $\{[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me-$ Также показано, ЧТО алкильные комплексы $1)C_{6}H_{3}]_{2}CH Ln(CH_{2}SiMe_{3})_{2}(THF)_{n}$ являются эффективными катализаторами реакций гидросилилирования терминальных алкенов и ацетиленов фенилсиланом.
- Синтезирована и структурно охарактеризована серия перхлоратов Ln(III) [Ln{2,6-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N}₃](ClO₄)₃ (Ln = Eu, Tb, Dy, Er, Yb), содержащих три нейтральных пинцерных бис(имидазолил)пиридиновых лиганда. Показано, что введение бис(имидазолил)пиридиновых лигандов в координационную сферу ионов Ln(III) позволяет сенсибилизировать эмиссию ионов Eu и Tb.

На защиту выносятся следующие положения:

• Синтезирован ряд новых пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметана, бензола, карбазола, пиридина и тиофена с имидазолильными донорными группами;

• Использование дифенилметанидного лиганда, содержащего в ортоположениях фенильных колец имидазолильные донорные группы, позволяет получить термически стабильные гетероалкильные комплексы редкоземельных металлов $\{[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me 1)C_6H_3]_2CH\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n (Ln = Sc, Y);$

• Гетероалкильные комплексы Sc и Y, содержащие $[NC_{sp3}N]$ пинцерный дифенилметанидный лиганд, в сочетании с Al*i*-Bu₃ и катионизирующими агентами $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (TB) или $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ (HNB) образуют каталитические системы, способные инициировать полимеризацию изопрена с высокими скоростями, обеспечивая образование полиизопрена с высоким (до 83%) содержанием 1,4-*цис*-звеньев;

• Гетероалкильные комплексы Sc и Y, содержащие [NC_{sp3}N] пинцерный дифенилметанидный лиганд, продемонстрировали высокую каталитическую активность в межмолекулярных реакциях гидросилилирования терминальных алкенов и ацетиленов;

• На примере фосфорсодержащих дифенилметанов продемонстрировано влияние природы донорной группы (жесткое, либо мягкое основание Льюиса) на возможность получения дифенилметанидных производных редкоземельных металлов по реакции элиминирования алкана.

• Введение нейтрального [NNN] пинцерного 2,6бис(имидазолил)пиридинового лиганда в координационную сферу ионов Ln^{3+} позволяет эффективно сенсибилизировать металлцентрированную эмиссию ионов Eu³⁺ и Tb³⁺.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на международной конференции «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and 2015), Challenges» (Нижний Новгород. всероссийской конференции «Российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2016; Новосибирск, 2017; Москва, 2018; Нижний Новгород 2019), международной конференции «27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry» (Нижний Новгород, 2017), всероссийской конференции «XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)» (Нижний Новгород, 2017, Нижний Новгород, 2018), международной конференции «5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5» (Москва, 2019), международной конференции «Organometallic Chemistry Around theWorld (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород 2019).

Личный вклад автора:

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Спектры ЯМР записаны к.х.н. Любовым Д.М. и к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН), ИК спектры записаны Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены Черкасовым А.В. (ИМХ РАН), масс-спектры записаны к.х.н. Ковылина Т.А. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН), люминесцентные исследования проведены д.х.н. Тайдаковым И.В. (ФИАН).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 2 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, и

10 тезисов докладов. Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда грант № 17-73-20262.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 125 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 3 таблицы, 41 схему и 24 рисунка. Библиографический список насчитывает 160 ссылок.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, и 6 паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, а также пунктам 1 и 2 специальности 02.00.03 – органическая химия.

Глава 1. Литературный обзор

Металлоорганические производные редкоземельных металлов с пинцерными лигандами.

К настоящему времени известно несколько типов моноанионных пинцерных лигандов, которые использовались в химии редкоземельных металлов, среди которых можно выделить два основных класса соединений – углероди азот-центрированные пинцерные лиганды. Для углеродцентрированных пинцерных лигандов связывание металл-лиганд осуществляется за счет ковалентной связи Ln-C с центральным атомом углерода, а также за счет координации донорных сайтов лиганда на В азот-центрированных металлоцентр. случае пинцерных лигандов центральный атом азота связан с металлоцентром за счет ковалентной связи Ln–N.

1.1. Комплексы редкоземельных металлов с углерод-центрированными пинцерными лигандами.

Среди углерод-центрированных пинцерных лигандов наибольшее распространение в химии редкоземельных металлов получили лиганды на основе 1,3-дизамещенного бензола, для которых связывание с ионами редкоземельных металлов осуществляется за счет ковалентной связи Ln–C с центральным sp²-гибридизованным атомом углерода дизамещенного бензольного кольца и координации донорных групп в 1,3-положениях на ионы редкоземельных металлов.

Первые примеры комплексов редкоземельных металлов с пинцерным 1,3-дизамещенного бензола, лигандом на основе содержащим диметиламинометильные донорные Me₂NCH₂-группы, были получены Ван-Котеном в 1995 году [47]. Было показано, что обменные реакции LnCl₃ (Ln = Y, Lu) с литиевым производным 1,3-бис(диметиламинометил)бензола образованием соответствующих {[2.6проходят c дихлоридов $(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$ Ln (µ-Cl)(µ-ClLi(THF)_2) $_2$ (Ln = Y (1), Lu (2); Cxema 1).

Последующие обменные реакции дихлоридного комплекса лютеция 2 с LiCH₂SiMe₃ количеством проходят образованием эквимольным с {[2,6соответствующего алкил-хлоридного производного $(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$]Lu(CH₂SiMe₃)Cl (3; Схема 1), которое, однако, оказалось нестабильным и в растворе подвергалось симметризации с образованием бис(алкильного) { $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Lu(CH_2SiMe_3)_2$ (**3a**) и дихлоридного $\{[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]LuCl_2$ (**3b**) производных. Авторы отмечали, ЧТО аналогичная реакция иттриевого аналога 1 с LiCH₂SiMe₃ приводила к образованию крайне нестабильного производного, которое мгновенно элиминированием SiMe₄ 1.3распадалось исходного С И бис(диметиламинометил)бензола [47].



Схема 1

Согласно РСА комплекс 2 представляет собой димерный ate-комплекс, в котором два атома Lu связаны между собой посредством двух мостиковых хлоридных лигандов и двух мостиковых фрагментов (µ-Cl)-Li-(µ-Cl). Алкилхоридный комплекс 3 также является димером за счет двух мостиковых хлоридных лигандов. При этом геометрия пинцерного [NC_{sp2}N] лиганда в комплексах 2 и 3 несколько различается. Так, в случае 2 атом Lu копланарен плоскости центрального ароматического кольца. Отклонение составляет всего 0.164 Å; тогда как группы NMe₂ расположены над и под этой плоскостью на расстоянии 0.505 и 0.605 Å. В случае **3** отклонение атомов Lu от плоскости C₆H₄ несколько больше (0.215 Å), а NMe₂ группы расположены по одну сторону от нее (0.524 и 0.695 Å) [47]. Длины связей Lu–C_{sp2} в комплексах **2** и **3** составляют 2.351(5) и 2.321(4) Å, тогда как в случае алкил-хлоридного производного **3** расстояние Lu–CH₂SiMe₃ несколько больше (2.394(4) Å).

Позднее была описана серия дихлоридных комплексов редкоземельных металлов [2,6-(ArN=CH)₂C₆H₃]LnCl₂(THF)₂ (Ln = Sc; Ar = Ph (4), 2,6-Me₂C₆H₃ (5), 2,6-Et₂C₆H₃ (6), 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (7), 4-MeC₆H₄ (8), 2,4,6,-Me₃C₆H₂ (9); Ln = Y; R = 2,6-Me₂C₆H₃ (10), 2,6-Et₂C₆H₃ (11), 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (12); Ln = La (13), Nd (14), Sm (15), Eu (16), Gd (17), Tb (18), Dy (19), Ho (20), Yb (21), Lu (22), Ar = 2,6-Et₂C₆H₃) с пинцерными лигандами на основе 1,3-бензола, содержащего донорные иминные ArN=CH-группы [48]. Комплексы 4-22 были получены по обменным реакциям LnCl₃ с литиевыми производными пинцерных лигандов (Схема 2).



Схема 2

Комплексы Sc 5–7, 9, Y 10–12, а также комплексы Nd 14, Gd 17, Tb 18, Dy 19, Yb 21, Lu 22 были охарактеризованы методом PCA, который показал, что они имеют пентогонально-бипирамидальную геометрию

координационного окружения металлоцентров с двумя атомами хлора в апикальных положениях, тогда как $[NC_{sp2}N]$ пинцерный лиганд и два атома кислорода молекул ТГФ расположены в экваториальной плоскости. Для всех комплексов с бис(иминозамещенными) пинцерными лигандами реализуется практическое плоское строение фрагмента металл-лиганд; отклонения атомов редкоземельных металлов от плоскости $[NC_{sp2}N]$ пинцерного лиганда не превышает 0.193 Å. Ожидаемо для серии комплексов Sc 5–7, 9, Y 10–12, а также Nd 14, Gd 17, Tb 18, Dy 19, Yb 21, Lu 22 хорошо прослеживается зависимость расстояний Ln–C_{sp2} и Ln–N от ионного радиуса центрального атома металла. При переходе от комплексов Sc 5–7 и 9, содержащих ион с наименьшим ионным радиусом (0.81 Å для KЧ = 7), к комплексу Nd 14 (1.04 Å для KЧ = 7) длины связей Ln–C_{sp2} меняются от 2.232(4)–2.254(4) Å до 2.503(3) Å, а расстояния Ln–N от 2.507(4)–2.652(4) Å до 2.725(3) Å. [47,48]

Аналогичные по строению комплексам **4–22**, дихлоридные производные Ln(III) [(S,S')-Phebox-*i*Pr]LnCl₂(THF)₂] (Ln = Sc (**23**), Y (**24**), Dy (**25**), Ho (**26**), Tm (**27**), Lu (**28**); Cxeмa 3), содержащие [NC_{sp2}N] пинцерный лиганд на основе 1,3-дизамещеного бензола с оксазолиновыми донорными группами, были получены по обменной реакции литиевого производного лиганда с соответствующими трихлоридами LnCl₃. В случае лантана аналогичная обменная реакция вне зависимости от мольного соотношения реагентов проходила с образованием трис(лигандного) комплекса лантана (**29**; Схема 2) [49].



Схема 3.

Структура комплексов Sc (23); Y (24) и Dy (25) была установлена методом РСА, который показал, что комплексы имеют пентагонально бипирамидальную геометрию (КЧ = 7). Длины связи Ln-C_{sp2} в комплексах 23, 24 и 25 изменяются от 2.261(3) Å для Sc до 2.397(3) Å и 2.398(4) Å для Y и Dy [49] в соответствии с изменением ионного радиуса металлоцентра. Эти найденными длины сопоставимы co значениями, В дихлоридных производных на основе 1,3-дизамещенных бензолов с Me₂NCH₂- и ArN=CHдонорными группами. Также необходимо отметить, что в отличие от комплексов 2 и 3, а также 4-22, в комплексах 23-25 пинцерные лиганды имеют абсолютно плоское строение.

В работе [50] с целью модификации координационных свойств пинцерных лигандов на основе 1,3-дизамещенного бензола для синтеза комплексов редкоземельных металлов использовались несимметричные пинцерные лиганды, содержащие в положениях 1 и 3 арильного кольца донорные группы различной природы: иминные CH=NAr и арилоксидные CH₂OAr, либо арилсульфидные CH₂SAr, которые при координации на ионы редкоземельных металлов образуют [NC_{sp2}O], либо [NC_{sp2}S] пинцерные структуры, соответственно. Комплексы [1-(Ar¹N=CH)-3-(Ar²O)C₆H₃]LnCl₂(THF)₂ (Ln = Y, Ar¹ = Ar² = 2,6-Me₂C₆H₃ (**30**), Ar¹ = 2,6-Me₂C₆H₃ (**32**), Ar² = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (**31**), Ar¹ = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, Ar² = 2,6-Me₂C₆H₃ (**32**),

Ar¹ = Ar² = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (**33**), Ln = Lu, Ar¹ = Ar² = 2,6-Me₂C₆H₃ (**34**), Ar¹ = Ar² = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (**35**), Ln = Gd, Ar¹ = Ar² = 2,6-Me₂C₆H₃ (**36**); Схема 4) и {[1- (Ar¹N=CH)-3-(Ar²S)C₆H₃]Ln(μ -Cl)(μ -Cl₂Li(THF)₂} (Ln = Y, Ar¹ = Ar² = 2,6-Me₂C₆H₃ (**37**), Ar¹ = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, Ar² = 2,6-Me₂C₆H₃ (**38**); Ln = Gd, Ar¹ = Ar² = 2,6-Me₂C₆H₃ (**39**), Ar¹ = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, Ar² = 2,6-Me₂C₆H₃ (**40**)) были получены по обменным реакциям литиевых производных лигандов с безводными хлоридами редкоземельных металлов (Схема 4).



Схема 4.

Согласно РСА комплексы Y 30, Lu 34 и Gd 36, содержащие [NC_{sp2}O] 39 Gd пинцерные лиганды мономерны, тогда как комплекс c серасодержащим пинцерным [NC_{sp2}S] лигандом представляет собой гетеро биметаллический димер, в котором два металлоцентра связаны между собой двумя мостиковыми хлоридными лигандами, а также двумя мостиковыми фрагментами (µ-Cl)-Li-(µ-Cl) [50]. В комплексах У 30, Lu 34 и Gd 36 [NC_{sp2}O] пинцерные лиганды имеют практически плоское строение с незначительным отклонением арилоксидных групп от плоскости Ln-C_{sp2}-N (0.050-0.058 Å). Дины связей Ln-C_{sp2} (2.396(3) Å для **30**; 2.348(4) Å для **34**; 2.430(3) Å для **36**) и Ln-N (2.587(3) Å для 30; 2.559(4) Å для 34; 2.646(3) Å для 36) сопоставимы с таковыми в арил-дииминовых аналогах Y 10-12, Lu 22 и Gd 17. В комплексе **39** [NC_{sp2}S] пинцерный лиганд также имеет неплоское строение, и аналогично комплексам 30, 34 и 36, для 39 наблюдается незначительное отклонение атома серы от плоскости Ln– C_{sp2} –N (0.036 Å). Расстояние Gd–S (2.886(5) Å) в комплексе **39** ожидаемо существенно больше расстояния Gd–O (2.582(4) Å) в комплексе **36**, что приводит к некоторому увеличению и расстояний Gd– C_{sp2} (2.525(4) Å) по сравнению с арилоксидным аналогом **36** (2.430(3) Å), содержащим [NC_{sp2}O] лиганд. Расстояние Gd–N при этом несколько уменьшается (2.603(5) Å для **39** против 2.646(3) Å для **36**).

Также в литературе были описаны примеры комплексов редкоземельных металлов [1,3-(2,4,6-Me₃C₆H₂-N₂C₃H₂-CH₂)₂C₆H₃]LnBr₂(THF) (Ln = Sc (41); Y (42); La (43); Nd (44); Sm (45); Gd (46); Dy (47); Ho (48); Tm (49); Lu (50); Схема 5), содержащих пинцерные лиганды на основе 1,3замещенного бензола с карбеновыми донорными группами. Соединения 41– 50 были получены при взаимодействии бис(имидазолиевой) соли [2,6-(2,4,6-Me₃C₆H₂-NCHCHNCCH₂)₂-1-Br-C₆H₃]·2HBr с тремя эквивалентами *n*BuLi и безводными LnCl₃ в ТГФ с последующей перекристаллизацией из толуола [51,52].





Молекулярная структура комплексов Sc 41, Y 42, Nd 44, Sm 45, Gd 46, Dy 47 и Lu 50 была подтверждена методом PCA, который показал, что тридентатный [$CC_{sp2}C$] пинцерный лиганд связан с ионом Ln(III) за счет ковалентной связи Ln– C_{cp2} центрального кольца и двух координационных связей Ln–C с карбеновыми атомами углерода имидазолильных циклов [51,52]. Различная природа связей Ln–C в комплексах 41, 42, 44–47 и 50 приводит к различию этих расстояний. Так расстояния Ln– C_{cp2} меняются от 2.342(3) Å (для Sc 41) до 2.611(4) Å (для Nd 44), тогда как длины координационных связей Ln–C несколько больше и лежат в интервале 2.382(3) Å (для Sc 41) до 2.637(4) Å (для Nd 44). Во всех комплексах наблюдается неплоская геометрия [CC_{sp2}C] пинцерных лигандов за счет отклонения имидазолильных фрагментов в разные стороны от плоскости центрального ароматического кольца. Однако, несмотря на искажение пинцерного лиганда, атомы Ln(III) практические копланарны плоскости, образованной тремя атомами углерода пинцерного лиганда; их отклонения не превышают 0.047 Å.

В ряде работ [48–52] была исследована каталитическая активность дигалогенидных комплексов редкоземельных металлов с пинцерными лигандами на основе 1,3-дизамещенного бензола в полимеризации изопрена. Было показано, что комплексы 4–22, 23–28, 30–40 и 41–50 в сочетании с AlR₃ и катионизирующими агентами – боратами (HNB = [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄], либо TB = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]) являются эффективными катализаторами этого процесса.

В работе [48] на примере серии комплексов **4–22** было показано влияние природы центрального атома металла и объема пинцерного $[NC_{sp2}N]$ лиганда на активность каталитических систем на их основе в полимеризации изопрена. Наибольшую активность продемонстрировала каталитическая система на основе комплекса Gd **17** (**17**/AliBu₃/TB = 1:20:1), которая позволяла полимеризовать до 500 эквивалентов мономера при комнатной температуре за 10 минут. Активность катилитической системы на основе комплекса Y **11**, содержащего аналогичные диэтилфенильные заместители при атомах азота, оказалась существенно менее активной. В аналогичных условиях количественное образование полимера достигалось за 60 мин. Введение более объемных диизопропилфенильных заместителей при атомах азота имино-групп в случае комплекса Y **12** приводило к еще большему снижению активности каталитической системы на его основе. В случае 12/AliBu₃/TB (1:20:1) при использовании 500 эквивалентов изопрена выход полимера составлял всего 68% за 60 минут. При этом вне зависимости от ионного радиуса центрального иона редкоземельного металла и объема арильных заместителей в $[NC_{sp2}N]$ пинцерном лиганде, все комплексы продемонстрировали высокую стереоселективность с образованием 1,4-цис-полиизопрена до 95.3–99.7% [48]. Также авторы отмечали, что комплексы металлов, для которых характерно устойчивая степень окисления +2 (Sm 15, Eu 16 и Yb 21) оказались абсолютно неактивны в полимеризации изопрена.

Дихлоридные производные Y, Dy, Ho, Tm 24–27, содержащие $[NC_{sp2}N]$ пинцерный лиганд на основе 1,3-дизамещенного бензола с оксазолиновыми донорными группам, в комбинации с AlR_3 (R = Me, Et, iBu) и боратами (HNB, TB, $B(C_6F_5)_3$) демонстрируют высокую активность и селективность в полимеризации изопрена и позволяют полимеризовать до 500 эквивалентов с количественным выходом за 30-60 минут [49]. Напротив, комплексы Sc 23 и Lu 24, содержащие ионы металлов с наименьшими ионными радиусами, оказались практически неактивны, и в аналогичных условиях давали полимер с выходом, не превышающим 7%. При этом в присутствии каталитических систем комплексов 24 - 27наблюдалось образование на основе преимущественно 1,4-цис-полиизопренов с селективностью до 90.8–99.5%. Во всех случаях полученные полимеры характеризовались достаточно широкими индексами полидисперсности (1.71–2.76). Авторы отмечали, что используемых сокатализаторов (AlR_3) борорганических природа И соединений) не оказывала существенного влияния на активность И селективность каталитических систем [49].

В работе [50] была исследована каталитическая активность дихлоридных комплексов редкоземельных металлов **30–36** и **37–40**, содержащих несимметричные [NC_{sp2}O] и [NC_{sp2}S] пинцерные лиганды, в составе трехкомпонентных каталитических систем совместно с AliBu₃ и TB (Ln/AliBu₃/TB = 1:25:1). Авторы отмечали, что их активность оказалась

существенно ниже, по сравнению с активностью комплексов **4–22** на основе симметричного 1,3-дизамещенного бензола с двумя донорными ArN=CHиминогруппами. Для комплексов Y **30–33** и Gd **36**, Gd **39** при соотношении мономер катализатор 500/1 умеренные и высокие конверсии 64–96% достигались при комнатной температуре только за 8 часов. При этом для комплексов Y с $[NC_{sp2}O]$ пинцерным лигандом было обнаружено снижение активности в полимеризации изопрена с увеличением объема арильных заместителей при иминных атомах азота. Несмотря на меньшую активность, комплексы **30–33**, **36** и **39** также обеспечивали высокую стереоселективность процесса полимеризации, давая 1,4-цис-полиизопрен с селективностью до 95.3–99.0%. Авторы отмечали, что аналогичные комплексы Lu **34** и **35** оказались неактивны в полимеризации изопрена [50].

Дибромидные комплексы редкоземельных металлов с $[CC_{sp2}C]$ пинцерным лигандом, содержащим карбеновые донорные группы, показали высокую активность в полмеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем с AlR₃ (R = Me, Et, iBu) и [Ph₃C][B(C₆F₅)] (Ln/AlR₃/TB) = 1:20:1) [51,52]. Было обнаружено влияние ионного радиуса центрального редкоземельного атома металла на активность трехкомпонентных каталитических Наибольшую активность продемонстрировал систем. комплекс Nd 44 в сочетании с AlEt₃ и TB, который позволил получить при использовании 1000 эквивалентом мономера полимер с количественным выходом за 15 минут при комнатной температуре. В тех же условиях аналоги Gd 46 и Dy 47 показали меньшую активность, и полная конверсия достигалась за 30 минут, тогда как комплекс Sm 45 не проявил активности в полимеризации изопрена. Все комплексы продемонстрировали высокую стереоселективность в полимеризации изопрена и позволяли получить полимеры, содержащие до 99.6% цис-1,4-звеньев. С другой стороны, полимеры, полученные c использованием в качестве катализаторов комплексов 41-50, характеризовались достаточно широким молекулярно-

массовым распределением (2.02–2.86), что, по мнению авторов, может объясняться медленным инициированием в сочетании с быстрым ростом полимерной цепи [51].

Среди углерод-центрированных пинцерных лигандов, применявшихся в химии редкоземельных металлов известны также пинцерные лиганды на основе бис(пиразолил)метана [53] и орто-NMe₂-дизамещенного дифенилметана [54,55], для которых связывание с ионами редкоземельных металлов осуществляется за счет ковалентной связи Ln–C_{sp3} и координации атомов азота пиразолильных колец, либо NMe₂ групп соответственно.

В работе [53] было показано, что бис(пиразолил)метанидный анион может быть введен в координационную сферу атома редкоземельного металла счет селективной межмолекулярной активации sp'за гибридизованной связи С–Н бис(пиразолил)метана (3,5-Me₂C₃HN₂)₂CH₂. Так, вне зависимости мольного соотношения реагентов реакция OT (3,5трис(аклильного) комплекса иттрия $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с Me₂C₃HN₂)₂CH₂ проходила с образованием гомолептического комплекса Y[CH(N₂C₃HMe₂₋3,5)]₃ (51; Схема 6) [53]. Напротив, при использовании в соединений бис(алкильных) качестве исходных комплексов иттрия $[L]Y(CH_2SiMe_3)_2(THF),$ стабилизированных различными объемными азотсодержащими лигандами [L]: амидопиридинатным (Ap'H), би-И AmdH, тридентатными амидинатными лиганды (бидентатный И тридентатный AmdOMeH), также объемным a пентаметилциклопентадиенильным лигандом (Ср*Н), их взаимодействие с эквимольным количеством (3,5-Me₂C₃HN₂)₂CH₂ происходит селективно с соответствующих образованием смешано-алкильных комплексов $[Ap']Y(CH_2SiMe_3)[CH(N_2C_3HMe_{2-3.5})](THF)$ (52), $[Amd]Y(CH_2SiMe_3)[CH(N_2C_3HMe_{2-3,5})]$ (53),[AmdOMe]Y(CH₂SiMe₃)[CH(N2C3HMe_{2.3.5})] (54),И Ср*Y(CH₂SiMe₃)[CH(N₂C₃HMe_{2-3,5})] (**55**) (Схема 6), содержащих одновременно две различные связи Y-C [53].



Схема 6.

Согласно данным РСА в комплексе 51 три бис(пиразолил)метанидных лиганда связаны с атомом иттрия симметрично: ковалентной связью У-С и двумя координационными связями Y-N. Координационное число атома иттрия в 51 равно девяти. Расстояния У-С, найденные в 51, составляют Å. 2.5656(13)-2.5781(13) что существенно больше соответствующих значений в описанных ранее моно-, бис- и трис(алкильных) комплексах иттрия [56-59]. В тоже время расстояния У-N несколько короче (2.4651(11)-2.5510(11) Å) и попадают в интервал значений, характерных для координационных связей Y–N [60–64]. Пиразольные циклы трех

бис(пиразолил)метильных лигандов не лежат в одной плоскости – диэдральные углы, образованные плоскостями пиразольных циклов, составляют 113–115° [53].

Согласно РСА основной особенностью, обнаруженной в строении комплексов 52–55, является сильное различие в длинах связей Y-C_{Alkvl} и Y-CH(Pyr)₂. Длины связей между атомами иттрия и метиленовыми атомами углерода CH₂SiMe₃ групп в комплексах 52–55 несколько различаются (2.4380(19), 2.376(3), 2.4442(17) и 2.4618(17) Å, соответственно), что обусловлено различными значениями координационных чисел атома иттрия (7, 6, 7 и 9 соответственно). Однако они попадают в интервал соответствующих значений, обнаруженных в диалкильных комплексах иттрия, содержащих амидопиридинатные, амидинатные И пентаметилциклопентадиенильные лиганды [65–74]. С другой стороны расстояния между атомами иттрия и метиновыми атомами углерода бис(пиразолил)метильных лигандов в смешано-алкильных комплексах 52–55 существенно больше (2.5532(19) Å для 52; 2.550(2) Å для 53; 2.5644(19) Å для 54; 2.5351(18) Å для 55). Такое увеличение расстояний Y-CH(Pyr)₂ авторы объясняют наличием координации на металлоцентр объемных пиразолильных циклов, которая препятствует более близкому расположению метанидного атома углерода. Как и в случае гомолигандного комплекса 51, в комплексах 52–55 расположены пиразольные циклы под углом относительно друг друга; значения диэдральных углов между плоскостями 108.5° 111.5°, 124.9°, 124.7° пиразольных циклов составляют И соответственно [53].

Также авторы отмечают, существенные различия констант спинспинового взаимодействия ${}^{13}C-{}^{89}Y$ (${}^{89}Y$: 100%, $J = {}^{1}/_{2}$), которые обнаруживаются в ${}^{13}C$ спектрах ЯМР для $Y-C_{Alkyl}$ и $Y-CH(Pyr)_2$ групп комплексов 52–55 в растворе. Метиленовые атомы углерода $Y-C_{Alkyl}$ групп проявляются в ${}^{13}C$ ЯМР спектрах комплексов 52–55 в виде дублетов в

области 28.6–35.6 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия 35.0– 37.6 Гц. Тогда как метиновым атомам углерода Y–CH(Pyr)₂ в ¹³C{¹H} ЯМР спектрах соответствуют дублеты при 57.7–60.6 м.д. с меньшими константами сипин-спинового взаимодействия 16.2–18.0 Гц [53].

В работе [53] также была изучена реакционная способность различных Y-C_{Alkvl} $Y-CH(Pyr)_2$ 52 связей комплекса по отношению И К $H_2NC_6H_3$ -*i*Pr₂-2,6 диизопропиланилину И фенилсилану PhSiH₃. Было показано, что обе реакции проходят по связи Y-C_{Alkvl}. Реакция с H₂NC₆H₃*i*Pr₂-2,6 проходит с элиминированием тетраметилсилана и образованием амидного производного [Ap']Y(NHC₆H₃-*i*Pr₂-2,6)[CH(C₃HN₂Me₂-3,5] (56; Схема 19). Взаимодействие комплекса 52 с эквимольным количеством фенилсилана легко проходит в растворе толуола и приводит к образованию димерного алкил-гидридного комплекса ${[Ap]Y[CH(C_3HN_2Me_2-3,5)_2](\mu-H)}_2$ (57; Схема 7).



Схема 7.

В комплексе **56** атом иттрия координирован амидопиридинатных лигандом, тридентантным бис(пиразолил)метанидным лигандом, а также атомом азота анилидного фрагмента и атомом кислорода молекулы ТГФ

(координационное число равно 7). Длина связи Y–C между атомом иттрия и метиновым атомом углерода бис(пиразолил)метанидного лиганда составляет 2.544(2) Å, что сопоставимо со значением, обнаруженном в исходном смешано-алкильном производном **52** (2.5532(19) Å) [53].

Согласно данным РСА, комплекс 57 представляет собой димер, в котором два металлоцентра связаны между собой двумя мостиковыми гидридными лигандами, образуя четырехчленный фрамгент Y_2H_2 , основной особенностью которого является несимметричное распределение длин связей Y–H – один из гидрдных лигандов расположен ближе к двум атомам иттрия (Y(1)–H(1) 2.16(3) Å, Y(2)–H(1) 2.11(3) Å), в то время как второй гидридный лиганд заметно удален (Y(1)–H(2) 2.27(3) Å, Y(2)–H(2) 2.25(3) Å) [53].

Для смешаноалкильных комплексов иттрия 52-55 была исследована каталитическая активность в полимеризации изопрена и было показано, что каталитической активностью обладают трехкомпонентные каталитические системы на основе комплексов 52–55 в комбинации с боратами и алюминий органическими соединениями ([Ln]/[B]/AliBu₃, B = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (TB), [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄] (HNB)) [53]. Комплекс **54** проявил наибольшую активность; при использовании 1000 эквивалентов изопрена количественное образование полимера достигалось за 1 и 2 часа при использовании в качестве катионизирующих агентов ТВ и HNB соответственно. Необходимо отметить, что для всех комплексов 52–55 активность трехкомпонентных систем, содержащих ТВ, оказалась выше, по сравнению с системами, в состав которых входил HNB, что, по мнению авторов, объясняется образования N.Nвыделением процессе катионной частицы В диметиланилина PhNMe₂, способного конкурировать с мономером за место в координационной сфере редкоземельного металла. Все комплексы показали высокую стереоселективность в полимеризации изопрена. Происходило образование преимущественно 1,4-цис-полиизопрена (75.7 - 90.4%)с небольшим содержанием 3,4-звеньев (11.7–19.5%), в то время как 1,4-транс-

полиизопрен практически отсутствовал (0.7–4.8%). Полученные полимеры характеризовались высокими молекулярными массами (4.81–9.35×10⁻⁴) и средними индексами полидисперсности (1.70–2.24). Более того, введение пинцерного тридентатного бис(пиразолил)метильного лиганда, связанного с атомом металла, не приводит к снижению активности металлокомплекса в полимеризации изопрена [53].

Недавно для синтеза высоко реакционноспособных комплексов Ln(II) был использован тридентатный $[NC_{sp3}N]$ дифенилметанидный лиганд, содержащий в орто-положениях фенильных колец донорные NMe₂ группы. Было показано, что обменные реакции LnI₂(THF)₂ с дифенилметанидом калия {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]K(THF)}₂ (толуол, 20 °C, 12 часов) позволяют получить соответствующие бис(дифенилметанидные) комплексы [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ln (Ln = Yb (**58**), Sm (**59**); Схема 8), не содержащие координированных молекул ТГФ [54].

Также на основе орто-NMe₂ замещенного дифенилметана были получены производные Ln(III) { $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln(\mu-Cl)$ }₂ (Ln = Sc (**60**), Y (**61**); Схема 8) по обменной реакции безводных хлоридов LnCl₃ (Ln = Sc, Y) с дифенилметанидом калия { $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]K(THF)$ }₂ [55].



Схема 8.

Было показано, что тип координации потенциально тридентатного [NC_{sp3}N] пинцерного дифенилметанидного лиганда определяется ионным радиусом иона редкоземельного металла, который, в свою очередь, зависит от его валентности. Так в комплексах Ln(II) (Ln = Yb, Sm) 58 и 59 оба дифенилметанидных лиганда являются тридентатными и связаны с металлоцентрами за счет центрального метанидного атома углерода и двух атомов азота NMe₂ групп, образуя пинцерную [NC_{sp3}N] структуру с двумя пятичленными металлоциклами LnCCCN [54]. Тип связывания металлметаллациклов лиганд внутри пятичленных различен. Один ИЗ металлоциклов LnCCCN сильно изогнут вдоль оси CH-NMe₂, что приводит к практически ортогональному расположению плоскостей СССИ и LnCN (96.0(2) и 99.4(2)° в 58; 97.2(2) и 100.3(2)° в 59). Причиной столь сильного искажения является координация ипсо- и орто-атомов углерода одного из фенильных колец дифенилметанидного лиганда на металлоцентры (Ln-C(Ar): 2.730(4)-2.864(4) Å в 58; 2.779(2)-2.883(2) Å в 59). Несмотря на больший ионный радиус Sm(II) расстояния Ln-C(Ar) в 59 очень близки к таковым в комплексе Yb(II) 58. Второй пятичленный металлоцикл LnCCCN в каждом лиганде характеризуется отсутствием коротких контактов Ln-C(Ar) и менее искаженной геометрией с большими диэдральными углами между плоскостями СССМ и LnCN (159.7(2) и 171.7(2)° в 58; 158.8(2) и 172.0(2)° в 59). Таким образом, в комплексах 58 и 59 тридентатные [NC_{sp3}N] пинцерные дифенилметанидные лиганды координированы на металлоцентры по κ^{1} -N- η^{4} -СССМ-типу [54].

В отличие от производных двухвалентных лантаноидов **58** и **59**, в комплексах Ln(III) **60** и **61** только одна группа NMe₂ каждого лиганда координируется на ион редкоземельного металла, в то время как вторая группа повернута в сторону от металлоцентра [55]. Бидентатная координация лиганда $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^-$ с ионами Sc³⁺ и Y³⁺ реализуется за счет ковалентной связи Ln–C_{sp3} и координационных связей Ln–N, при этом

контакты между ипсо- и орто-атомами углерода Ph-кольца внутри пятичленных металлацилов LnCCCN не реализуются.

Было продемонстрировано, что комплексы Ln(II) **58** и **59**, содержащие $[NC_{sp3}N]$ пинцерные дифенилметанидные лиганды, являются эффективными и селективными катализаторами широкого ряда межмолекулярных реакций гидрофунционализации, заключающихся в присоединении связей E–H (E = P, N, Si, S, в том числе и sp³-C) к кратным C=C и C=C связям алкенов и алкинов [54].

Комплекс **58** Yb(II) эффективным оказался И селективным катализатором гидробензилирования стирола 2-метилпиридином и 2,6диметилпиридином. Ключевой стадией этих реакций является селективная активация sp³-связей CH метильных групп в орто-положении пиридинового кольца с последующим внедрением стирола по образующейся связи М-С продукта СН-активации. Присоединение 2-метилпиридина по связи С=С стирола в присутствии 58 проходило исключительно с образованием линейного продукта присоединения против правила Марковникова 2-(PhCH₂CH₂CH₂)C₅H₃N. Комплекс Yb(II) **58** позволял достичь 80% конверсии субстратов за 24 ч при 70 °C, тогда как комплекс Sm(II) 59 оказался не активным. Авторы отмечают, что в присутствии 58, несмотря на более высокую реакционную способность sp²-гибридизованных CH связей по сравнению с sp³, происходит исключительно образование продуктов гидробензилирования стирола, тогда как продуктов гидроарилирования **58** обнаружено не было. Комплекс также позволяет провести гидробензилирование 2,6-диметилпиридином, стирола демонстрируя превосходную региоселективность И обеспечивая исключительное образование линейных продуктов анти-Марковниковского присоединения. эквимолярных Реакция количеств 2,6-диметилпиридина И стирола $([St]:[Me_2Pyr]:[Cat] = 50 : 50 : 1)$, катализируемая комплексом Yb(II) 58, за 24 часа позволяет получить продукт гидробензилирования с выходом 69%.

Кроме того, **58** продемонстрировал высокую хемоселективность, позволяя получать продукт моноприсоединения 2-Me-6-(PhCH₂CH₂CH₂)C₅H₃N с селективностью 95%. В присутствии избытка стирола ([St]: [2,6-Me₂Pyr] = 2.5: 1) комплекс **58** позволял осуществить внедрение стирола по связям CH каждой из метильных групп 2,6-диметилпиридина с образованием 2,6-(PhCH₂CH₂CH₂)₂C₅H₃N с селективностью 92%. Авторы также отмечали, что при использовании пиридина и 2-фенилпиридина в качестве CH-субстрата, комплекс **58** оказался неактивным в образовании связи C–C [54].

Бис(дифенилметанидные) комплексы Ln(II) **58** и **59** оказались активны в катализе присоединения пирролидина к стиролу [54]. Количественное образование продукта присоединения против правила Марковникова $PhCH_2CH_2N(CH_2)_4$ в присутствии 2% мольн. **58**, либо **59** достигалось за 72 часа при 70 °C. При этом комплексы **58** и **59** позволяют проводить гидроаминирование стирола пирролидином даже при комнатной температуре с количественным образованием единственного продукта $PhCH_2CH_2N(CH_2)_4$ за 5 дней.

Комплексы Ln(II) 58 и 59 также проявили высокую активность в межмолекулярном гидрофосфинировании стирола вторичными (R_2PH , R =Ph. Cy) $(PhPH_2)$ фосфинами. Оба И первичным комплекса исключительную региоселективность, продемонстрировали приводя К образованию продуктов присоединения против правила Марковникова $R_2PCH_2CH_2Ph$ (R = Ph, Cy), либо PhP(H)CH₂CH₂Ph соответственно [54]. В случае гидрофосфинирования стирола первичным PhPH₂ при использовании эквимольных количеств субстратов комплексы 58 и 59 позволяют получать продукт однократного алкилирования фенилфосфина стиролом С селективностью 96% (для Sm(II) 59). Тогда как в присутствии избытка стирола (2.5 эквив.) в аналогичных условиях был получен третичный фосфин PhP(CH₂CH₂Ph)₂ с высокими выходами (75–88%). Также комплексы 58 и 59 позволяют реализовать гидрофосфинирование интернальной двойной связи

C=C цис-стильбена с образованием продукта присоединения PhCH₂CH(Ph)P(H)Ph с выходами 89–94% за 120 часов при 100 °С. Гидрофосфинирование тройных связей фенилацетилена и дифенилацетилена Ph₂PH и PhPH₂ в присутствии 2% мольн. **58** и **59** проходит существенно легче по сравнению с гидрофосфинированием двойных связей, и количественная конверсия субстратов достигалась за 20 часов при 70 °С (Схема 88) [54]. Присоединение Ph₂PH к PhC=CH происходит против правила Марковникова, причем преимущественно образуются Z-изомеры со стереоселективностью до 73–90%. Присоединение PhPH₂ и Ph₂PH к толану в присутствии 58 и 59 проходит с количественной конверсией субстратов за 20 часов при 70 °С с образованием смеси E/Z-изомеров в примерно равных количествах [54].

В работе [54] было показано, что комплексы 58 и 59 являются эффективными катализаторами гидросилилирования алкенов и ацетиленов фенилсиланом. В реакции присоединения PhSiH₃ к нон-1-ену и стиролу комплексы 58 и 59 демонстрируют близкую активность и обеспечивают количественную конверсию субстратов за 1.7–2.5 ч в присутствии 2% мольн. катализаторов (C_6D_6 , 20 °C). Было показано, что региоселективность каталитического образования связи Si-C, в присутствии 58 и 59, определяется как природой субстрата, так и природой металла. В случае нон-1-ена, все комплексы обеспечивали исключительное образование линейного продукта присоединения n-C₉H₁₇SiH₂Ph, тогда как для стирола наблюдалось образование только разветвленного продукта присоединения PhCH(Me)SiH₂Ph. Комплексы Ln(II) 58 и 59 также позволяют реализовать присоединение PhSiH₃ И К интернальным СВЯЗЯМ углерод-углерод. Гидросилилирование цис- и транс-стильбенов с PhSiH₃ требует более жестких условий по сравнению с терминальными алкенами. В присутствии 2% мольн. комплексов 58 и 59 в C₆D₆ при 70 °C за 72 часа наблюдалось образование PhCH₂CH(Ph)SiH₂Ph с выходом 88 и 76% соответственно. Присоединение PhSiH₃ к интернальной связи C≡C толана в присутствии **58** и **59** в аналогичных условиях приводит к образованию смеси E,Z-продуктов гидросилилирования PhCH=C(Ph)SiH₂Ph с выходами 92 и 80%, с преимущественным образованием *E*-изомера 80 и 69% соответственно [54].

Комплексы Ln(II) 58 и 59 активны и в реакциях межмолекулярного гидротиолирования и катализируют присоединение фенилтиола, бензилтиола и циклогексилтиола к стиролу (без растворителя, 2% мольн., 70 °C, 20–40 ч) [54]. Во всех случаях гидротиолирование проходило с образованием продуктов присоединения против правила Марковникова. Наиболее активным субстратом в реакции со стиролом оказался фенилтиол, и количественное образование продукта в присутствии 58 и 59 достигалось за 20 часов при 70 °C. Присоединение PhCH₂SH и CySH к стиролу проходит заметно медленнее и высокая конверсия субстратов (95–99% для PhCH₂SH; 63–90% для CySH) наблюдалась только через 40 ч в аналогичных условиях. Гидротиолирование α,α-дизамещенного алкена α-Ме-стирола PhSH также может быть реализовано в присутствии комплексов 58 и 59 с образованием продукта присоединения против правила Марковникова с выходом 56–74%. 59 58 И Однако, комплексы неактивны авторы отмечали, что В присоединении PhSH, CySH и PhCH₂SH к интернальным связями C=C цис- и транс-стильбенов. Комплексы 58 и 59 продемонстрировали высокую активность в каталитическом гидротиолировании терминальной тройной связи С≡С фенилацетилена различными тиолами PhSH, PhCH₂SH и CySH [54]. Количественная конверсия фенилацетилена и тиолов в присутствии 2% мольн. комплексов 58 и 59 достигалась за 20 часов при 70 °C, при этом наблюдалось образование исключительно продуктов присоединения против правила Марковникова виде смеси транс-изомеров В цис-И С преимущественным содержанием (E)-PhCH=CHSR до 62-81%. Несмотря на высокую активность комплексов 58 и 59 в гидротиолировании терминальной связи С≡С фенилацетилена, они оказались абсолютно неактивны В гидротиолировании интернальной связи C=C толана.

1.2. Комплексы редкоземельных металлов с азот-центрированными пинцерными лигандами.

Среди пинцерных лигандов, используемых ДЛЯ получения металлорганических производных редкоземельных металлов известны также азот-центрированные орто-дизамещенных И лиганды на основе дифениламинов, 1,8-дизамещенных карбазолов 2,5-дизамещенных И пирролов, содержащих различные донорные группы. При этом в отличие от углерод-центрированных пинцерных лигандов, для азот-содержащих аналогов связывание с металлоцетром осуществляется за счет ковалентной связи Ln-N.

Серия бис(алкильных) комплексов редкоземельных металлов с [NNN] пинцерными лигандами на основе орто-дизамещенных дифениламинов {[2,6-iPr₂C₆H₃N=CHC₆H₄]₂N}Ln(CH₂SiMe₃)₂ (Ln = Sc (62), Y (63), Lu (64)) [75], содержащих донорные иминовые фрагменты, была получена по реакции элиминирования алкана при действии на трис(аклильные) комплексы Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₃ замещенного дифениламина (Схема 9).





Проведение аналогичных реакций в случае бис(окзалил) замещенного дифениламина также позволило получить серию бис(акильных) производных $[(4-RC_3NOC_6H_4)_2N]Ln(CH_2SiMe_2R')_2$ (R = *i*Pr, R' = Me, Ln = Sc (**65**), Lu (**66**); R = *i*Pr, R' = Ph, Ln = Y (**67**); R = Ph, R' = Ph, Ln = Y (**68**); R = Bn, R' = Ph, Ln = Y (**69**)) [76,77]. При этом авторы отмечали, что в случае трис(алкильных) производных редкоземельных металлов, содержащих наименее объемные алкильные CH₂SiMe₃ группы, удалось выделить бис(алкильные) производные

только для редкоземельных металлов с небольшими ионными радиусами Sc и Lu (комплексы 65 и 66 соответственно). В случае лантаноидов (Y и Tm) с большими ионными радиусами аналогичные реакции элиминирования алкана приводили к образованию димерных моноалкильных комплексов [($\{4-iPrC_3NOC_6H_4\}$ {OCH₂C(*iPr*)N=C(CH₂SiMe₃)C₆H₄}N)Ln(CH₂SiMe₃)]₂ (Ln = Y (70), Tm (71); Схема 10) [76]. Комплексы 70 и 71 образуются в результате миграции одной триметилсилилметильной группы в бис(алкильном) комплексе от металла к одному оксазолиновому кольцу с последующим раскрытием последнего с образованием связи Ln–O [76].



Схема 10.

В отличие от комплексов редкоземельных металлов, содержащих [NC_{sp2}N] пинцерные лиганды на основе 1,3-дизамещенных бензолов с иминовыми [48] и оксазолиновыми [49] донорными группами, в которых пинцерные лиганды имеют практически плоское строение, в комплексах 62-64, а также 65 и 66 пинцерные лиганды на основе дифениламинов являются неплоскими [76,77]. Два фенильных кольца дифениламидных фрагментов практически ортогональны значения друг другу; **V**ГЛОВ между ИХ 73.0-76.4°. Длины связей Ln-N_{amido} плоскостями лежат в интервале

(2.327(3) Å для Sc 62 и 2.252(4) Å для Sc 65; 2.282(4) Å для Y 63; 2.238(3) Å для Lu 64 и 2.263(5) Å для Lu 66) существенно короче по сравнению с координационными связями между атомами редкоземельных металлов и атомами азота донорных иминных групп (2.327(3) и 2.344(3) Å для Sc 62; 2.429(4) и 2.457(4) Å для Y 63; 2.386(3) и 2.406(3) Å для Lu 64) и оксазолиновых заместителей (2.252(4) и 2.253(4) Å для Sc 65; 2.303(5) и 2.320(5) Å для Lu 66).

В работе [75] сообщалось об использовании комплексов 62-64 в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла є-капролактона (ε-CL). Все комплексы продемонстрировали высокую активность И позволяют полимеризовать до 12000 эквивалентов мономера при комнатной температуре за 2–3 часа, при этом во всех случаях полученные полимеры характеризовались достаточно узким молекулярно-массовым распределением (1.26–1.67). Также в работе [75] было показано, что комплексы 62-64 могут быть использованы и для получения сополимеров єкапролактона и β-бутиролактона (β-BBL), однако, как при использовании эквимольной смеси мономеров (ϵ -CL/ β -BBL = 1:1), так и при использовании трехкратного мольного избытка β -BBL ((ϵ -CL/ β -BBL = 1:3), образующиеся полимеры содержали не более 12–18% β-BBL-звеньев.

В работе [76] комплексы 65 и 66 были использованы в качестве катализаторов полимеризации изопрена в составе двухкомпонентных каталитических систем совместно с боратами (ТВ, либо HNB). Было показано, что каталитические системы их основе (Ln/TB = 1:1) при 500 использовании эквивалентов изопрена позволяют достичь количественной конверсии мономера за 6 и 3 часа соответственно, приводя к образованию 1,4-транс-полиизопренов с высокой селективностью до 99% [76]. Стоит отметить, что комплексы [(S,S')-Phebox-*i*Pr]LnCl₂(THF)₂] Sc 23 и Lu 24 с [NC_{sp2}N] пинцерными лигандами на основе 1,3-дизамещенного бензола с оксазолиновыми донорными группами В составе

трехкомпонентных каталитических систем (Ln/AliBu₃/TB = 1:20:1) были неактивны в полимеризации изопрена, тогда как для аналогичных комплексов [(S,S')-Phebox-*i*Pr]LnCl₂(THF)₂] металлов с большими ионными радиусами (Y, Dy, Ho, Tm) наблюдалось образование 1,4-цис-полиизопренов с селективностями 90.8–99.5%.

В работах [78–80] для синтеза бис(алкильных) комплексов редкоземельных металлов [(2-R₂P-4-R'-C₆H₃)₂N]Ln(CH₂SiMe₃)₂ (THF)_n (72–79) успешно использовали моноанионный [PNP] бис(фосфинофенил)амидый лиганд. Комплексы 72–79 были получены по реакции элиминирования алкана при действии фосфин-замещенного дифениламина (2-R₂P-4-R'-C₆H₃)₂NH на трис(аклильные) производные Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ (Cxema 11).



Схема 11.

РСА, проведенный для комплексов Y 75 и Lu 78, подтвердил тридентатную координацию [PNP] пинцерного лиганда на ионы Ln(III), которая реализуется за счет ковалентной связи Ln–N (2.306(3) Å для 75; 2.245(4) Å для 78) и координационных связей Ln–P (2.953(3) и 2.945(3) Å для 75; 2.853(4) и 2.855(4) Å для 78) [78–80]. Также как и в случае комплексов Ln(III) с пинцерными [NNN] дифениламидными лигандами с иминовыми [75] и оксазолиновыми [76] донорными группами, в комплексах 75 и 78 реализуется неплоская геометрия лиганда. Плоскости замещенных арильных колец при амидном атоме азота повернуты относительно друг друга на 67.1 и 64.2° соответственно.

Использование [PNP] пинцерного лиганда позволило получить редкий пример диметильного комплекса скандия $[(2-iPr_2P-4-MeC_6H_3)N_2]ScMe_2$ (80; Схема 12). Комплекс 80 был получен при действии двух эквивалентов MeLi·LiBr на соответствующее дихлоридное производное $[(2-iPr_2P-4-MeC_6H_3)N_2]ScCl_2$ [81]. Также было показано, что обработка 80 избытком AlMe₃ в бензоле при 25 °C приводит к образованию гетеробиметаллического комплекса, содержащего метилиденовый фрагмент $[(2-iPr_2P-4-Me-C_6H_3)_2N]Sc(\mu^3-CH_2)(\mu^2-Me)_2[AlMe_2]_2$ (81; схема 24) [81].



Схема 12.

Бис(алкильные) комплексы Y 75 и Lu 78 были использованы в качестве исходных реагентов для получения соответствующих полигидридных производных. Было показано, что гидрогенолиз Y 75 и Lu 78 в толуоле молекулярным H₂ (10 атм) приводит к образованию трехъядерных гексагидридных комплексов [(PNP)Ln(μ -H)₂]₃ (Ln = Y (82), Lu (83); Cxeмa 25) [78]. Более того, проведение гидрогенолиза бис(алкильных) комплексов (PNP)Ln(CH₂SiMe₃)₂ 75 и 78 в присутствии катионизирующего агента – кислоты Бронстеда [HNEt₃][BPh₄] (0.5 эквив.) в ТГФ позволяет получить двухъядерные катионные тригидридные комплексы [{(PNP)Ln}₂(μ -H)₃][BPh₄] (Ln = Y (84), Lu (85); Cxeмa 13) [78].



Схема 13.

Согласно РСА в комплексах [(PNP)Ln(μ -H)₂]₃ **82** и **83** три фрагмента (PNP)Ln связаны шестью мостиковыми гидридными лигандами. Два из шести являются μ^3 -мостиковыми и расположены над и под плоскостью Ln₃. Четыре оставшихся гидридных лиганда являются μ^2 -мостиковыми и попарно связаны только с двумя металлоцентрами. При этом два μ^2 -мостиковых гидридных лиганда лежат в плоскости Ln₃, в то время как два оставшихся лиганда расположены над и под плоскостью Ln₃. В комплексах Y **82** и Lu **83** три лиганда являются тридентатными, образуя пинцерную структуру за счет ковалентной связи Ln–N и двух координационных связей Ln–P. При переходе к димерным катионным гидридным производным [{(PNP)Ln}₂(μ -H)₃][BPh₄] **84** и **85** связывание двух металлоцентров осуществляется посредством трех μ^2 -мостиковых гидридных атомов [78].

Среди азот-центрированных пинцерных лигандов, которые использовались в металлорганической химии редкоземельных металлов, известны также производные на основе 1,8-дизамещенного карбазола, содержащие пиразолильные, оксазолиновые, фосфиновые и иминофосфиновые донорные группы.

Депротонирование пиразолил замещенных карбазолов 3,6-Me₂-1,8- $(C_3H_2N_2-R-2)_2$ -CarbH (R = Me, *i*Pr) с помощью Lu(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ легко протекает при комнатной температуре в толуоле и приводит к образованию соответствующих бис(алкильных) комплексов [3,6-Me₂-1,8-(C₃H₂N₂-R-2)₂-
Carb]Lu(CH₂SiMe₃)₂ (R = Me (**86**), *i*Pr (**87**); Схема 14) [82]. Согласно РСА в комплексе **87** реализуется [NNN] пинценрная координация замещенных карбазолильных лигандов на катионы лютеция. При этом лиганд является неплоским и несколько искажен за счет отклонения атома Lu и атомов азота пиразолильных циклов от плоскости карбазолильного фрагмента. Отклонение атома лютеция от плоскости карбазольного цикла составляет 0.649 Å, тогда как отклонение атомов азота пиразолильных циклов несколько взота пиразолильных циклов несколько взота пиразолильных циклов несколько взота пиразолильных циклов несколько взота пиразолильных циклов несколько меньше (0.498 и 0.566 Å). Две алкильные CH₂SiMe₃ группы расположены по разные стороны относительного [NNN] пинцерного лиганда.



Схема 14.

Комплексы **86** и **87** проявляют высокую термическую стабильность – при нагревание их растворов в бензоле-d₆ при 75 °C в течение 12 часов признаков их распада обнаружено не было. Однако гидрогенлиз комплекса **87** молекулярным водородом (4 атм.) при 50 °C в растворе толуола сопровождался активацией C_{sp2} –H связи пиразолильного цикла. Продуктом реакции является трехъядерный пента-гидридный комплекс лютеция {[(CzPz*i*Pr)Lu]₂[(CzPz*i*Pr^{-H})Lu](µ-H)₅} (**88**; Схема 15) [82], который содержит два иона Lu, координированные моноанионным карбазолильным лигандом, тогда как третий связан с дианионным лигандом. Образование дианионного лиганда с ковалентной связью Lu–C_{Ругаго1} является следствием активации связи С_{sp2}–H одного из пиразольных колец. Три атома Lu в комплексе **88** связаны между собой посредством пяти мостиковых гидридных лигандов, три из которых являются µ²-мостиковыми (Lu–(µ²-H) 1.91–2.14 Å), а два – µ³-мостиковыми (Lu–(µ³-H) 1.86–2.32 Å) [82].



Схема 15.

Бис(оксазолинил)замещенный карбазол (CzxH) реагирует с $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с элиминированием одной из алкильных групп, приводя к образованию бис(алкильных) комплексов (CzxR)Ln(CH₂SiMe₃)₂ (Ln = Y (**89**), Er (**90**), Yb (**91**); Схема 16) с высокими выходами [83]. Также было показано, что бис(алкильные) производные **89–91** могут быть получены и по обменным реакциям соответствующих дихлоридных производных (Czx)LnCl₂(THF) с двумя эквивалентами LiCH₂SiMe₃ [83]. Обработка бис (алкильного) комплекса иттрия **89** с [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] приводит к катионному алкильному производному [(Czx)Y(CH₂SiMe₃)]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (**92**) [83].





Депротонирование $3,6-tBu_2-1,8-(PPh_2)_2$ -карбазола трис(диметиламино бензильными) производными редкоземельных металлов Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₃ приводит к образованию соответствующих бис(диметиламинобензильных) комплексов [3,6-tBu₂-1,8-PPh₂-C₁₂H₄N]Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂ (Ln = Sc (**93**), Y (**94**), Er (**95**); Схема 17) [84]. Иттриевый комплекс **94** был охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа, который показал, что карбазолильный лиганд является тридентатным и связан с атомом иттрия за счет ковалентной связи Y–N (2.408(4) Å) и координационных связей Y–P (3.116(5) и 3.177(5) Å).



Схема 17.

Комплексы 93-95 в сочетании с боратом [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] обладают высокой активностью в полимеризации изопрена [84]. Например, комплекс 94 позволяет достичь количественной конверсии 500 эквивалентов мономера за 5 минут. Активность аналогов Sc 93 и Er 94 оказалась существенно ниже, и количественно образование полимера наблюдалось через 10 и 30 минут соответственно. Все комплексы продемонстрировали высокую цис-1,4селективностью (97.6–99.0%). Также авторы отмечали [84], что проведение полимеризации как при пониженной (0 °C), так и при повышенной (40 °C) температурах не оказывало существенного влияния на активность и селективность двухкомпонентных каталитических систем на основе комплексов 93-95 [84].

В отличие от пиразолил- и оксазолин-замещенных карбазолов, использование бис(иминофосфин) замещенных лигандов не позволило получить соответствующие бис(алкильные) комплексы редкоземельных элементов. В работе [85] было показано, взаимодействие что с $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ при -78 °C в толуоле-d⁸ сопровождается образованием бис(алкильных) комплексов (CzPNAr)Lu(CH₂SiMe₃)₂ (Ln = Lu, Ar = Ph (96), C_6H_4i Pr-4 (97); Схема 18), которые были идентифицированы методом ЯМР спектроскопии в растворе.

39

Бис(алкильные) производные 96 и 97 нестабильны и уже при температуре подвергаются комнатной распаду С последовательным элиминированием двух алкильных групп CH₂SiMe₃ в виде SiMe₄ за счет активации орто-СН связи фенильных колец при двух атомах фосфора [NNN] пинцерного лиганда. Продуктами распада являются комплексы 99 и 100 (Схема 18), содержащие трианионный лиганд. Согласно РСА в комплексе **100** атом Lu связан с трианионным лигандом за счет ковалентной связи Lu–N (2.348(3) Å) и двух ковалентных связей Lu-C_{sn2} (2.425(3) и 2.451(3) Å). При этом координация иминных атомов азота на атом лютеция сохраняется. Примечательно, что расстояния Lu-N_{imino} (2.291(3) и 2.298(3) Å) оказываются существенно короче по сравнению с длиной ковалентной связи Lu-N_{carbazol} (2.348(3) Å) [85].

Также, В работе [85] было показано, взаимодействие ЧТО $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ имеющего несколько больший ионный радиус металлоцентра по сравнению с лютецием, с бис(иминофосфин)карбазолом $3,6-Me_2-1,8-(Ph_2P=NAr)_2-CarbH$ (Ar = $C_6H_2Me_3-2,4,6$) сразу приводит к образовнию продукта активации 101 (Схема 18), аналогичного комплексам 99 и 100 [85].



Схема 18.

Чтобы избежать реакции CH-активации фенильных колец при атомах фосфора иминофосфиновых групп, авторами работы [86] было предложено использовать замещенный карбазолильный лиганд, содержащий диоксафосфолановые cyclo-(CH₂O)₂P-фрагменты. Было показано, что

замещенный карбазол (CzOxP)Н легко реагирует с Lu(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ в бензоле-d⁶ с элиминированием одного эквивалента SiMe₄ и двух молекул THF, приводя к образованию пятикоординационного бис(алкильного) комплекса лютеция (CzOxP)Lu(CH₂SiMe₃)₂ (**102**; Cxema 19) [86], который, однако также оказался термически нестабильным и разлагался за счет миграции алкильных групп от атома лютеция к атомам фосфора с раскрытием фосфоланового цикла. Продуктом трансформации являлся биядерный алкоксидный комплекс лютеция **103** (Схема 19) [86].



Схема 19.

В отличие от бис(иминофосфин)карбазольных пинцерных лигандов, применение бис(иминофосфин)пиррола позволило избежать активации орто-СН связей фенильных колец при атомах фосфора. Было показано, что бис(иминофосфин)пиррол 2,5-(Ph₂P=NC₆H₄*i*Pr-4)₂C₄H₂NH легко реагирует с Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ (Ln = Sc, Er, Lu, Y) с образованием соответствующих бис(алкильных) комплексов [2,5-(Ph₂P=NC₆H₄*i*Pr-4)₂C₄H₂N]Ln(CH₂SiMe₃)₂ (Ln = Sc (**104**), Er (**105**), Lu (**106**) [87], Y (**107**) [88]; Схема 20). На примере диамагнитных комплексов Sc и Lu было показано, что они стабильны в растворе даже при повышенной температуре (C₆D₆, 60 °C, 4.5 часа).



Схема 20.

Молекулярная структура комплексов Er 105, Lu 106 и Y 107 была установлена методом PCA, который показал, что [NNN] пинцерные лиганды имеют практически плоское строеине с незначительными отклонениями иминных атомов азота плоскости пирролильного кольца (0.074–0.397 Å). Ожидаемо, расстояния Ln–N_{pyrrole} (2.338(4) Å для 105; 2.297(3) Å для 106; 2.345(3) Å для 107) в силу их ковалентного характера несколько меньшими по сранению с расстояниями между ионами редкоземельных металлов и координированными на них иминовыми атомами азота (2.360(4) и 2.396(4) Å для 105; 2.332(3) и 2.364(4) Å для 106; 2.374(3) и 2.410(3) Å для 107).

Несмотря на стабильность комплексов 104–107, взаимодействие Sm(CH₂SiMe₃)₃(THF)₃, имеющего больший ионный радиус металлоцентра, с бис(иминофосфин)пирролом 2,5-($Ph_2P=NC_6H_4iPr-4$)₂C₄H₂NH сопровождалось активацией орто-СН связи арильного заместителя при иминном атоме азота и κ^4 -[2.5образованию приводило к моноалкильного комплекса $(Ph_2P=NC_6H_3iPr-4)_2C_4H_2N]Sm(CH_2SiMe_3)(THF)_2$ (108; Схема 21). Как сообщают авторы, комплекс 108 достаточно стабилен при низкой температуре и в твердом состоянии, однако при комнатной в растворе температуре медленно превращается в двухъядерный комплекс 109 [88] за счет металлирования орто-СН связей арильного кольца при иминном атоме азота.

42



Схема 21.

Глава 2. Обсуждение результатов

2.1. Синтез алкильных комплексов редкоземельных металлов с моноанионными имидазолил-содержащими пинцерными лигандами на

основе дифенилметана, бензола и карбазола.

Как было показано в литературном обзоре, металлорганические производные редкоземельных металлов с пинцерными лигандами различной природы представляют интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и с прикладной. При этом стабильность и реакционная способность металлокомплекса в первую очередь определяется именно природой координационных сайтов пинцерного лиганда.

В нашем исследовании для синтеза металлоорганических производных редкоземельных металлов была использована серия моноанионных пинцерных лигандов на основе орто-дизамещенного дифенилметана, 1,3дизамещенного бензола и 1,8-дизамещеного карбазола, содержащих Nметилимидазолильные донорные группы.



Рис. 1.

В качестве синтетического подхода к получению предложенных лигандов была использована реакция Стилле, заключающаяся в кросссочетании арилгалогенидов с оловоорганическими соединениями, катализируемая комплексами Pd⁰.

Для синтеза лиганда 1 на первом этапе по реакции Фриделя-Крафтса между дифенилметаном Ph_2CH_2 и избытком *t*BuCl в присутствии AlCl₃ был получен бис(4-трет-бутилфенил)метан [89], который был выделен в виде бесцветных кристаллов после кристаллизации из насыщенного раствора в изопропаноле при –30 °C с выходом 90% (Схема 1). Стоит отметить, что

наличие *t*Ви-заместителей в пара-положениях фенильных колец позволяет решить несколько проблем. Во-первых, они играют роль ориентанта и исключают образование пара-галоген-замещенных продуктов, и, во-вторых, повышают растворимость в ароматических и алифатических углеводородах.



Схема 1.

Последующая реакция бис(4-трет-бутилфенил)метана с двумя эквивалентами Br_2 в присутствии железа в растворе CH_2Cl_2 при комнатной температуре приводит к образованию бис(2-бром-4-трет-бутилфенил)метана (Схема 2) [90]. Было установлено, что при использовании избытка брома и увеличение времени реакции до 24 часов удается повысить его выход до 99%.



Схема 2.

Наряду с бис(2-бром-4-трет-бутилфенил)метаном был осуществлен синтез его иод-замещенного аналога бис(2-иод-4-трет-бутилфенил)метана [91]. Действие двух эквивалентов I₂ на бис(4-трет-бутилфенил)метан в присутствии каталитических количеств периодной HIO₃ и серной H₂SO₄ кислот в растворе CH₃COOH при температуре 70-80 °C приводит к образованию бис(2-йод-4-трет-бутилфенил)метана, который был выделен после кристаллизации из гексана с выходом до 90% в виде бледно-желтых кристаллов (Схема 3).



Схема 3.

Также был осуществлен синтез трисалкилимидазолилолова по реакции металлирования N-метилимидазола *n*BuLi в TГФ при –30 °C и последующем добавлении трисалкилоловохлоридов R₃SnCl (R = Et [92], *n*Bu [93]). Продукты реакций R₃Sn(C₃H₂N₂Me-1) были экстрагированы гексаном для отделения осадка хлорида лития и были очищены путем перегонки при пониженном давлении. Оловоорганические соединения R₃Sn(C₃H₂N₂Me-1) были выделены в виде бледно-желтых вязких жидкостей с выходами 86 (Et) и 92% (*n*Bu) соответственно (Схема 4).





Соединение $[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me-1)C_6H_3]_2CH_2$ (1; Схема 5) было получено по реакции кросс-сочетания Стилле между бис(2-бромо-4-(третбутил)фенил)метаном, либо бис(2-иодо-4-(третбутил)фенил)метаном и трибутилимидазололовом в присутствии 5% Pd[PPh₃]₄. Реакция проводилась в растворе толуола при 130 °C в течение 7 дней (Схема 6).





Продукт реакции 1 был выделен из реакционной смеси и очищен с хроматографии. Последовательное повышение помощью колоночной полярности элюента позволило разделить продукты реакции и исходные реагенты. Так при использовании В качестве элюента смеси гексан/этилацетат (4:1) методом колоночной хроматографии были выделены непрореагировавший бис-(2-бром-4-трет-бутилфенил)метан и побочный продукт реакции трибутилоловогалогенид. Использование в качестве элюэнта чистого этилацетата позволило выделить соединение 1 с выходом 70% (чистота >99%) в виде бледно-желтого вязкого масла.

В спектре ¹Н ЯМР соединения **1** (Рис. 2) присутствуют сигналы, относящиеся к метиленовым протонам дифенилметильного лиганда при 3.97 м.д., а соответствующий атом углерода проявляется в ¹³С{¹H} ЯМР спектре при 36.2 м.д. Протоны групп t-Ви проявляются в виде синглета при 1.25 м.д., и ароматические протоны дифенилметанового фрагмента дают два дублета при 6.56 (д, ³ J_{HH} = 8.1 Гц), 7.14 (д, ⁴ J_{HH} = 2.1 Гц) м.д. и один дублет дублетов при 7.20 м.д. (дд, ³ J_{HH} = 8.1 Гц , ⁴ J_{HH} = 2.1 Гц). Имидазолильные заместители в орто-положениях дифенилметанового фрагмента дают синглет при 3.05 м.д., относящийся к метильной группе, и два дублета при 6.88 и 7.11 м.д с небольшой константой (³ J_{HH} = 1.2 Гц), которые являются характерной для ароматических протонов имидазольного кольца.



Рис. 2. ¹Н ЯМР спектр 1 (400 MHz, CDCl₃, 293 K).

В спектре ИК соединения **1** наличие имидазолильных колец подтверждается присутствием полос поглощения при 1710 см⁻¹, относящихся

к кратным C=N связям. В масс-спектре соединения **1** присутствует пик молекулярного иона $m/z = 440.29 (C_{29}H_{36}N_4^+)$.

1,3-Бис(1-метил-1Н-имидазолил-2)бензол 1,3-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₆H₄ (2; Схема 6) был получен исходя из коммерчески доступного 1,3-дииодбензола и $nBu_3Sn(C_3H_2N_2Me-1)$. трибутилимидазолилолова Соединение 2 было выделено при перекристаллизации продуктов реакции из толуола с выходом 80% и идентифицировано методом ЯМР спектроскопии в соответствии с литературными данными [94]. Стоит отметить, что 2 впервые было получено с использованием реакции кросс-сочетания Стиле, тогда как ранее синтез 2 Сузуки-Миауры был осуществлен по реакции с использованием борорганических субстратов с невысоким выходом 32% [94].



Схема 6.

Для синтеза 3,6-ди-трет-бутил-1,8-бис(1-метилимидазолил)-карбазола на первой стадии было проведено алкилирование незамещенного карбазола по Фриделю-Крафтсу двумя эквивалентами *t*BuCl в присутствии ZnCl₂ в нитрометане (Схема 7) [95]. 3,6-Ди-трет-бутил-карбазол был выделен в виде белых кристаллов при перекристаллизации продуктов реакции из хлороформа с выходом 91%.



Схема 7.

Последующая реакция 3,6-ди-трет-бутил-карбазола с двумя эквивалентами N-бромсукцинимида C₄H₄BrNO₂ в растворе CH₂Cl₂ при комнатной температуре приводит к образованию 1,8-дибром-3,6-ди-третбутил-9H-карбазола (Схема 8) [96], который был выделен с помощью колоночной хроматографии при использовании элюента CH₂Cl₂ в виде бледно-серого твердого вещества с выходом 82%.



Схема 8.

3,6-Ди-трет-бутил-1,8-бис(1-метил-1Н-имидазол-2-ил)-9Н-карбазол (**3**) был получен по реакции кросс-сочетания Стилле между 1,8-дибром-3,6-дитрет-бутил-9Н-карбазолом и триэтилимидазололовом в присутствии 5% Pd[PPh₃]₄ (Схема 9). Реакция проводилась в толуоле при 130 °C в течение 3 дней. Соединение **3** было получено в виде желтого порошка при перекристаллизации продуктов реакции из толуола с выходом 70%. Стоит отметить, что при использовании три-н-бутилимидазололова в реакции кросс-сочетания получить соединение **3** не удалось. По-видимому, наличие объемных *n*Ви заместителей препятствует прохождению реакции.





В спектре ¹Н ЯМР соединения **3** (Рис. 3), записанном в растворе DCl₃, при 298 К сигнал протона при атоме азота проявляется в слабопольной области при 9.27 м.д. в виде немного уширенного синглета. Ароматическим протонам карбазольного фрагмента и имидазолильного цикла соответствуют по два синглета при 8.17 и 7.37 м.д. (для карбазольного фрагмента) и 7.63 и 7.16 м.д. (для имидазолильного фрагмента). Метильные группы при атомах

азота, а также протоны метильных групп *t*Ви-заместителей дают в спектре ¹Н ЯМР два узких синглета при 3.56 и 1.48 м.д. соответственно.



Рис. 3. ¹Н ЯМР спектр **3** (400 MHz, CDCl₃, 293 K).

В ИК-спектре соединения **3** наличие имидазольных колец подтверждается присутствием полос поглощения при 1700 см⁻¹, относящихся к кратным C=N связям. В масс-спектре соединения **3** присутствует пик молекулярного иона m/z = 440.51 ($C_{28}H_{33}N_5H^+$).

На следующем этапе исследований с целью синтеза алкильных производных редкоземельных металлов, содержащих пинцерные лиганды, была исследована реакционная способность лигандов **1–3** по отношению к трис(алкильным) производным редкоземельных металлов $Ln(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_3$ и $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Y, Sc).

Установлено, что дифенилметан 1 не вступает в реакцию с ортодиметиламинобензильными производными $Ln(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_3$ даже при повышенной температуре (C₆D₆, 80 °C; Схема 11). С другой стороны, менее стабильные и более реакционноспособные трис(алкильные) комплексы $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Y) легко металлируют центральную группу CH₂ группу замещенного дифенилметана **1**. Продуктами взаимодействия являются гетеролептические алкильные комплексы {[4-*t*Bu-2-(C₃H₂N₂Me- $1)C_{6}H_{3}_{2}CH Ln(CH_{2}SiMe_{3})_{2} (THF)_{n} (Ln = Sc, n = 0 (1Sc); Y, n = 1 (1Y); CXEMA$ 10). ¹Н ЯМР-мониторинг реакций (C_6D_6 , 20 °C) свидетельствовал о количественном образование 1Ln за 2 часа. Проведение реакций дифенилметана 1 с $Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_2$ (Ln = Sc, Y) в препаративном масштабе в толуоле при комнатной температуре позволило выделить комплексы **1Ln** в виде ярко-оранжевых микрокристаллических твердых продуктов путем медленной диффузии гексана в концентрированные растворы комплексов 1Sc и 1Y в толуоле. Соединения 1Sc и 1Y были выделены с выходами 85 и 73%.





Для гетеролептических алкильных комплексов **1Ln** было обнаружено влияние ионного радиуса металлоцентра (Sc³⁺ 0.745 Å против Y³⁺ 0.900 Å) [34,35] на наличие (или отсутствие) в координационной сфере иона металла основания Льюиса, что приводит к образованию комплексов с разными координационными числами. Так, **1Sc** не содержит координированных молекул ТГФ, тогда как иттриевый аналог **1Y** был выделен в виде комплекса с одной молекулой ТГФ. Состав соединений **1Sc** и **1Y** был подтвержден данными спектроскопии ЯМР и данными микроанализа. Молекулярное строение комплекса **1Sc** было однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа. Молекулярная структура **1Sc** изображена на Рисунке 4. Комплекс **1Sc** кристаллизуется в триклинной пространственной группе P-1 с одной молекулой в элементарной ячейке. Дифенилметанидный лиганд в **1Sc** является тридентатным и связан с ионом Sc^{3+} ковалентной связью Sc-C и двумя координационными связями Sc-N, что приводит к образованию пинцерной [NC_{sp3}N] структуры. Две алкильные группы CH₂SiMe₃, ковалентно связанные с ионом Sc³⁺, увеличивают координационное число металлоцентра до 5. Геометрия координационного окружения иона Sc³⁺ в **1Sc** может быть описана как искаженная тетрагональная пирамида с атомом углерода C(34) алкильной группы CH₂SiMe₃ в апикальном положении.



Рисунок 4. Молекулярная структура { $[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me-1)C_6H_3]_2$ CH}Sc(CH₂SiMe₃)₂ (**1Sc**). Группы CH₃ заместителей *t*Bu и всех атомов водорода, кроме H (1A), для ясности опущены. Длина соединения (Å) и углы (°):Sc(1)–C(1) 2.387(4), Sc(1)–C(30) 2.242(4), Sc(1)–C(34) 2.211(3), Sc(1)–N(1) 2.250(3), Sc(1)–N(3) 2.266(3); C(34)–Sc(1)–C(30) 103.2(2), C(34)–Sc(1)–N(1) 101.9(2), C(30)–Sc(1)–N(1) 91.5(2), C(34)–Sc(1)–N(3) 112.9(2), C(30)–Sc(1)–N(3) 90.7(2), N(1)–Sc(1)–N(3) 143.7(2), C(34)–Sc(1)–C(1) 109.9(2), C(30)–Sc(1)–C(1) 146.7(2), N(1)–Sc(1)–C(1) 77.9(2), N(3)–Sc(1)–C(1) 80.5(2).

Дифенилметанидный фрагмент в 1Sc является не плоским двугранный угол между двумя фенильными кольцами равен 57.21(6)°. При этом имидазолильные фрагменты также повернуты относительно фенильных фрагмента; колец дифенилметанидного углы между плоскостями имидазолильных и фенильных колец составляют 43.76(5) и 46.11(5)°. Геометрия центрального дифенилметанидного атома углерода 1Sc В о его промежуточном состоянии между sp^2 и sp^3 свидетельствует гибридизацией: углов C(2)-C(1)-C(16), C(2)-C(1)-H(1A)сумма И C(16)-C(1)-H(1A) составляет 351(2)°, что заметно больше по сравнению с описанным ранее гетероалкильным комплексом, содержащим σ-связанный дифенилметанидный лиганд [Ph₂CH]Lu(CH₂SiMe₃)₂(THF)₂ (338.5°). Длины связей Sc-CH₂SiMe₃ и Sc-CH в комплексе **1Sc** существенно различаются: расстояния Sc-CH₂SiMe₃ составляют 2.211(3) и 2.242(4) Å и близки к соответствующим значениям в пентакоординированных трис(алкильных) [97,98], а также в моно- и бис(алкильных) комплексах Sc, координированных тридентатными дианионными (N, N, N) [99], моноанионными (N, N, N)(75,76,100–102), (N,N,N⁻) [103], (O,N⁻,O) [104] и (P,N⁻,P) [105] лигандами. Расстояние Sc-CH значительно больше (2.387(4) Å) и сравнимо с расстоянием координацинной связи Sc-С в пентакоординированном комплексе с N-гетероциклическим карбеновым лигандом {[Me-NHC-CH₂CH(n-Bu)OSc(CH₂SiMe₃)₂]₂ (Sc-C 2.385(2) Å) [106]. Расстояния Sc-N в 1Sc (2.250(3) и 2.266(3) Å) немного короче значений, характерных для ранее известных комплексов Sc с координированными имидазолильными фрагментами (2.270-2.303 Å) [107-110].

В спектре ¹Н ЯМР комплекса **1Sc** (Рис. 5), записанном в бензоле- d_6 при комнатной температуре, протон центральной дифенилметанидной группы проявляется в виде синглета при 4.09 м.д, а соответствующий атом углерода в спектре ¹³С ЯМР дает синглет при 69.5 м.д. Стоить отметить, что две алкильные группы CH₂SiMe₃ в случае **1Sc** не эквивалентны и проявляются в

виде двух наборов сигналов как в спектре ¹Н ЯМР (ScCH₂: $\delta_{\rm H} = 0.03$ и 0.45 м.д.; SiMe₃: $\delta_{\rm H} = -0.09$ и 0.05 м.д.), так и в спектре ¹³С ЯМР (ScCH₂: $\delta_{\rm C} = 39.3$ и 46.2 м.д.; SiMe₃: $\delta_{\rm C} = 3.5$ и 3.8 м.д.). Метильные протоны имидазолильных фрагментов в спектре ¹Н ЯМР **1Sc** также не эквивалентны и представлены двумя очень широкими синглетами при 2.87 и 3.08 м.д. Несмотря на неэквивалентность алкильных групп и имидазолильных фрагментов, *t*Ви группам соответствует единственный сигнал при 1.26 м.д.



Рис. 5. ¹Н ЯМР спектр **1Sc** (400 MHz, толуол-d₈, 293 K).

Охлаждение раствора **1Sc** толуоле-d₈ от 293 K до 243 K приводит к декоалесценции всех сигналов (Рис. 6), и при этой температуре *t*Bu-группы, а также ароматические протоны дифенилметанидного фрагмента становятся неэквивалентными как в спектрах ЯМР ¹H, так и ¹³C. При повышенной температуре (333 K) в спектре ЯМР ¹H **1Sc** появляется единый набор сигналов (Рис. 6), соответствующих протонам заместителей *t*Bu (1.25 м.д.), имидазолильных фрагментов (3.08 м.д.), однако две группы CH₂SiMe₃ остаются неэквивалентными. Такое поведение **1Sc** в растворе при различных

температурах может быть связано с динамическими процессами в координационной сфере металла, вероятно, из-за быстрой в шкале времени ЯМР координации/декоординации связей Sc-N.



Рис. 6. Спеткры ¹Н ЯМР 1Sc при 333, 293, и 243 К (400 МГц, толуол-d₈).

В случае комплекса **1Y** центральная дифенилметанидная группа проявляется в спектре ЯМР ¹H (C₆D₆, 293 K) в виде синглета при 4.03 м.д., а в спектре ¹³C ЯМР наблюдается дублет при 67.2 м.д. (¹ $J_{YC} = 8.2$ Hz) вследствие расщепления на ядрах ⁸⁹Y (I = ¹/₂, 100%). В отличие от **1Sc** в спектрах ЯМР ¹H (Рис. 7) и ¹³C соединения **1Y** две алкильные группы CH₂SiMe₃ эквивалентны и дают один набор сигналов (YCH₂: $\delta_{H} = -0.28$ м.д.; $\delta_{C} = 34.1$ м.д.; SiMe₃: $\delta_{H} =$ 0.30 м.д.; $\delta_{C} = 4.6$ м.д.). Трет-бутильные группы дифенилметанидного фрагмента и метильные группы имидазолильных заместителей в случае **1Y** эквивалентны и проявляются в виде узкого синглета при 1.26 м.д. (*t*Bu) и широкого сигнала при 2.82 м.д. (CH₃).



Рис. 7. ¹Н ЯМР спектр **1**Y (400 МГц, C_6D_6 , 293 К). # – сигналы протонов координированных молекул ТГФ.

Известно, что значение константы спин-спинового взаимодействия (${}^{1}J_{CH}$) СН-связей соотносятся с типом гибридизации атома углерода и пропорционально вкладу его s-орбитали. Их значение может быть определено по эмпирической формуле ${}^{1}J_{CH} = 500 *\%$ s (% s = 0.25 для sp³, 0.33 для sp²) [111–113]. Анализ значений констант спин-спинового взаимодействия 13 С- 1 Н центральной СН группы дифенилметанидного лиганда в комплексах **1Ln** указывают не его промежуточное состояние между sp³ и sp² (133.6 Гц для **1Sc** и 135.8 Гц **1**Y).

Оба гетеролептических алкильных комплекса **1Ln** оказались достаточно стабильными – признаков их распада не было обнаружено при нагревании их растворов при 80 °C в течение 3 дней. Однако повышение температуры до 100 °C сопровождалось полным распадом алкильных

56

комплексов **1Ln** за 6 часов, который сопровождался элиминированием SiMe₄ и образованием сложной смеси металлсодержащих продуктов.

Стереоспецифическая полимеризация диенов является областью катализа, в которой органолантаниды зарекомендовали себя в качестве эффективных и стереоселективных катализаторов [11–15,113,114]. В связи с этим гетеролептические алкильные комплексы **1Sc** и **1Y** были использованы в качестве катализаторов полимеризации изопрена (IP) как сами по себе, так и в составе двух- и трехкомпонентных каталитических систем совместно с боратами и три-изо-бутилалюминием. Каталитические тесты проводились в растворе толуола при комнатной температуре. Результаты каталитических тестов представлены в Таблице 1.

Комплексы 1Ln, а также бинарные системы 1Ln/борат (борат = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (ТБ) или $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ (HNB)), $1Ln/AliBu_3$ оказались неактивны в полимеризации изопрена. Однако они проявили активность в составе трехкомпонентных каталитических систем в комбинации с боратами и AliBu₃. Комплекс **1** и показал более высокую активность и за 6 ч позволяет получить полимер с выходом 98% ([IP]/[Cat] = 1000) (таблица 1, № 3). Активность каталитической системы на основе скандиевого комплекса **1Sc**/TB/AliBu₃ была существенно ниже и при аналогичных условиях ([IP]/[Cat] = 1000) выход полимера составил 75%. Было обнаружено влияние природы активатора (ТВ против HNВ) на молекулярную массу и PDI полученных полимеров. Так, полимеры, полученные в присутствии ТВ, характеризовались средними молекулярными массами (36.3·10³ и 22.8·10³) и мономодальным, широким молекулярно-массовым но довольно распределением (1.95 и 2.90). При использовании HNB полимерные образцы характеризовались более высокими молекулярными массами и бимодальным молекулярно-массовым распределением (93.3 \cdot 10³ (94.4%) для **1Sc** и 135.9 \cdot 10³ (93.5%) для 1У). Несмотря на эти различия в молекулярных массах и полидисперсностях полученных полимеров, во всех случаях наблюдалось

преимущественное образование 1,4-цис-полиизопрена (68.5–83.4%) с невысоки содержанием 1,4-транс- (9.2–13.6%) и 3,4- (3.9–19.2%) звеньев.

Следует отметить, что наличие тридентатного [NC_{sp3}N] пинцерного лиганда в координационной сфере ионов редкоземельных металлов в комплексах **1Ln** не позволяет достичь высокой активности и селективности каталитической системы в полимеризации изопрена.

Для сравнения была исследована каталитическая активность тройных каталитических систем [Ln]/борат/AliBu₃ (молярное соотношение 1:1:10) на основе гомолептических трис(алкильных) комплексов Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂. В аналогичных условиях каталитические системы [Ln]/борат/AliBu₃ на основе Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ (Ln = Sc, Y) оказались более активными по сравнению с каталитическими системами на основе комплексов **1Ln**, и полное превращение 1000 эквивалентов изопрена достигалось всего за несколько секунд (Таблица 1, № 5–8). В то же время тройные каталитические системы Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂/борат/AliBu₃ продемонстрировали селективность, аналогичную селективности **1Ln**, давая полиизопрены с содержанием 1,4-цис-звеньев от 69.1 до 81.1%.

С другой стороны, родственные комплексы редкоземельных металлов, координированные пинцерными лигандами различной природы [NC_{sp2}N], [48,49] [NC_{sp2}O], [50] [NC_{sp2}S], [50] и [CC_{sp2}C] [51,52] на основе 1,3дизамещенного бензола, в комбинации с боратами (HNB, ТВ или $B(C_6F_5)_4$) и AlR₃ (AliBu₃, AlEt₃, AlMe₃) обеспечивает сопоставимые или более высокие активности, но значительно более высокую 1,4-цис селективность (до 99%).

Такие различия в селективности каталитических систем на основе **1Ln** и бис(алкильных) комплексов редкоземельных металлов, содержащих пинцерные лиганды на основе 1,3-дизамещенного бензола, вероятнее всего связано с геометрией координационного окружения каталитически активных частиц. В **1Ln** пинцерный [NC_{sp3}N] лиганд является неплоским, тогда как в

комплексах на основе 1,3-дизамещенного бензола пинцерные лиганды имеют практически плоское строение.

Для выяснения природы каталитически активных частиц, была исследована реакционная способность **1Ln** по отношению к боратам TB и HNB. Согласно данным ЯМР-спектроскопии, в растворе THF-d₈ реакция **1Ln** с TB протекает с образованием продукта отрывы алкильной CH₂SiMe₃ группы - Ph₃CCH₂SiMe₃, тогда как в случае HNB (кислоты Бронстеда) среди продуктов реакции были обнаружены SiMe₄ и PhNMe₂. При этом не было обнаружено каких-либо признаков отрыва дифенилметанидного лиганда тритильным катионом [Ph₃C]⁻, либо протонолиза связи Y–CHAr₂ под действием аммониевого катиона [HNEt₃]. К сожалению, спектры ЯМР 1H катионных алкильных разновидностей, генерируемых in-situ из **1Ln** и TB или HNB в растворе THF-d₈, оказались довольно уширенными и не позволили получить дополнительную информацию об их структуре. Более того, катионные алкильные частицы оказались нестабильными в растворе THF-d₈ и полностью разлагались в течение 2 часов с образованием SiMe₄ и сложной смеси металлсодержащих продуктов. **Таблица 1.** Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами 1Ln/borate/Al*i*Bu₃ (borate: [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (TB), [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] (HNB), [Ln]/[borate]/[Al*i*Bu₃] = 1:1:10).

N⁰	Кат.	Borate./Al <i>i</i> Bu ₃ (eq.)	t	Выход, ‰ ^[b]	Микроструктура, % ^[с]			M [10 ⁻³] ^[d]	
					<i>cis</i> -1,4	trans-1,4	3,4	$M_n [10]^{r_s}$	$M_{\rm W}/M_{\rm n}^{-1}$
1	1Sc	TB / (10)	6 h	75	82.5	13.6	3.9	36.3	1.95
2	1Sc	HNB / (10)	6 h	68	68.5	12.3	19.2	93.3 (94.4%) 20.3 (5.6%)	3.11 1.66
3	1Y	TB / (10)	6 h	98	79.9	10.5	9.6	22.8	2.90
4	1Y	HNB / (10)	6 h	86	83.4	9.2	7.4	135.9 (93.5%) 5.1 (6.5%)	2.01 1.17
5	Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (THF) ₂	TB / (10)	30 s	>99	69.1	7.8	23.1	2.7 (83.7%) 588.7 (16.3%)	5.84 2.26
6	Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (THF) ₂	HNB / (10)	45 s	>99	69.6	22.9	7.5	19.6 (93.3%) 926.9 (6.7%)	4.15 1.83
7	Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (THF) ₂	TB / (10)	10 s	>99	81.1	1.0	17.9	71.8	1.50
8	Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (THF) ₂	HNB / (10)	10 s	>99	79.7	3.5	16.8	36.3	1.99

[a] Условия полимеризации: температура = 20–22 °C; толуол (3.5 мл); 10 ммоль IP [IP]; 10 мкмоль катализатора [кат.] (1Ln); [кат.]:[IP] = 1:1000; активаторы: ТБ, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]; HNB, [PhNHMe₂][B(C₆F₅)4]; [кат.]:[активатор] = 1: 1.05. [b] Среднее значение рассчитано для трех независимых экспериментов. [c] Определяют с помощью ¹Н ЯМР и ¹³С ЯМР спектроскопии в CDCl₃ при комнатной температуре. [d] Определяется с помощью ГПХ в ТГФ при 40 ° С по стандарту полистирола.

Известно. ЧТО алкильные комплексы редкоземельных металлов являются эффективными катализаторами реакций гидросилилирования кратных связей углерод-углерод [25,115–123]. В связи с этим была исследована каталитическая активность комплексов 1Ln в реакциях гидросилилирования алкенов И ацетиленов фенилсиланом PhSiH₃. Каталитические тесты проводились в растворе бензола-d⁶ под контролем 2% ЯМР спектроскопии с использованием мольн. катализатора $([Алкен]:[PhSiH_3]:[Kat] = 50:50:1).$

Установлено, что комплексы 1Ln проявляют высокую активность в катализе реакции гидросилилирования нон-1-ена с PhSiH₃ и позволяют за 12 при комнатной температуре достигать конверсий 97 и 90% часов соответственно. При этом оба комплекса продемонстрировали высокую региоселективность, приводя к образованию продуктов присоединения против правила Марковникова CH₃(CH₂)₈SiH₂Ph (Таблица 2, № 1 и 2). комплекса 1У в гидросилилировании стирола оказалась Активность существенно ниже, и в аналогичных условия (20 °C, C₆D₆) конверсия 43% достигалась только за 48 ч, приводя к преимущественному образованию продукта присоединения по правилу Марковников PhCH(Me)SiH₂Ph с селективностью 83% (таблица 2, № 4). Повышение температуры реакции до 70 °С позволяет достигать 95% конверсии за 24 ч (таблица 2, № 4), однако при данной температуре, несколько снижалась региоселективность (до 72%) присоединения) (Таблица 2, <u>№</u> 6). Марковниковского Неожиданно соединение скандия 1Sc оказалось практически неактивным В гидросилилировании стирола при комнатной температуре, давая лишь следовые количества продуктов гидросилилирования (<2%; таблица 2, № 3). Однако при повышении температуры до 70 °C в течение 24 ч достигалась конверсия 15%. Стоит отметить, что комплексы 1Ln оказались абсолютно неактивными в гидросилилировании интернальных алкенов (циклогексен, цис- или транс-стильбены) даже при повышенной температуре (70 °C, 24 ч).

61

Комплексы **1Ln** также позволяют реализовать присоединение PhSiH₃ к терминальным тройным C=C-связям гекс-1-ина и фенилацетилена при 70 °C, однако оказались неактивны при 20 °C. В присутствии 2% мольн. комплексов **1Ln** при 70 °C в растворе бензола-d₆ гидросилилирование гекс-1-ина и фенилацетилена фенилсиланом протекает с образованием продуктов присоединения против правила Марковникова с выходами 71–92% (Таблица 2, № 7–10). Во всех случаях наблюдалось образование смесей Е- и Z-изомеров в практически равных количествах. Также было установлено, что в отличие от терминальных тройных С=C-связей комплексы **1Ln** оказались неактивны в гидросилилировании интернальных связей С=C фенилметил- и дифенилацетиленов даже при повышенной температуре (70 ° C, 24 ч).

Таблица 2. Гидросилилирование алкенов и ацетиленов PhSiH₃, катализируемое комплексами **1Ln**.

№ ^[a]	^{а]} субстрат Cat		T, ℃	t, h	Конверсия, % ^[b]	Селективность ^[b]
						Markovnikov / anti-Markovnikov
1	How 1 or	1Sc	20	12	97	- / >99
2	пон-1-ен	1Y	20		90	- / >99
3	C	1Sc	20	48	<2	- / -
4	Стирол	1Y	20		43	83 / 17
5	Стипал	1Sc	70	24	15	95 / 5
6	Стирол	1Y	70		95	72 / 28
						$E \ / \ Z$
7	Fora 1 m	1Sc	70	24	84	58 / 42
8	1 екс-1-ин	1Y	70		92	55 / 45
9	DhC-CU	1Sc	70	24	71	56 / 44
10	гис=Сп	1 Y	/0		90	53 / 47

С целью синтеза металлоорганических комплексов редкоземельных металлов с большими ионными радиусами, ДЛЯ которых триметилсилиметильные производные (CH₂SiMe₃) крайне нестабильны, было предложено использовать последовательные обменные реакции безводных трихлоридов $LnCl_3$ (Ln = Nd, Sm) с дифенилметанидными производными щелочных металлов на основе дифенилметана 1. Для этого была разработана методика металлирования имидазолил-замещенного дифенилметана 1. Было обнаружено, что соединение 1 не реагирует с n-BuLi, однако легко может супер-основанием Шлоссера n-BuLi/t-BuOK быть депротонировано С соответствующего дифенилметанида [{[4-*t*Bu-2образованием калия $(C_{3}H_{2}N_{2}Me-1)C_{6}H_{3}]_{2}CH K(OEt_{2})]_{2}$ (**1K**, Cxema 11).



Схема 11.

Дифенилметанид калия 1К был выделен в виде ярко-оранжевых кристаллов после кристаллизации путем медленного концентрирования его раствора в Et_2O при комнатной температуре. Комплекс 1К хорошо растворим в $T\Gamma\Phi$, ограниченно растворим в Et_2O и практически нерастворим в ароматических (бензол, толуол) и алифатических (гексан) растворителях. Комплекс 1К очень чувствителен к кислороду и влаге воздуха, однако может храниться в инертной атмосфере или вакууме при комнатной температуре без следов распада в течение нескольких недель.

Согласно РСА комплекс **1К** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P2*₁/*c* с одной центросимметричной димерной молекулой, лежащей в центре инверсии элементарной ячейки. Каждый ион

калия в 1К связан с тридентатным дифенилметанидным лигандом за счет центрального атома углерода и двух атомов азота имидазолильных заместителей, а образование димерной структуры реализуется за счет координации атома азота одного имидазолильных ИЗ заместителей одновременно на два металлоцентра (Рис. 8). Кроме того, каждый ион К дополнительно связан с атомом кислорода координированной молекулы Et₂O. В отличие от гетеролептического алкильного комплекса **1Sc** в калиевом производном 1К дифенилметанидный фрагмент является практически плоским, двугранный угол между двумя фенильными кольцами составляет всего 10.12(9)°. При этом оба имидазолильных фрагмента тридентатного дифенилметанидного лиганда практически ортогональны плоскостям фенильных колец (углы между плоскостями имидазолильных и арильных циклов составляют 72.92(5) и $74.26(6)^{\circ}$). В отличие от производного **1Sc**, для которого наблюдался промежуточный тип гибридизации дифенилметанидного атома углерода в кристаллическом состоянии, в 1К sp^2 центральный бензгидрильный атом углерода находится В гибридизованном состоянии, что подтверждается суммой валентных углов C_{inso} – C– C_{inso} и C_{inso} – С–H, которая равна 360.0(2)°.



Рис. 8. Молекулярная структура [{[4-*t*Bu-2-(C₃H₂N₂Me-1)C₆H₃]₂CH}K(OEt₂)]₂ (**1K**). Группы Еt координированных молекул Et₂O, группы CH₃ заместителей *t*Bu и все атомы водорода, кроме H(1A), для ясности опущены. Длина связи (Å) и углы (°): K(1)-C(1) 3.007(2), K(1)-N(1) 2.899(2), K(1)-N(3) 2.860(2), K(1)-N(1A) 2.846(2), K(1)-O(1) 2.700(3); C(1)-K(1)-N(1) 77.57(4), C(1)-K(1)-N(3) 67.42(4), C(1)-K(1)-O(1) 103.66(7), N(1)-K(1)-N(3) 92.69(4), K(1)-N(1)-K(1A) 93.91(4), N(1)-K (1)-O(1) 173.80(7), N(3)-K(1)-O(1) 93.38(7).

Расстояние К-С в 1К составляет 3.007(2) Å, что близко к таковым дифенилметанидном {[2,2'-(4значениям В комплексе $MeC_6H_3NMe_2$)₂CH]K(THF)}₂, содержащем замещенный тридентатный дифенилметанидный лиганд с NMe₂ группами в орто-положениях фенильных колец (К-С: 3.044(3) Å) [124]. Тогда как расстояния К-N в 1К (2.846(2)-2.899(2) Å) несколько короче по сравнению с NMe₂-замещенным аналогом $\{[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]K(THF)\}_2$. Стоит отметить, что для 1**K** невалентные взаимодействия К-С_{Аг} с ипсо- и орто-атомами углерода фенильных колец, типичные для дифенилметанидных и бензильных производных калия отсутствуют. Кратчайшие расстояния между ионом К и атомами углерода фенильных и имидазолильных колец значительно длиннее (К-С_{ірво} 3.382(2) Å; К-С_{отно} 3.520(2) Å; К-С_{Іт} 3.299(2) Å). Таким образом, тип координации тридентатного дифенилметанидного лиганда в **1К** может быть описан как к³-[N,C,N].

В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C $\{^{1}H\}$ **1**K, записанных в растворе THF-d⁸ при 298 К, дифенилметанидному лиганду соответствует единственный набор сигналов (Рис. 9). Протоны центрального бензгидрильного фрагмента СН, связанного с ионом калия, проявляются в виде узкого синглета при 3.02 м.д. Стоит отметить, что для ранее известного NMe₂-замещенного аналога {[2,2'- $(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]K(THF)$, химический сдвиг дифенилметанидной CH группы наблюдался при 4.12 м.д. (THF-d⁸). Такое различие химических сдвигов может быть связано с сильным экранированием центрального протона ароматическими системами имидазолильных заместителей в случае 1К. Константа спин-спинового взаимодействия для связи СН центральной дифенилметанидной группы (${}^{1}J_{CH} = 144$ Гц; %(s) = 0.29), сравнима с таковым {[2,2'-(4значением для NMe₂замещенного аналога $MeC_6H_3NMe_2_2CH[K(THF)]_2$ (149 Гц; %(s) = 0.30), что свидетельствует о промежутоной (между $sp^2 u sp^3$) гибридизации метанидного атома углерода.



Рис. 9. ¹Н ЯМР спектр **1К** (400 МГц, THF-D₈, 293 К). # - сигнала протонов Et₂O, * - сигналы остаточных протонов THF-D₈.

С целью синтеза соответствующих дифенилметанидных производных редкоземельных металлов были исследованы обменные реакции **1K** с безводным $LnCl_3$ (Ln = Sc, Y, Nd, Sm) в растворе $T\Gamma\Phi$. Во всех случаях о прохождении реакций свидетельствовало выпадение осадка KCl, однако выделить какие либо индивидуальные продукты из реакционных смесей не удалось.

Для синтеза алкильных производных редкоземельных металлов, содержащих пинцерные лиганды 2 и 3 на основе 1,3-дизамещенного бензола 1,8-дизамещенного И карбазола была исследована их реакционная производному способность отношению К трис(алкильному) ПО Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ (Схема 12). Реакции проводились под контролем ЯМР спектроскопии в растворе бензола-d₆. Установлено, что при смешении эквимолярных количеств Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ и лигандов 2, либо 3, наблюдается практически мгновенное выделение трех эквивалентов SiMe₄ и выпадение аморфного иттрий-содержащего осадка неизвестного состава, идентифицировать который не удалось.



Схема 12.

2.2. Разработка синтетических подходов к синтезу металлорганических производных щелочных и редкоземельных металлов с фосфорсодержащими пинцерными лигандами на основе дифенилметана.

Как было показано в литературном обзоре, среди пинцерных лигандов, нашедших применение в металлоорганической химии редкоземельных металлов, использовались лиганды с фосфор-содержащими донорными основе орто-замещеного дифениламина [78-81] и группами на 1.8дизамещенного карбазола [84]. Недавно дифенилметаны $(4-R'-2-PR_2 C_6H_3$)₂CH₂ (R' = H, tBu), содержащие в *орто*-положениях фенильных колец фосфиновые группы – PR₂ (R = Me, Ph), были успешно использованы в качестве нейтральных, моноанионных $[(4-R'-2-PR_2-C_6H_3)_2CH]^-$ (алкильных) и дианионных $[(4-R'-2-PR_2-C_6H_3)_2C]^{2-}$ (карбеновых) лигандов в синтезе комплексов d-переходных металлов (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir) VIII группы [125131], однако они не использовались для синтеза металлорганических и координационных соединений металлов других групп.

В связи с этим интересно было исследовать возможность получения соответствующих металлоорганических производных редкоземельных металлов на основе фосфинзамещенного дифенилметана.

Бис(4-(третбутил)-2-(дифенилфосфино)фенил)метан $CH_2(C_6H_3-4-tBu-2-PPh_2)_2$ (4) был получен по обменной реакции in-situ генерированного дилитиевого производного $CH_2(C_6H_3-4-tBu-2-Li)_2$ с двумя эквивалетнами дифенилхлорфосфина Ph_2PCl в толуоле (Схема 13) [132]. Соединение 2 было выделено в виде бесцветных кристаллов при перекристаллизации твердых продуктов реакции из толуола с выходом 72%.



Схема 13.

дифенилметана Исходя ИЗ 4 также были получены новые содержащие фосфинсульфидные дифенилметаны, фосфиноксидные И донорные группы. Было показано, что при действии на соединение 4 водорода H₂O₂ в толуоле при комнатной пероксидом температуре происходит окисление атомов фосфора до пятивалентного состояния с образованием метилен-бис-(5-(трет-бутил)-2,1-фенилен))бис-(дифенил фосфиноксида) $CH_2[C_6H_3-4-tBu-2-P(O)Ph_2]_2$ (5; Схема 14), содержащего две группировки P=O. Аналогично протекает окисление атомов фосфора в 4 и под действием молекулярной серы в толуоле, приводящее к образованию (метиленбис(3-третбутил)-6,1-фенилен))бис(дифенилфосфинсульфида) $CH_2[C_6H_3-4-tBu-2-P(S)Ph_2]_2$ (6, Схема 14). Дифенилметаны 5 и 6 были выделены при перекристаллизации из толуола в виде бесцветных кристаллов с выходами 94% и 98% соответственно.



Схема 14.

Соединения **5** и **6** хорошо растворимы в ароматических растворителях, хлороформе и ТГФ, однако ограниченно растворимы в диэтиловом эфире и практически не растворимы в гексане.

5, Кристаллы соединения пригодные проведения для рентгеноструктурного были получены анализа медленным концентрированием его раствора в толуоле при комнатной температуре. Молекулярная структура соединения 5 представлена на Рисунке 10. Соединение 5 кристаллизуется в орторомбической пространственной группе симметрии *P*bcn в виде сольвата с одной молекулой толуола, в элементарной ячейке находится 4 молекулы соединения 5. Дифенилметановый фрагмент в соединении 5 является неплоским – оба фенильных кольца развернуты 62.1°. $C_{inso} - C_{H2} - C_{inso}$ При относительно плоскости на ЭТОМ дифенилфосфиноксидные группы расположены по разные стороны от этой плоскости. Длины связей Р=О и Р-С составляют 1.489(1) и 1.805(1)-1.806(1) Å соответственно, и согласуются со значениями, найденными в Ph₃PO (P=O 1.491 Å; Р-С 1.802–1.808 Å) [133] и в 2,2'-дизамещенном бензофеноне {2,2'-С₆F₄P(O)Ph₂}₂CO (Р=О 1.482(1) и 1.479(2) Å; Р-С 1.796(2)–1.846(2) Å) [134].



Рис. 10. Молекулярная структура соединения (4-*t*Bu-2-Ph₂P(O)-C₆H₃)₂CH₂ (**5**). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%, атомы Н за исключение атомов водорода метиленовойСH₂ группы не показаны для ясности.

В спектрах ¹Н ЯМР соединений 5 и 6, записанных в $CDCl_3$ при комнатной температуре, присутствуют сигналы трет-бутильных групп в виде синглетов при 1.08 и 1.04 м.д., а также сигналы ароматических протонов дифенилметанового фрагмента и фенильных заместителей при атомах фосфора в виде набора мультиплетов в области 7.06-7.56 и 6.82-7.74 м.д. соответственно. Протоны центральной метиленовой группы проявляются в спектрах ¹Н ЯМР соединений **5** и **6** в виде немного уширенных сигналов при 4.28 и 4.27 м.д. соответственно. В спектрах ¹³С ЯМР соединений 5 и 6 сигналы атомов углерода центральной метиленовой группы проявляются в виде триплетов за счет расщепления на двух эквивалентных ядрах фосфора при 37.1 м.д. (${}^{3}J_{CP}$ = 4.8 Гц) и 37.4 м.д. (${}^{3}J_{CP}$ = 6.0 Гц). Переход от производного трехвалентного фосфора 4 к соединениям 5 и 6, содержащим атомы фосфора в пятивалентном состоянии, приводит к сильному смещению их сигналов в спектрах ³¹Р ЯМР в слабопольную область. В спектрах соединений 4 и 5 присутствуют синглеты при 37.1 и 42.9 м.д. соответственно, в то время как в исходном соединении 4 атомы ³¹Р дают синглет при -13.5 м.д. Стоит отметить, что при переходе от соединения трехвалентного

фосфора 4 к пятивалентным производным 5 и 6 не происходит существенного изменения химических сдвигов протонов и атомов углерода дифенилметанового фрагмента и фенильных колец при атомах фосфора, снижаются значения однако существенно констант спин-спинового взаимодействия ³¹P-¹³C. Так в случае 1 центральная CH₂ группа проявляется в спектре ¹³С ЯМР в виде триплета при 37.4 м.д. с константой ${}^{3}J_{PC} = 22.0$ Гц, тогда как для 5 и 6 соответствующие значения составляют 4.8 и 6.0 Гц соответственно. Аналогичные закономерности изменения химических сдвигов атомов ³¹Р и констант спин-спинового взаимодействия ³¹Р-¹³С наблюдаются трифенилфосфина Ph₃P при переходе ОТ К трифенилфосфиноксиду Ph₃P=O трифенилфосфинсульфиду Ph₃P=S И [135,136].

В ИК-спектрах соединений **5** и **6** присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1190 и 645 см⁻¹ соответственно (Рис. 11), относящиеся к валентным колебаниям кратных связей P=O и P=S, значения которых очень близки к таковым в трифенилфосфин оксиде Ph₃P=O (1190 см⁻¹) и трифенилфосфин сульфиде Ph₃P=S (630 см⁻¹) [137].



Рис. 11. Фрагменты ИК-спектров соединений 4, 5 и 6 (КВг, Nujol).
На следующем этапе исследований с целью синтеза гетеролептических алкильных производных редкоземельных металлов с пицерными лигандами **4–6**, содержащими PPh₂-, $P(O)Ph_2$ - и $P(S)Ph_2$ -донорные группы, была исследована их реакционная способность по отношению в трис(алкильным) производным редкоземельных металлов. Было установлено, что дифенилметаны 4 и 6, содержащие мягкие Льюисовские центры (-PPh₂ и $-P(S)Ph_2),$ абсолютно инертны ПО отношению К трис(алкильному) ЯМР $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$. производному Согласно спектроскопии стехиометрическая смесь Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ и лигандов 4 и 6 в растворах бензола-d₆ содержала исходные реагенты в неизменном виде, и не было зафиксировано каких-либо признаков СН-активации, либо замещения координированных молекул ТГ Φ в исходном Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂.

С другой стороны при смешении эквимольных количеств $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ и дифенилметана 5, содержащего жесткое основание Льюиса – $P(O)Ph_2$ группу, в C_6D_6 через 1 час после приготовления образца наблюдалось выделение одного эквивалента тетраметилсилана SiMe₄ вследствие активации метиленовой группы дифенилметана и образование гетеролептического бис(алкил)-дифенилметанидного комплекса иттрия [(4-*t*Bu-2-Ph_2P(O)-C_6H_3)_2CH]Y(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n (5Y; Схема 15).



Схема 15.

Образование гетеролептического комплекса **5**Y было подтверждено методом ¹H и ³¹P{¹H} ЯМР спектроскопии. В ¹H ЯМР спектре комплекса **5**Y сигналы алкильных CH₂SiMe₃ групп, связанных с атомом иттрия, проявляются в виде характеристичного дублета при -0.15 м.д. (Y-CH₂: д,

 ${}^{2}J_{\rm YH} = 2.0 \ \Gamma$ ц) и синглета при 0.43 м.д. (Si*Me*₃), тогда как сигнал протонов дифенилметанидной группы Y–CHAr₂, связанной с атомом иттрия, проявляется в виде немного уширенного синглета при 4.46 м.д. (Рис. 12). В спектре 31 P{¹H} комплекса **5**Y наблюдается единственный сигнал при 42.5 м.д., представляющий собой дублет за счет спин-спинового взаимодействия атомов фосфора P(O)Ph₂ групп с атомом иттрия (${}^{2}J_{\rm YP} = 4.9 \ \Gamma$ ц) (Рис. 13). Однако по данным ЯМР спектроскопии образующийся комплекс **5**Y не устойчив и уже при комнатной температуре полностью разлагается за 12 часов с элиминированием SiMe₄ и образованием нерастворимых в бензоле-d₆ иттрий содержащих продуктов, установить природу и строение которых не удалось.



Рис. 12. ¹Н ЯМР спектр **5Y** (200 МГц, C₆D₆, 293 K).



Рис. 13. ³¹Р{¹H} ЯМР спектр **5Y** (80.96 МГц, C₆D₆, 293 К).

Для исследования потенциальной получения возможности дифенилметанидных производных редкоземельных металлов по обменным реакциям также была исследована возможность металлирования фосфорсодержащих дифенилметанов 4-6 алкильными производными щелочных этой С металлов. целью была изучена реакционная способность дифенилметанов 4–6 отношению по к алкиллитиевым реагентам. Установлено, что замещенные дифенилметаны 4-6 не взаимодействует с LiCH₂SiMe₃ и n-BuLi даже в присутствии оснований Льюиса (ТГФ, ТМЭДА). Мониторинг реакций под контролем ЯМР спектроскопии в бензоле-d₆ свидетельствовал об отсутствии реакции даже при повышении температуры реакции до 60 °С в течение 12 часов.

дифенилметана Несмотря на инертность 4 ПО отношению К алкилилтиевым реагентам, он легко металлируется под действием супероснования Лохмана-Шлоссера (n-BuLi/t-BuOK). Добавление эквивалентного количества n-BuLi к эквимолярной смеси 4 и t-BuOK в растворе диэтилового эфира при комнатной температуре проходит с мгновенным образованием темно-красного раствора и сопровождается выпадением темно-красного мелкокристаллического осадка дифенилметанидного производного калия [(4 $tBu-2-PPh_2-C_6H_3)_2CHK$] (4K, Схема 16), который был выделен с выходом 83%. Комплекс 4К практически не растворим в ароматических растворителях

(толуол, бензол), что не позволяет зарегистрировать его спектры ЯМР в растворе бензола-d₆.

Обнаружено, что комплекс **4K** неустойчив в растворах эфирных растворителей (Et₂O, THF). Нагревание **4K** в растворе Et₂O при 35° C в течение 24 часов сопровождается миграцией одной из фенильных групп от атома фосфора PPh₂ группы к центральному метанидному атому углерода. Продуктом миграции является фосфидо-фосфиновый комплекс калия [(4tBu-2-PPh₂-C₆H₃)CH(Ph)(C₆H₃-tBu)P(Ph)K(OEt₂)]₂ (7K, Cxeмa 16), содержащий ковалентную связь K–P, при этом центральный атом углерода становится связан с тремя ароматическими кольцами одновременно. Комплекс 7K был выделен в виде желто-оранжевых кристаллов с выходом 72%. В ТГФ этот процесс проходит значительно быстрее, и по данным ЯМР спектроскопии уже через несколько минут после приготовления образца **4K** в ТГФ-d⁸ происходит его полное превращение в **7K**.



Схема 16.

Реакции дифенилметанов 5 и 6, содержащих заместители –P(O)Ph₂ и – P(S)Ph₂, с супер-основанием Лохмана-Шлоссера (n-BuLi/t-BuOK) в аналогичных условиях (Et₂O, 20 °C) протекают с образованием смеси

маслообразных продуктов, что возможно обусловлено неселективностью реакции, которая протекает как с металлированием метиленовой группы дифенилметана, так и по кратным связям P=O и P=S. К сожалению, выделить какие-либо продукты из реакционных смесей в индивидуальном состоянии не удалось.

Монокристаллические образцы комплекса 7К были получены путем концентрирования его насыщенного раствора в диэтиловом эфире при 35 °C. Согласно данным РСА комплекс 7К кристаллизуется в моноклинной пространственной группе P2₁/c, элементарная ячейка содержит 2 молекулы 7К. Молекулярная структура комплекса 7К представлена на Рис. 14. Согласно РСА комплекс 7К представляет собой центросимметричный димер, в котором два атома калия связаны между собой мостиковыми фосфидными атомами Р двух новых моноанионных фосфидо-фосфиновых лигандов. Наряду с мостиковыми фосфидными атомами, каждый из атомов калия координирован ипсо- и орто-атомами углерода оставшегося на фосфидном атоме Р фенильного кольца по η^2 -типу, а также мигрировавшим к атому углерода фенильным кольцом второго лиганда по η⁶-типу. Координация ароматической π-системы характерна для металлорганических производных калия [138–140], в том числе и для фосфидов. Обнаружено, что наличие в 7К взаимодействий между ионами калия и ипсо- и орто-атомами углерода фенильного заместителя при фосфидном атоме фосфора (K(1)-C(14) 3.054(3) Å и K(1)-C(19) 3.231(3) Å) приводит к существенному увеличению расстояния K(1)-P(1) (3.388(1) Å), в то время как расстояние до второго атома калия существенно меньше K(1A)–P(1) 3.175(1) Å. Несмотря на столь существенные различия длин связей К-Р 3.175(1) и 3.388(1) Å в 7K, эти значения согласуются со значениями, найденными в ранее известных диарил фосфидных комплексах калия (К-Р: 3.206–3.495 Å) [141–143]. Расстояния К-С_{Аг} между атомами калия и атомами углерода η⁶-координированного фенильного кольца несколько больше по сравнению с расстояниями К-Саг η^2 -координированного фенильного кольца при фосфидном атоме Р и лежат в интервале 3.201(4)–3.533(4) Å.



Рис. 14. Молекулярная структура соединения (**7К**). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%, Атомы водорода и атомы углерода этилового эфира, фрагменты CH фенильных заместителей и фрагменты Me групп *t*Bu не показаны для ясности. Некоторые расстояния (Å) и углы (°): K(1)–P(1) 3.388(1), K(1)–P(1A) 3.175(1), K(1)–C(14) 3.054(3), K(1)–C(15) 3.475(4), K(1)–C(19) 3.231(3), K(1)–C(24A) 3.308(3), K(1)–C(25A) 3.466(3), K(1)–C(27A) 3.421(4), K(1)–C(28A) 3.255(4), K(1)–C(29A) 3.201(4), K(1)–O(1) 2.717(3), C(7)–C(24) 1.531(4), P(1)–K(1)–P(1A) 82.9(1), K(1)–P(1)–K(1A) 97.1(1), C(14)–P(1)–C(1) 105.1(2), C(6)–C(7)–C(24) 113.1(2), C(8)–C(7)–C(24) 111.1(3).

Согласно данным ³¹Р ЯМР спектроскопии атомы фосфора в **7K** проявляются в виде двух дублетов при $-17.0 \text{ u} -16.0 \text{ м.д.} (^{6}J_{PP} = 17.0 \Gamma \text{ц})$, что свидетельствует об их неэквивалентности. В спектре ЯМР ¹Н комплекса **7K**, записанном при 293 K в $T\Gamma \Phi$ -d₈, трет-бутильные группы бывшего дифенилметанидного фрагмента также становятся неэквивалентными и проявляются в виде двух синглетов при 1.13 и 1.21 м.д. Ароматические протоны проявляются в виде сложного набора мультиплетов в области от

6.38 до 8.04 м.д. Метиновый протон центрального атома углерода, который связан теперь с тремя ароматическими кольцами, проявляется в виде мультиплета при 7.06 м.д., а соответствующий атом углерода дает в ¹³С ЯМР триплет за счет расщепления на двух атомах фосфора при 52.1 м.д. (${}^{3}J_{CP} = 23.2 \ \Gamma$ ц). Атомы фосфора фрагментов Ar₃P и Ar₂PK в 7K неэквивалентны и проявляются в спектре ЯМР ³¹P{¹H} (THF-d₈) в виде двух дублетов при -17.0 и -16.0 м.д. (${}^{6}J_{PP} = 17.0 \ \Gamma$ ц) (Puc. 16).



Рис. 15. ¹Н ЯМР спектр 7К (400 МГц, THF-d₈, 293 К). * – сигналы остаточных протонов THF-d₈.



Рис. 16. ³¹Р{¹H} ЯМР спектр 7К (161.98 МГц, ТНF-d₈, 293 К).

Различное строение соединений **4K** и **7K** было подтверждено проведением их гидролиза в растворах бензола- d_6 под контролем **ЯМР** спектроскопии. Мягкий гидролиз комплекса **4K** влагой воздуха приводит к образованию исходного дифенилметана **4**, тогда как при гидролизе комплекса **7K** в аналогичных условиях происходит образование соединения (4-*t*Bu-2-PPh₂-C₆H₃)CH(Ph)(C₆H₃-*t*Bu)PH(Ph) (**8**, Схема 17), содержащего PH группы.



Схема 17.

По данным ЯМР спектроскопии соединение 8 существует в виде двух диастереомеров, которые образуются при гидролизе в примерно равных количествах. Наличие ковалентных РН связей в 8 подтверждается присутствием в его ¹Н ЯМР спектре ($T\Gamma \Phi$ -d₈, 293 K) дублетов при 5.03 м.д. $({}^{1}J_{\rm PH} = 219 \ \Gamma$ ц) и 5.06 м.д. $({}^{1}J_{\rm PH} = 218 \ \Gamma$ ц) (Рис. 17). В отличие от фосфинофосфидного производного калия 7К фосфиновые и фосфидные атомы фосфора которого в спектре ³¹Р имеют достаточно близкие химические сдвиги –17.0 и –16.0 м.д. (${}^{6}J_{PP} = 17.0$ Гц), в спектре 31 Р ЯМР соединения 8 химические сдвиги атомов ³¹Р существенно различаются: -52.9 и -16.4 м.д. $({}^{6}J_{PP} = 17.3 \ \Gamma$ ц) для одного диастереомера; -48.4 и -15.9 м.д. (${}^{6}J_{PP} = 19.2 \ \Gamma$ ц) для второго (Рис. 18). Сигналы при -16.4 и -15.9 относятся к триарилзамещенным атомам P(Ar)₃, в то время как сигналы в более сильном поле -52.9 и -48.4 м.д. соответствуют диарилфосфиновым группам HP(Ar)₂. Химические сдвиги РН групп в спектрах ¹Н и ³¹Р ЯМР и константы спинспинового взаимодействия РН для соединения 8 сравнимы с таковым значения для диарилфосфинов Ph₂PH ($\delta_{\rm H} = 5.39$ м.д.; $\delta_{\rm P} = -40.1$ м.д.; ${}^{1}J_{\rm PH} =$ 216 Гц) [144] и (4-*t*BuC₆H₄)₂PH ($\delta_{\rm P}$ = -43.9 м.д.; ¹*J*_{PH} = 212 Гц) [145]. Метиновые протоны при триарилзамещенных атомах углерода Ar₂CH(Ph) соединения 8 проявляются в виде мультиплетов при 7.12 и 7.40 м.д., а соответствующие им атомы углерода двух диастереомеров дают в ¹³С ЯМР спектре перекрывающиеся мультиплеты при 52.8 м.д.



Рис. 18. ³¹Р{¹H} спектры ЯМР: А) **7К**; В) **8**; (80.99 МГц, ТГФ-d₈; 293 К); * – сигнал исходного дифенилметана **4**.

2.3. Синтез и исследование люминесцентных свойств координационных соединений Ln(III) с нейтральными бис(имидазолил)замещенными пинцерными лигандами на основе пиридина и тиофена.

Наряду моноанионными пинцерными лигандами основе С на 1,3-дизамещенного замещенных дифенилметанов, бензола 1,8-И карбазола. исследовании были дизамещенного В использованы И нейтральные тридентатные лиганды на основе 2,6-дизамещенного пиридина и 2,5-дизамещенного тиофена.

2,6-Бис(1-метил-1Н-имидазолил)пиридин 2,6-($C_3H_2N_2Me-1$)₂ C_5H_3N (9) был получен по реакции кросс-сочетания Стилле между *n*Bu₃Sn($C_3H_2N_2Me-1$) и 2,6-дибромпиридином в присутствии 5% Pd[PPh₃]₄ в толуоле при 130 °C в течение 2 дней. (Схема 18). Соединение 9 было выделено в виде светлосерых кристаллов при перекристаллизации твердых продуктов реакции из хлороформа с выходом 80%. Состав и строение соединения 9 было установлено методом ЯМР спектроскопии и микроанализа в соответствии с ранее опубликованными данными [146].



Схема 18.

С использованием аналогичной синтетической методики был получен новый тиофен-содержащий аналог 2,5-бис(1-метил-1Н-имидазолил)тиофен 2,5-($C_3H_2N_2Me-1$)₂ C_4H_2S (**10**; Схема 19). Было установлено, что в случае 2,5дибромтиофена наибольший выход целевого продукта (75%) был получен при проведении реакции при невысокой температуре (80 °C), тогда как проведение реакции при 130 °C приводило к образованию сложной смеси неидентифицируемых продуктов. Соединения **10** было выделено в виде лимонно-желтых кристаллов после очистки методом колоночной хроматографии (элюент – этилацетат) и последующей перекристаллизации из хлороформа.



Схема 19.

Согласно РСА, соединение 10 кристаллизуется в моноклинной группе симметрии P2₁/c; элементарная ячейка содержит 8 молекул соединения 10. В кристаллическом состоянии 10 имеет практически плоское строение, значение диэдральных углов между плоскостями тиофенового и имидазолильных циклов составляет 10.2° . Также для 10 в кристаллическом состоянии было обнаружено наличие π -стэйкинга между тиофеновыми фрагментами двух соседних молекул, что подтверждается их параллельным расположением и наличие (3.730 и 3.894 Å).



Рис. 19. Молекулярная структура 2,5-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₄H₂S (**10**). Тепловые элипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не показаны для ясности.

В спектре ЯМР соединения **10**, записанном в CDCl₃, метильным протонам CH₃ групп при атомах азота имидазолильных циклов соответствует синглет при 3.87 м.д. Ароматические протоны тиофенового и имидазолильных протонов проявляются в виде одного синглета при 7.39 м.д. и двух слабо разрешенных дублетов при 6.95 и 7.10 м.д. (³ $J_{\rm HH} = 1.0$ Гц).



Рис. 20. ¹Н ЯМР спектр **10** (400 MHz, CDCl₃, 293 K)

На следующем этапе работы было исследовано комплексообразование тридентатных лигандов 9 И 10 С неорганическими соединениями С этой целью были проведены реакции перхлоратов лантаноидов. $Ln(ClO_4)_3(H_2O)_6$ с лигандами 9 и 10. Известно, что перхлорат-анион является слабо координирующим и легко переходит во внешнюю координационную сферу при координации на ионы лантаноидов полидентатных лигандов. В связи с этим реакции ставились в соотношении Ln/9(10) = 1:3 с целью Ln^{3+} получения комплексов, содержащих на ионе три бис(имидазолил)пиридновых, либо три бис(имидазолил)тиофеновых лиганда.

Установлено, что в случае пиридинового производного **9** комплексообразование с $Ln(ClO_4)_3(H_2O)_6$ легко проходит при комнатной температуре в ацетонитриле и приводит к образованию гомолептических комплексов [Ln {2,6-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N}₃](ClO₄)₃·H₂O·2MeCN (**9Ln**; Ln = Eu, Tb, Dy, Er, Yb; Схема 20), представляющих собой ионные соединения, в которых катион Ln^{3+} координирован тремя нейтральными бис(имидазолил)пиридиновыми лигандами, а в качестве противоионов выступают три аниона [ClO₄]⁻.



Схема 20.

Стоит отметить, что проведение аналогичных реакций перхлоратов $Ln(ClO_4)_3(H_2O)_6$ с лигандом **10** на основе тиофена не позволило получить каких-либо индивидуальных продуктов в кристаллическом состоянии.

Монокристаллические образца комплексов 9Ln были получены путем медленного концентрирования их растворов в ацетонитриле при комнатной температуре. Согласно PCA, 9Ln комплексы кристаллизуются В орторомбической ахиральной пространственной группе $C_{mca};$ В асимметрической области расположена половина молекулы комплекса. Координационная сфера ионов Ln^{3+} сформирована только атомами азота трех тридентатных лигандов $\{2, 6-(C_3H_2N_2Me-1)_2C_5H_3N\}$, которые закручены вокруг иона лантаноида, приводя к координационному числу 9 (Рис. 21а).

Спиральное расположение лигандов приводит к возникновению локальной симметрии D_{3} . Однако ахиральная группа симметрии, В которой кристаллизуются комплексы 9Ln, свидетельствует 0 наличии В кристаллической упаковке равного количества Δ и Λ энантиомеров. Количественный анализ геометрии координационного окружения ионов Ln³⁺ в комплексах 9Ln с использованием программного обеспечения SHAPE [147] указывает на промежуточную геометрию между трехшапочной тригональной призмой и одношапочной квадратной антипризмой. Расстояния Ln-N_{Im} заметно короче по сравнению с связями Ln-N_{Pvr}. В кристаллической решетке перхлорат-аниона, обеспечивающие также присутствуют три электронейтральность, а также молекулы сольватных растворителей – две молекулы ацетонитрила и две молекулы воды. Анализ упаковки показывает, перхлорат-анионы и молекулы сольватированных растворителей что образуют слои, которые разделяют комплексы (Рис. 21б).



Рис. 21. а) Молекулярная строение катионной части комплексов $[Ln \{2,6-(C_3H_2N_2Me-1)_2C_5H_3N\}_3](ClO_4)_3$ ·H₂O·2MeCN (**9Ln**); б) кристаллическая упаковка комплексов $[Ln \{2,6-(C_3H_2N_2Me-1)_2C_5H_3N\}_3](ClO_4)_3$ ·H₂O·2MeCN (**9Ln**).

Комплекс	Ln-N _{Im} (Å)	Ln-N _{Pyr} (Å)	N _{Pyr} -Ln-N _{Pyr} (°)
9Eu	2.493 2.503 2.510	2.614 2.644	119.4 121.3
9Tb	2.469 2.475 2.482	2.586 2.628	119.3 121.4
9Dy	2.462 2.469 2.474	2.586 2.614	119.4 121.3
9Er	2.441 2.449 2.458	2.568 2.590	119.3
9Yb	2.421 2.428 2.438	2.542 2.574	119.2 121.6

Таблица 3. Некоторые расстояния (Å) и углы (°) в комплексах 9Ln.

9Ln комплексов были исследованы люминесцентные Для свойства в твердом состоянии при комнатной температуре. Было установлено, что присутствие лиганда {2,6-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N} в Ln^{3+} сфере ионов позволяет эффективно координационной сенсибилизировать люминесценцию ионов Ln³⁺ в случае комплексов 9Еи и 9Тb, которые демонстрируют характерную эмиссию в областях красного (9Eu) и зеленого (9Tb) цветов соответственно при возбуждении на длине волны 380 нм.

При возбуждении в УФ-области комплекс европия **9**Eu демонстрирует узкие пики эмиссии с длинами волн 581 593, 617 (619, 628), 650 и 689 (695, 703) нм, которые могут быть отнесены к 4*f* переходам $5^{D}_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J = 0, 1, 2, 3, 4) соответственно (Рис. 22) [148–150]. При этом низкая интенсивность невырожденного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow$

⁷F₀, наблюдаемое при длине волны 581 нм, свидетельствует о низкой симметрии координационного окружения иона Eu^{3+} . Это подтверждается также расщеплением переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, чувствительных к симметрии координационного окружения [151].



Рис. 22. Спектр эмиссии комплекса 9Еи при комнатной температуре.

В случае комплекса **9Тb** также наблюдается люминесценция, характерная для ионов Tb³⁺ с пиками излучения при 489 (491), 544 (547), 582 (584, 589), 620 (622), 645 (648), 666 и 676 нм, относящихся к переходам ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J = 6, 5, 4, 3, 2, 1 и 0) соответственно (рис. 23) [148–150].



Рис. 23. Спектр эмиссии комплекса 9Тb при комнатной температуре.

89

Анализ спектров возбуждения комплексов **9Eu** и **9Tb** позволил выявить различия в механизмах их возбуждения. Спектр возбуждения комплекса **9Eu** характеризуется широкой полосой с максимумом около 405 нм. Ширина этой полосы указывает на основное возбуждение через бис(имдазолил)пиридиновый лиганд. При этом также наблюдаются узкие полосы поглощения в той же области, соответствующие внутренним переходам 4f-4f ионов Eu^{3+} [152–154]. Таким образом, в случае **9Eu** механизм сенсибилизации включает двойное возбуждение как через лиганд, так и непосредственно через 4f-4f переходы. В случае комплекса **9Tb**, спектр возбуждения имеет только широкую полосу за счет поглощения органического лиганда с полосами, расположенными на 325 и 390 нм (Рис. 24).



Рис. 24. Спектры возбуждения комплексов 9Еи и 9Тb.

Глава 3. Экспериментальная часть.

3.1 Физико-химические методы исследования.

Элементный анализ. С-, Н-, N- анализ выполнен на приборе «Perkin-ElmerSeriesIICHNS/OAnalyser 2400». Образцы соединений (1-10 мг) помещались в атмосфере сухого азота в специальные алюминиевые гильзы, которые после заполнения были герметично запрессованы для определения РЗЭ Содержание массы навески. определялось методом комплексонометрического титрования (Трилон Б) с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора [155].

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировались на приборе «Bruker-Vertex 70». Образцы соединений готовились в атмосфере сухого аргона в виде суспензий в вазелиновом масле.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P регистрировались на приборах BrukerDPX 200, BrukerAvanceIII 400. Химические сдвиги определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей. Химические сдвиги приведены в миллионных долях, для ¹H и ¹³C относительно SiMe₄, для ³¹P относительно H₃PO₄ (водн). Отнесение сигналов выполнено на основе одномерных (¹H, ¹³C{¹H}) и двумерных спектров ЯМР (COSY, HMBC, HMQC).

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные для соединений монокристаллов синтезированных были получены на дифрактометре **SMARTAPEX** (графитовый монохроматор, φ-ωсканирование, Мо_{ка} излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). В большинстве случаев программа SADABS [156] использована для введения поправок на поглощение. Структуры были расшифрованы прямыми методами С **SAINTPlus** [157], использованием с последующим уточнением полноматричным МНК по F^2 , используя программы SHELXTL [158,159]. Все неводородные атомы были уточнены в анизотропном приближении. Атомы

91

водорода были помещены в идеализированные положения (U_{jso}= 0.08 Å³) Программа PLATON использовалась для анализа геометрических параметров структур комплексов. Графические изображения молекул, отражающие параметры тепловых колебаний атомов, получены с использованием программы ZORTER [160]. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для большинства полученных соединений приведены в приложении.

3.2 Исходные вещества и реагенты.

Синтез органических лигандов проводился с использованием стандартных методов органической химии в обычных условиях либо в атмосфере Синтезы металлорганических соединений аргона. щелочных И редкоземельных металлов проводились в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка в вакууме, или атмосфере сухого аргона. Толуол и диэтиловый эфир, тетрагидрофуран кипятились над бензофенонкетилом натрия и затем перегонялись. Гексан кипятился над металлическим натрием и перегонялся. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «Bruker-Vertex 70» в виде суспензий в вазелиновом масле (KBr). Спектры ЯМР¹H, ¹³C и ³¹P регистрировали на приборах "Bruker DPX 200" и "Bruker Avance III 400". Химические сдвиги определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей. Химические сдвиги приведены В миллионных долях, для ¹Н и ¹³С относительно SiMe₄. Элементный анализ выполнен на приборе «Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser 2400».

3.3. Методики синтеза

бис(4-(трет-бутил)-2-(1-метил-1Н-имидазол-2-Синтез ил)фенил)метана (1). Реакция приводилась между бис(2-бромо-4-(третбутил)фенил)метаном (0.72 г, 0.005 моль) и трибутилимидазололовом (1.22 г. 0.01 моль) в тололе в присутствии 5% мольн. Pd[PPh₃]₄ (0.09 г. 0.00005 моль) при 130 °С в течение 7 дней. Продукт бис(4-(трет-бутил)-2-(1метил-1Н-имидазол-2-ил)фенил)метан (1) был очищен С помощью колоночной хроматографий, при использовании в качестве элюента чистого этилацетата. Соединение 1 было выделено с выходом 74% (0.5 г. 1.10 моль) (чистота >99%) в виде бледно-желтого вязкого масла. ФормулаС₂₆Н₃₆N₄ (440.62 г/моль). Рассчитано (%): С, 79.04; Н, 8.24; N, 12.72; найдено С, 78.85; Н, 8.25; N, 12.90. ¹НЯМР (400 МГц, CDCl₃, 293 K): 1.25 (с, 18H, *t*Bu), 3.05 (с, 6H, NCH₃, H^{20,21}), 3.97 (c, 2H, CH₂, H¹⁹), 6.56 (μ , ${}^{3}J_{HH} = 8.1 \ \Gamma \mu$, 2H, H^{5,11}), 6.88 $(д, {}^{3}J_{\rm HH} = 1.2 \ \Gamma \mu, \ CH, \ H^{14,17}), \ 7.11 \ (д, {}^{3}J_{\rm HH} = 1.2 \ \Gamma \mu, \ CH, \ H^{15,18}), \ 7.14 \ (д, {}^{4}J_{\rm HH} =$ 2.1 Гц, CH, H^{2,9}), 7.20 (дд, ${}^{3}J_{HH} = 8.1$ Гц, ${}^{4}J_{HH} = 2.1$ Гц, CH, H^{4,10}). ${}^{13}C{}^{1}H{}$ ЯМР (100 MHz, CDCl₃, 293 K): 31.3 (c, CH₃ tBu), 32.9 (c, NMe, C^{20,21}), 34.4 (c, CMe₃), 36.2 (c, CH₂, C¹⁹), 120.3 (c, CH, C^{14,17}), 126.0 (c, CH, C^{4,10}), 127.4 (c, CH, C^{2,9}), 127.7 (c, CH, C^{15,18}), 129.9 (c, C^{1,7}), 138.6 (c, C^{6,12}), 147.7 (c, C^{13,16}), 148.8 (с. С^{3,9}) м.д.¹⁵N-¹Н корреляция: 158.2 (NMe). 256.8 (N) м.д. ИК (вазелиновое масло, KBr): 1790 (сл), 1750 (ср), 1710 (с), 1610 (ср), 1570 (ср), 1530 (сл), 1488 (c), 1470 (c), 1445 (c), 1405 (c), 1390 (c), 1360 (c), 1280 (c), 1265 (c), 1230 (c), 1200 (cp), 1115 (c), 1031 (cp), 920 (c), 895 (c), 870 (cp), 835 (c), 815 (cp), 740 (c), 680 (c), 635 (c), 620 (cp), 555 (cp), 510 (cp).



Синтез 1,3-бис(1-метил-1Н-имидазолил-2)бензола 1,3-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₆H₄ (2). К раствору 1,3-дииодбензола 1.2 г (3.64 ммоль) в толуоле (10 мл)

добавили 2.5 эквивалента $nBu_3Sn(C_3H_2N_2Me-1)$ (3.37 г, 9.09 ммоль) и Pd[PPh₃]₄ (2% мольн, 0.18 ммоль, 0.21 г). Реакционную смесь перемешивали при 130 °C в течение 3 дней. Затем реакционная смесь гидролизовалась водой, оргнаические продукты экстрагировались толуолом. При перекристаллизации из толуола соединение **2** было выделено в виде бецветных кристаллов с выходом 80%. ¹Н ЯМР (200 MHz, CDCl₃, 293 K): 7.89 (c, 1H); 7.70 (дд, J=7.8, 1.0 Гц, 2H); 7.59 (т, J=7.8 Гц, 1H); 7.13 (c, 2H); 7.04 (c, 2H); 3.79 (c, 6H).

3,6-ди-трет-бутил-1,8-бис(1-метил-1Н-имидазол-2-ил)-9Н-Синтез карбазола (3). Реакция приводилась между 1,8-дибром-3,6-ди-трет-бутил-9Н-карбазолом (1.00 г, 0.002 моль) и Et₃Sn(C₃H₂N₂Me-1) (1.50 г, 0.005 моль) в толуоле в присутствии 5% мольн. Pd[PPh₃]₄ (0.1 г, 0.0001 моль) при 130 °С в течение 3 дней. Продукт 3 был выделен из реакционной смеси после гидролиза реакционной смеси, экстракции органических продуктов реакции хлороформом И был очищен при перекристаллизации из толуола. Соединение 3 было выделено в виде желтого кристаллического порошка с выходом 70% (0.7 г, 0.0002 моль). Формула C₂₈H₃₃N₅ (439.60 г/моль). Рассчитано (%):76.50; H, 7.57; N, 15.93; найдено С, 76.15; H, 7.67; N, 16.18. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 293 K) δ (м.д.) = 1.48 (с, 18H, CH₃ *t*Bu), 3.56 (с, 6H, NCH₃), 7.16 (c, 2H,H^{Im}), 7.37 (c, 2H, H^{carbazol}), 7.63 (c, 2H, H^{Im}), 8.17 (c, 2H, H^{carbazol}), 9.17 (уш. с, 1Н, NН). ¹³С{¹H} ЯМР (400 MHz, CDCl₃, 293 K): δ (м.д.) = 32.0 (c, CH₃ tBu), 32.3 (c, NCH₃), 34.8 (s, C tBu), 111.8 (c, $C^{2,4}$), 117.0 (c, $C^{8,9}$), 123.9 (c, $C^{2,4}$), 125.5 (c, $C^{8,9}$), 127.4 (c, C^{3}), 130.3 (c, C^{5}), 137.7 (c, C^{1}), 138.5 (c, C^{6}), 142.8 (c, C^{7}),



 $\{[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me-1)C_6H_3]_2CH\}Sc(CH_2SiMe_3)_2$ (1Sc). K Синтез раствору Sc(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ (0,425 г, 0,94 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили раствор 1 (0,410 г, 0,94 ммоль) в толуоле (10 мл). Оранжевую реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 4 часов, затем растворители удаляли в вакууме, а твердый остаток растворяли в небольшом количестве свежего толуола (3 мл). Кристаллы 1Sc были получены путем медленной диффузии гексана в концентрированный раствор комплекса в толуоле. Комплекс 1Sc был выделен с выходом 85% (0.525 g, 0.80 mmol). ¹Н ЯМР (400 МГц, толуол-d₈, 293 К): -0.09 (s, 9H, SiMe₃), 0.03 (c, 2H, ScCH₂), 0.05 (c, 9H, SiMe₃), 0.49 (brs, 1H, ScCH₂), 0.58 (br s, 1H, ScCH₂), 1.26 (s, 18H, CH₃ tBu), 2.87 (br s, 3H, NCH₃), 3.08(br s, 3H, NCH₃), 4.09 (s, 1H, ScCH), 6.12 (br s, 2H, CH), 6.33 (br s, 1H, CH), 6.84 (br s, 3H, CH), 7.26 (br s, 2H, CH) ppm. ${}^{13}C{}^{1}H$ NMR (100 MHz, toluene-d₈, 293 K): 3.5 (s, SiMe₃), 3.8 (s, SiMe₃), 31.5 (s, CH₃ tBu), 34.0 (c, C tBu), 34.3 (yiii c, NCH₃), 39.3 (уш с, ScCH₂), 46.2(уш с, ScCH₂), 69.5(с, ScCH), 117.2 (уш, CH Ar), 120.6 (br c, CH Ar), 125.7 (c, CH Ar), 126.5 (c, CH Ar), 129.2 (c, CH Ar), 130.4 (c, CH Ar), 139.2 (с, С Аг), 142.5 (уш с, С Аг), 144.5 (уш с, С Аг), 148.4 (уш с, С Аг) ррт. ¹H NMR (400 MHz, toluene-d₈, 243 K): -0.04 (s, 9H, SiMe₃), 0.03 (d, ²J_{HH} = 10.4 Hz, 1H, ScCH₂), 0.05 (d, ${}^{2}J_{HH} = 10.4$ Hz, 1H, ScCH₂), 0.15 (s, 9H, SiMe₃), 0.54 (d, $^{2}J_{\text{HH}} = 11.0 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{SeC}H_{2}, 0.79 \text{ (d, } ^{2}J_{\text{HH}} = 11.0 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{SeC}H_{2}, 1.28 \text{ (s, 9H, }C\text{H}_{3})$ tBu), 1.29 (s, 9H, CH₃ tBu), 2.67 (s, 3H, NCH₃), 2.95 (s, 3H, NCH₃), 4.22 (s, 1H, ScCH), 5.94 (s, 1H, H^{8,9}), 6.08 (s, 1H, H^{8,9}), 6.36 (d, ${}^{3}J_{HH} = 8.5$ Hz, 1H, H⁶), 6.88 $(dd, {}^{3}J_{HH} = 8.5 Hz, {}^{4}J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H^{5}), 6.94 (d, {}^{4}J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H^{3}), 7.00 (d, 4)$ ${}^{4}J_{\rm HH} = 1.5 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}^{3}$), 7.14 (m, 3H, H^{5,6,8,9}), 7.35 (s, 1H, H^{8,9}) ppm. ${}^{13}\text{C}\{{}^{1}\text{H}\}$ SMP (100 МГц, толуол-d₈, 243 К): 3.3 (с, SiMe₃), 3.6 (с, SiMe₃), 31.2 (с, CH₃ tBu), 31.3 (c, CH₃ tBu), 33.1 (c, NCH₃), 33.7 (c, C tBu), 34.0 (c, NCH₃), 34.1 (c, C tBu), 39.0 (уш с, ScCH₂), 45.3 (уш с, ScCH₂), 69.3 (с, ScCH), 116.5 (с, CH, C⁶), 118.4 (c, CH, C⁶), 120.1 (c, CH, C^{8,9}), 120.9 (c, CH, C^{8,9}), 122.3 (c, CH, C⁵), 126.1 (c, CH, C³), 126.4 (c, CH, C³), 127.4 (c, CH, C⁵), 128.2 (c, CH, C^{8,9}), 130.0 (c, CH, С^{8,9}), 135.0 (с, С⁴), 135.8 (с, С¹), 138.6 (с, С⁴), 141.9 (с, С²), 142.6 (с, С¹), 144.1 (с, С²), 147.8 (с, С⁷), 150.8 (с, С⁷) ррт. Формула С₃₇H₅₇N₄ScSi₂ (659.00 g/mol) Рассчитано %: С, 67.43; Н, 8.72; N, 8.50; Sc, 6.82; найдено: С, 67.24; Н, 8.92; N, 8.33; Sc, 6.75.

Синтез { $[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me-1)C_6H_3]_2$ CH}Y(CH_2SiMe_3)_2(THF) (1Y). Комплекс **1** Коллените синтезирован и выделен по методике аналогичной для 7Sc, исходя из 0.640 г (1.29 ммоль) Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ и 0.560 г (1.29 ммоль) 1. Комплекс 1У выделен в виде ярко-оранжевого микрокристаллического твердого вещества с выходом 73% (0.730 г, 0.94 ммоль). ¹Н ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 298 K): -0.28 (yiii c, 4H, YCH₂), 0.30 (c, 18H, SiMe₃), 1.26 (c, 18H, CH₃) *t*Bu), 1.39 (ym c, 4H, β-CH₂ THF), 2.82 (ym c, 6H, NCH₃), 3.57 (ym c, 4H, α-CH₂) ТНF), 4.03 (уш с, 1H, YCH), 6.11 (с, 2H, CH Ar), 6.82 (с, 2H, CH Ar), 6.96 (уш м, 4H, CH Ar), 7.26 (уш м, 2H, CH Ar) м.д. ¹³С{¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 293 K): 4.6 (c, SiMe₃), 25.7 (c, β-CH₂ THF), 31.6 (c, CH₃ tBu), 33.6 (c, NCH₃), 33.9 (c, C tBu), 34.1 (ym c, YCH₂), 67.2 (π , ¹J_{YC} = 8.1 Hz, YCH), 68.4 (c, α -CH₂ THF), 117.6 (уш, СН Аг), 120.5 (уш с, СН, СН Аг), 126.8 (с, СН Аг), 127.2 (с, СН Аг), 127.5 (с, *C*H Ar), 128.6 (с, *C*H Ar), 139.9 (уш с, *C* Ar), 143.9 (уш с, *C* Ar), 150.5 (уш с, *C* Ar) ppm. Y-HMBC (400 МГц, C₆D₆, 293 K): {-0.28;832}, {4.03;832}. Формула C₄₁H₆₅N₄OSi₂Y (775.06 г/моль) Рассчитано%: С, 63.54; Н, 8.45; N, 7.23; Ү, 11.47. Найдено: С, 63.70; Н, 8.58; N, 7.20; Ү, 11.39.

Полимеризация изопрена на трехкомпонентных каталитических системах. Типичная процедура полимеризации проводилась следующим образом. В инертной атмосфере азота при комнатной температуре раствор 10 мкмоль бората в толуоле (1.0 мл) добавлялся к раствору 10 мкмоль металлокомплекса в толуоле (1.0 мл) в ампуле с магнитной мешалкой. Спустя 5 минут перемешивания реакционной смеси был добавлен 10 кратный мольный избыток AliBu₃ (0.1 мл, 100 мкмоль, 1M раствор в толуоле). Затем добавлялся изопрен. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре до тех пор, пока не наблюдалось увеличение вязкости. Полимер выделялся при переосаждении этиловым спиртом из раствора в толуоле, затем высушивался в вакууме до постоянной массы. $^{1}\mathrm{H}$ $^{13}C{1H}$ Региоселективность была определена с помощью И ЯMР. Гельпроникающая хроматография спектроскопии образцов полиизопрена проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ.

Гидросилилрование алкенов и аклинов. К раствору комплексов 1Ln (10 мкмоль) в C_6D_6 (0.6 мл) добавляли PhSiH₃ (0.5 ммоль) и алкен или ацетилен (0.5 ммоль). Ход реакции контролировали с помощью спектроскопии ЯМР ¹Н. Конверсию и селективность определяли по спектрам ЯМР ¹H, ¹³C {¹H} и ²⁹Si {¹H} в соответствии с ранее известными данными.

Синтез [{[4-*t*Bu-2-(C₃H₂N₂Me-1)C₆H₃]₂CH}K(OEt₂)}₂ (1K). К смеси 1 (0.400 г, 0.91 ммоль) и *t*BuOK (0.100 г, 0.91 ммоль) в Et₂O (20 мл) добавляли гексановый раствор n-BuLi (1.5 M, 0.6 мл, 0.91 ммоль). Раствор сразу стал ярко-оранжевым, и образовался оранжевый осадок. Реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 1 ч. затем растворитель удаляли в вакууме и твердый остаток промывали 3 раза гексаном (15 мл) для удаления LiOtBu. Кристаллизовали продукта реакции путем медленного концентрирования раствора в Et₂O при температуре окружающей среды привела к образованию ярко-оранжевых кристаллов 1К. Комплекс 1К выделен с выходом 78% (0.390 г, 0.35 ммоль). ¹Н ЯМР (400 МГц, THF-D₈, 293 K): 1.13 (т, ${}^{3}J_{HH} = 7.0$ Hz, 12H, CH₃ Et₂O), 1.19 (с, 36H, CH₃) *t*Bu), 3.02 (с, 2H, KC*H*), 3.31 (с, 12H, NC*H*₃), 3.40 (кв, ${}^{3}J_{HH} = 7.0$ Hz, 8H, C*H*₂ Et₂O), 6.55 (α , ⁴*J*_{HH} = 2.5 Hz, 4H, H³), 6.72 (α , ³*J*_{HH} = 1.2 Hz, 4H, H^{8,9}), 6.77 (α , ${}^{3}J_{\rm HH} = 1.2$ Hz, 4H, H^{8,9}), 6.85 (дд, ${}^{3}J_{\rm HH} = 8.8$ Hz, ${}^{4}J_{\rm HH} = 2.5$ Hz, 4H, H⁵),7.18 (д, ${}^{3}J_{\rm HH} = 8.8$ Hz, 4H, H⁶) м.д. ${}^{13}C\{{}^{1}H\}$ ЯМР (100 МГц, THF-D₈, 293 K): 14.7 (с, CH₃ Et₂O), 31.2 (c, CH₃ tBu), 31.9 (c, NCH₃), 65.3 (c, CH₂ Et₂O), 72.7 (c, KCH), 114.4 (c, CH, C⁶), 118.9 (c, CH, C^{8,9}), 125.7 (c, CH, C⁵), 126.3 (c, CH, C^{8,9}), 126.6 (с, *C*H, C³),126.9 (с, C⁴), 128.1 (с, C¹), 142.4 (с, C²), 152.1 (с, C⁷) ррт. Формула C₆₆H₉₀K₂N₈O₂ (1105.67 g/mol) Рассчитано(%): С, 71.69; Н, 8.20; N, 10.13; найдено: С, 71.50; Н, 8.15; N, 10.30.

Синтез (метиленбис(3-(трет-бутил)-6,1фенилен))бис(бисдифенилфосфин оксида) (5). К раствору соединения 4 (0.820 г, 1.26 ммоль) в толуоле (30 мл) прикапывали при комнатной температуре раствор H₂O₂ (3%, 10 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 4 часа. Водную фазу отделяли, а органический слой сушили MgSO₄. Концентрирование раствора в толуоле при комнатной температуре приводило к образованию бесцветных кристаллов 5. Кристаллы 5 промывали гексаном и сушили в вакууме 30 минут. Выход 0.809 г (94 %). Формула C₄₅H₄₆P₂O₂·C₇H₈ (772.93 г/моль). Вычислено (%): С, 80.80; Н, 7.04. Найдено (%): C, 80.97; H, 7.13. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 293 K): 1.08 (с, 18H, CH₃ *t*Bu), 4.28 (c, 2H, CH₂), 7.06 (дд, ${}^{3}J_{PH} = 15.1$ Гц, ${}^{4}J_{HH} = 2.2$ Гц, 2H, H²), 7.12 (дд, ${}^{3}J_{\rm HH} = 8.0$ Гц, ${}^{4}J_{\rm PH} = 4.6$ Гц, 2H, H⁵), 7.37 (м, 10H, H⁴ и CH PPh₂), 7.45 (м, 4H, *p*-CH PPh₂), 7.56 (м, 8H, CH PPh₂) м.д. ¹³C {¹H} ЯМР (100 МГц, CDCl₃, 293 K): 31.0 (c, CH₃ tBu), 34.3 (c, C tBu), 37.1 (T, ${}^{3}J_{CP} = 4.8 \Gamma \mu$, CH₂), 128.2 (μ , ${}^{3}J_{CP} =$ 12.0 Гц, m-CH PPh₂), 129.2 (д, ${}^{4}J_{CP} = 2.6$ Гц, CH, C⁴), 130.1 (д, ${}^{1}J_{CP} = 103.0$ Гц, C¹), 130.2 (д. ${}^{3}J_{CP} = 13.3$ Гц, CH, C²), 131.6 (д. ${}^{4}J_{CP} = 2.8$ Гц, *p*-CH PPh₂), 131.9 (уш м, *o*-CH PPh₂), 132.3 (д. ${}^{3}J_{CP} = 10.6$ Гц, CH, C⁵), 133.3 (д. ${}^{1}J_{CP} = 106.0$ Гц, *ipso*-С PPh₂), 143.1 (д, ³J_{CP} = 8.2 Гц, С³), 148.0 (д, ²J_{CP} = 11.7 Гц, С⁶) м.д. ³¹Р{¹H} ЯМР (161.98 МГц, CDCl₃, 293 К): 31.7 (с) м.д. ИК спектр (вазелиновое масло, KBr): 1490 (с), 1440 (с), 1390 (с), 1360 (ср), 1310 (сл), 1270 (сл), 1210 (сл), 1190 (с, Р=О), 1160 (ср), 1120 (с), 1105 (ср), 1070 (сл), 1030 (сл), 995 (сл), 880 (ср), 855 (сл), 840 (сл), 820 (сл), 765 (ср), 740 (ср), 710 (ср), 695 (с), 670 (сл), 620 (сл), 570 (ср), 550 (с), 530 (с), 490 (ср), 465(сл). m/z: 680.77.



Синтез

(метиленбис(3-(трет-бутил)-6,1-

фенилен))бис(дифенилфосфин сульфида) (6). К раствору соединения 4 (0.560 г, 0.86 ммоль) в толуоле (25 мл) была добавлена молекулярная сера S (0.055 г, 1.73 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 50 °С 4 часа. Толуол был удален в вакууме. Соединение 6 было получено в виде бесцветных кристаллов. Выход 0.602 г (98%). Формула C₄₅H₄₆P₂S₂ (712.92 г/моль). Вычислено (%): С, 75.81; Н, 6.50. Найдено (%): С, 76.08; Н, 6.72. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 293 K): 1.04 (с, 18H, CH₃ tBu), 4.27 (с, 2H, CH₂), 6.82 (дд, ${}^{3}J_{\rm PH} = 15.9$ Гц, ${}^{4}J_{\rm HH} = 2.1$ Гц, 2H, H²), 7.14 (дд, ${}^{3}J_{\rm HH} = 8.2$ Гц, ${}^{4}J_{\rm PH} = 5.4$ Гц, 2H, H⁵), 7.24 (уш м, 2H, CH PPh₂), 7.32 (уш м, 4H, H⁴ и CH PPh₂), 7.43–7.56 (уш м, 12H, CH PPh₂), 7.74 (уш м, 4H, CH PPh₂) м.д. ¹³С{¹H} ЯМР (100 МГц, CDCl₃, 293 K): 31.0 (c, CH₃ tBu), 34.5 (c, C tBu), 37.4 (T, ${}^{3}J_{CP} = 6.0 \Gamma \mu$, CH₂), 128.4 (уш д, ${}^{3}J_{CP} = 12.5$ Гц, *m*-CH PPh₂), 128.4 (уш д, ${}^{3}J_{CP} = 12.5$ Гц, *m*-CH PPh₂), 128.7 (д, ⁴*J*_{CP} = 2.9 Гц, CH, C⁴), 129.4 (д, ³*J*_{CP} = 12.7 Гц, CH, C²), 130.9 (д, ${}^{1}J_{CP} = 85.6 \ \Gamma$ ц, C¹), 131.4 (уш с, *p*-CH PPh₂), 131.5 (уш д, ${}^{2}J_{CP} = 10.0 \ \Gamma$ ц, *o*-CH PPh₂), 132.8 (уш д, ${}^{2}J_{CP} = 10.0$ Гц, *o*-CH PPh₂), 133.0 (д, ${}^{1}J_{CP} = 86.6$ Гц, *ipso*-C PPh₂), 133.2 (μ , ${}^{3}J_{CP} = 10.6 \Gamma \mu$, CH, C⁵), 142.9 (μ , ${}^{3}J_{CP} = 9.0 \Gamma \mu$, C³), 148.3 (μ , ²*J*_{CP} = 11.5 Гц, С⁶) м.д. ³¹Р{¹H} ЯМР (161.98 МГц, CDCl₃, 293 K): 42.9 (s) м.д. ИК-спектр (вазелиновое масло, KBr): 1480 (c), 1435 (c), 1385 (c), 1365 (ср), 1335 (сл), 1310 (сл), 1265 (ср), 1215 (сл), 1200 (сл), 1155 (ср), 1120 (сл), 1100 (с), 1070 (сл), 1025 (сл), 1000 (сл), 880 (сл), 855 (ср), 835 (сл), 750 (ср), 740 (с), 710 (с), 690 (с), 665 (сл), 645 (с, P=S), 610 (сл), 600 (ср), 565 (сл), 520 (с), 505 (ср), 465 (ср), 455 (сл). m/z: 712.62.

Синтез (бис(4-(трет-бутил)-2-(дифенилфосфино)фенил)метил)калия (4К). К суспензии соединения 4 0.750 г (1.16 моль) и t-BuOK 0.130 г (1.16 ммоль) в Et₂O (30 мл) добавили 1.16 мл раствора n-BuLi в гексане (1М). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 4 часа. Растворители удалили в вакууме, а твердый остаток промывали гексаном (3 раза по 15 мл) для удаления t-BuOLi, и затем твердый остаток сушили в вакууме 30 мин. Комплекс **4K** был выделен в виде темно-красного кристаллического порошка. Выход 0.660 г (83%). Формула: $C_{45}H_{45}KP_2$ (686.88 г/моль). Вычислено (%): C, 78.69; H, 6.60. Найдено (%): C, 78.50; H, 6.42. ИКспектр (вазелиновое масло, KBr): 1590 (ср), 1470 (с), 1430 (с), 1360 (ср), 1330 (сл), 1300 (ср), 1260 (с), 1090 (ср), 1060 (ср), 1030 (ср), 990 (сл), 900 (ср), 840 (ср), 830 (сл), 750 (с), 700 (с), 610 (ср), 560 (ср), 505 (с), 480 (с).

Синтез (5-(трет-бутил)-2-((4-(трет-бутил)-2-(дифенилфосфино)фенил)(фенил)метил)фенил)(фенил)фосфид калия эфирата (7К). Суспензия комплекса 4К в количестве 0.548 г (0.80 моль) нагревалась в Et₂O (20 мл) при 35 °C в течение 24 часов. При этом наблюдалось медленное растворение темно-красного порошка комплекса 4К и образование желто-оранжевых кристаллов комплекса 7К. Маточный раствор декантировали, а кристаллы комплекса 7К промывали холодным эфиром и сушили в вакууме 30 мин. Выход 0.437 г (72%). Формула С₉₈Н₁₁₀К₂О₂Р₄ (1522.01 г/моль). Вычислено (%): С, 77.34; Н, 7.28. Найдено (%): С, 77.40; Н, 7.32. ¹Н ЯМР (400 МГц, ТНГ-d₈, 293 К): 1.13 (м, 30Н, СН₃ *t*Bu и Et₂O), 1.21 (с, 18H, CH₃ *t*Bu), 3.41 (кв, 8H, CH₂ Et₂O), 6.38 (м, 6H, CH Ar), 6.71 (т, 7.5 Гц, 4H, CH Ar), 6.82 (м, 2H, CH Ar), 6.89 (дд, 7.9 Гц, 4.9 Гц, 2H, CH Ar), 6.99 (м, 4H, CH Ar), 7.04 (м, 4H, CH Ar), 7.16 (м, 20H, CH Ar), 7.28 (м, 6H, CH Ar), 7.41 (м, 4H, CH Ar), 8.04 (т, 2.2 Гц, 2H, CH Ar) м.д. ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, THF-d₈, 293 K): 14.7 (s, CH₃ Et₂O), 30.6 (s, CH₃ tBu), 31.1 (s, <u>CH</u>₃ *t*Bu), 33.9 (s, <u>C</u> *t*Bu), 34.0 (s, <u>C</u> *t*Bu), 52.1 (t, ${}^{3}J_{CP} = 23.2$ Hz, Ar₂CH(Ph)), 65.4 (s, CH₂ Et₂O), 114.0 (s, CH Ar), 117.0 (s, CH Ar), 124.4 (s, CH Ar), 124.5 (s, CH Ar), 126.4 (d, $J_{CP} = 5.2$ Hz, CH Ar), 126.6 (d, $J_{CP} = 3.2$ Hz, CH Ar), 127.1 (CH Ar), 127.4 (CH Ar), 128.3 (CH Ar), 128.4 (CH Ar), 129.1 (CH Ar), 129.3 (<u>CH</u> Ar), 130.5 (s, <u>CH</u> Ar), 132.2 (d, $J_{CP} = 2.0$ Hz, <u>C</u> Ar), 133.5 (d, J_{CP} = 18.8 Γ_{H} , J_{CP} = 2.4 Hz, CH Ar), 133.6 (d, J_{CP} = 19.7 Hz, CH Ar), 137.3 (d, J_{CP} = 13.6 Hz, <u>C</u> Ar), 137.9 (d, $J_{CP} = 22.0$ Hz, <u>C</u> Ar), 139.0 (d, $J_{CP} = 13.5$ Hz, <u>C</u> Ar),

139.4 (d, $J_{CP} = 13.5$ Hz, <u>C</u> Ar), 144.4 (s, <u>C</u> Ar), 147.6 (s, <u>C</u> Ar), 148.8 (d, $J_{CP} = 28.1$ Hz, <u>C</u> Ar), 155.3 (d, $J_{CP} = 56.7$ Hz, <u>C</u> Ar), 158.8 (d, $J_{CP} = 56.9$ Hz, <u>C</u> Ar) ppm (отнесение химических сдвигов атомов углерода было сделано с помощью ${}^{13}C{}^{1}H$ и 2D HMQC ${}^{1}H{}^{-13}C$ ЯМР спектров, однако точное соотнесение всех сигналов и констант спин-спинового взаимодействия ${}^{13}C{}^{-31}P$ невозможно). ${}^{31}P{}^{1}H$ NMR (161.98 MHz, THF-d₈, 293 K): -17.0 (d, ${}^{6}J_{PP} = 17.0$ Hz, K<u>P</u>Ph), -16.0 (d, ${}^{6}J_{PP} = 17.0$ Hz, <u>PPh</u>₂) м.д. ИК-спектр (Nujol, KBr): 1580 (m), 1570 (s), 1540 (m), 1535 (w), 1435 (m), 1360 (m), 1310 (m), 1265 (s), 1200 (m), 1180 (s), 1150 (m), 1120 (s), 1075 (m), 1040 (m), 1025 (s), 1000 (w), 950 (s), 885 (m), 850 (m), 825 (m), 810 (w), 800 (w), 775 (m).

Гидролиз 7К, образование [PhCH(C₆H₃-4-tBu-2-PPh₂)(C₆H₃-4-tBu-2-P(H)Ph)] (8). Суспензия 7K в C_6D_6 перемешивалась на воздухе в течение нескольких минут. При этом наблюдалось ее растворение и образование бесцветного раствора. Согласно данным ЯМР спектроскопии наблюдалось образование двух диастереомеров $[PhCH(C_6H_3-4-tBu-2-PPh_2)(C_6H_3-4-tBu-2-$ P(H)Ph] (8) в примерно равных количествах ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 293 K): 1.06 (br s, 9H, CH₃ tBu), 1.23 (br s, 9H, CH₃ tBu), 5.31 [5.33] (d, ${}^{1}J_{\rm PH} = 218.8$ [219.2] Hz, 1H, PH), 6.48 – 7.11 (compl. m, together 18H, CH Ar and Ar₂CHPh), 7.33 – 7.47 (compl. m, together 6H, CH Ar and Ar₂CHPh) ppm. ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 293 K): 30.9 (s, CH₃ *t*Bu), 31.5 (s, CH₃ *t*Bu), 34.1 (s, C *t*Bu), 34.2 (s, C *t*Bu), 52.8 (m, Ar₂CH(Ph)), 117.9, 119.1, 121.0, 125.2, 125.3, 125.5, 125.7, 128.6, 129.5, 130.3, 131.2, 132.6, 132.9, 133.1, 133.6, 133.9 (CH Ar), 134.2, 134.8, 135.2, 135.8, 137.8, 139.1, 144.1, 145.9, 148.0, 148.8 (C Ar) ррт (отнесение химических сдвигов атомов углерода было сделано с помощью ${}^{13}C{}^{1}H$ и 2D HMQC ${}^{1}H{}^{-13}C$ ЯМР спектров, однако точное соотнесение всех сигналов и констант спин-спинового взаимодействия ¹³С-³¹P невозможно). ³¹P{¹H} NMR (161.98 MHz, THF- d_8 , 293 K): -51.9 [-47.5] (d, ${}^{6}J_{PP} = 18.2 [19.9] \text{ Hz, } \text{Ar}\underline{P}\text{H}(\text{Ph})\text{), } -15.8 [-15.4] (d, {}^{6}J_{PP} = 18.2 [19.9] \text{ Hz, } \text{Ar}\underline{P}\text{Ph}_2)$ ррт. Масс-спектр m/z: [M⁺] 647.70.

(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N (9). Реакция приводилась между 2,6-дибромпиридином (1.00 г, 0.004 моль) и трибутилимидазололовом (3.13 г, 0.009 моль) в толуоле в присутствии 5% мольн. Pd[PPh₃]₄ (0.24 г, 0.0002 моль) при 130 °C в течение 2 дней. Продукт 9 был выделен в виде бесцветных кристаллов после очистки методом колоночной хроматографии (EtOAc) и перекристаллизации из хлороформа с выходом 80% (0.7 г, 0.002 моль) (чистота >99%). Формула C₁₃H₁₃N₅ (239.28 г/моль). Рассчитано (%): C, 65.25; H, 5.48; N, 29.27; найдено C, 65.15; H, 5.51; N, 29.34. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, 293 K): 7.88 (д, 2H, J = 7.8 Гц, H^{Py}), 7.75 (т, 2H, J = 7.8 Гц, H^{Py}), 7.04 (с, 2H, H^{Im}), 6.90 (с, 2H, H^{Im}), 3.97 (с, 6H, Me^{Im}).

Синтез 2,5-бис(1-метил-1Н-имидазолил-2)тиофена 2,5-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₄H₂S (10). Реакция приводилась между 2,5-дибромтиофеном (1.00 г, 4.13 ммоль) трибутилимидазололовом (3.84 г, 10.33 ммоль) в толуоле в присутствии 5% мольн. Pd[PPh₃]₄ (0.237 г, 0.2 ммоль) при 80 °C в течение 2 дней. Продукт 10 был выделен в виде лимонно-желтых кристаллов после очистки методом колоночной хроматографии (EtOAc) и последующей перекристаллизации из хлороформа с выходом 75% (0.760 г, 3.10 моль) (чистота >99%). Формула C₁₂H₁₂N₄S (244.32 г/моль). Рассчитано (%): C, 58.99; H, 4.95; N, 22.93; найдено C, 59.15.15; H, 4.84; N, 22.74. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, 293 K): 7.39 (c, 2H, H^{Thiophene}), 7.10 (д, 2H, J = 1.0 Гц, H^{Im}), 6.95 (c, 2H, H^{Im}), 3.87 (c, 6H, Me^{Im}).

Синтез [Ln{2,6-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N}₃](ClO₄)₃·H₂O·2MeCN (9Ln). Смесь Eu(ClO₄)₃(H₂O)₆ (0.170 г, 0.30 ммоль) и соединения 9 (0.240 g, 1.00 ммоль, 3.3 эквивалента) растворили в ацетонитриле (30 мл) при комнатной температуре. Концентрирование полученного раствора при комнатной температуре привело к образованию бесцветных кристаллов 9Eu. Кристаллы промывали небольшим количеством ацетонитрила и сушили при комнатной температуре в течение 12 часов. Комплекс 9Eu был выделен с выходом 86% (0.332 г, 0.26 ммоль). Комплексы [Ln{2,6- $(C_3H_2N_2Me-1)_2C_5H_3N_3$](ClO₄)₃·H₂O·2MeCN (**9Tb**, **9Dy**, **9Er**, **9Yb**) были получены по аналогичной методике и были выделены в виде бесцветных кристаллов с выходами 83 (**9Tb**), 76 (**9Dy**), 72 (**9Er**) и 65% (**9Yb**) соответственно.

[Eu{2,6-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N}₃](ClO₄)₃·H₂O·2MeCN (9Eu): Вычислено для C₄₃H₄₇Cl₃EuN₁₇O₁₃ (1268.26 г/моль): C, 40.72; H, 3.74; N, 18.77; Eu, 11.98. Найдено: C, 40.68; H, 3.70; N, 18.90; Eu, 12.02. ИК спектр (Nujol, KBr) v/cm⁻¹: 485 (w), 620 (s), 655 (w), 695 (s), 705 (s), 735 (m), 770 (m), 785 (m), 810 (s), 940 (s), 995 (m), 1050 (m), 1090 (s), 1155 (s), 1190 (s), 1230 (m), 1265 (s), 1290 (s), 1350 (m), 1415 (m), 1485 (s), 1495 (s), 1545 (w), 1570 (s), 1600 (s), 1635 (w), 1715 (m), 2025 (m), 2240 (w), 3130 (s), 3540 (s).

[Tb{2,6-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N}₃](ClO₄)₃·H₂O·2MeCN (9Tb): Вычислено для C₄₃H₄₇Cl₃N₁₇O₁₃Tb (1275.22 г/моль): C, 40.50; H, 3.71; N, 18.67; Tb, 12.46. Найдено: C, 40.39; H, 3.82; N, 18.64; Tb, 12.53. ИК спектр (Nujol, KBr) v/cm⁻¹: 490 (w), 625 (s), 655 (w), 695 (s), 705 (s), 735 (m), 745 (m), 770 (m), 810 (s), 945 (s), 1000 (m), 1050 (m), 1100 (s), 1160 (s), 1190 (s), 1230 (m), 1265 (s), 1290 (s), 1350 (m), 1410 (m), 1490 (s), 1545 (w), 1570 (s), 1600 (s), 1645 (w), 1735 (m), 2030 (m), 2240 (w), 3130 (s), 3145 (m), 3165 (w), 3450 (m), 3550 (m), 3620 (s).

[Dy{2,6-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N}₃](ClO₄)₃·H₂O·2MeCN (9Dy): Вычислено для C₄₃H₄₇Cl₃DyN₁₇O₁₃ (1278.80 г/моль): C, 40.39; H, 3.70; N, 18.62; Dy, 12.71. Найдено: C, 40.21; H, 3.64; N, 18.78; Dy, 12.63. ИК спектр (Nujol, KBr) v/cm⁻¹: 490 (w), 620 (s), 655 (w), 695 (s), 705 (s), 735 (m), 745 (m), 770 (w), 810 (s), 945 (s), 1000 (m), 1050 (m), 1100 (s), 1160 (s), 1190 (s), 1230 (m), 1265 (s), 1290 (s), 1350 (m), 1410 (m), 1490 (s), 1545 (w), 1570 (s), 1600 (s), 1645 (w), 1735 (m), 2030 (m), 2240 (w), 3125 (s), 3145 (m), 3165 (w), 3445 (m), 3550 (m), 3625 (s).

$[Er{2,6-(C_{3}H_{2}N_{2}Me-1)_{2}C_{5}H_{3}N}_{3}](ClO_{4})_{3}\cdot H_{2}O\cdot 2MeCN$ (9Er):

Вычислено для $C_{43}H_{47}Cl_3ErN_{17}O_{13}$ (1283.56 г/моль): C, 40.24; H, 3.69; N, 18.55; Er, 13.03. Найдено: C, 40.11; H, 3.57; N, 18.46; Er, 12.94. ИК спектр (Nujol, KBr) v/cm⁻¹: 490 (w), 620 (s), 655 (w), 695 (s), 705 (s), 735 (m), 745 (m), 775 (w), 810 (s), 945 (s), 1000 (m), 1050 (m), 1100 (s), 1160 (s), 1190 (s), 1230 (m), 1270 (s), 1290 (s), 1355 (m), 1410 (m), 1490 (s), 1540 (w), 1570 (s), 1600 (s), 1650 (w), 1730 (m), 2030 (m), 2240 (w), 3125 (s), 3145 (m), 3165 (w), 3440 (m), 3550 (m), 3620 (m).

[Yb{2,6-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N}₃](ClO₄)₃·H₂O·2MeCN (9Yb): Вычислено для C₄₃H₄₇Cl₃N₁₇O₁₃Yb (1289.35 г/моль): C, 40.06; H, 3.67; N, 18.47; Yb, 13.42. Найдено: C, 39.98; H, 3.70; N, 18.38; Yb, 13.35. IR (Nujol, KBr) v/cm⁻¹: 490 (w), 620 (s), 655 (w), 695 (s), 705 (s), 735 (m), 745 (m), 785 (w), 810 (s), 945 (s), 1000 (m), 1050 (m), 1100 (s), 1160 (s), 1190 (s), 1230 (m), 1270 (s), 1290 (s), 1355 (m), 1410 (m), 1490 (s), 1540 (w), 1570 (s), 1600 (s), 1650 (w), 1720 (m), 2025 (m), 2240 (w), 3125 (s), 3145 (m), 3165 (w), 3440 (m), 3545 (m), 3620 (m).

Фотолюминесценция. Спектры излучения и возбуждения регистрировали при комнатной температуре на спектрофлуориметре Edinburgh FLS-920. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа (450 Вт). Спектры излучения корректировались с учетом детектирования и оптического спектрального отклика спектрофлуориметра.

104

Выводы

1. Синтезирована серия новых пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметана, карбазола и тиофена, содержащих имидазолильные группы, а также дизамещенных дифенилметанов с фосфорсодержащими донорными группами P(O)Ph₂ и P(S)Ph₂.

2. Исследована реакционная способность синтезированных пинцерных лигандов по отношению к трис(алкильным) комплексам РЗЭ Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂, а также разработаны методы металлирования замещенных дифенилметанов различными алкильными производными щелочных металлов.

3. На основе имидазолилзамещенного дифенилметана получены редкие примеры гетеролептических алкильных комплексов Ln(III) {[4-*t*Bu-2-(C₃H₂N₂Me-1)C₆H₃]₂CH}Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF)_n (Ln = Sc, Y), содержащих одновременно две различные связи Ln–C.

4. Показано, трехкомпонентные каталитические что системы $[Ln]/[Borate]/[AliBu_3]$ (Borate = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$) алкильных $\{[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me$ на основе комплексов $1C_{6}H_{3}_{2}CH$ Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF)_n (Ln = Sc, Y) проявляют высокую активность в полимеризации изопрена, позволяя получать полиизопрен, содержанием 1,4-цис-звеньев 83%) преимущественным (до С И демонстрируя умеренный контроль над молекулярными массами и молекулярно-массовым распределением.

5. Показано. что алкильные комплексы $\{[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me 1C_{6}H_{3}_{2}CH$ Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF)_n (Ln = Sc, Y) являются эффективными катализаторами реакций гидросилилирования терминальных алкенов (нон-1-ен, ацетиленов (гекс-1-ин, фенилацетилен) стирол) И $\{[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me$ фенилсиланом. Алкильные комплексы 1) C_6H_3]₂CH}Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF)_n (Ln = Sc, Y) продемонстрировали высокую региоселективность в гидросилилровании нон-1-ена и стирола фенилсиланом, позволяя получать продукты присоединения либо против правила, либо по правилу Марковникова CH₃(CH₂)₈SiH₂Ph, либо PhCH(Me)SiH₂Ph с селективностями 99 и 83% соответственно.

6. Для фосфорсодержащих дифенилметанов обнаружено влияние природы донорной группы возможность получения на дифенилметанидных производных РЗЭ по реакции элиминирования алкана. Установлено, что дифенилметан с жесткими Льюисовскими центрами $(4-tBu-2-Ph_2P(O)-C_6H_3)_2CH_2$ легко подвергается активации CH₂ группы при взаимодействии с Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂. Дифенилметаны, содержащие мягкие Льюисовские центры (4-*t*Bu-2-PPh₂-C₆H₃)₂CH₂ и $(4-tBu-2-Ph_2P(S)-C_6H_3)_2CH_2$ инертны по отношению к $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$.

7. Разработан метод металлирования дифенилметана с $(4-tBu-2-PPh_2-C_6H_3)_2CH_2$ супер-основанием Шлоссера *n*BuLi/*t*BuOK и показано, что образующийся дифенилметанид калия нестабилен в растворе эфирных растворителей вследствие миграции Ph кольца от PPh₂ группы к метанидному атому углерода, приводящей к образованию нового фосфин-фосфидного производного {[PhCH(C₆H₃-4-*t*Bu-2-PPh₂)(C₆H₃-4-*t*Bu-2-PPh₂)(C₆H₃-4-*t*Bu-2-PPh₂)]K(OEt₂)}₂.

8. Синтезирована и структурно охарактеризована серия перхлоратных комплексов Ln(III) [Ln{2,6-(C₃H₂N₂Me-1)₂C₅H₃N}₃](ClO₄)₃ (Ln = Eu, Tb, Er, Yb), нейтральных Dy, содержащих три пинцерных бис(имидазолил)пиридиновых лиганда. Показано, что введение бис(имидазолил)пиридиновых лигандов в координационную сферу ионов Ln(III) позволяет сенсибилизировать эмиссию ионов Eu и Tb. Для комплексов Eu и Tb были обнаружены различия в механизмах возбуждения металлцентрированной люминесценции.

Список литературы.

1 Cotton S. A. Aspects of the lanthanide-carbon σ -bond, Coord. // Chem. Rev. - 1997. - 160. P. 93-127.

2 Trifonov A. A. Non-metallocene rare-earth organometallic derivatives: synthesis, structure and application in the catalysis of transformations of unsaturated substrates. // Russ. Chem. Rev. - 2007. - 76. P. 1051-1072.

3 Anwander R., Zimmermann M. Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln–C σ -Bonds. // Chem. Rev. - 2010. - 110. P. 6194-6259.

4 Lyubov D. M., Trifonov A. A. A quartercentury long story of bis(alkyl) rare-earth (III) complexes. // Coord. Chem. Rev. - 2017. - 340. P. 10-61.

5 Watson P. Methane exchange reactions of lanthanide and earlytransition-metal methyl complexes. // J. Am. Chem. Soc. - 1983. - 105. P. 6491-6493.

6 Don Tilley T., Sadow A. Catalytic Functionalization of Hydrocarbons by σ -Bond-Metathesis Chemistry: Dehydrosilylation of Methane with a Scandium Catalyst. // Angew. Chem. Int. Ed. - 2003 - 42. P. 803-805.

7 Hou Z., Oyamada J., Nishiura M. Scandium-Catalyzed Silylation of Aromatic C–H Bonds. // Angew. Chem. Int. Ed. - 2011. - 50. P. 10720-10723.

8 Hayes P. G., Johnson K. R. D. Cyclometalative C–H bond activation in rare earth and actinide metal complexes. // Chem. Soc. Rev. - 2013. - 42. P. 1947-1960.

9 Kaneko H., Mashima K., Nagae H., Tsurugi H., Yamamoto K. Direct functionalization of unactivated C–H bonds catalyzed by group 3–5 metal alkyl complexes. // Dalton Trans. - 2014. - 43. P. 2331-2343.

10 Arnold P. L., Kühn F. E., McMullon M. W., Rieb J. C–H bond activation by f-block complexes. // Angew. Chem. Int. Ed. - 2015. - 54. P. 82-100.

11 Hou Z., Nishiura M. Novel polymerization catalysts and hydride clusters from rare-earth metal dialkyls. // Nat. Chem. - 2010. - 2. P. 257-268.

12 Carpentier J.-F., Gromada J., Mortreux A. Group 3 metal catalysts for ethylene and α -olefin polymerization. // Coord. Chem. Rev. - 2004 - 248. P. 397-410.

13 Friebe O. N., Obrecht W., Zimmermann M. Neodymium-Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization. // Adv. Polym. Sci. - 2006. - 204. P.1-154.

14 Anwander R., Törnroos K. W., Zimmermann M. Cationic Rare-Earth-Metal Half-Sandwich Complexes for the Living trans-1,4-Isoprene Polymerization. // Angew. Chem. Int. Ed. - 2008. - 47. P. 775-778.

Cui D., Liu B., Wang B., Yang Y., Zhang Z. Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes with Rare-Earth Metal Precursors. // Struct Bond. - 2010.
- 137. P. 49-108.

16 Guan B., Hou Z. Rare-Earth-Catalyzed C–H Bond Addition of Pyridines to Olefins. // J. Am. Chem. Soc. - 2011. - 133. P. 18086-18089.

Guan B., Hou Z., Nishiura M., Wang B. Yttrium-Catalyzed Addition of
Benzylic C–H Bonds of Alkyl Pyridines to Olefins. // Angew. Chem. Int. Ed.
2013. - 52. P. 4418-4421.

18 Waterman R. σ-Bond Metathesis: A 30-Year Retrospective. //
Organometallics. - 2013. - 32. P. 7249-72634.

19 Hou Z., Song G., Wylie W. N. O. Enantioselective C–H Bond Addition of Pyridines to Alkenes Catalyzed by Chiral Half-Sandwich Rare-Earth Complexes. // J. Am. Chem. Soc. - 2014. - 136. P. 12209-12212.

20 Hou Z., Oyamada J. Regioselective C–H Alkylation of Anisoles with Olefins Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Rare Earth Alkyl Complexes. // Angew. Chem. Int. Ed. - 2012. - 51. P. 12828128342.
21 Hou Z., Nishiura M., Shi X. C–H Polyaddition of Dimethoxyarenes to Unconjugated Dienes by Rare Earth Catalysts. // J. Am. Chem. Soc. - 2016. - 138. P. 6147-6150.

22 Hou Z., Nako A. E., Nishiura M., Oyamada J. Scandium-catalysed intermolecular hydroaminoalkylation of olefins with aliphatic tertiary amines. // Chem. Sci. - 2016. - 7. P. 6429-6434.

23 Hou Z., Luo Y., Ma Y. α -C–H Alkylation of Methyl Sulfides with Alkenes by a Scandium Catalyst. // J. Am. Chem. Soc. - 2018. - 140. P. 114-117.

24 Boronin E. N., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Shavyrin A. S., Selikhov A. N., Trifonov A. A. Tris(benzhydryl) and Cationic Bis(benzhydryl) Ln(III) Complexes: Exceptional Thermostability and Catalytic Activity in Olefin Hydroarylation and Hydrobenzylation with Substituted Pyridines. // Adv. Synth. Catal. - 2020. - 362. P. 5432-54434.

25 Molander G. A., Romero J. A. C. Lanthanocene Catalysts in Selective Organic Synthesis. // Chem. Rev. - 2002. - 102. P. 2161-2186.

26 Hong S., Marks T. J. Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination. //Acc. Chem. Res. - 2004. - 37. P. 673-686.

27 Hultzsch K. C., Foubelo F., Muller T. E., Tada M., Yus M., Hydroamination: Direct Addition of Amines to Alkenes and Alkynes. // Chem. Rev. - 2008. - 108. P. 3795-3892.

Collin J., Hannedouche J., Schulz E., Trifonov A. Intramolecular enantioselective hydroamination catalyzed by rare earth binaphthylamides. //
J. Organomet. Chem. - 2011. - 696. P. 255-262.

29 Douglass M. R., Marks T. J., Stern C. L. Intramolecular Hydrophosphination/Cyclization of Phosphinoalkenes and Phosphinoalkynes Catalyzed by Organolanthanides: Scope, Selectivity, and Mechanism. // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - 123. P. 10221-10238. 30 Douglass M. R., Marks T. J. Organolanthanide-Catalyzed Intramolecular Hydrophosphination/Cyclization of Phosphinoalkenes and Phosphinoalkynes. // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - 122. P. 1824-1825.

31 Basalov I. V., Kissel A. A., Trifonov A. A. Use of organolanthanides in the catalytic intermolecular hydrophosphination and hydroamination of multiple C-C bonds. // Dalton Trans. - 2016. - 45. P. 19172-19193.

32 Marks T. J., Weiss C. J. Organo-f-element catalysts for efficient and highly selective hydroalkoxylation and hydrothiolation. // Dalton Trans. - 2010. - 39. P. 6576-6588.

33 Marks T. J., Weiss C. J., Wobser S. D. Lanthanide- and Actinide-Mediated Terminal Alkyne Hydrothiolation for the Catalytic Synthesis of Markovnikov Vinyl Sulfides. // Organometallics. - 2010. - 29. P. 6308-6320.

34 Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // Acta Cryst. - 1976. -A32. P. 751-767.

Jia Y. Q. Crystal Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions.// J. Solid State Chem. - 1991. - 95. P. 184-187.

36 Morss L. R. Thermochemical Properties of Yttrium, Lanthanum, and the Lanthanide Elements and Ions. // Chem. Rev. - 1976. - 76. P. 827-841.

37 `Reilly M. E. O., Veige A. S. Trianionic pincer and pincer-type metal complexes and catalysts. // Chem. Soc. Rev. - 2014. - 43. P. 6325-6369.

38 Ahuja R., Brookhart M., Goldman A. S., Huang Z., Roy A. H., Catalytic alkane metathesis by tandem alkane dehydrogenation-olefin metathesis. // Science. - 2006. - 312. P. 257-261.

39 Brookhart M., Goldman A. S., Haibach M. C., Kundu S. Alkane Metathesis by Tandem Alkane-Dehydrogenation–Olefin-Metathesis Catalysis and Related Chemistry // Acc. Chem. Res. - 2012. - 45. P. 947-958.

40 Milstein D., Zell T. Hydrogenation and Dehydrogenation Iron Pincer Catalysts Capable of Metal–Ligand Cooperation by Aromatization/Dearomatization. // Acc. Chem. Res. - 2015. - 48. P. 1979-1994.

41 Brookhart M., Choi J., Goldman A. S., MacArthur A. H. R. Dehydrogenation and related reactions catalyzed by iridium pincer complexes. // Chem. Rev. - 2011. - 111. P. 1761-1779.

42 Selander N., Szabo K. J. Catalysis by Palladium Pincer Complexes. // Chem. Rev. - 2011. - 111. P. 2048-2076.

43 Gunanathan C., Milstein D. Bond activation by metal-ligand cooperation: Design of "green" catalytic reactions based on aromatization-dearomatization of pincer complexes. // Top. Organomet. Chem. - 2011. - 37. P. 55-84.

44 Bhattacharya P., Chakraborty S., Dai H., Guan H. Nickel and Iron Pincer Complexes as Catalysts for the Reduction of Carbonyl Compounds. // Acc. Chem. Res. - 2015. - 48. P. 1995-2003.

45 Ahmad N., Su W., Verpoort F., Younus H. A. Ruthenium pincer complexes: Ligand design and complex synthesis. // Coord. Chem. Rev. - 2014. - 276. P. 112-152.

46 Deng Q.-H., Gade L. H., Melen R. L. Anionic Chiral Tridentate N-Donor Pincer Ligands in Asymmetric Catalysis. // Acc. Chem. Res. - 2014. 47. P. 3162-3173.

47 Boersma J., Grove D., Hogerheide M., Jastrzebski J., Kooijman H., Koten G., Spek A. New Coordinatively Unsaturated Lutetium Mono- and Bis(alky1) Complexes with a Bis(ovtho)-Chelating Aryldiamine Ligand Crystal Structures of $[LuCl_2\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}(\mu-CI)(\mu-Li(thf)_2]_2$ and $[Lu(\mu-CI)\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}(CH_2SiMe_3)]]_2$. // Chem. Eur. J. -1995. - 1. 6. P. 343-350.

48 Huang L., Gao W., Jia T., Xu S. Scandium and Gadolinium Complexes with Aryldiimine NCN Pincer Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis on Isoprene and 1,5-Hexadiene. // Polyhedron. - 2018. - 145. P. 182-190.

Х., 49 Guan-Wen Y., Kun J., Tieqi Xiao-Bing L., Yu P. Bis(oxazolinyl)phenyl-Ligated Rare-Earth-Metal Complexes: Highly Regioselective Catalysts for cis-1,4-Polymerization of Isoprene. // Inorg. Chem. - 2013. - 52. P. 2802-2808.

50 Gao W., Hao Z., Mu Y., Xin L., Zhang J., Zhang L. Y, Lu, and Gd Complexes of NCO/NCS Pincer Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis in the cis-1,4-Selective Polymerization of Isoprene. // Chem. Asian J. - 2013. - 8. P. 2079-2087.

51 Cui D., Lv K. Tridentate CCC-Pincer Bis(carbene)-Ligated Rare-Earth Metal Dibromides. Synthesis and Characterization. // Organometallics. -2008. - 27. P. 5439-5440.

52 Cui D., Lv K. CCC-Pincer Bis(carbene) Lanthanide Dibromides. Catalysis on Highly cis-1,4-Selective Polymerization of Isoprene and Active Species. // Organometallics. - 2010. - 29. P. 2987-2993.

53 Cherkasov A. V., Fukin G. K., Lyubov D. M., Trifonov A. A. Selective Intermolecular C-H Bond Activation: A Straightforward Synthetic Approach to Heteroalkyl Yttrium Complexes Containing a Bis(pyrazolyl)methyl Ligand. // Organometallics. - 2016. - 35. P. 126-137.

54 Cherkasov A. V., Fukin G. K., Khristolyubov D. O., Lyubov D. M., Shavyrin A. S., Trifonov A. A. Ln(II) and Ca(II) $NC_{sp3}N$ pincer type diarylmethanido complexes – promising catalysts for C–C and C–E (E = Si, P, N, S) bond formation. // Inorg. Chem. Front. - 2020. - 7. P. 2459–2477.

55 Cherkasov A. V., Fukin G. K., Khristolyubov D. O., Lyubov D. M., Trifonov A. A. Salt metathesis reactions of $LnCl_3$ (Sc, Y vs. Sm, Yb) with potassium diphenylmethanide {[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]K(THF)}₂. // Mendeleev Commun. - 2021. - 31. P. 54–57. 56 Brady J. C., Evans W. J., Ziller, J. W. Double Deprotonation of a Cyclopentadienyl Alkene to Form a Polydentate Trianionic Cyclopentadienyl Allyl Ligand System. // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - 123. P. 7711-7712.

Arndt S., Honda M., Okuda J., Spaniol T. P., Tatsumi K., Zeimentz P.
M. Neutral and cationic trimethylsilylmethyl complexes of the rare earth metals supported by a crown ether: synthesis and structural characterization.
// Dalton Trans. - 2003. - P. 3622-3627.

58 Bambirra S., Hessen B., Meetsma A. An octa-hedrally coordinated trialk-ylyttrium(III): tris-(trimethyl-silylmeth-yl)(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triaza-cyclo-nona-ne)yttrium(III). // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. - 2006. - E62. P. m314-m316.

59 Berkermann F., Harder S., Ruspic C., Ni Bhriain N., Schurmann M. Z. Benzyl Complexes of Lanthanide(II) and Lanthanide(III) Metals:

Trends and Comparisons. // Naturforsch. - 2008. - 63b. P. 267-274.

60 Cooper O. J., Lewis W., Liddle S. T., McMaster J., Mills D. P. Synthesis and reactivity of the yttrium-alkyl-carbene complex $[Y(BIPM)(CH_2C_6H_5)(THF)]$ (BIPM = { $C(PPh_2NSiMe_3)_2$ }). // Dalton Trans. - 2009. - P. 4547-4555.

61 Harder S. Syntheses and Structures of Homoleptic Lanthanide Complexes with Chelating o-Dimethylaminobenzyl Ligands: Key Precursors in Lanthanide Chemistry. // Organometallics. - 2005. - 24. P. 373-379.

62 Cowley A. R., Howe R. G., Lawrence S. C., Mountford P., Tredget C. S., Ward B. D. A Family of Scandium and Yttrium Tris((trimethylsilyl)methyl) Complexes with Neutral N₃ Donor Ligands. // Organometallics. - 2005. - 24. P. 3136-3148.

63 Alonso-Moreno C., Antinolo A., Fernandez-Baeza J., Lara-Sanchez A., Lopez-Solera I., Marquez-Segovia I., Martínez-Caballero E., Otero A., Sanchez-Barba L. F., Tejeda J. Versatile scorpionates and new developments in the denticity changes of NNCp hybrid scorpionate/cyclopentadienyl ligands in Sc and Y compounds. // Inorg. Chem. - 2008. - 47. P. 4996-5005.

64 Cui D., Trifonov A. A., Zhang Z., Synthesis and Characterization of Heteroscorpionate Rare-Earth Metal Dialkyl Complexes and Catalysis on MMA Polymerization. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2010. - P. 2861-2866.

65 Döring, C., Fukin G. K., Kempe R., Noor A., Skvortsov G. G., Trifonov A. A. Intramolecular (sp³-hybridized) C–H Activation: Yttrium Alkyls versus Transient Yttrium Hydrides. // Organometallics. - 2007. - 26. P. 5770–5773.

66 Cherkasov A. V., Döring C., Fukin G. K., Kempe R., Lyubov D. M., Shavyrin A. S., Trifonov A. A. Selective Assembly of Trinuclear Rare-Earth Alkyl Hydrido Clusters Supported by Amidopyridinate Ligands. // Organometallics. - 2008. - 27. P. 2905–2907.

67 Cherkasov, A V., Fukin G. K., Karpov A. V., Shavyrin A. S., Trifonov A. A. Reactions of Bis(alkyl)yttrium Complexes Supported by Bulky N,N Ligands with 2,6-Diisopropylaniline and Phenylacetylene. // Organometallics. - 2012. - 31. P. 5349–5357.

68 Bianchini C., Cherkasov A. V., Faggi C., Fukin G. K., Giambastiani G., Luconi L., Lyubov D. M., Rossin A., Shavyrin A. S., Trifonov A. A. Yttrium-Amidopyridinate Complexes: Synthesis and Characterization of Yttrium-Alkyl and Yttrium-Hydrido Derivatives. // Eur. J. Inorg. Chem. -2010. - P. 608–620.

69 Cherkasov A. V., Fukin G. K., Shavyrin A. S., Tolpygin A. O., Trifonov, A. A. Chloro and Alkyl Rare-Earth Complexes Supported by ansa-Bis(amidinate) Ligands with a Rigid o-Phenylene Linker. Ligand Steric Bulk: A Means of Stabilization or Destabilization? // Organometallics. -2012. - 31. P. 5405–5413.

70 Bambirra S., Hessen B., Meetsma A., Teuben J. H., van Leusen D. Yttrium alkyl complexes with a sterically demanding benzamidinate ligand: synthesis, structure and catalytic ethene polymerization. // Chem. Commun. - 2003. - P. 522–523.

71 Bambirra S., Hessen B. Z., Meetsma A., Otten E., van Leusen D. Mono(amidinate) Yttrium Alkyl Complexes: The Effect of Ligand Variation on Ethene Polymerization Catalysis. // Anorg. Allg. Chem. - 2006. - 632. P. 1950–1952.

72 Chen J., Luo C., Luo Y., Wang X., Yao Y. J., Zhang Y. Mono(amidinate) rare earth metal bis(alkyl) complexes: Synthesis, structure and their activity for l-lactide polymerization. // Organomet. Chem. - 2009. - 694. P. 1289–1296.

73 Baldamus J., Hou Z., Mori K., Nishiura M., Shima T. Synthesis and Structures of the $C_5Me_4SiMe_3$ -Supported Polyhydride Complexes over the Full Size Range of the Rare Earth Series. // Chem. Eur. J. - 2011. - 17. P. 5033–5044.

74 Dowdy E. D., Molander G. A., Noll B. C. Investigation of the Regioselectivity of Alkene Hydrosilylation Catalyzed by Organolanthanide and Group 3 Metallocene Complexes. // Organometallics. - 1998. - 17. P. 3754–3758.

Gaixia D., Huan H., Shaowen Z., Wei Z., Xiaofang L., Yanling W., Yuping D., Zhengguo L. Bis(imino)diphenylamido rare-earth metal dialkyl complexes: synthesis, structure, and catalytic activity in living ring-opening ε-caprolactone polymerization and copolymerization with γ-butyrolactone. // Dalton Trans. - 2013. - 42. P. 1278–1286.

Gaixia D., Hui L., Jianyun H., Shaowen Z., Xiaofang L., Zhanxiong L.,
Zhengguo L. Quasi-Living trans-1,4-Polymerization of Isoprene by Cationic
Rare Earth Metal Alkyl Species Bearing a Chiral (S,S)Bis(oxazolinylphenyl)amido Ligand. // Macromolecules. - 2013. - 46. P.
3257-3265.

77 Benjamin W., Bennett S., Blake M., Core B., Mountfordb P., Pope S. Chiral lanthanide complexes: coordination chemistry, spectroscopy, and catalysis. // Dalton Trans. - 2014. - 43. P. 5871-5885.

78 Jianhua C., Takanori S., Zhaomin H. Rare-Earth Polyhydride Complexes Bearing Bis(phosphinophenyl)amido Pincer Ligands. // Angew. Chem. Int. Ed. - 2011. - 50. P. 1857–1860.

79 Wylie O., Xiaohui K., Yi L., Zhaomin, H. PNP-Ligated Heterometallic Rare-Earth/Ruthenium Hydride Complexes Bearing Phosphinophenyl and Phosphinomethyl Bridging Ligands. // Organometallics. - 2014. - 33 P. 1030–1043.

80 Hou Z., Luo Y., Nishiura M., Suzuki T., Zhang L. Cationic Alkyl Rare-Earth Metal Complexes Bearing an Ancillary Bis(phosphinophenyl)amido Ligand: A Catalytic System for Living cis-1,4-Polymerization and Copolymerization of Isoprene and Butadiene. // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. - 46. P. 1909–1913.

81 Baik M.-H., Fan H., Fout A. R., Mindiola D. J., Scott J., Wicker B. F. Lewis Acid Stabilized Methylidene and Oxoscandium Complexes. // J. Am. Chem. Soc. - 2008. - 130. P. 14438–14439.

82 Hayes P., Johnson K., Kamenz B. Bis(pyrazolyl)carbazole as a Versatile Ligand for Supporting Lutetium Alkyl and Hydride Complexes. // Organometallics. - 2014. - 33. P. 3005-3011.

83 Berg D. J., McDonald R., Stuart D., Twamley B., Zou J. Carbazolebis(oxazolines) as Monoanionic, Tridentate Chelates in Lanthanide Chemistry: Synthesis and Structural Studies of Thermally Robust and Kinetically Stable Dialkyl and Dichloride Complexes. // Organometallics. -2011. - 30. P. 4958–4967.

84 Dongmei C., Lingfang W., Wei L., Yang L., Zhaomin H., Highly Cis-1,4-Selective Living Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes and Copolymerization with ε-Caprolactone by Bis(phosphino)carbazolide Rare-Earth-Metal Complexes. // Organometallics. - 2011. - 30. P. 760–767.

85 Hayes P. G., Johnson K. R. D. Synthesis and Reactivity of Dialkyl Lutetium Complexes Supported by a Novel Bis(phosphinimine)carbazole Pincer Ligand. // Organometallics.- 2009. - 28. P. 6352–6361.

86 Hayes P. G., Johnson K. R. D. A cascade reaction: ring-opening insertion of dioxaphospholane into lutetium alkyl bonds. // Dalton Trans. - 2014. - 43. P. 2448–2457.

87 Hannon M. A., Hayes P. G., Johnson K. R. D., Ritch J. S. Thermally stable rare earth dialkyl complexes supported by a novel bis(phosphinimine)pyrrole ligand. // Dalton Trans. - 2012. - 41. P. 7873– 7875.

88 Hänninen M. M., Hayes P. G., Johnson K. R. D., Zamora M. T. Differences in the cyclometalation reactivity of bisphosphinimine-supported organo-rare earth complexes. // Dalton Trans. - 2014. - 43. P.10739–10750.

89 Hirao Y., Konishi A., Kubo T. Anthroxyl-based biradical: toward the construction of highly stable multi-spin systems. // Organic Chemistry Frontiers. - 2017. - 4. 5. P.828-833

90 Ageshina A. A., Asachenko A. F., Bermeshev M. V., Chesnokov G. A., Gribanov P. S., Melnikova E. K., Nechaev M. S., Rzhevskiy S. A., Sterligov G. K., Topchiy M. A. Mixed er-NHC/phosphine Pd(ii) complexes and their catalytic activity in the Buchwald–Hartwig reaction under solvent-free conditions. // Dalton Transactions. - 2019. - 48. P.3447-3452.

91 Gitendra P. C., Joseph G. J. Synthesis of 3,6-di-(tert-butyl)fluorene by nickel(0) catalyzed coupling of aryl halides. // Organic Preparations and Procedures International. - 1998. - 30. P. 222-225.

92 Mahon M. F., Molloy K. C., Waterfield P. C. C-Triorganostannylimidazoles,-benzoxazoles and –benzothiazoles. // J. Organomet. Chem. - 1989. - 365. P. 61-73. 93 Thummel R. P., Tseng H.-W., Zhang G., Zong R. Ru(II) Complexes of Tetradentate Ligands Related to 2,9-Di(pyrid-2'-yl)-1,10-phenanthroline. // Inorg. Chem. - 2008. - 47. P. 990–998.

Avitia B., Kelson E., MacIntosh E., Muhia S. Single-flask preparation of polyazatriaryl ligands by sequential borylation/Suzuki–Miyaura coupling.
// Tetrahedron Letters. - 2011. - 52. P. 1631-1634.

95 Ho K-C., Karuppasamy A., Peng J-D., Ramalingan Chennan., Stalindurai K. Azafluorene Ornamented Thiazine Based Novel Fused Heterocyclic Organic Dyes for Competent Molecular Photovoltaics. // Electrochimica Acta. - 2017. - 246. P. 1052-1064.

96 Chen H., Gao Y., Lu Z., Liu Z., Sun L., Water oxidation catalyzed by a charge-neutral mononuclear ruthenium(III) complex. // Dalton Transactions.
- 2017. - 46. P. 1304-1310.

97 Emslie D. J. H., McDonald R., Parvez M., Piers W. E. Organometallic Complexes of Scandium and Yttrium Supported by a Bulky Salicylaldimine Ligand. // Organometallics. - 2002. - 21. P. 4226–4240

98 Aillerie A., Bezzenine-Lafollée S., Bourdreux F., Carlino R., Gil R., Guillot R., Hannedouche J., Prim D., Rodriguez-Ruiz V. Asymmetric Assisted Tandem Catalysis: Hydroamination followed by Asymmetric Friedel–Crafts Reaction from a Single Chiral N,N,N',N'-Tetradentate Pyridylmethylamine-Based Ligand. // ChemCatChem. - 2016. - 8. P. 2455– 2460.

99 Anwander R., Eickerling G., Estler F., Herdtweck E. Organo-Rare-Earth Complexes Supported by Chelating Diamide Ligands. // Organometallics. - 2003. - 22 P. 1212–1222.

100 Cui D., Liu D., Wang L. NNN-Tridentate Pyrrolyl Rare-Earth Metal Complexes: Structure and Catalysis on Specific Selective Living Polymerization of Isoprene. // Organometallics. - 2012. - 31. P. 6014–6021

118

101 Andersen R., Levine D., Tilley D. C–H Bond Activations by Monoanionic, PNP-Supported Scandium Dialkyl Complexes. // Organometallics. - 2015. - 34. P. 4647–4655.

102 Liao H., Li X., Wang H., Yang F., Zhang P., Zhang S. Cis-1,4-Polymerization of Isoprene Catalyzed by 1,3-Bis(2pyridylimino)isoindoline-Ligated Rare-Earth-Metal Dialkyl Complexes. // Organometallics. - 2017. - 36. P. 2446–2451.

103 Anwander R., Törnroos K. W., Waymouth R. M., Zimmermann M. Structure–Reactivity Relationships of Amido-Pyridine-Supported Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes. // Organometallics. - 2008. - 27. P. 4310–4317.

104 Cloke F. G., Coles M. P., N., Evans L. T. J., Hitchcock P. B. Group 3 complexes incorporating (furyl)-substituted disilazide ligands. // Inorg. Chim. Acta. - 2010. - 363. P. 1114–1125.

105 Fryzuk M. D., Giesbrecht G., Rettig S. J. Synthesis and Characterization of the Five-Coordinate Scandium Dialkyl Complexes $ScR_2[N(SiMe_2CH_2PPri_2)_2]$ (R = Me, Et, CH_2SiMe_3). // Organometallics. -1996. - 15. P. 3329–3336.

106 Cui D., Long S., Wang B., Wu C., Xie H., Yao C. Rare-earth metal alkyl complexes bearing an alkoxy N-heterocyclic carbene ligand: synthesis, characterization, catalysis for isoprene polymerization. // New J. Chem. - 2015. - 39. P. 7682–7687.

107 Carver C. T., Diaconescu P. L. Ring-Opening Reactions of Aromatic N-Heterocycles by Scandium and Yttrium Alkyl Complexes. // J. Am. Chem. Soc. - 2008. - 130. P. 7558–7559.

108 Carver C. T., Diaconescu P. L., Ogilby K. R., Williams B. N. Coupling of Aromatic N-Heterocycles Mediated by Group 3 Complexes. // Organometallics. - 2010. - 29. P. 835–846. 109 Diaconescu P. L., Huang W. Visible-light-induced reversible C–C bond formation of an imidazole-derived scandium complex. // Inorg. Chim. Acta. - 2012. - 380. P. 274–277.

110 Cherkasov A. V., Gurina G. A., Kissel A. A., Luconi L., Lyssenko K. A., Lyubov D. M., Ob'edkov A. M., Rossin A., Shavyrin A. S., Giambastiani G., Trifonov A. A., Tuci G. Bis(alkyl) scandium and yttrium complexes coordinated by an amidopyridinate ligand: synthesis, characterization and catalytic performance in isoprene polymerization, hydroelementation and carbon dioxide hydrosilylation. // Dalton Trans. - 2020. - 49. P. 638–650.

111 Muller N., Pritchard D. E. C13 Splittings in Proton Magnetic Resonance Spectra. I. Hydrocarbons. // J. Chem. Phys. - 1959. - 31 P. 768–771.

112 Manus M. M., Newton M. D., Schulman J. M. Theoretical studies of benzene and its valence isomers. // J. Am. Chem. Soc. - 1974. - 96. P. 17–23. Chassaing G., Lett R., Marquet A., Structure of sulfur-stabilized carbanions. A 13C NMR study of some α -lithio-sulfoxides and sulfones. // J. Organomet. Chem. - 1976. - 111 P. 17–20.

113 Hou Z., Li X., Luo Y. Cationic rare earth metal alkyls as novel catalysts for olefin polymerization and copolymerization. // J. Organomet. Chem. -2006. - 691. P. 3114-3121.

114 Anwander R., Törnroos Κ. W., Zimmermann M. Cationic Rare-Earth-Metal Half-Sandwich Complexes for the Living trans-1,4-Isoprene Polymerization. // Angew. Chem. Int. Ed. - 2008. - 47. P. 775-778.

115 Brard L., Fu P., Li Y., Marks T. Regioselection and Enantioselection in Organolanthanide-Catalyzed Olefin Hydrosilylation. A Kinetic and Mechanistic Study. // J. Am. Chem. Soc. - 1995. - 117. P. 7157–7168.

116 Daniliuc C., Hrib C. G., Jenter J., Jones P. G., Panda T. K., Roesky P. W., Tamm M., Trambitas A. G. Rare-earth metal alkyl, amido, and

cyclopentadienyl complexes supported by imidazolin-2-iminato ligands: synthesis, structural characterization, and catalytic application. // Inorg. Chem. - 2010. - 49. P. 2435–2446;

117 Del Rosal I., Konkol M., Maron L., Ohashi M., Okuda J., Poteau R. Rare-Earth Metal Alkyl and Hydride Complexes Stabilized by a Cyclen-Derived [NNNN] Macrocyclic Ancillary Ligand. // J. Am. Chem. Soc. - 2008. - 130. P. 6920–6921.

118 Keitsch M. R., Molander G. A., Mühle S., Schumann H., Winterfeld J. Organometallic compounds of the lanthanides. CXXIII1. Lanthanide bentsandwich complexes with the bulky tetramethyl-iso-propylcyclopentadienyl ligand—synthesis, structures and catalytic activity for the hydrosilylation of alkenes/alkynes. // J. Organomet. Chem. - 1998. - 559. P. 181–190.

119 Kondracka M., Konkol M., Okuda J., Spaniol T. P., Voth P. Rare-Earth Metal Alkyl and Hydrido Complexes Containing a Thioether-Functionalized Bis(phenolato) Ligand: Efficient Catalysts for Olefin Hydrosilylation. // Organometallics. - 2008. - 27. P. 3774–3784.

120 Beletskaya I. P., Shestakova A. K., Voskoboynikov A. Z. 1-Octene Hydrosilylation Catalyzed by Lanthanide and Yttrium Hydrides and Hydrocarbyls: A Mechanistic Study and the Role of Catalyst Association. // Organometallics. - 2001. - 20. P. 2794–2801.

121 Okuda J., Robert D., Trifonov A. A., Voth P. Constrained geometry" catalysts of the rare-earth metals for the hydrosilylation of olefins. // J. Organomet. Chem. - 2006. - 691. P. 4393–4399.

122 Cui C., Liu B., Liu D., Li J., Pan Z. Rare-earth metal catalysts for alkene hydrosilylation. // Sci. China Chem. - 2019. - 62. P. 571–582.

123 Andersen R. A., Levine D. S., Tilley T. D. Efficient and selective catalysis for hydrogenation and hydrosilation of alkenes and alkynes with PNP complexes of scandium and yttrium. // Chem. Commun. - 2017. - 53. P. 11881–11884.

124 Cherkasov A. V., Fukin G. K., Khristolyubov D. O., Lyubov D. M., Shavyrin A. S., Trifonov A. A. Alkali-Metal Alkyl Complexes with the Tridentate Benzhydryl Ligand $[2,2'-(4-MeC_6H_4NMe_2)_2CH]^-$. // Organometallics. - 2018. - 37. P. 1627–1634.

125 Comanescu C. C., Iluc V. M., Vyushkova M. Palladium carbene complexes as persistent radicals. // Chem. Sci. - 2015. - P. 4570-4579.

126 Comanescu C. C., Cui P., Iluc V. M. Frustrated Lewis pair-like reactions of nucleophilic palladium carbenes with $B(C_6F_5)_3$. // Chem. Commun. - 2015. - 51. P. 6206-6209.

127 Cui P., Iluc V. M. Redox-induced umpolung of transition metal carbenes. // Chem. Sci. - 2015. - 6. P. 7343-7354.

128 Cui P., Hoffbauer M. R., Iluc V. M., Vyushkova M. Heterobimetallic Pd–K carbene complexes via one-electron reductions of palladium radical carbenes. // Chem. Sci. - 2016. - 7. P. 4444-4452.

129 Borau-Garcia J., Gutsulyak D. V., Parvez M., Piers W. E. Activation of Water, Ammonia, and Other Small Molecules by PCcarbeneP Nickel Pincer Complexes. // J. Am. Chem. Soc. - 2013. - 135. P. 11776-11779.

130 Bia D. W., LaPierre E. A., Piers W. E., Spasyuka D. M. Activation of Si–H bonds across the nickel carbene bond in electron rich nickel PCcarbeneP pincer complexes. // Chem. Commun. - 2016. - 52. P. 1361-1364.

131 Burford R. J., Ess D. H., Parvez M., Piers W. E. Reversible Interconversion Between a Monomeric Iridium Hydroxo and a Dinuclear Iridium μ -Oxo Complex. // J. Am. Chem. Soc. - 2014. - 136. P. 3256-3263.

132 Arras J., Mayer H. A., Speth H., Wesemann L. Different Coordination Modes of the $Ph_2PC_{sp3}PPh_2$ Pincer Ligand in Rhodium Complexes as a Consequence of C_{sp3} –H Metal Interaction. // Organometallics. - 2015. - 34. P. 3629-3636. 133 Brock C., Schweizer B. Internal molecular motion of triphenylphosphine oxide: analysis of atomic displacement parameters for orthorhombic and monoclinic crystal modifications at 100 and 150 K. // J. Am. Chem. Soc. - 1985. - 107. P. 6964–6970.

Bennett M. A., Bhargava S. K., Keniry M. A., Privér S. H., Simmonds
P. M., Wagler J., Willis A. C. A Triad of Bis(orthometalated) d8-Complexes
Containing Four-Membered Rings. // Organometallics. - 2008. - 27. P. 5361– 5370.

135 Albright T. A., Freeman W. J., Schweizer E. E. Nuclear magnetic resonance studies. IV. Carbon and phosphorus nuclear magnetic resonance of phosphine oxides and related compounds. // J. Org. Chem. - 1975. - 40. P. 3437–3441.

136 Huang J.-W., Shi M. Chemical Fixation of Carbon Dioxide by NaI/PPh3/PhOH. // J. Org. Chem. - 2003. - 68. P. 6705–6709.

137 Hays H., Peterson D. In Topics in phosphorus chemistry. // N. Y. -1965. - 2. P. 43–131.

138 Smith J. D. // Adv. Organomet. Chem. - 1998. - 43, 267.

Arad C., Bock H., Göbel I., Havlas Z., Herrmann H.-F., John A., Meuret J., Näther C., Nick S., Rauschenbach A., Ruppert K., Seitz W., Solouki B., Vaupel T. Distorted Molecules: Perturbation Design, Preparation and Structures. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 1992. - 31. P. 550-581.

140 Bauer W., Hampel F., Hoffmann D., Otto P., Pieper U., Schleyer P. v. R., Snaith S. R., Stalke D., van Eikema Hommes N. J. R., Wright D. Bridging cations in the N,N,N',N",N"-pentamethyldiethylenetriamine-solvated complexes of benzylpotassium and benzylrubidium: an x-ray, NMR, and MO study. // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - 116 P. 528-536.

141 Avent A. G., Bonafoux D., Eaborn C., Hill M. S., Hitchcock P. B., Smith J. D. Crowded organometallic compounds of the alkali metals with

diphenylphosphino substituents in the organic group. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2000. - P. 2183–2190.

142 Bolte M., Dornhaus F., Lerner H.-W., Wagner M. Phosphanylborohydrides: First Assessment of the Relative Lewis Basicities of [BH₃PPh₂]⁻, CH₃PPh₂, and HPPh₂. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2006. - P. 1777 – 1785.

143 Bercaw J. E., Winston M. S. A Novel Bis(phosphido)pyridine [PNP]^{2–} Pincer Ligand and Its Potassium and Bis(dimethylamido)zirconium(IV) Complexes. // Organometallics. - 2010. - 29. P. 6408–6416.

144 Hermann P., Holzhauser P., Kotek J., Lukes I., Němec I., Rohlík Z., Rudovský J. Synthesis and coordination properties of palladium(II) and platinum(II) complexes with phosphonated triphenylphosphine derivatives. // J. Organomet. Chem. - 2006. - 691. P. 2409–2423.

145 Grim S. O., Yankowsky A. W. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies on hydrobromides of substituted triarylphosphines and other derivatives. // J. Org. Chem. - 1977. - 42. P. 1236–1239.

146 Ando T., Kato K., Kikunaga T., Matsumoto T., Minh L. T. T., Ogo S., Yatabe T. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in Water by Means of a Rh-Based Catalyst. // Organometallics. - 2020. - 39. P. 3731–3741.

147 Alemany P., Alvarez S., Casanova D., Llunell M. The Rich Stereochemistry of Eight-Vertex Polyhedra: A Continuous Shape Measures Study. // Chem. Eur. J. - 2005. - 11. P. 1479-1494.

148 Carnall W. T., Fields P. R., Rajnak K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu3+. // J. Chem. Phys. - 1968. - 49. P. 4450-4455.

149 Carnall W. T., Fields P. R., Rajnak K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb3+. // J. Chem. Phys. - 1968. - 49. P. 4447-4449.

150 Kang M., Kumar K. N., Padma R., Ratnakaram Y. C. Bright green emission from f-MWCNT embedded co-doped Bi³⁺-Tb³⁺:polyvinyl alcohol polymer nanocomposites for photonic applications. // RSC Adv. - 2017. - 7. P. 15084-15095.

151 Bünzli J.-C. G., Eliseeva S. V. in Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, eds. Hänninen P. and Härmä H. // Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. - 2011. - P. 1-45. 152 Hänninen P., Härmä H. Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. // Springer Science & Business Media. 2011.

153 de Bettencourt-Dias A. Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials. // John Wiley & Sons. 2014.

154 Bünzli J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. // Chem. Rev. - 2010. - 110. P. 2729-2755.

155 Lyle S. J., Rahman M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons - I: A comparison of direct methods. // Talanta. - 1963. - 10. P. 1177–1182.

156 Sheldrick G. M., SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program // 1998, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS.

157 Bruker SAINTPlus Data Reduction and Correction Program v. 6.01 //1998, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS.

158 Sheldrick G. M., SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite // 1998, Madison, Wisconsin, USA.: Bruker AXS.

159 Sheldrick G. M., SHELXTL v. 6.12, Structure Determination Software Suite // 2000, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS.

160 Zsolnai L., Pntzkow H., ZORTEP, ORTEP-Program for PC // 1994: Universitat Heidelberg.