

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Г.А. РАЗУВАЕВА  
РАН

*Басалова –*

На правах рукописи

БАСАЛОВА ОЛЕСЯ АЛЕКСЕЕВНА

**Амидные, аллильные и бис(тетраметилалюминатные) комплексы  
редкоземельных элементов с амидинатными лигандами. Синтез,  
строение и изучение каталитической активности в полимеризации  
изопрена и циклических эфиров**

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

Д.х.н., чл.-корр. РАН

Трифонов Александр Анатольевич

Нижний Новгород 2021

## Оглавление

|                      |          |
|----------------------|----------|
| <b>Введение.....</b> | <b>4</b> |
|----------------------|----------|

### **Глава 1. Литературный обзор**

|                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Алкильные, амидные, хлоридные, боргидридные комплексы редкоземельных элементов с полидентатными амидинатными лигандами. Синтез, строение и реакционная способность..... | 12 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 Комплексы редкоземельных элементов с тридентатными амидинатными лигандами с азотсодержащими основаниями Льюиса в боковой цепи ..... | 15 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.2 Комплексы редкоземельных элементов с тридентатными амидинатными лигандами с эфирными группами в боковой цепи..... | 24 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.3 Комплексы редкоземельных элементов с тридентатными амидинатными лигандами с дифенилфосфиноксидной группой в боковой цепи ..... | 33 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.4 Комплексы редкоземельных элементов с тридентатными амидинатными лигандами, содержащими карбеновый фрагмент в боковой цепи..... | 39 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.5 Комплексы редкоземельных элементов с тетрадентатными амидинатными лигандами с эфирными группами в боковой цепи ..... | 43 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.6 Комплексы редкоземельных элементов с амидинат-амидопиридинатными лигандами..... | 47 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                 |           |
|-------------------------------------------------|-----------|
| <b>Глава 2. Результаты и их обсуждение.....</b> | <b>57</b> |
|-------------------------------------------------|-----------|

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Дигалогенидные комплексы неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим группу $C_6H_4Ph_2P(O)$ в боковой цепи..... | 60 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2 Бис(амидные) комплексы иттрия, неодима, лантана с тридентатными амидинатными лигандами..... | 64 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                              |                                                                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.3                                          | Моно(аллильный) комплекс неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим группу $C_6H_4Ph_2P(O)$ в боковой цепи.....                                               | 74         |
| 2.4                                          | Бис(тетраметилалюминатные) комплексы лантаноидов с би- и тридентатными амидинатными лигандами.....                                                                         | 78         |
| 2.5                                          | Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами на основе дигалогенидных комплексов неодима с тридентатным амидинатным лигандом.....                        | 91         |
| 2.6                                          | Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами на основе амидных комплексов лантаноидов с тридентатными амидинатными лигандами.....                        | 94         |
| 2.7                                          | Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами на основе бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантаноидов с амидинатными лигандами.....                   | 103        |
| 2.8                                          | Полимеризация <i>rac</i> - лактида, инициируемая бис(амидными) комплексами лантаноидов с тридентатным амидинатным лигандом.....                                            | 121        |
| 2.9                                          | Полимеризация <i>rac</i> - лактида и $\epsilon$ -капралактона, инициируемая моно(аллильным) комплексом $\{2-[Ph_2P(O)]C_6H_4NC(Bu^t)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}_2Nd(C_3H_5)$ ..... | 125        |
| <b>Глава 3. Экспериментальная часть.....</b> |                                                                                                                                                                            | <b>128</b> |
| 3.1                                          | Физико-химические методы исследования.....                                                                                                                                 | 128        |
| 3.2                                          | Исходные вещества и реагенты.....                                                                                                                                          | 130        |
| 3.3                                          | Методики синтеза.....                                                                                                                                                      | 131        |
| <b>Выводы.....</b>                           |                                                                                                                                                                            | <b>147</b> |
| <b>Приложения.....</b>                       |                                                                                                                                                                            | <b>149</b> |
| <b>Список литературы.....</b>                |                                                                                                                                                                            | <b>153</b> |

## Введение

### *Актуальность проблемы*

Органические производные редкоземельных металлов в силу специфики их свойств [1-4] находят разнообразное применение в органическом синтезе [5, 6], гомогенном катализе [7-10], а также в создании новых функциональных материалов [11-17]. Для Российской Федерации это особенно важно, поскольку она располагает одной из крупнейших в мире сырьевой базой редкоземельных металлов [18].

Одной из областей, где наиболее успешно применяются соединения лантаноидов, является полимеризация диеновых мономеров, в частности изопрена [19]. Известно, что физико-механические свойства полиизопренов в значительной степени зависят от таких факторов, как молекулярная масса, его полидисперсность, стереорегулярность строения, соотношение 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 3,4 звеньев в полимерной цепи [20]. Особо важной задачей является разработка таких катализаторов, которые бы позволили получать полиизопрен, максимально приближенный по своим свойствам к натуральному.

Перспективной областью использования комплексов лантаноидов также является полимеризация с раскрытием цикла циклических эфиров, таких как лактид и  $\epsilon$ -капролактон, которые получают из ежегодно возобновляемого растительного сырья. Биodeградируемость алифатических полиэфиров, создает предпосылки для создания природосберегающих технологий синтеза альтернативных получаемым из ископаемого сырья термопластиков. А биосовместимость полиэфиров обуславливает их перспективность для медицинских применений, в частности, для разработки новых шовных материалов, различных имплантатов, пролонгаторов действия лекарственных препаратов и т.д.

Наиболее эффективным методом обеспечения контроля над каталитической активностью металлокомплексов и над селективностью

металл-катализируемых реакций является дизайн координационной сферы иона металла, конструирование лигандного окружения с определенной геометрией. В этой связи особую важность приобретает создание новых типов лигандов, обладающих определённым набором свойств в соответствии с задачами, для решения которых будут использованы синтезируемые комплексы. Амидинатные лиганды ( $[RC(NR')_2]^-$ ) нашли широкое применение в координационной и металлоорганической химии редкоземельных элементов, и к настоящему моменту убедительно продемонстрирована перспективность применения их комплексов в гомогенном катализе [21] и создании новых функциональных материалов для высокотехнологичных отраслей промышленности [22-24]. Амидинатные лиганды просты в получении, их стерические и электронные свойства могут быть легко модифицированы. Введение в боковую цепь амидинатной платформы групп, являющихся основаниями Льюиса и способных к координации на ион металла, может служить эффективным средством дизайна координационной сферы иона металла. Такие лиганды способны эффективно насыщать координационную сферу центрального иона металла, приводя к кинетической стабилизации комплекса. В присутствии субстрата координационная связь между металлом и донорной группой способна диссоциировать, освобождая сайт для его координации. По завершении каталитического цикла и выхода продукта реакции из координационной сферы иона металла донорная группа, связанная с амидинатным остовом, снова занимает координационный сайт, восстанавливая геометрию каталитического центра.

Синтез новых комплексов лантаноидов, стабилизированных амидинатными лигандами, содержащими дополнительные донорные группировки в боковой цепи, которые бы позволили получать полимерные материалы с заданными свойствами, необходимыми для биомедицинской и фармацевтической промышленности, изучение координационных возможностей замещенных амидинатных лигандов в комплексах

лантаноидов, изучение их каталитической активности в реакциях полимеризации изопрена и циклических эфиров, изучение влияния координационного окружения иона металла на каталитическую активность комплексов и селективность реакций является актуальной фундаментальной задачей.

### **Цель работы:**

- Исследование особенностей координации ионов Ln(III) с тридентатными амидинатными лигандами, содержащими в боковой цепи основания Льюиса различной природы;
- Синтез новых типов дигалогенидных, бис(амидных), бис(аллильных) и бис(тетраметилалюминатных) комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных би- и тридентатными амидинатными лигандами;
- Исследование строения, реакционной способности и каталитической активности полученных соединений в реакциях полимеризации изопрена и циклических эфиров.

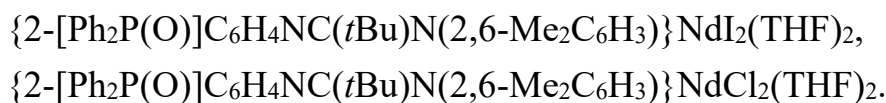
В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- Разработка методов синтеза и получение амидина, содержащего 2,6-диметилфенильные заместители при атомах азота, а также несимметричных амидинов, содержащих в боковой цепи  $C_6H_4OMe$ ,  $C_6H_4Ph_2P(O)$  и  $C_6H_4Ph_2P(S)$  группы;
- Синтез дихлоридных и диiodидных комплексов неодима, содержащих различные би- и тридентатные амидинатные лиганды;
- Синтез серии бис(амидных) комплексов иттрия, неодима и лантана, содержащих различные би- и тридентатные амидинатные лиганды;
- Разработка методов синтеза и получение бис(аллильных) комплексов неодима, содержащих различные би- и тридентатные амидинатные лиганды;
- Синтез серии бис(тетраметилалюминатных) комплексов неодима, лантана и самария, содержащих различные би- и тридентатные амидинатные лиганды;

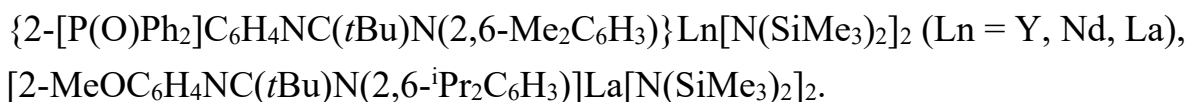
- Изучение каталитической активности дигалогенидных, бис(амидных), и бис(тетраметилалюминатных) комплексов редкоземельных элементов в реакциях полимеризации изопрена;
- Изучение каталитической активности бис(амидных), моно(аллильных) комплексов редкоземельных элементов в реакциях полимеризации *rac*-лактида и  $\epsilon$ -капролактона.

### **Объекты исследования**

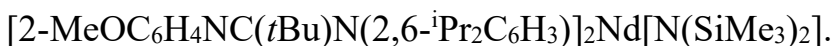
Дигалогенидные комплексы:



Бис(амидные) комплексы:



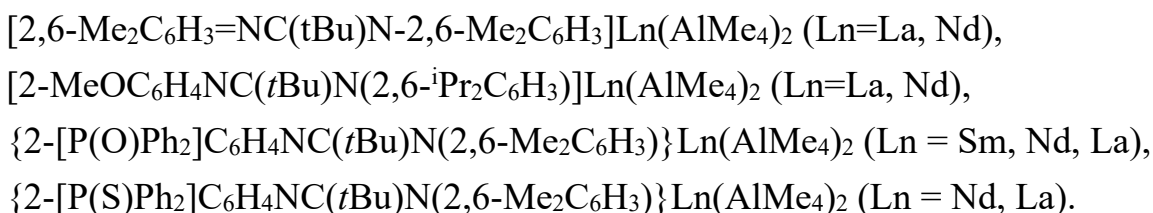
Моно(амидный) комплекс:



Моно(аллильный) комплекс:



Бис(тетраметилалюминатные) комплексы:



Изопрен, *rac*-лактид,  $\epsilon$ -капролактон.

### **Методы исследования**

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

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

### ***Научная новизна и практическая ценность работы***

- Синтезированы и структурно охарактеризованы галогенидные, амидные, аллильные и бис(тетраметилалюминатные) комплексы Y, La, Nd и Sm с различными би- и тридентатными амидинатными лигандами;
- Было продемонстрировано, что хлоридные комплексы неодима с тридентатным амидинатным лигандом являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем  $\{ \text{LNdCl}_2 / \text{Borate (или iPrOH)} / \text{AlR}_3 \}$ , позволяющими получать полиизопрен, содержащий до 99.4 % *цис*-1,4 звеньев, при этом иодидные аналоги оказались неактивны в полимеризации изопрена;
- Установлено, что бис(амидные) комплексы иттрия, неодима и лантана, стабилизированные амидинатными лигандами, являются универсальными катализаторами, способными инициировать как полимеризацию изопрена, так и полимеризацию *rac*-лактида;
- Показано, что моно(аллильный) комплекс неодима  $\{ 2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P(O)}]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3) \}_2\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)$ , стабилизированный амидинатным лигандом, является эффективным катализатором полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида и  $\epsilon$ -капролактона и способен обеспечивать высокие выходы, высокие молекулярные массы и узкие значения индексов полидисперсности образующихся полимеров;
- Демонстрировано, что бис(тетраметилалюминатные) комплексы неодима и лантана, стабилизированные амидинатными лигандами, содержащими в боковой цепи донорные группы  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P(O)}$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P(S)}$ , являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена в составе как двухкомпонентных cat. / borate, так и трехкомпонентных cat. / borate /  $\text{AlR}_3$  каталитических систем;
- Установлено, что активность бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантана и неодима в полимеризации изопрена в составе двух- и трехкомпонентных систем возрастает в ряду от комплексов, содержащих

тридентатный амидинатный лиганд с донорными группами, являющимися жесткими основаниями Льюиса ( $C_6H_4OMe$ ,  $C_6H_4Ph_2P(O)$ ) к комплексам, содержащим амидин с мягким основанием Льюиса  $C_6H_4Ph_2P(S)$ , и к бидентатному амидинатному лиганду, не содержащему оснований Льюиса.

***На защиту выносятся следующие положения:***

- Тридентатный амидинатный лиганд, содержащий в боковой цепи  $C_6H_4Ph_2P(O)$  группу, позволяет получить мономерные дихлоридные и диiodидные комплексы неодима;
- Дихлоридный комплекс неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим в боковой цепи  $C_6H_4Ph_2P(O)$  группу, является эффективным катализатором полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем  $\{LNdCl_2/Borate$  (или  $iPrOH)/AlR_3\}$ , позволяющим получать полиизопрен, содержащий до 99.4 % *цис*-1,4 звеньев;
- Бис(амидные) комплексы иттрия, неодима и лантана, стабилизированные амидинатными лигандами, являются универсальными катализаторами, способными проявлять активность как в полимеризации изопрена, так и полимеризации *гас*-лактида;
- Бис(тетраметилалюминатные) комплексы неодима и лантана, стабилизированные амидинатными лигандами, являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена и способны инициировать полимеризацию как в составе двухкомпонентных, так и трехкомпонентных каталитических систем;
- Активность бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантана и неодима в полимеризации изопрена в составе двух- и трехкомпонентных систем возрастает при переходе от комплексов, содержащих тридентатный амидинатный лиганд с донорными группами, являющимися жесткими основаниями Льюиса ( $C_6H_4OMe$ ,  $C_6H_4Ph_2P(O)$ ) к комплексам, содержащим амидин с мягким основанием Льюиса  $C_6H_4Ph_2P(S)$ , и к бидентатному амидинатному лиганду, не содержащему оснований Льюиса;
- Моно(аллильный) комплекс неодима, стабилизированный амидинатным лигандом, является эффективным катализатором

полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров и способен обеспечивать высокие выходы, высокие молекулярные массы и узкие значения индексов полидисперсности образующегося полилактида и полилактона.

### ***Апробация работы***

Материалы диссертации докладывались на XX, XXII, XXIII, XXIV Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2015, 2017, 2018, 2019 гг), XIX, XX Всероссийских конференциях молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2016, 2017 гг), Конференциях-конкурсах научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2016, 2017 гг), всероссийской конференции с международным участием «IV российский день редких земель» (Москва, 2018 г.), всероссийской конференции с международным участием «V российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2019 г.), конференции «ИНЭОС OPEN SELECT» (Москва, 2018 г.), международной конференции Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures) (Нижний Новгород, 2019 г.), международной конференции Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers (Москва, 2019г.).

### ***Публикации***

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей, и 12 тезисов докладов. Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (18-43-520036 р\_а, 17-03-00253 А), Российского Научного Фонда грант № 14-13-00742.

### ***Структура и объем диссертации***

Диссертация изложена на 174 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, приложения и списка литературы. Работа содержит 8 таблиц, 55 схем и 14 рисунков. Библиографический список насчитывает 182 ссылки.

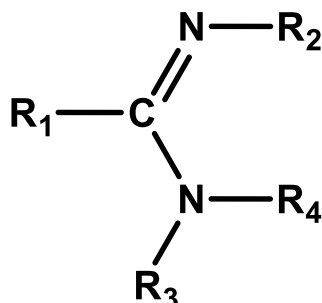
### ***Соответствие диссертации паспорту специальности.***

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 1.4.8 - химия элементоорганических соединений.

## Глава 1. Литературный обзор

**Алкильные, амидные, хлоридные, боргидридные комплексы редкоземельных элементов с полидентатными амидинатными лигандами. Синтез, строение и реакционная способность.**

Амидины (Рис. 1) были впервые синтезированы в 1858 году по реакции анилина с N-фенилбензимидазилхлоридом [25]. Однако толчком к началу активного использования амидинов в качестве лигандного окружения стал синтез А. Сангером *N,N,N'*-трис(триметилсилил)бензамидина,  $\text{PhC}(=\text{NSiMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  по реакции бензонитрила с  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  [26]. Этот метод был позднее улучшен и позволил получить ряд алкил- и арил-замещенных амидинов [27]. В последующие годы эти N-силилированные лиганды активно использовались для синтеза соединений металлов главных групп и комплексов переходных металлов. Химия амидинатных комплексов d-переходных металлов развивалась очень бурно, к началу 1990-х были получены и структурно охарактеризованы амидинатные комплексы для всех d-металлов, за исключением иттрия, скандия и лантана [28-30]. К настоящему времени амидинатные лиганды были использованы для получения огромного количества комплексов металлов всей периодической системы элементов [21, 31-35].



**Рис. 1.** Общая структура амидина.

Амидины могут выступать в качестве двухэлектронного донора с образованием простых аддуктов, таких как  $\text{CoCl}_2(\text{AmH})_2$  и  $\text{PdCl}_2(\text{AmH})_2$  (где

AmH = амидин), но наиболее активно использовались в виде амидинатной группы  $R_2NC(R_1)NR_3$ , которая образуется при удалении группы  $R_4$  и изоэлектронна таким лигандам, как аллилы, азааллилы, триазены, карбоксилаты, сульфодиимины [28].

Амидинатные лиганды обладают двумя очень важными достоинствами. Во-первых, они могут быть легко получены из коммерчески и/или синтетически доступных исходных веществ. Во-вторых, их стерические и электронные свойства могут модифицироваться в широких пределах, посредством вариации заместителей у атомов углерода и азота. В совокупности эти свойства амидинатных лигандов делают их такими же универсальными, как повсеместно распространенные циклопентадиенильные лиганды, составляя им достойную альтернативу.

Дизайн новых амидинатных лигандов следовал различными путями в зависимости от их назначения (синтез новых комплексов для исследования координационной химии, исследование каталитической активности, и получение летучих соединений). Амидинатные лиганды, содержащие простые алкильные заместители (метил, этил, изопропил, третбутил), оказались подходящими для синтеза комплексов переходных металлов и лантаноидов с повышенной летучестью для ALD (Atomic layer deposition) и MOCVD (metal–organic chemical vapor deposition) процессов получения тонкопленочных покрытий [22-24].

Типы амидинатных лигандов, предназначенных для создания катализаторов, значительно разнообразнее. Во-первых, в данном случае гораздо шире диапазон заместителей (например: н-бутильные, циклогексильные, ферроценильные, 2,6-диизопропилфенильные производные), включая хиральные. Во-вторых, существует ряд примеров получения моно- и биядерных комплексов лантаноидов с использованием дианионных бис(амидинатных) лигандов, в которых два амидинатных аниона соединены линкером или напрямую. В-третьих, использование

полидентатных амидинатных лигандов, включающих в состав какие-либо функциональные группы, способные к жесткой или лабильной координации на ион металла. Влияние донорного основания Льюиса, непосредственно связанного с амидинатным фрагментом, в комплексе может обеспечить его кинетическую стабилизацию и контроль над металл-промотируемыми реакциями, способствовать возрастанию активности и селективности каталитических реакций, а также модифицировать свойства образующихся полимеров. Данная работа будет следовать именно этому пути развития дизайна амидинатных лигандов применительно к комплексам лантаноидов.

Литературный обзор посвящен синтезу, строению и реакционной способности алкильных, амидных, хлоридных комплексов редкоземельных элементов с полидентатными амидинатными лигандами.

## 1.1 Комплексы редкоземельных элементов с тридентатными амидинатными лигандами, с азотсодержащими основаниями Льюиса в боковой цепи.

Бидентатные амидинатные анионы  $[RC(NR')_2]^-$  получили широкое применение в химии органических производных редкоземельных элементов в качестве лигандного окружения, позволяющего получать различные классы соединений, обладающих высокой реакционной способностью. С целью расширения возможностей дизайна координационной сферы ионов металлов и конструирования различных типов архитектур был синтезирован ряд новых три- и тетрадентатных амидинов, содержащих в боковой цепи донорные группы различной природы.

Синтез первого тридентатного (2-пиридин)-этил функционализированного бензамидина, использованного в химии редкоземельных элементов, был осуществлен в 1999 году. Соответствующий амин превращали в имидоилхлорид, который затем реагировал с замещенным анилином. Амиды **1a** и **1b** были получены с высоким выходом по реакции паразамещенного бензоилхлорида с 2-аминоэтилпиридином в присутствии триэтиламина. (Схема1) [36].

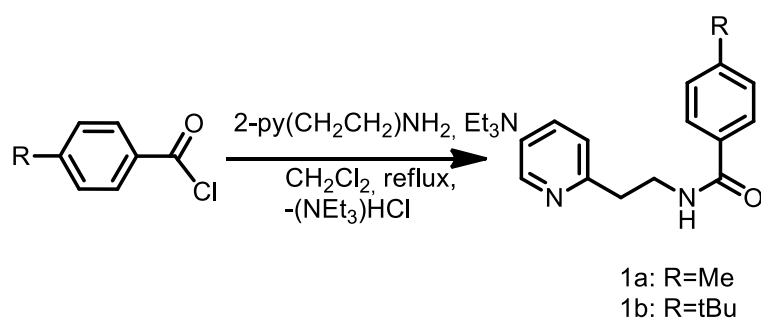
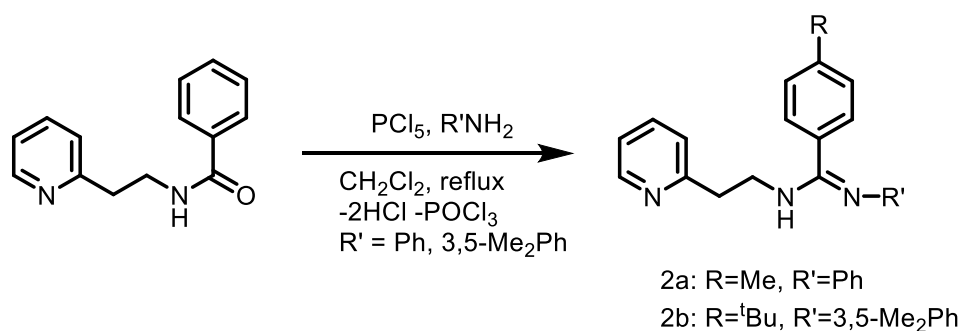


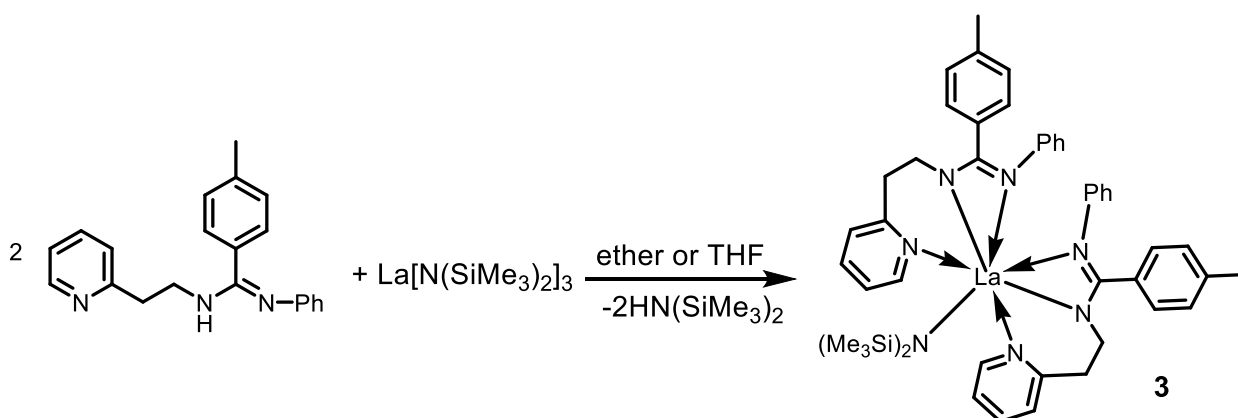
Схема 1.

Амиды **1a,b** затем были превращены в соответствующие амидины, по реакции с  $PCl_5$  и дальнейшим добавлением замещенных анилинов в присутствие триэтиламина. (Схема 2) [36].



**Схема 2. Синтез амидинов 2a и 2b**

По реакции элиминирования амина между  $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  и амидином **2a** был получен новый моно(амидный) бис-амидинатный комплекс лантана  $(\text{L}^{\text{Me}})_2\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**3**) (Схема 3) [36]. Выход нового продукта оказался относительно низким (42%) в результате прохождения процессов перераспределения лигандов с образованием три- и монозамещенных производных, как было установлено методом ЯМР.

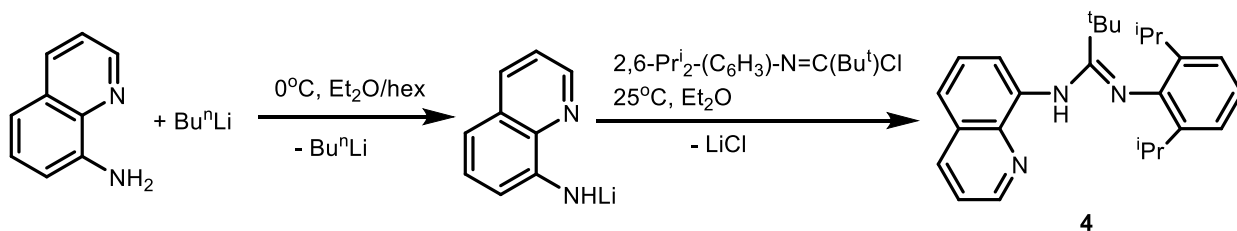


**Схема 3. Синтез комплекса 3**

Желтые кристаллы комплекса лантана  $(\text{L}^{\text{Me}})_2\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  были получены из смеси диэтилового эфира и гексана. Молекулярная структура **3** была подтверждена методом РСА. Центральный ион лантана координирован всеми атомами азота двух тридентатных амидинов и одной объемной амидной группой [36].

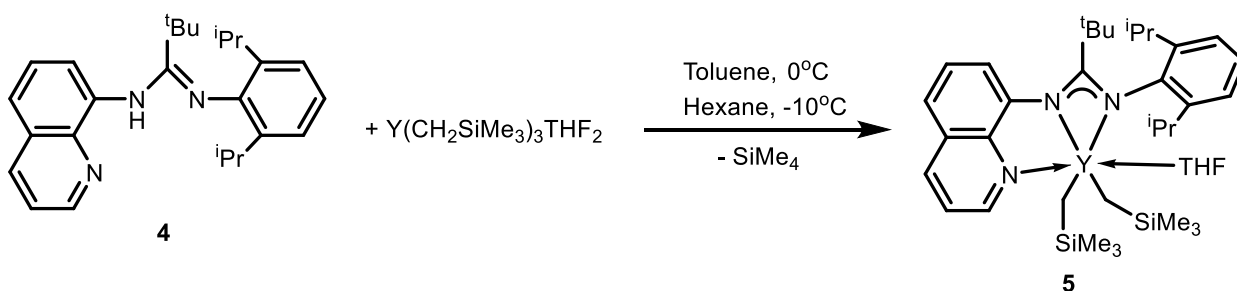
Тридентатный амидин с хиолиновым заместителем  $\text{NC}_9\text{H}_6\text{-8-NHC}(\text{Bu}^t)\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{-C}_6\text{H}_3$  (**4**) был получен по реакции эквимольных количеств

2,6-Pr<sup>i</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(Bu<sup>t</sup>)Cl и литиевого производного 8-аминохинолина NC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>-8-NHLi (Схема 4) [37].



**Схема 4.** Синтез амидина **4**

Бис(алкильный) комплекс иттрия [NC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>-8-NC(Bu<sup>t</sup>)N-2,6-Pr<sup>i</sup><sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF) (**5**) получен по реакции эквимольных количеств амидина **4** и Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> в толуоле при 0°C и выделен после перекристаллизации из гексана при -10°C с выходом 47% в виде желтых крайне чувствительных к влаге и кислороду воздуха кристаллов (Схема 5).

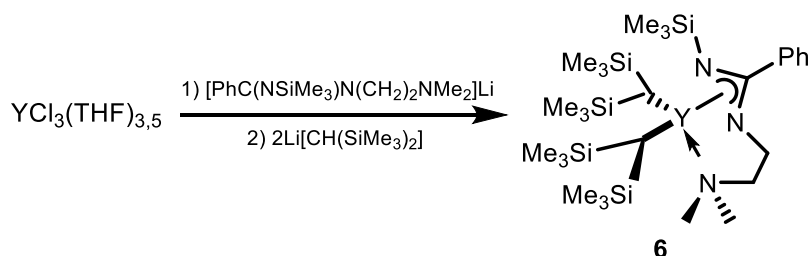


**Схема 5.** Синтез комплекса **5**

Полученный комплекс **5** был охарактеризован методами РСА, ЯМР, ИК-спектроскопии и элементным анализом [37]. Рентгеноструктурное исследование показало, что в комплексе **5** амидинатный лиганд является тридентатным, что приводит к координационному числу атома иттрия, равному шести. Бис(алкильное) производное иттрия **5** было исследовано в качестве компонента каталитических систем полимеризации изопрена **5**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-AlBu<sup>i</sup><sub>3</sub>, **5**-[CPh<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-AlBu<sup>i</sup><sub>3</sub>, **5**-[HNet<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-AlEt<sub>3</sub>, и **5**-[HNet<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-AlBu<sup>i</sup><sub>3</sub> (мольное соотношение компонентов 1:1:50; 25°C, 24 ч). Однако все исследованные системы оказались неактивными, по-видимому, в результате неустойчивости катионных алкильных комплексов,

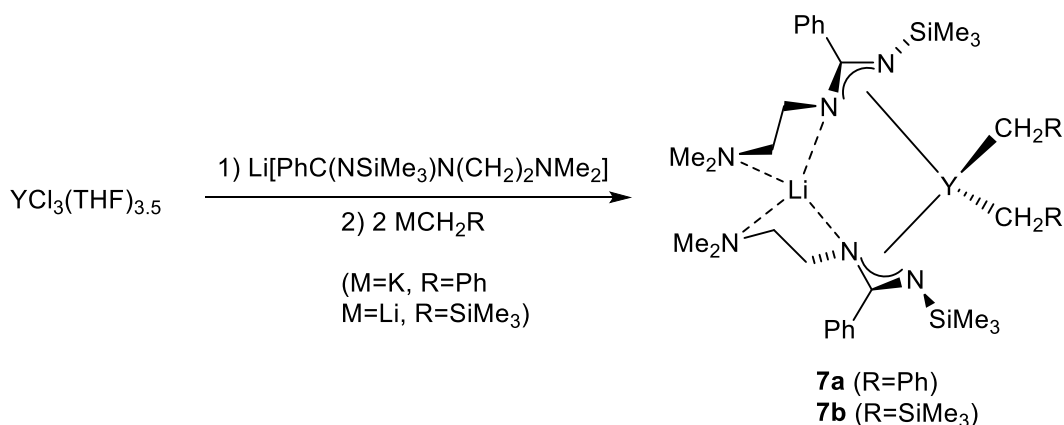
образующихся в реакциях **5** с  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  и  $[\text{HNEt}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  [37].

Диалкильный комплекс  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]\text{Y}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**6**), содержащий бензамидинатный лиганд с дополнительной аминной группой, был получен в результате последовательных реакций  $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}$  с  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]\text{Li}$  и 2 эквивалентами  $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ . (Схема 6) [38]. Методом РСА установлено, что амидинатный лиганд, как и предполагали авторы, является тридентатным, причем лиганд занимает меридиальное положение.



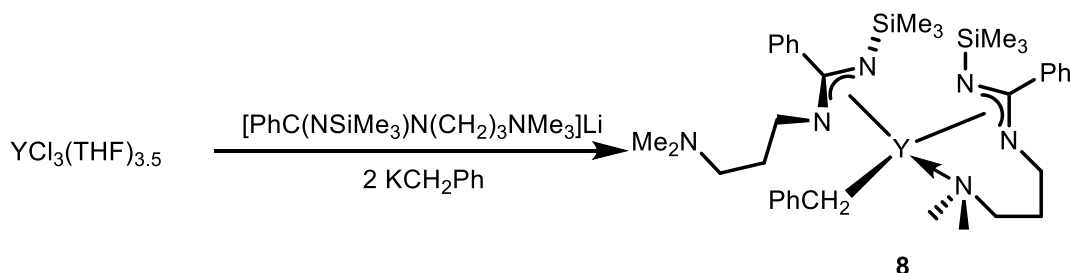
**Схема 6.** Синтез комплекса **6**

При использовании менее объемных триметилсилилметильной и бензильной групп серия обменных реакций  $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}$  с  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]\text{Li}$  и двумя эквивалентами  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  или  $\text{PhCH}_2\text{K}$  приводят к образованию *ate*-комплексов  $\text{Li}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_2\text{Y}(\text{R})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$  (**7a**);  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**7b**)) (Схема 7) [38].



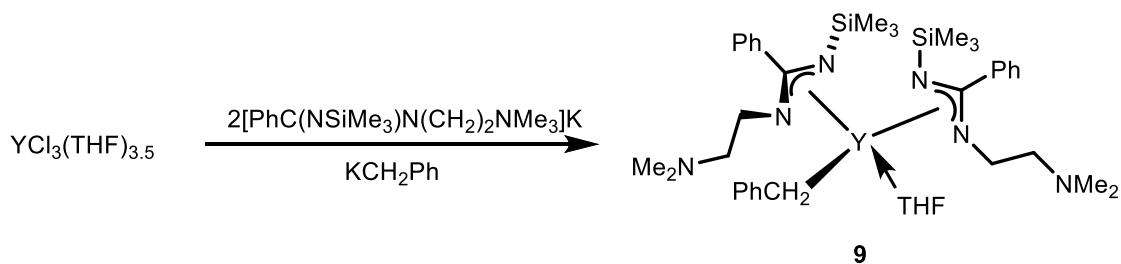
**Схема 7.** Синтез комплексов **7a**, **7b**

Увеличение длины боковой цепи с  $(\text{CH}_2)_2$  до  $(\text{CH}_2)_3$  и использование  $\text{PhCH}_2\text{K}$  в качестве алкилирующего агента позволили получить бис(амидинат)бензильный комплекс **8** (Схема 8, 9).



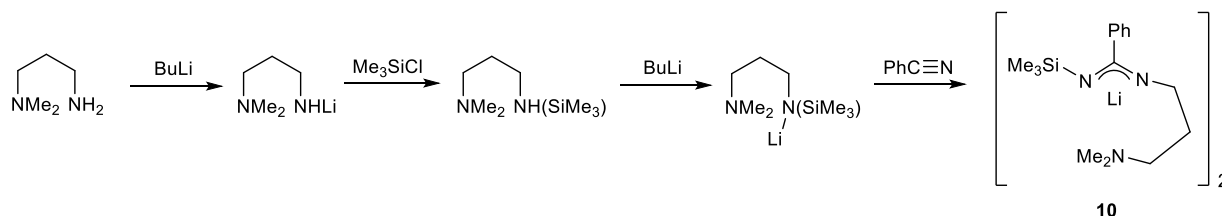
**Схема 8. Синтез комплекса 8**

По реакции  $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}$  с 1 эквивалентом  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]\text{Li}$  и 2 эквивалентами  $\text{PhCH}_2\text{K}$  был получен с небольшим выходом монобензильный бисамидинатный комплекс иттрия (**8**), в котором два амино-амидинатных лиганда связаны с ионом иттрия, но только один из них координируется диметиламинной группой (Схема 8). Приведённый результат показывает, что природа щелочного металла не является движущей силой для образования бис(амино-амидинатных) алкильных комплексов иттрия, когда используются относительно небольшие алкильные группы. Кроме того, авторы провели реакцию  $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}$  с 1 экв.  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]\text{K}$  и двумя эквивалентами  $\text{PhCH}_2\text{K}$ . Реакция привела к моноалкильному бисамидинатному комплексу иттрия  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_2\text{YCH}_2\text{Ph}(\text{THF})$  (**9**), в котором аминогруппы амидинатных лигандов не координируются на металлоцентр (Схема 9) [38].



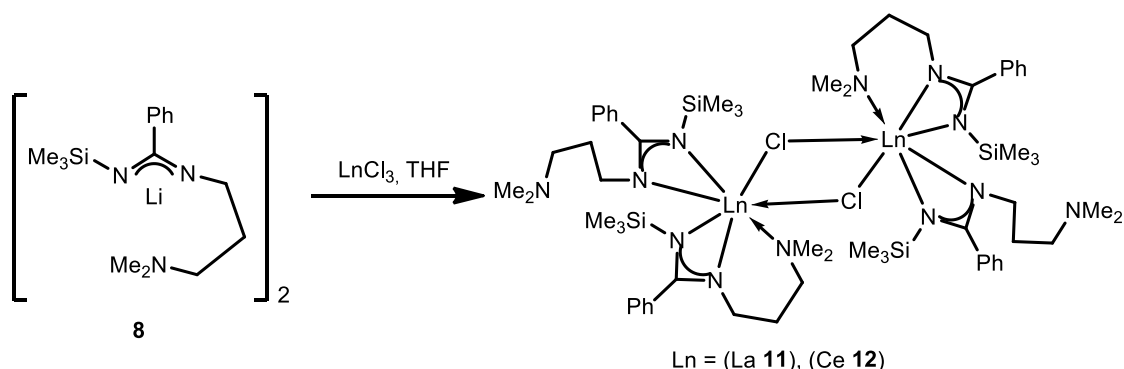
**Схема 9. Синтез комплекса 9**

Michael F. Lappert с сотрудниками в 2000 году [39] опубликовали синтез тридентатного бензамидинатного лиганда  $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$  ( $\equiv \text{L}^-$ ) (Схема 10) [39]. Амидинат лития  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}]_2$  ( $\equiv (\text{LiL})_2$ ) (**10**) был получен в результате последовательных реакций (Схема 10).



**Схема 10. Синтез амидина 10**

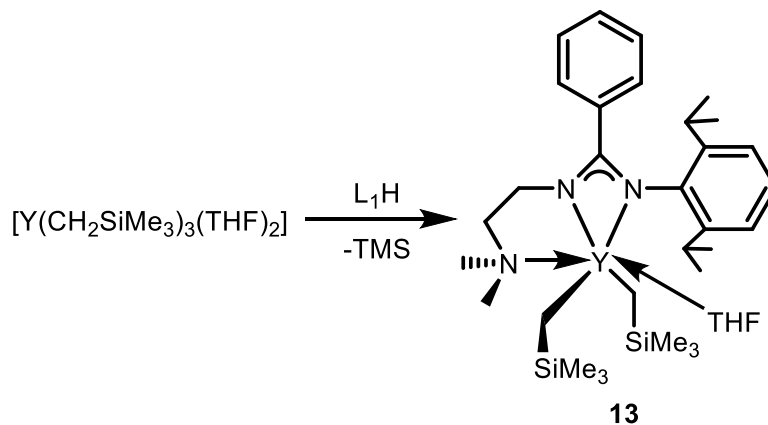
Методом РСА было установлено, что амидинат лития **10** является симметричным димером. Реакция  $\text{LaCl}_3$  с **10** в ТГФ привела к образованию димерного хлоридного комплекса  $[\{\text{La}(\text{L})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$  (**11**) (Схема 11). По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии было определено, что один из лигандов демонстрирует бидентатную форму координации, а другой тридентатную [39]. Комплекс церия  $[\{\text{Ce}(\text{L})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$  (**12**) был получен аналогичным образом. Как и в случае комплекса лантана образуется биядерный хлоридный комплекс, в котором один из лигандов координируется бидентатно, другой тридентатно [39]. Этот результат согласуется с данными полученными для комплексов иттрия, в которых наблюдается аналогичный тип координации этого амидинатного лиганда [38].



**Схема 11. Синтез комплекса 11 и 12**

Бис(алкильный) комплекс иттрия  $[\text{PhC}(\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)(\text{N}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2$  (**13**) с тридентатным бензамидинатным

лигандом, содержащим диметиламинную группу с этиленовым линкером у одного атома азота и 2,6-диизопропилфенильную у второго, был получен по реакции  $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$  с амидином с выходом 64% [40]. Согласно данным РСА, ион металла координирован тремя атомами азота амидинатного лиганда, двумя алкильными группами и одной молекулой ТГФ (Схема 12).

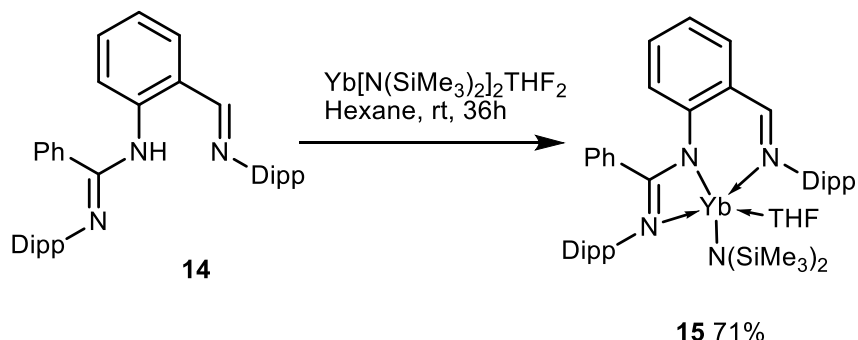


**Схема 12. Синтез комплекса 13**

Авторы [40] изучили активность полученного комплекса (**13**) в полимеризации этилена. Оказалось, что комплекс абсолютно не активен в реакциях полимеризации, в составе любых каталитических систем, что, как полагают авторы, связано с негативным влиянием дополнительного основания Льюиса в лиганде.

Группа Cui в 2012 году сообщила о разработке нового типа тридентатного амидинатного лиганда с иминной группой в боковой цепи, обеспечивающего стабилизацию комплексов металлов с большим ионным радиусом. Лиганд  $[2-\{NHC(Ph)NAr\}C_6H_4CHNAr]$  ( $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$ ; **14**) (Схема 13) был синтезирован по реакции  $[2-\{CHNAr\}C_6H_4NHLi]$  с  $[ArNC(Ph)Cl]$  ( $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$ ) с хорошим выходом и полностью охарактеризован с помощью стандартных аналитических и спектроскопических методов. Комплекс двухвалентного иттербия  $[2-NC(Ph)NArC_6H_4CHNAr]Yb\{N(SiMe_3)_2\}(THF)]$  ( $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$ ) (**15**) был

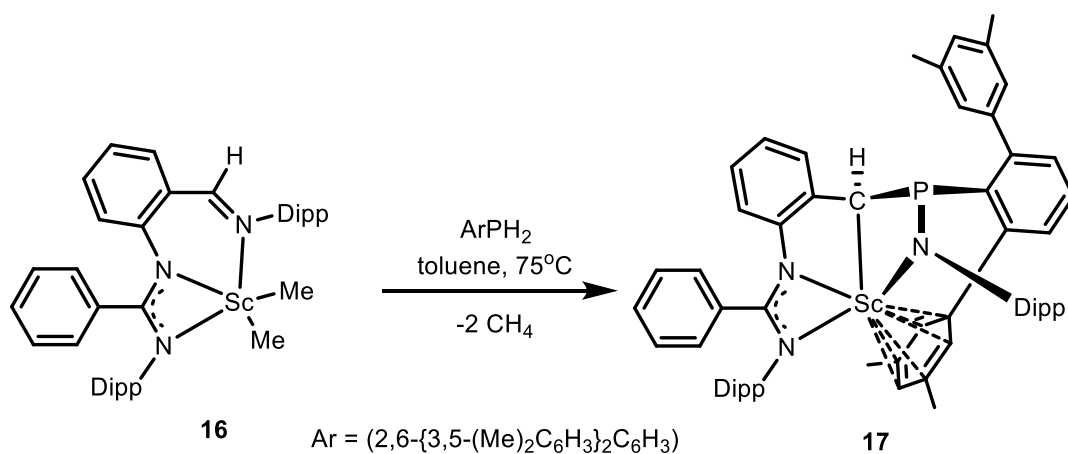
получен по реакции амидина **14** с  $\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2$  в виде темно-зеленого порошка с выходом 71% (Схема 13) [41].



**Схема 13. Синтез комплекса 15**

Комплекс **15** показал себя эффективным и региоселективным катализатором присоединения  $\text{Ph}_2\text{PH}$  к кратным связям алкенов, диенов и алкинов в мягких условиях. Для слабо активированных стирольных субстратов были обнаружены продукты присоединения только против правила Марковникова. В реакциях гидрофосфинирования сопряженных диенов комплекс **15** обеспечивает высокую селективность 1,4-присоединения (94-100%). Комплекс иттербия преимущественно катализирует *syn*-присоединение к алкинам. Комплекс **15** не активен в гидрофосфинировании неактивированных субстратов, таких как 1-гексен, норборнен и интернальный алкин (4-гексин) [41].

Авторы [42], используя разработанную  $\text{CuI}$  с сотрудниками лигандную систему  $[2-\{\text{NHC}(\text{Ph})\text{NAr}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{CHNAr}]$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) (**14**) [41], получили диметильный комплекс скандия **16**. Лиганд **14** был легко депротонирован  $\text{Bu}^n\text{Li}$  и в последующей реакции с  $\text{ScCl}_3(\text{THF})_3$  в THF был превращен в дихлоридный комплекс  $[2-\{\text{NC}(\text{Ph})\text{NAr}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{CHNAr}]\text{ScCl}_2$ . Этот комплекс был обработан 2 эквивалентами  $\text{MeLi}$  в толуоле. Что привело к образованию  $[2-\{\text{NC}(\text{Ph})\text{NAr}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{CHNAr}]\text{ScMe}_2$  (**16**) с выходом 96%.



**Схема 14.** Синтез комплекса **17**

Комплекс **16** был охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа. Согласно данным РСА, комплекс **16** имеет искаженную квадратно-пирамидальную геометрию. Метильная группа и три атома азота лиганда образуют основание, а оставшаяся метильная группа занимает аксиальное положение. Реакция **16** с объемным фосфином  $\text{ArPH}_2$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}\{3,5\text{-(Me)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) приводит к образованию комплекса **17**, который содержит четырехчленный цикл C-P-N-Sc и новый трианионный лиганд  $\text{L}'$  ( $\text{L}' = [2\text{-}\{\text{N(DIPP)C(Ph)N}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{C(H)P(2,6-}\{3,5\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N(DIPP))}]^{3-}$ ) (Схема 14) [42].

## 1.2 Комплексы редкоземельных элементов с тридентатными амидинатными лигандами, с эфирными группами в боковой цепи

Развитием подхода к дизайну новых амидинатных лигандных систем стал синтез нового несимметричного амидинатного лиганда  $\{o\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC(Ph)N(SiMe}_3)\}^-$ , в котором один атом азота несет эфирную группу, способную к координации на ион металла. С целью исследования координационных возможностей нового тридентатного амидинатного лиганда авторы [43] провели реакцию безводного  $\text{YCl}_3$  с амидинатом лития **18** в ТГФ при  $20^\circ\text{C}$  (Схема 15).

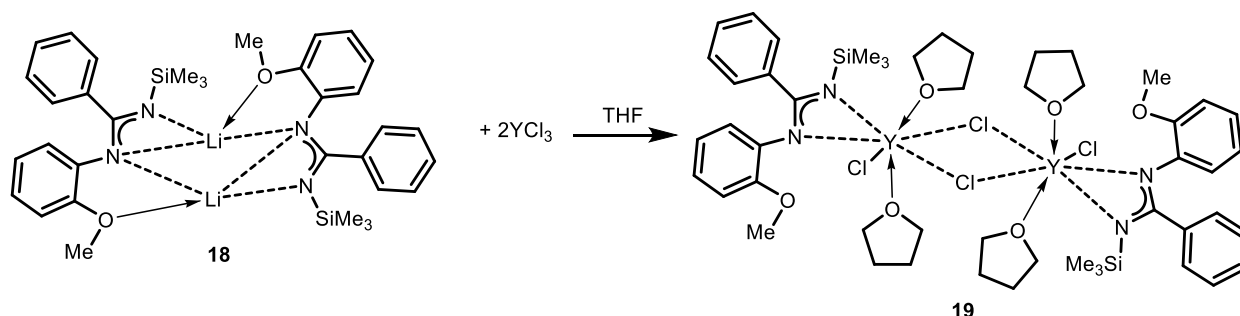
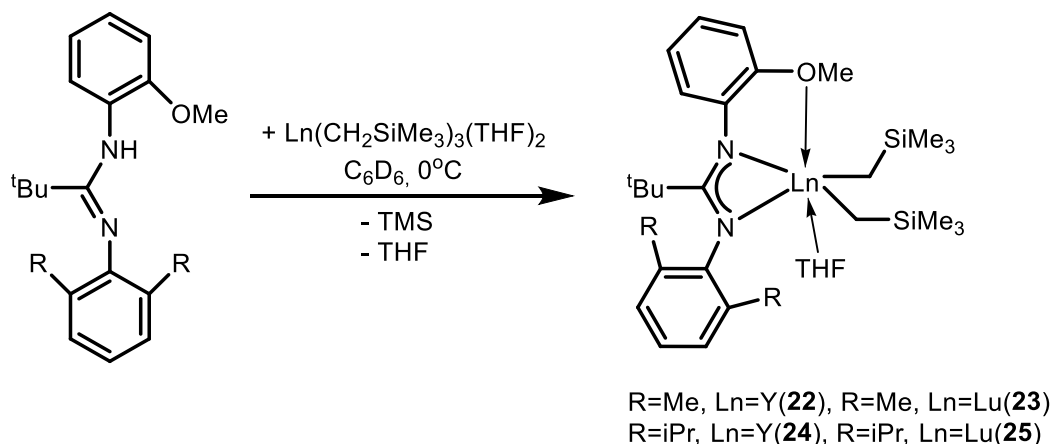


Схема 15. Синтез комплекса **19**

Было обнаружено, что в реакции независимо от молярного соотношения реагентов ( $\text{YCl}_3\text{:18}=1\text{:}1$  и  $2\text{:}1$ ) получается исключительно моноамидинатное производное **19**. Очевидно, что размер препятствует одновременной координации двух амидинатных лигандов на ион иттрия. Был получен димерный комплекс иттрия с двумя  $\mu^2$ -мостиковыми атомами хлора [ $\{o\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC(Ph)N(SiMe}_3)\}\text{YCl}_2(\text{THF})_2\}_2$  (**19**), в котором эфирные группы амидинатных лигандов не участвуют во взаимодействии металл-лиганд [43].

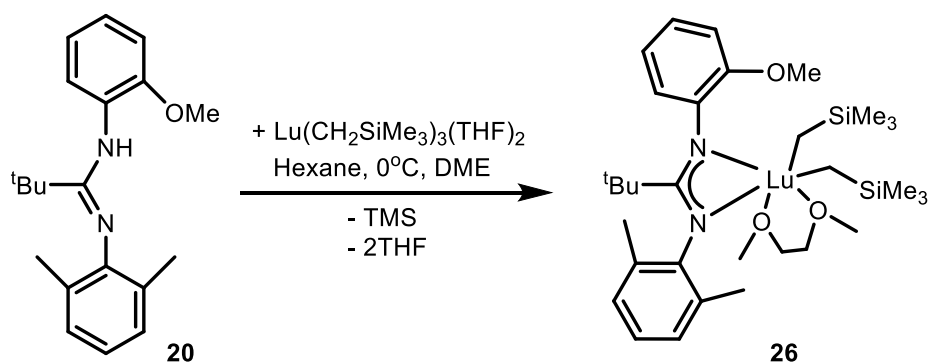
Были синтезированы и успешно использованы в качестве тридентатных лигандов в синтезе диалкильных комплексов РЗЭ два новых амидина 2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{NH}(2,6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  ( $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}$ ) [44]. Реакция элиминирования алкана была использована в качестве метода получения бис(алкильных) производных. По реакции  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) с амидинами 2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{NH}(2,6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**20**),  $^i\text{Pr}$  (**21**)) были получены

бис(алкильные) комплексы иттрия и лютеция  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**22**);  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ln} = \text{Lu}$  (**23**);  $\text{R} = i\text{Pr}$ ,  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**24**);  $\text{R} = i\text{Pr}$ ,  $\text{Ln} = \text{Lu}$  (**25**)) (Схема 16) [44].



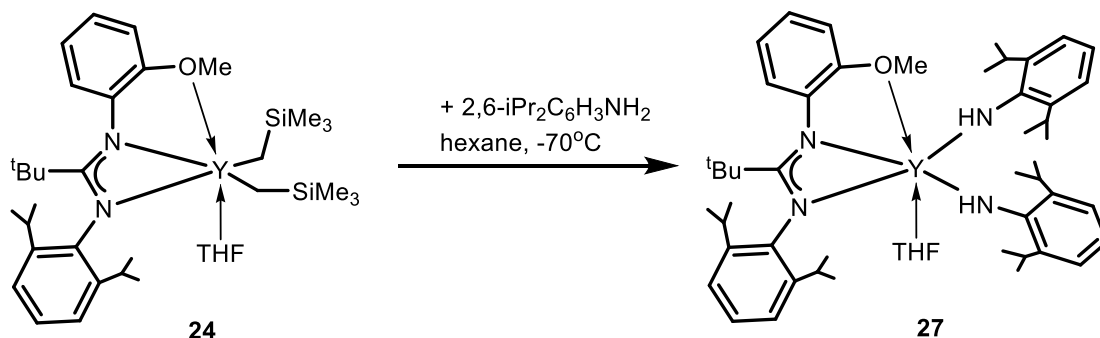
### Схема 16. Синтез комплексов **22**, **23**, **24**, **25**

Препаративные синтезы комплексов **24** и **25** проводили при 0 °С в гексане. Медленным охлаждением реакционной смеси до -20 °С были получены бесцветные кристаллы бис(алкильных) комплексов с выходами 57 и 50 % соответственно. Все попытки получения комплексов **22** и **23** с MeO-замещенным амидинатным лигандом в кристаллическом виде потерпели неудачу, продукты представляли собой неидентифицируемые вязкие масла [44]. Авторами было установлено, что обработка тетрагидрофураната  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  (**23**) диметоксиэтаном с последующей перекристаллизацией из гексана при -20 °С позволяет выделить комплекс с координированной молекулой ДМЭ  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{DME})$  (**26**) в виде бесцветных кристаллов с выходом 63 %. (Схема 17)



**Схема 17. Синтез комплекса 26**

С целью получения терминального имидного комплекса иттрия с объемным тридентатным амидинатным лигандом авторами [44] была исследована реакция бис(алкильного) комплекса  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  (**24**) с одним эквивалентом 2,6-диизопропиланилина. Реакцию проводили в гексане при  $-70^\circ\text{C}$  (Схема 18). Однако вопреки ожиданиям из реакции вместо имидного или алкиланилидного был выделен дианилидный комплекс **27** с выходом 41%. Такой результат авторы объясняют перераспределением лигандов, аналогичным ранее описанному для комплексов скандия [42].



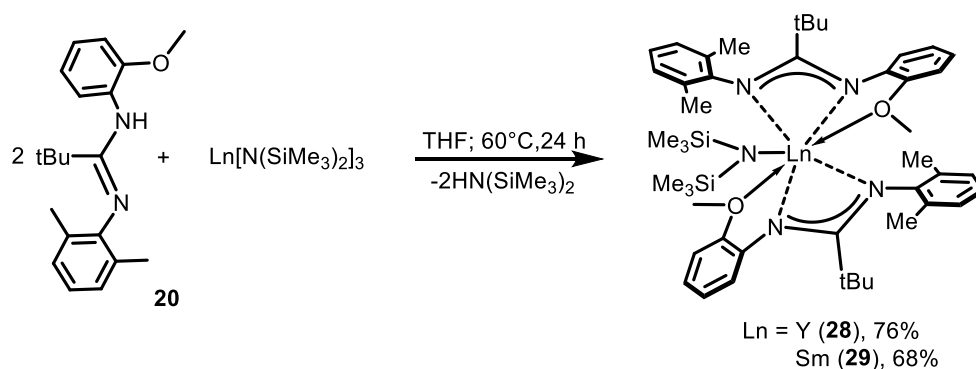
**Схема 18. Синтез комплекса 27**

Ион иттрия в комплексе **27** координирован двумя атомами азота хелатного амидинатного лиганда, двумя атомами азота двух анилидных лигандов и двумя атомами кислорода от основания Льюиса и молекулы ТГФ.

Полученный бис(алкильный) комплекс **24**, был использован в качестве компонента каталитических систем полимеризации изопрена [44]. Трехкомпонентная система  $[\text{24}]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/[\text{Al}(\text{iBu})_3]$  (мольное

соотношение 1:1:10) приводит к образованию полимера и позволяет достичь количественной конверсии 1000 эквивалентов изопрена за 60 минут. Реакция не селективна, полученный полиизопрен содержит 52% 3,4-звеньев. Методом ГПХ было установлено, что образующийся полимер обладает умеренной полидисперсностью 2.12 и массой  $M_n = 13.0 \times 10^4$  г/моль. При увеличении количества мономера до 5000 за один час достигается 70 %-я конверсия с молекулярной массой полимера  $M_n = 20.0 \times 10^4$  г/моль и полидисперсностью 2.78. Региоселективность процесса оказалась немного выше (3,4-полиизопрен 55 %) [44].

Полимеризация с раскрытием цикла циклического эфира, особенно при использовании металлоорганических катализаторов, является, пожалуй, наиболее эффективным способом получения сложных полиэфиров с очень тонкой степенью контроля макромолекулярных параметров: молекулярных масс, концевых групп, регио- и стереоселективности. Перечисленные параметры сильно влияют на химические и физические свойства полимеров, такие как температура плавления, механическая прочность, скорость разложения и реологические свойства. Поэтому авторы [45] исследовали активность новых моно(амидных) комплексов Y и Sm с тридентатным амидином **20**, содержащим метокси- группу в боковой цепи в полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида. Для получения моно(амидных) комплексов использовали реакцию элиминирования амина из  $Ln[(N(SiMe_3)_2)_3]$  ( $Ln = Y, Sm$ ) под действием амидина (2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N)C(tBu)NH(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**20**) в молярном соотношении 1:2 в ТГФ (60°C, 24ч) (Схема 19). После удаления летучих компонентов в вакууме и перекристаллизации полученного твердого вещества при -20°C из смеси ТГФ-гексан комплексы  $[(2-MeOC_6H_4N)C(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]_2LnN(SiMe_3)_2$  ( $Ln = Y$  (**28**),  $Sm$  (**29**)) были выделены в виде бледно-желтых кристаллов с выходами 76 и 68% соответственно. Комплексы **28** и **29** чувствительны к воздуху и влаге, хорошо растворимы в ТГФ и толуоле и практически нерастворимы в гексане.



**Схема 19.** Синтез комплекса **28**, **29**

Кристаллы соединений **28** и **29**, пригодные для рентгеноструктурного исследования, были получены медленным охлаждением концентрированных растворов ТГФ/гексан (1:5) до  $-20^{\circ}\text{C}$ . Комплексы **28** и **29** изоморфно кристаллизуются в моноклинной пространственной группе  $C2/c$  и имеют мономерные структуры. Рентгено-структурные исследования показали, что в комплексах **28** и **29** осуществляется координация обоих атомов кислорода метокси-групп  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  амидинатных лигандов на металлоцентр. Катионы редкоземельных элементов в **28** и **29** координированы двумя атомами кислорода и четырьмя атомами азота двух тридентатных амидинатных лигандов и одним атомом азота амидной группы  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ . Несмотря на высокую оксофильность редкоземельных металлов, координационные сферы металлического центра в комплексах **28** и **29** не содержат координированных молекул ТГФ [45].

Комплексы **28** и **29** оказались эффективными инициаторами полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида (*rac*-LA) и  $\epsilon$ -капролактона ( $\epsilon$ -CL), позволяющими превращать до 1000 эквивалентов мономера в полимер в мягких условиях с очень высокими скоростями реакции. При полимеризации *rac*-LA катализаторы позволяют синтезировать атактические полимеры с высокой молекулярной массой и умеренной полидисперсностью. «Живая» полимеризация *rac*-LA и  $\epsilon$ -капролактона, инициированная комплексами **28** и **29** в присутствии 5 эквивалентов изопропанола, приводит к получению

полимеров, имеющих хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений молекулярных масс [45].

Амидинатные лиганды с кислородсодержащими группами также успешно использовались для синтеза комплексов двухвалентных лантаноидов Ln(II). Используя реакцию элиминирования амина из  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ln}(\text{THF})_2$  (Ln = Sm, Yb) под действием амидинов 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)NH(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**21**) и 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**30**) были получены гетеролептические амидные комплексы **31** и **32** (Схема 20) [46, 47]. Реакции  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ln}(\text{THF})_2$  (Ln = Sm, Yb) с 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)NH(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) проводились в толуоле при комнатной температуре, и после перекристаллизации из гексана комплексы **31** и **32** были выделены в виде коричнево-красных и черных кристаллов соответственно с выходами 78 и 50 %. Амидин 2-[Ph<sub>2</sub>P(O)]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**30**) также легко реагирует с  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$  в аналогичных условиях с образованием комплекса **33** с выходом 88 % (Схема 20) [47].

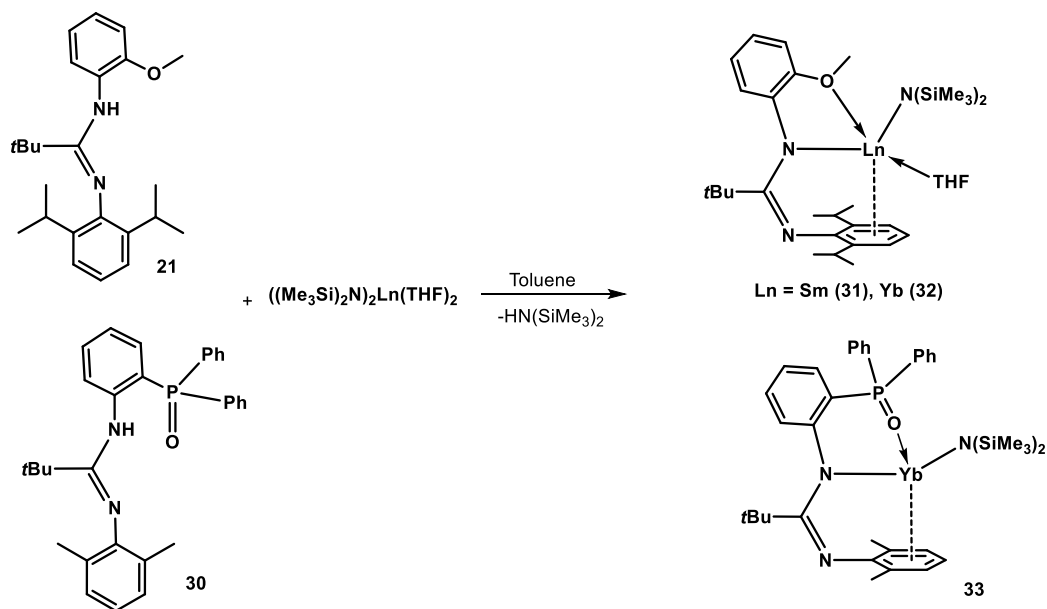


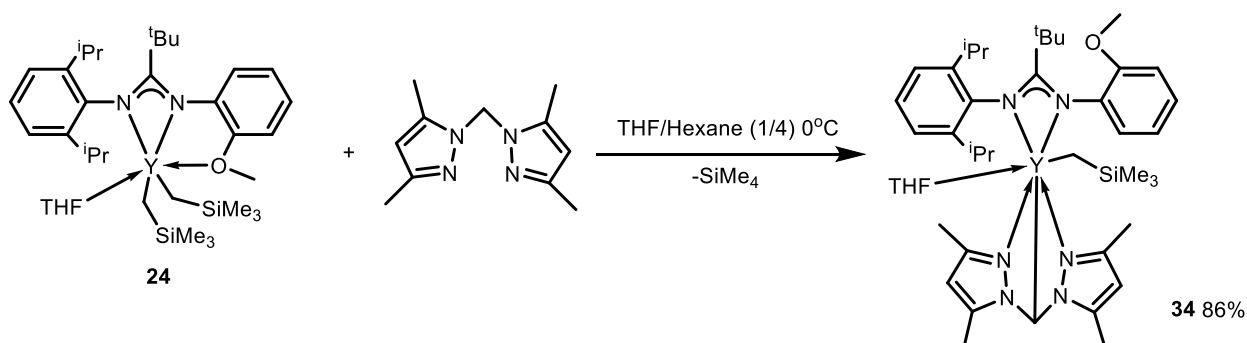
Схема 20. Синтез комплексов **31**, **32**, **33**

Как видно, не смотря на различие ионных радиусов Yb(II) и Sm(II), комплексы **31**, **32** и **33** имеют  $\eta^6$ -арен координацию арильного заместителя в амидинатном лиганде на ионы Ln(II). Моноанионные амидинатные лиганды

в комплексах **31-33** координированы на металлоцентр по типу  $\kappa^1\text{-N}, \kappa^2\text{-O}, \eta^6\text{-арен}$ . Однако, несмотря на сходную дентатность амидинатного лиганда в комплексах иттербия **32** и **33**, последний не содержит координированной молекулы ТГФ. Очевидно, это является результатом большего стерического насыщения координационной сферы атома Yb(II), имеющего шестичленный металацикл в **33** в сравнении с пятичленным в **32**.

Комплексы **31, 32, 33** были использованы в качестве катализаторов межмолекулярного гидрофосфинирования стирола фенил- и дифенилфосфином [46, 47]. Комплексы **31, 32, 33** оказались способны катализировать гидрофосфинирование стирола и показали высокую хемоселективность в образования продукта однократного присоединения – вторичного фосфина  $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)\text{PhPH}$  с селективностью выше 95%. Более того, все катализаторы позволяют проводить реакции гидрофосфинирования исключительно региоселективно с образованием продуктов присоединения против правила Марковникова (2,1-присоединение). Комплексы **31, 32, 33** способны катализировать гидрофосфинирование стиролов не только первичным  $\text{PhPH}_2$ , но также и вторичным фосфином  $\text{Ph}_2\text{PH}$ . Каталитические тесты проводились без растворителя при 60°C в присутствии 2 мольн. % пре-катализатора. Интересно, что в серии комплексов иттербия **32, 33** тридентатный амидинатный лиганд, содержащий группу  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ , обеспечивает наивысшую каталитическую активность (конверсия 26 и 100 %). Все катализаторы исключительно региоселективны в реакциях гидрофосфинирования и приводят к получению продукты присоединения против правила Марковникова [46, 47]. Комплекс (**33**) также исследовался в межмолекулярном гидроаминировании стирола пирролидином [46]. Эксперимент проводился с загрузкой катализатора 2 мольн.% при 60°C. Во всех случаях авторы наблюдали только продукт гидроаминирования против правила Марковникова.

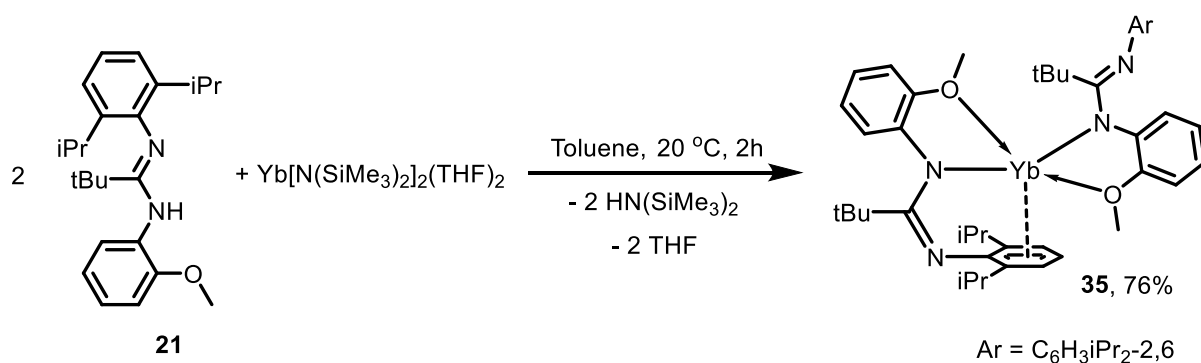
Была исследована реакция комплекса  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  с дизамещенным бис(пиразолил)метаном  $\text{CH}_2(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Me}_2\text{-}3,5)_2$  (Схема 21) [48].



**Схема 21. Синтез комплекса 34**

Препаративный синтез комплекса  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{MeY}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)[\text{CH}(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Me}_2\text{-}3,5)_2](\text{THF})$  (**34**) проводили при мольном соотношении исходных реагентов 1:1 при  $0^\circ\text{C}$ . В отличие от исходного бис(алкильного) комплекса иттрия **24** атом кислорода, группы  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  не координирован с ионом иттрия в гетеробисалкильном комплексе **34** [48]. Бис(алкильные) комплексы зарекомендовали себя как перспективные катализаторы полимеризации диенов с высокой активностью и селективностью. Гетероалкильный комплекс, содержащий две разные связи  $\text{Y-C}$ , представлялся для авторов [48] любопытной моделью для использования его в реакциях полимеризации изопрена. Только трёхкомпонентные каталитические системы (**34** / борат /  $\text{AliBu}_3$  (борат =  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (HNB) или  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (ТБ);  $[\text{Ln}]: [\text{борат}]: [\text{AliBu}_3] = 1: 1: 10$ ) проявляют активность в полимеризации изопрена. Такие трёхкомпонентные каталитические системы продемонстрировали умеренную каталитическую активность и позволили превратить 1000 эквивалентов мономера в полимер за 2 часа. Полимеры, полученные на таких системах, характеризовались высокими молекулярными массами ( $78,35\text{-}90,16 \times 10^3$ ), несколько уширенным значением индекса полидисперсности (2,84-3,12) и высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев (76,4-83,5%) что является лучшим результатом активности и селективности [48].

С целью изучения возможностей координации лиганда 2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{NH}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (**21**) авторы статьи [49] провели реакцию  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$  с двумя эквивалентами данного амидина. Реакцию проводили в растворе толуола при комнатной температуре. Перекристаллизация твердых продуктов реакции из толуола привела к образованию темно-красных кристаллов гомо-лигандного бис(амидинатного) комплекса Yb(II)  $[2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{NC}_6\text{H}_4\text{OMe-2}]_2\text{Yb}$  (**35**) (Схема 22), который был выделен с выходом 76%.



**Схема 22. Синтез комплекса 35**

В комплексе **35** ион иттербия координирован двумя амидинатными лигандами, причем, тип координации лигандов различен. Один из амидинатных лигандов координирован на ион Yb(II) по типу  $\kappa^2\text{-N,O-}\eta^6\text{-арен}$ . Второй амидинатный лиганд является бидентатным и координирован на атом иттербия по  $\kappa^2\text{-N,O}$  типу за счет связывания с одним атомом азота амидинатного фрагмента и атомом кислорода метокси-группы, в то время как взаимодействия между 2,6-диизопропилфенильным кольцом второго амидинатного лиганда и атомом иттербия не происходит [49].

### 1.3 Комплексы редкоземельных элементов с тридентатными амидинатными лигандами, дифенилфосфиноксидной группой в боковой цепи.

Из литературных данных известно, что донорная P=O группа образует сильные координационные связи между ионами  $\text{Ln}^{3+}$  и различными  $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$  группами [50-52]. Поэтому различные полидентатные лигандные системы, содержащие  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  фрагменты достаточно активно используются в химии РЗЭ [53-55]. Принимая во внимание тот факт, что P=O группировка является инертной по отношению к связям Ln-C и Ln-N, авторы [56] решили разработать новый амидинатный лиганд, содержащий в боковой цепи донорную группу P=O [56]. Новый тридентатный амидин 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**30**) был получен по реакции имидоил хлорида 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[N=C(Cl)tBu] с 2-[Ph<sub>2</sub>P(O)]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> в присутствии триэтиламина (Схема 23).

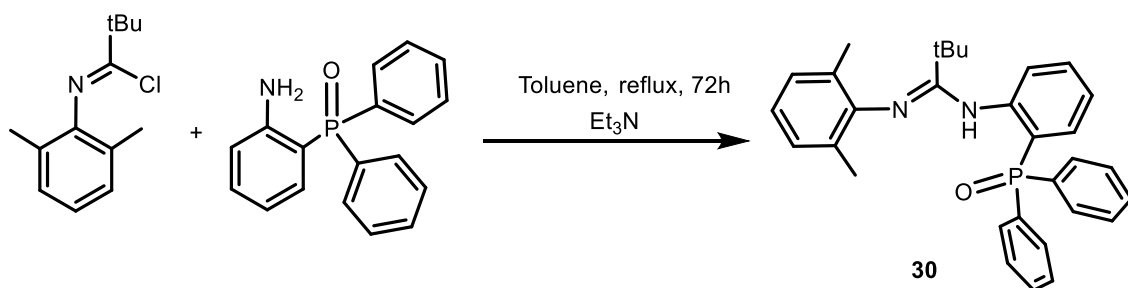
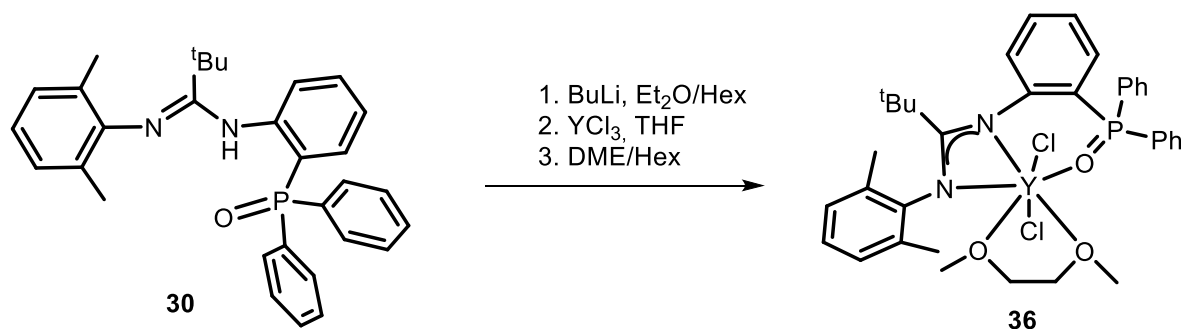


Схема 23. Синтез лиганда **30**

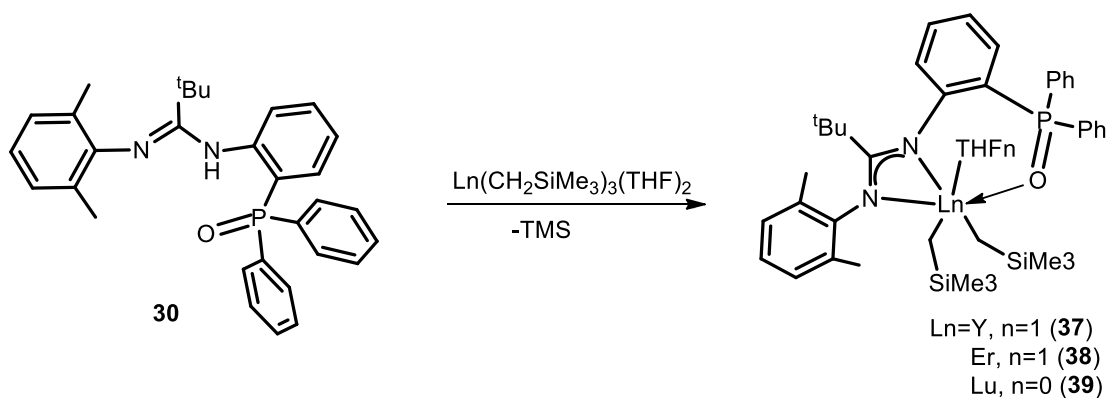
Амидин **30** может быть легко депротонирован  $n\text{-BuLi}$  в смеси диэтиловый эфир-гексан при 0°C. Реакция амидината лития, полученного *in situ*, с безводным  $\text{YCl}_3$  в молярном соотношении 1:1 при комнатной температуре в ТГФ приводит к образованию дихлоридного комплекса {2-[Ph<sub>2</sub>P(O)]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC-(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}YCl<sub>2</sub>(DME) (**36**), который после перекристаллизации из смеси ДМЭ/гексан был выделен с выходом 56% (Схема 24).



**Схема 24. Синтез комплекса 36**

По данным рентгеноструктурного исследования кристаллов комплекса **36** амидинатный лиганд является тридентатным и координирован с ионом иттрия через два атома азота и атом кислорода группы  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ . Атом иттрия также связан с двумя терминальными атомами хлора и двумя атомами кислорода молекулы ДМЭ, таким образом, формальное координационное число равно семи [56].

По реакции амидина 2-[ $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ] $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (**30**) с эквимольным количеством  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Er, Lu}$ ) были получены бис(алкильные) производные РЗЭ с тридентатным амидинатным лигандом (Схема 25). Молекулярные структуры комплексов ( $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$  ( $\text{Ln} = \text{Er, n} = 1$  (**38**),  $\text{Ln} = \text{Lu, n} = 0$  (**39**)) были подтверждены методом РСА. Исследования показали, что комплексы **38** и **39** являются мономерными, в обоих комплексах ион лантаноида координируется с двумя атомами азота и одним кислородом тридентатного амидина и двумя алкильными группами. Комплекс **38** ввиду большего ионного радиуса металла ( $\text{Er}^{3+}$ : 0.89,  $\text{Lu}^{3+}$ : 0.861 Å) содержит в координационной сфере одну молекулу ТГФ [56].

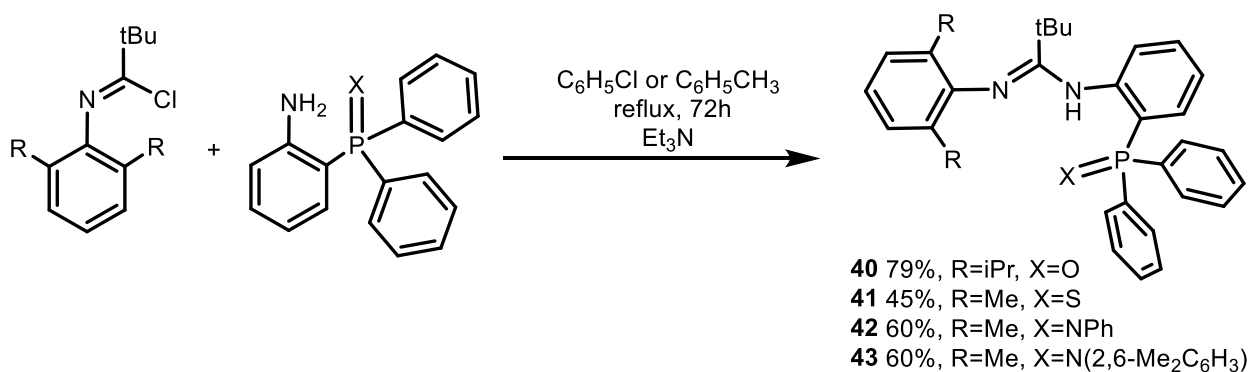


### Схема 25. Синтез комплексов **37**, **38**, **39**

Трехкомпонентные системы  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}$   $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$ /борат/ $\text{Al}i\text{Bu}_3$  (борат =  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , молярное соотношение 1:1:10, толуол) продемонстрировали высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена в мягких условиях. Они позволяют преобразовать 1000-10000 эквивалентов изопрена в полимер при 20°C в течение 0,5-2,5 ч с образованием полиизопрена с очень высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев (до 96,6%) и с умеренным молекулярно массовым распределением (1,49 - 3,54) [56]. Если сравнить каталитическую активность бис(алкильных) комплексов иттрия **24** и **37** с различными тридентатными амидами, заметно, что при введении  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$  группы в амидинатный лиганд увеличивается *цис*-1,4 селективность до 96,6% при сохранении очень высокой активности [56]. Таким образом, введение объемной донирующей группировки в амидинатный лиганд, благоприятно сказывается на каталитической активности бис(алкильных) комплексов РЗЭ.

С целью изучения влияния природы, электронных и стерических свойств дополнительных донорных групп в тридентатных амидинатных лигандах на каталитическую активность и селективность трехкомпонентных систем  $\text{LLnAlkyl}_2$ /борат/ $\text{Al}i\text{Bu}_3$  в полимеризации изопрена те же авторы [56], расширили круг возможных заместителей в амидинатных лигандах [57]. Была получена серия новых тридентатных амидинов  $2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}=\text{X}]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(t\text{Bu})=\text{N}(2,6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  ( $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{R} = i\text{Pr}$  (**40**);  $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$

(**41**); X = NPh, R = Me (**42**); X = N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), R = Me (**43**)) с группами Ph<sub>2</sub>P=X в боковой цепи, различающихся объемом и мягкостью/жесткостью оснований Льюиса (Схема 26). Новые лигандные системы были получены по отработанной методике из соответствующих имидоилхлоридов [2,6-R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(Cl)*t*Bu] (R = *i*Pr, Me) с фосфорсодержащими аминами 2-(Ph<sub>2</sub>P=X)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> (X = O, X = S, X = NPh, X = N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)) в присутствии триэтиламина [57].

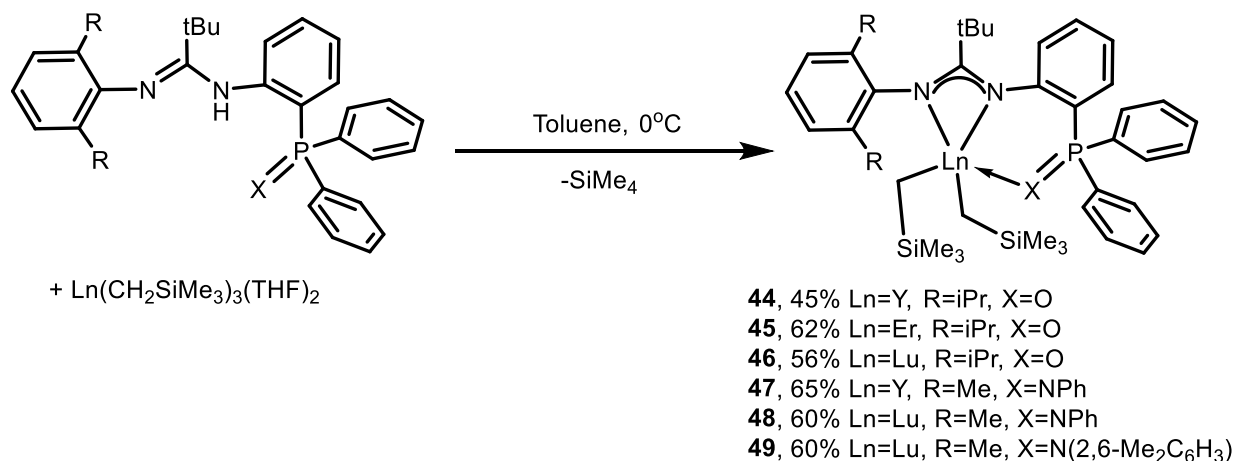


**Схема 26.** Синтез амидинов **40**, **41**, **42**, **43**

Все полученные амидины были использованы в реакциях элиминирования алкана для получения новых бис(алкильных) комплексов Y, Er и Lu. Было обнаружено, что амидин **41**, содержащий группу Ph<sub>2</sub>P=S, не вступает в реакцию с Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> ни в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ни в ТГФ при комнатной температуре. Даже через 6 дней не было обнаружено образования бис(алкильного) комплекса, а был выделен из реакционной смеси амидин **41** с количественным выходом. В отличие от **41** амидины **40**, **42** и **43** легко вступают в реакцию с производными Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>.

Были проведены под контролем ЯМР реакции диамагнитных комплексов Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (Ln = Y, Lu) с амидинами **40**, **42** и **42** в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> и обнаружено образование бис(алкильных) производных {2-[Ph<sub>2</sub>P = X]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)} Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, X = O, R = *i*Pr (**44**); Ln = Lu, X = O, R = *i*Pr (**46**); Ln = Y, X = NPh, R = Me (**47**); Ln = Lu, X = NPh, R = Me (**48**); Ln = Lu, X = N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), R = Me (**49**)) вместе с выделением 1 эквивалента SiMe<sub>4</sub> (Схема 27) [57]. Также по данным <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии

амидин **43** не реагирует с  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{TГФ})_2$  (мольное соотношение 1:1) при  $-50^\circ\text{C}$  в толуоле- $d^8$ . При медленном повышении температуры до  $20^\circ\text{C}$  происходит образование сложной смеси продуктов, идентифицировать которые не удалось.



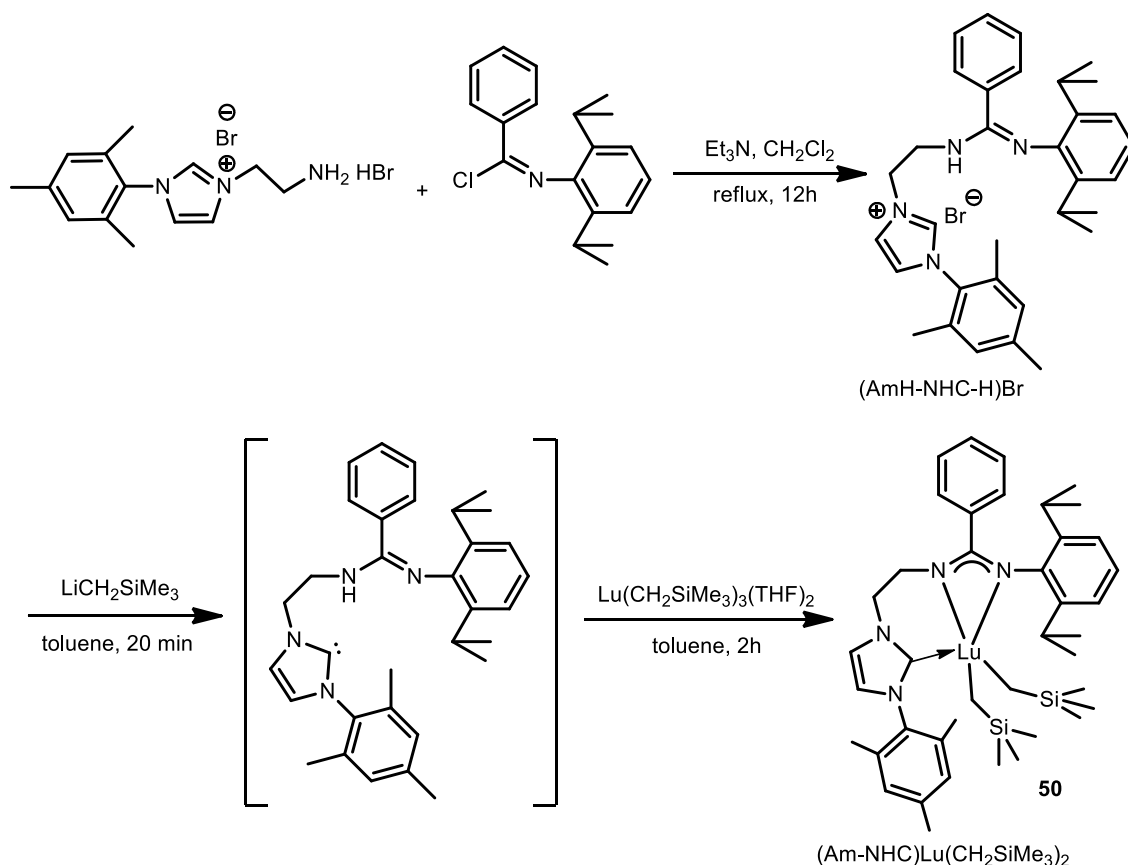
**Схема 27.** Синтез комплексов **44**, **45**, **46**, **47**, **48**, **49**

Препаративный синтез комплексов **44-49** проводился в толуоле при  $0^\circ\text{C}$ . Медленным охлаждением раствора при температуре  $-5^\circ\text{C}$  -  $-20^\circ\text{C}$  были получены розово-желтые кристаллы **45**, бесцветные кристаллы **46**, **47**, бесцветный микрокристаллический порошок **44** с выходами 45% (**44**), 62% (**45**), 56% (**46**), 65% (**47**), 60% (**48**), 60% (**49**). Комплексы **44-49** чрезвычайно чувствительны к кислороду и влаге воздуха. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены для комплексов **45-47**. Комплексы **45-47** кристаллизуются в виде сольватов, содержащих одну молекулу толуола на молекулу комплекса. Рентгено-структурные исследования показали, что в комплексах **45-47** ион лантаноида координируется с двумя атомами азотами и одним атомом кислорода лиганда в случае **45** и **47**, или тремя атомами азота тридентатного амидинатного лиганда в случае **47**. Более того, атомы металла связаны с двумя алкильными группами, в результате чего координационные числа равны пяти. Примечательно, что применение более стерически затрудненного лиганда с 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  заместителями при атомах азота позволяет получать комплексы без координированных молекул ТГФ в отличие от ранее полученных комплексов **37** и **38** [56, 57].

Активность полученных комплексов была исследована в реакциях полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем **44-49**/борат/ $Al i Bu_3$ ,  $Al i Bu_2 H$  (борат:  $[Ph_3 C][B(C_6 F_5)_4]$  (ТВ),  $[PhNHMe_2][B(C_6 F_5)_4]$  (HNB),  $[Ln]/[борат]/[Al i Bu_3, Al i Bu_2 H]=1:1:10$ ). Полная конверсия 1000–10000 эквивалентов изопрена в полимер при 25°C на данных системах достигается за время 0,5–24 ч. Полученные полимеры характеризуются большими значениями молекулярных масс и умеренным молекулярно-массовым распределением (1.21–3.40). Серии сравнительных тестов полимеризации показали сильное влияние природы и объема дополнительных донорных групп в лиганде. Бис(алкильные) комплексы **44-46** с амидинатным лигандом, содержащим  $Ph_2 P=O$  группу, имеют высокую активность и *цис*-1,4 селективность (до 98,5%) в полимеризации изопрена, в то время как комплексы **47-48**, координированные амидинатным лигандом с  $Ph_2 P=NPh$ , демонстрируют более низкую активность и *транс*-1,4 стереоселективность (до 84,8%). Каталитические системы на основе комплекса **49** обеспечивают *цис*-1,4 стереоселективность до 98,2 % [56, 57].

#### 1.4 Комплексы редкоземельных элементов с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим карбеновый фрагмент в боковой цепи.

Хорошо известно, что 3,4-полиизопрен является очень важным компонентом высокоэффективных каучуков из-за его превосходного сопротивления мокрому скольжению и низкому сопротивлению сжатия. В отличие от его *цис*-1,4- и *транс*-1,4-регулярных аналогов, которые можно найти в натуральных каучуках, 3,4-полиизопрен может быть получен только синтетическим путем. За последние полвека обширных исследований в области полимеризации изопрена достигнут значительный прогресс, но, тем не менее, количество 3,4-селективных каталитических систем остается на низком уровне. В этой связи Си и с сотрудниками разработали новую тридентатную амидинатную лигандную систему, содержащую N-гетероциклический карбен в боковой цепи (Схема 28). Соединение  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NCHCHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})\text{CH})\text{Br}) \times \text{HBr}$  было синтезировано из 1-мезитилимидазола и 2-бромэтиламина гидробромида. Последовательная обработка  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NCHCHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})\text{CH})\text{Br}) \times \text{HBr}$  триэтиламино и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2\text{-2,6})$  привела к образованию амидинзамещенного имидазолий бромида  $(\text{AmH-NHC-H})\text{Br}$  с высоким выходом (79%) (Схема 28). Полученную соль обрабатывали  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  для получения N-гетероциклического карбена с этиленовым мостиком (Схема 28). По реакции  $\text{AmH-NHC}$  с  $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  был получен новый бис(алкильный) комплекс  $(\text{Am-NHC})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (**50**) (Схема 28) [58].



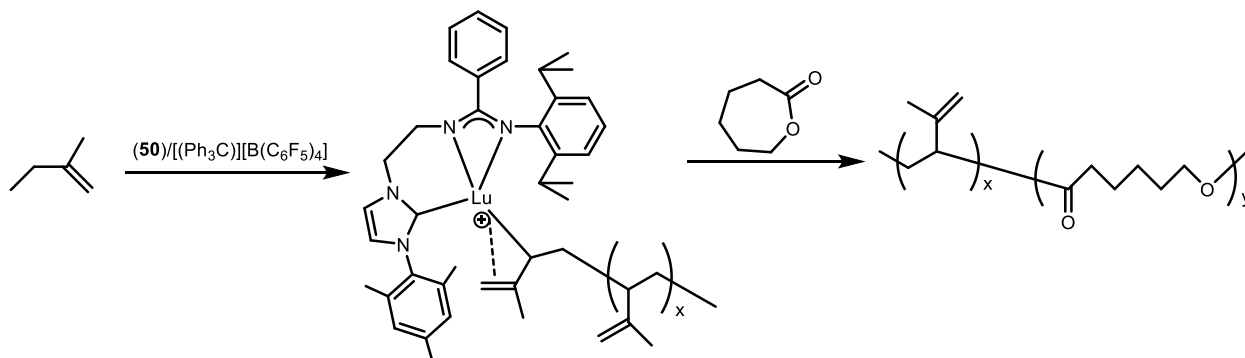
**Схема 28.** Синтез комплекса **50**

Молекулярная структура комплекса (**50**) подтверждена рентгеноструктурно. Ион Lu<sup>3+</sup> координирован тридентатным NCN-амидинатным лигандом и двумя алкильными группами CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>. Комплекс **50** не содержит молекул ТГФ.

Комплекс **50** при активации боратом [(Ph<sub>3</sub>C)][(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)] показал высокую активность в полимеризации изопрена. Система (**50**)/[(Ph<sub>3</sub>C)][(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)] позволяет превратить 500 эквивалентов мономера в полимер за 30 минут. Кроме того, при увеличении загрузки мономера до 5000 эквивалентов система все так же оставалась активной, но немногоросло время полимеризации до 300 минут. Полиизопрен, полученный на системе (**50**)/[(Ph<sub>3</sub>C)][(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)], характеризовался очень высоким содержанием 3,4-звеньев (98,7%), а при проведении полимеризации при 0°C содержание 3,4-звеньев доходило до 99,3% [58]. Примечательно, что независимо от того, какой борат ([Ph<sub>3</sub>C)(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)], [(PhNHMe<sub>2</sub>)(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)] или B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> был

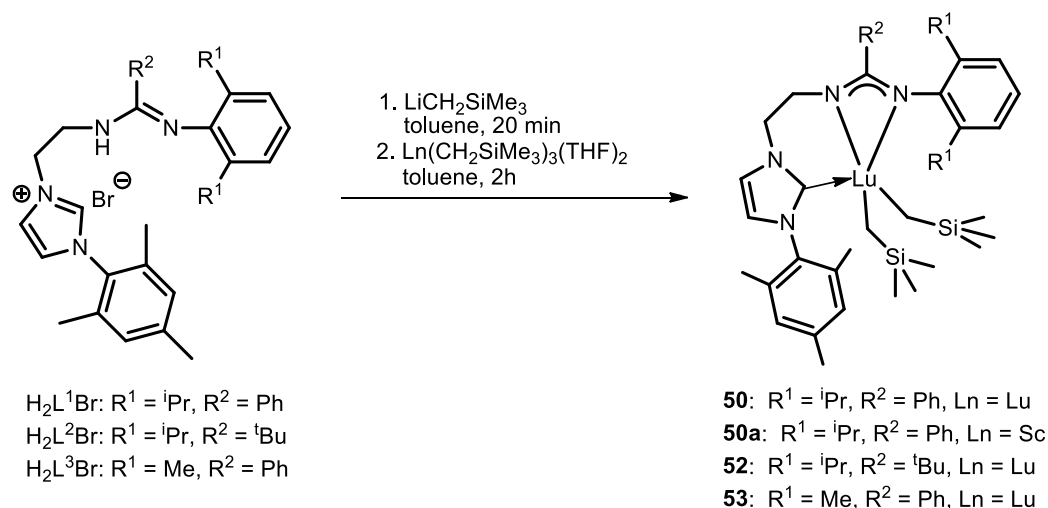
использован в качестве активатора, активности и селективности полимеризации изопрена всегда были неизменны.

Бинарная система **(50)**/[(Ph<sub>3</sub>C)][(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)] также может инициировать полимеризацию ε-капролактона [58]. На системе Lu/PIР(полиизопрен) возможна дальнейшая со-полимеризация с ε-капролактоном (Схема 29) с получением уникального 3,4-PIР-b-PCL блок-сополимера.



**Схема 29.** Полимеризация ε-капролактона комплексом **50**

Используя тот же метод синтеза, авторами [58] были получены ещё две аналогичные лигандные системы (Схема 30) [59], имеющие различные заместители при атоме углерода амидинатного фрагмента, и различные заместители в положениях 2 и 6 фенильного кольца (Схема 30).



**Схема 30.** Синтез комплексов **50**, **50a**, **52**, **53**

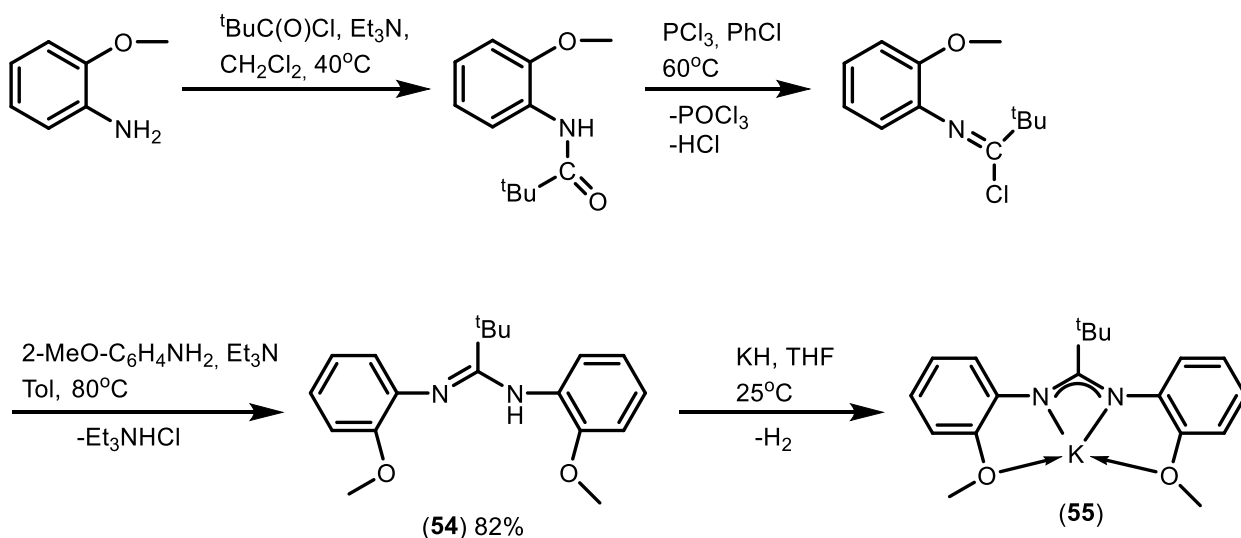
Авторами [59] была проведена реакция полученных амидинов с  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}$ ,  $\text{Lu}$ ) (Схема 30) с целью получения новых

бис(алкильных) комплексов лантаноидов, содержащих тридентатные амидинатные лиганды с карбеновым фрагментом в боковой цепи. Исходя из данных ЯМР-анализа установлено [59], что комплексы **50**, **50a**, **52**, **53** мономерны и не содержат в своем составе молекул растворителя. Как уже было показано ранее, бинарная система **50**/[(Ph<sub>3</sub>C)][(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)] является эффективной системой получения 3,4-регулярного полиизопрена. Чтобы узнать обладает ли данная каталитическая система аналогичными свойствами в полимеризации других сопряженных диенов, авторы [59] провели полимеризацию 2-фенил-1,3-бутадиена. Система **50**/[(Ph<sub>3</sub>C)][(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)] оказалась эффективной в полимеризации 2-фенил-1,3-бутадиена и позволила получить, как и в случае с изопреном, 3,4-регулярный полимер. Для того, чтобы систематически исследовать влияние стерических факторов вокруг активного металлического центра на свойства катализатора, комплексы **50a**, **52**, **53** были также изучены в реакции полимеризации 2-фенил-1,3-бутадиена. Было установлено, что комплекс скандия **50a** не проявляет активности в полимеризации диена, кроме того, уменьшение объема заместителей в положении 2,6-фенильного кольца приводит к снижению содержания 3,4 звеньев в образующейся полимерной цепи, в то время как замена фенильного кольца на третбутил при атоме углерода амидинатного лиганда, практически не оказывает никакого влияния на свойства полимера (<sup>i</sup>Pr в **50** ≈ **52** > Me в **53**).

## 1.5 Комплексы редкоземельных элементов с тетрадентатными амидинатными лигандами, с эфирными группами в боковой цепи.

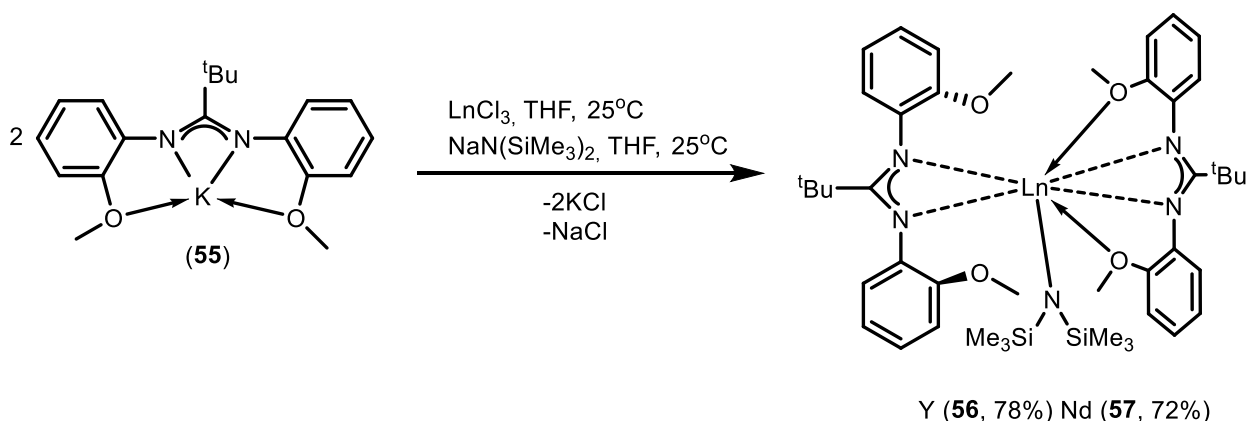
Для улучшения контроля над металлопрототируемыми реакциями важно разработать объемные лигандные системы, способные стабилизировать координационные сферы больших ионов редкоземельных элементов. Поэтому авторами [60] в русле экстенсивного развития амидинатных лигандов с эфирными заместителями была разработана новая тетрадентатная NNOO лигандная система, содержащая симметричные метоксизамещенные фенильные заместители у атомов азота NCN фрагмента.

С применением известного синтетического подхода по реакциям имидоил хлоридов с первичными аминами в присутствии оснований, был получен тетрадентатный, амидин (2-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)N=C(Bu<sup>t</sup>)-NH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-OMe) (**54**), содержащий два анизольных фрагмента, в виде светло-желтых кристаллов с выходом 82% (Схема 31).



Депротонирование **54** под действием КН в ТГФ при 25°C сопровождалось выделением водорода и образованием амидината калия (**55**), который был выделен в кристаллическом состоянии [Bu<sup>t</sup>C(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-OMe)<sub>2</sub>]K(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>0,37</sub> с выходом 99% (Схема 30).

В результате последовательных реакций  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$ ) с **55** и  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (молярный соотношение 1:2:1, ТГФ) были получены бис(амидинат)амидные комплексы  $[\text{Bu}^t\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2 \text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**56**),  $\text{Nd}$  (**57**); (Схема 32).

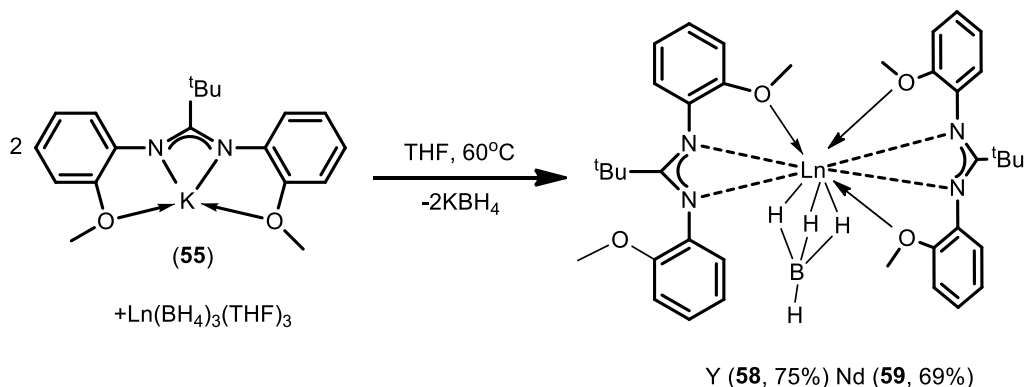


**Схема 32. Синтез комплексов 56 и 57**

Перекристаллизация продуктов реакции из смеси ТГФ/гексан приводит к выделению комплексов  $[\text{Bu}^t\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2 \text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**56**) и  $[\text{Bu}^t\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2 \text{NdN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**57**) в виде светло-желтых (78%) и зеленых кристаллов (72%) соответственно. Комплексы **56** и **57** чувствительны к кислороду и влаге воздуха, легко растворимы в полярных растворителях, таких как ТГФ или ДМЭ, однако, мало растворимы в бензоле и толуоле, и нерастворимы в алифатических углеводородах [60]. Координационная сфера катиона  $\text{Ln}^{3+}$  сформирована четырьмя атомами азота двух амидинатных лигандов, двумя атомами кислорода одного амидинатного лиганда и одним атомом азота амидной группы  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ . Таким образом, формальное координационное число ионов иттрия и неодима равно 7. Амидинатные лиганды в комплексах **56** и **57** имеют разные типы координации: один является бидентатным и координирован с ионом  $\text{Ln}^{3+}$  по  $\kappa^2\text{-NN}$ -типу, тогда как второй - тетрадентатный благодаря  $\kappa^4\text{-NNOO}$ -координации с участием обеих метокси-групп.

Реакции  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$ ) с амидинатом калия **55** (молярное соотношение 1:2, ТГФ), привели к образованию нейтральных бис(амидинат)

боргидридных комплексов  $[\text{ButC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{LnBH}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**58**),  $\text{Nd}$  (**59**)) с выходами 75 и 69% соответственно (Схема 33).



**Схема 33.** Синтез комплексов **58** и **59**

После экстракции продуктов реакции толуолом и перекристаллизации из смеси ТГФ/гексан комплексы  $[\text{ButC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{LnBH}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**58**),  $\text{Nd}$  (**59**)) были выделены в виде светло-желтых (**58**) и зеленых (**59**) кристаллов. Кристаллы, пригодные для РСА, удалось получить только для комплекса **59** [60]. Из данных РСА следует, что **59** представляет собой нейтральный мономерный борогидридный комплекс, в котором амидинатные лиганды неэквивалентны и координированы с ионом  $\text{Nd}^{3+}$  по  $\kappa^3\text{-NNO-}$  и  $\kappa^4\text{-NNOO-}$  типу. Боргидридная группа в **59** представляет собой тридентатный лиганд и координируется на атом неодима через три мостиковых атома водорода ( $\text{Nd-H}$ : 2,35(3), 2,41(3), 2,65(3)Å).

Комплексы **56-59** оказались эффективными катализаторами полимеризации *rac*-лактида и  $\epsilon$ -капролактона в мягких условиях. Комплексы обеспечивают высокие скорости реакции, а образующиеся полимеры характеризуются высокими молекулярными массами и, в некоторых случаях, относительно узким индексом полидисперсности. Полимеризация *rac*-лактида, инициируемая боргидными комплексами **58-59**, демонстрирует линейную зависимость отношения  $[\text{мономер}]_0:[\text{инициатор}]_0$ . Хорошее согласование расчетных и экспериментальных молекулярных масс для иттриевого комплекса **58** не выполняется для **59**, видимо из-за влияния

побочной реакции переэтерификации в случае большего радиуса иона  $\text{Nd}^{3+}$ . В полимеризации  $\epsilon\text{-CL}$  комплексы **58-59** показали чрезвычайно высокую каталитическую активность и позволили осуществить количественное превращение 500 эквивалентов мономера в полимер в течение 40–400 с, хотя процесс оказался плохо контролируемым. Отличное совпадение экспериментального и расчетного значения  $M_n$  наблюдался для PCL, полученного на боргидридном комплексе **59** с относительно узким значением PDI (1,5–1,8) [60].

## 1.6 Комплексы редкоземельных элементов с амидинат-амидопиридинатными лигандами.

Авторами [61] была синтезирована новая тетрадентатная амидин-амидопиридинатная лигандная система, содержащая нейтральный амидинатный фрагмент. Амидин-аминопиридин  $\{N^{Me_2}NN^{Me_2}C^{Me}N^{Me_2}\}H$  (**60**) был получен по реакции конденсации бис(фениламино)пиридина (2,6-(2,6- $H,Me-C_6H_3NH$ ) $_2C_5H_3N$ ) с N-(2,6-диметилфенил)-ацетимидоил хлоридом (Схема 34).

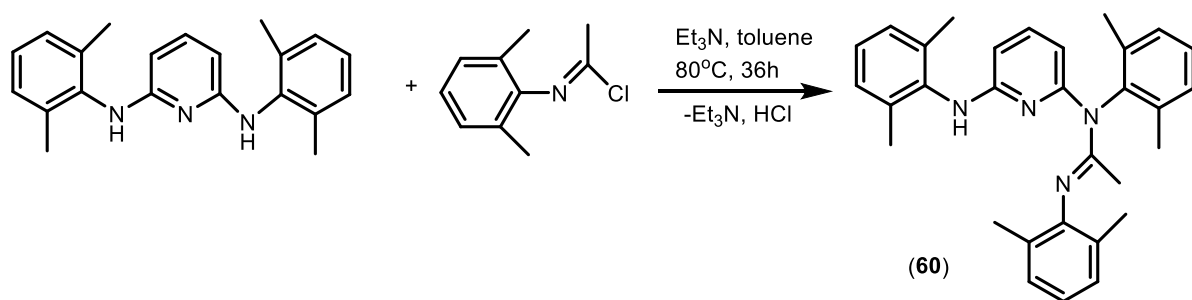
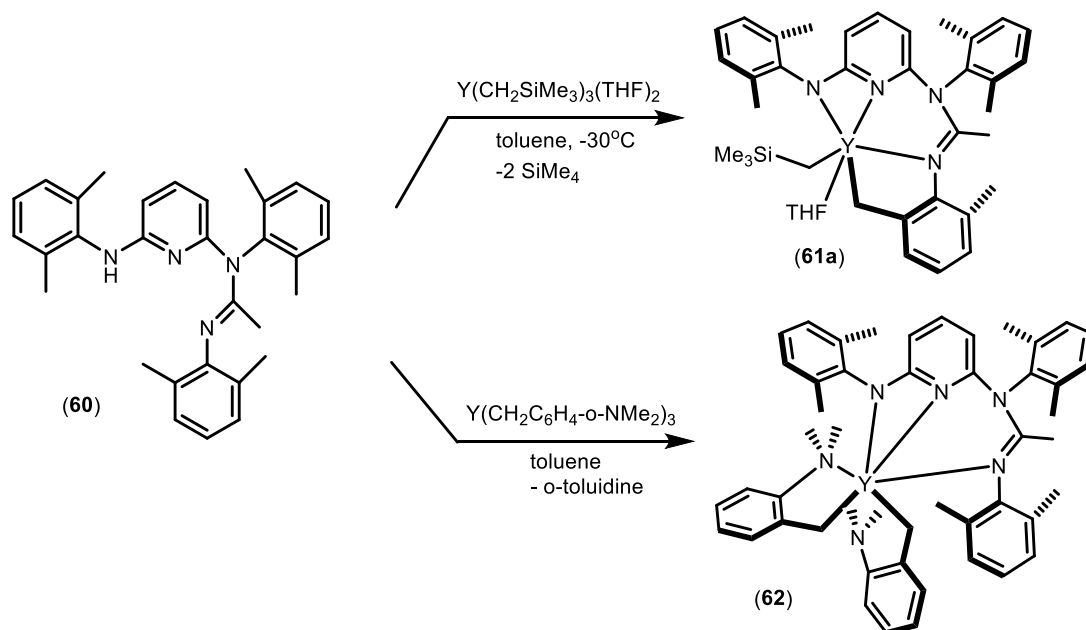


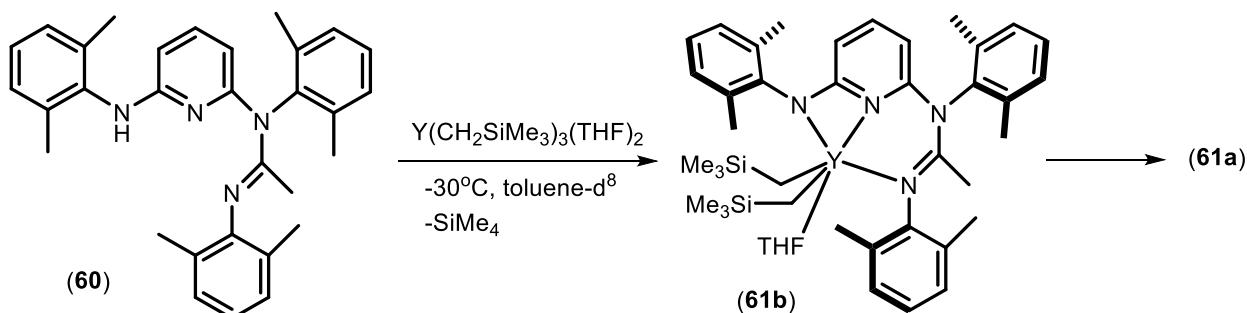
Схема 34. Синтез лиганда **60**

С целью получения бис(алкильного) комплекса иттрия с лигандом  $\{N^{Me_2}NN^{Me_2}C^{Me}N^{Me_2}\}^-$  была проведена реакция **60** с  $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ . Реакцию эквимольных количеств  $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$  и **60** проводили в толуоле при 0 °C (Схема 35). После перекристаллизации продуктов реакции из толуола вместо ожидаемого бис(алкильного) комплекса был выделен смешанный алкил-бензильный комплекс  $\{N^{Me_2}NN^{Me_2}C^{Me}N^{Me}CH_2\} Y(CH_2SiMe_3)(THF)$  (**61a**), являющийся результатом внутримолекулярной активации  $C(sp^3)-H$  связи одного из метильных заместителей фенильного кольца амидинового фрагмента. По данным эксперимента, проведенного под контролем  $^1H$  ЯМР- спектроскопии (толуоле- $d^8$ ), понижение температуры реакции до  $-30^\circ C$  позволяет получить бисалкильный комплекс. В течение нескольких минут реакция приводит к количественному образованию бис(алкильного) комплекса иттрия  $\{N^{Me_2}NN^{Me_2}C^{Me}N^{Me_2}\} Y(CH_2SiMe_3)_2(THF)$  (**61b**) и элиминированию одного эквивалента  $SiMe_4$  (Схема 36) [61]. При повышении температуры до комнатной происходит внутримолекулярная

активация С-Н связи и образуется комплекс **61a** и выделяется второй эквивалент  $\text{SiMe}_4$ .



**Схема 35. Синтез комплексов 61a и 62**



**Схема 36. Синтез комплекса 61b**

Реакция  $\{\text{N}^{\text{Me}_2}\text{NN}^{\text{Me}_2}\text{C}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Me}_2}\}\text{H}$  (**60**) с одним эквивалентом  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-NMe}_2)_3$  в толуоле при комнатной температуре приводит к образованию бис(алкильного) комплекса  $\{\text{N}^{\text{Me}_2}\text{NN}^{\text{Me}_2}\text{C}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Me}_2}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-NMe}_2)_2$  (**62**) (Схема 35). Соединение **62** исключительно устойчиво, и не показывает признаков С-Н активации и других видов распада в растворе бензола или толуола даже при длительном нагревании до  $60^\circ\text{C}$  [61].

С целью исследования различий в реакционной способности алкильных групп в комплексе  $\{\text{N}^{\text{Me}_2}\text{NN}^{\text{Me}_2}\text{C}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Me}}\text{CH}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})$  (**61a**) авторами [61] были проведены реакции с кислотами и основаниями Льюиса и

Брэнстеда, а также с окислителями и восстановителями (Схема 37). Диалкильный комплекс **61a** реагирует с кислотами Льюиса и Брэнстеда преимущественно по связи Y-алкил. Так были получены новые комплексы, содержащие как моно-, так и дианионные лиганды. Продукт реакции алкильного комплекса **61a** и  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , комплекс **66** является первым примером амидоборатного производного металлов 3 группы. Комплекс **66** позволяет проводить полимеризацию *rac*-лактида в мягких условиях.

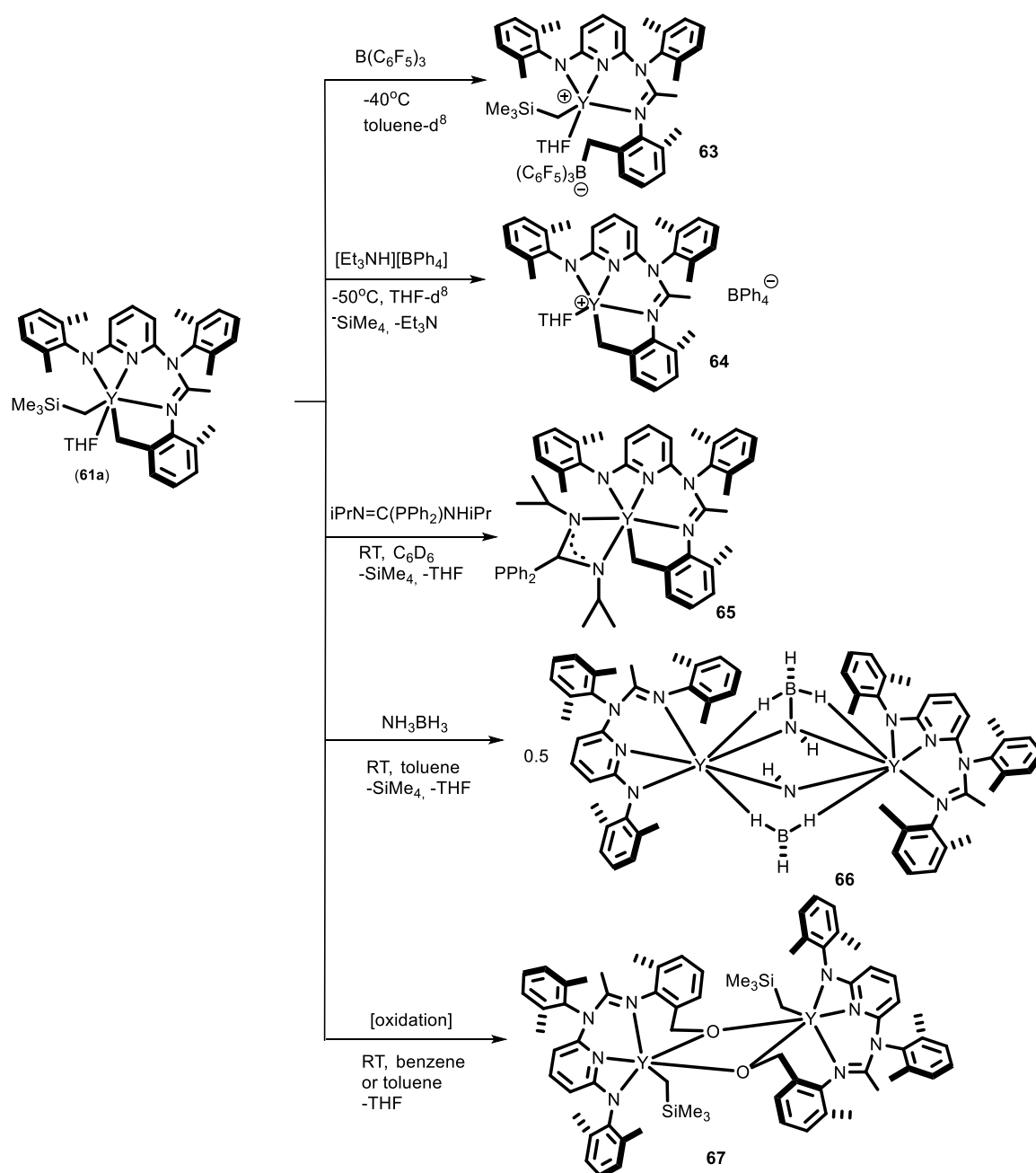
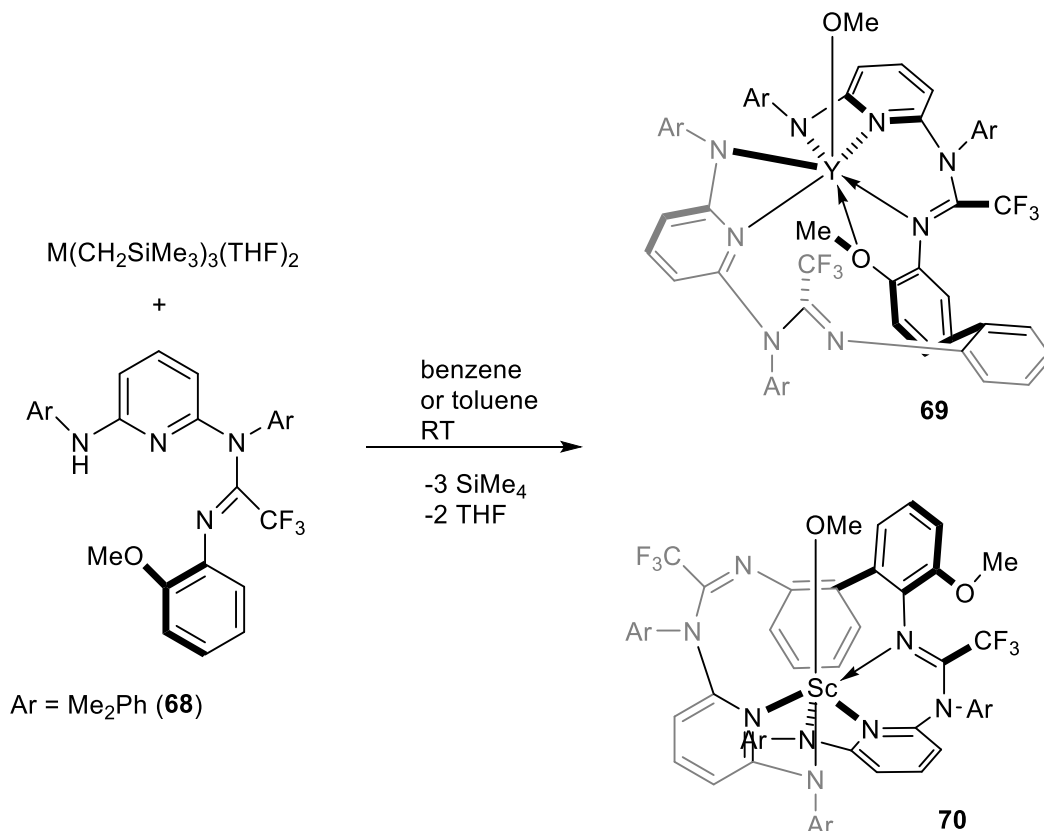


Схема 37. Синтез комплексов **63**, **64**, **65**, **66**, **67**

Те же авторы [61] с целью исследования влияния заместителей в амидинат-аминопиридиновом лиганде на стабильность и реакционную способность, а так же на процессы C-H активации синтезировали новый амидин, содержащий трифторметильную группу при центральном атоме углерода и *o*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> у атома азота амидинатного фрагмента [62] (Схема 38).

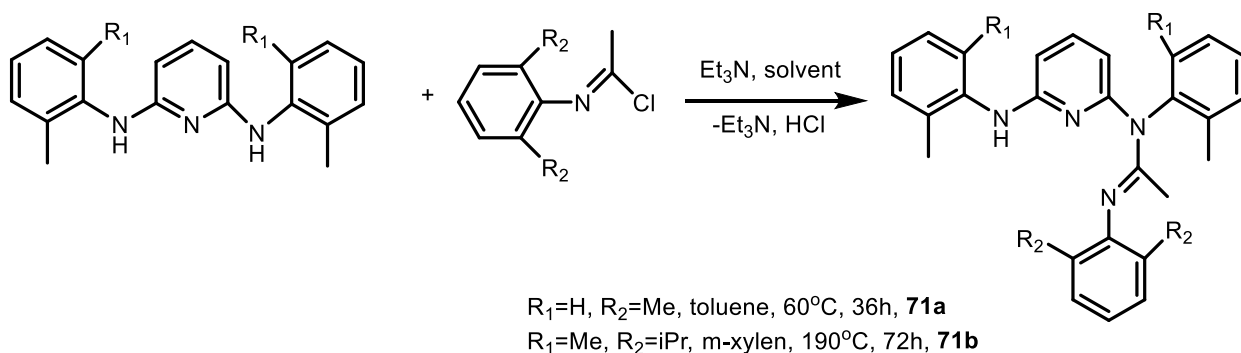


**Схема 38.** Синтез комплекса **69**, **70**

Обработка  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  одним эквивалентом лиганда **68** приводит к неожиданному образованию метокси-иттриевого комплекса **69**, который содержит новый дианионный лиганд. Причем в реакцию вступает только половина  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ , тогда как вторая половина остаётся непрореагировавшей. Подобная реакция между **68** и  $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  (в соотношении 1:1 или 2:1) привела к образованию аналога **70** в качестве основного продукта (Схема 38). Из данных РСА следует, что из-за различия ионных радиусов металлов ( $\text{Y}^{3+}$  (CN = 6): 0.90 Å и  $\text{Sc}^{3+}$  (CN = 6): 0.75 Å) [62]

комплексы имеют разную геометрию и различную координацию новых лигандов. В комплексе **69** оставшаяся ОМе группа лиганда координируется на иттрий вместе с четырьмя атомами азота двух амидопиридинатных фрагментов, одним азотом амидинового фрагмента и кислородом метокси группы, увеличивая координационное число до 7. А в шестикоординационном аналоге **70** ОМе группа лиганда лежит вне координационной сферы металла [62].

Далее те же авторы [61, 62] синтезировали амидин-аминопиридинатные лиганды с объемными заместителями при атомах азота и углерода в амидиновой части [63] (Схема 39).

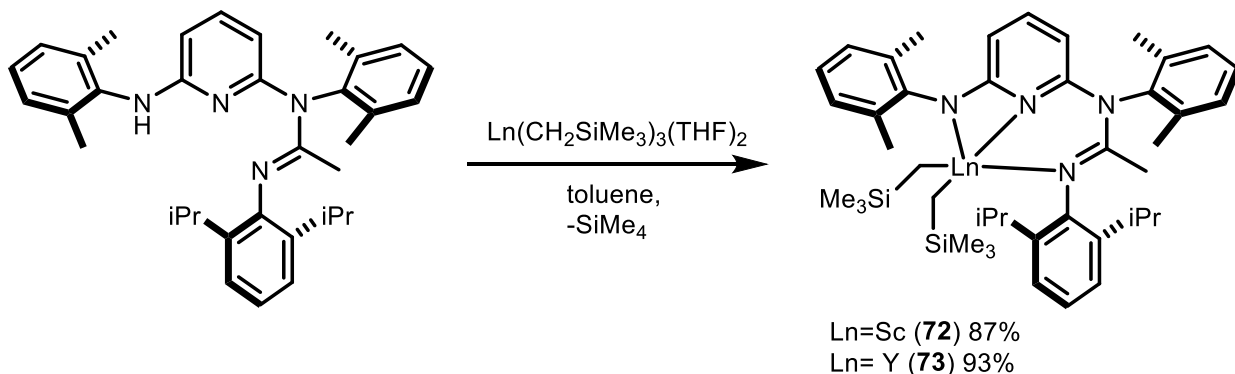


**Схема 39. Синтез лигандов 71a и 71b**

Лиганд **71a** был получен по уже известной методике [61] из 2,6-бис(2-метилфениламино) пиридина и N-(2,6-диметилфенил) ацетимидаилхлорида. Однако было установлено, что для синтеза амидина  $\{N^{Me}NN^{Me}C^{Me}N^{iPr}_2\}H$  (**71b**) требуются более жесткие условия проведения реакции. Реакцию конденсации бис(2,6-диметилфениламино)пиридина с одним эквивалентом соответствующего имидоилхлорида ( $iPr_2C_6H_3N=C(Me)Cl$ ) проводили в растворе *мета*-ксилола при 190°C в течение трех дней (Схема 39).

Ожидалось что лиганд **71b** благодаря большому объему будет более подходящим для стабилизации диалкильных комплексов. Авторами была исследована реакция данного лиганда с одним эквивалентом  $[Ln-(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2]$  ( $Ln = Sc$  и  $Y$ ) в толуоле (Схема 40). После перекристаллизации были выделены бисалкильные комплексы **72** и **73** с

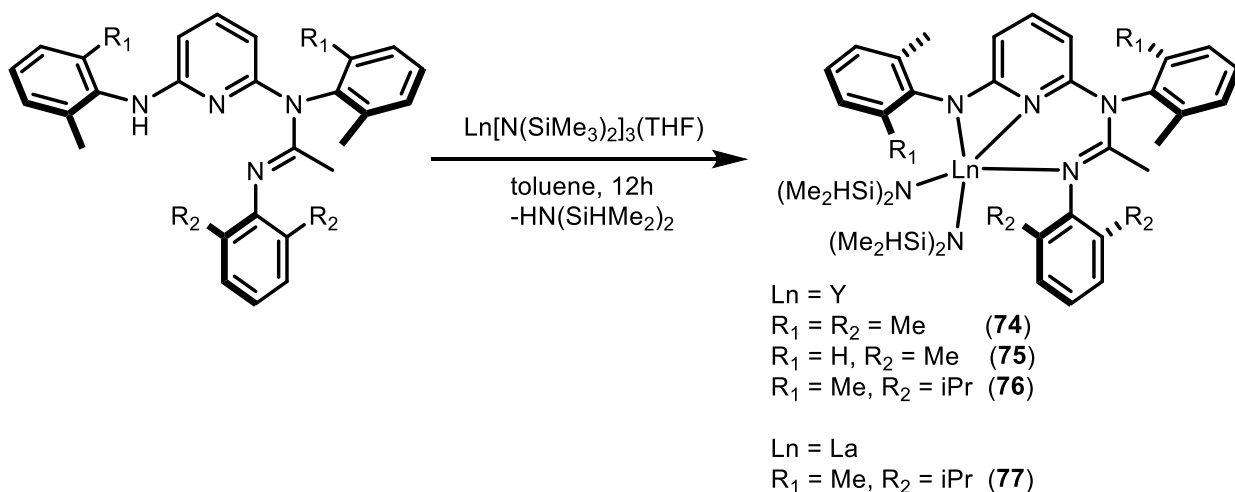
высокими выходами. Оба соединения термически устойчивы и не подвергаются внутримолекулярной активации связи C–H.



**Схема 40. Синтез комплексов 72 и 73**

Комплексы изоструктурны. Металлический центр координируется тремя атомами азота амидин-амидопиридинатного лиганда и двумя алкильными группами.

Бисамидные комплексы были синтезированы в одну стадию по реакции трансаминирования между лигандами **60**, **71a**, **71b** и  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_x$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ ) (Схема 41) в толуоле при комнатной температуре (12 ч).

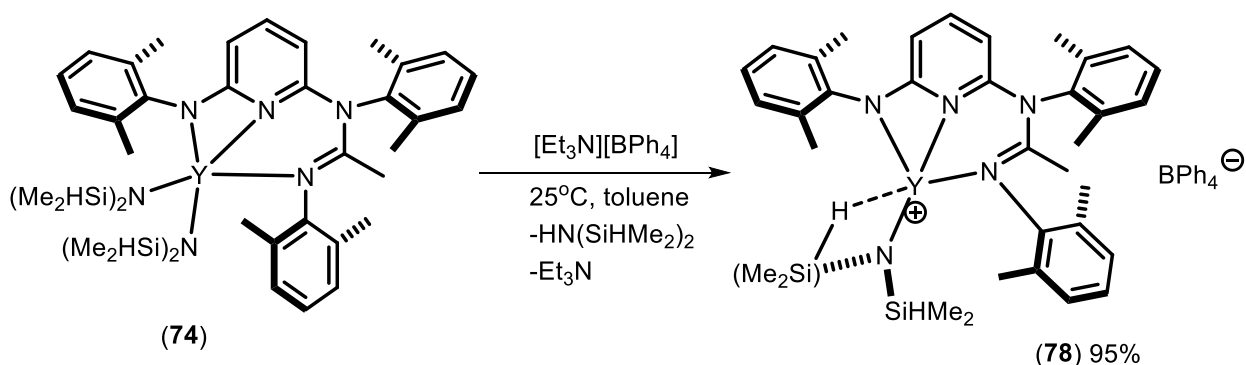


**Схема 41. Синтез комплексов 74-77**

Медленным концентрированием реакционной смеси были получены светло-желтые кристаллы бис(амидных) комплексов  $(\text{N}^{\text{Me}_2}\text{NN}^{\text{Me}_2}\text{C}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Me}_2})\text{-Y}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_2$  (**74**),  $(\text{N}^{\text{Me}}\text{NN}^{\text{Me}}\text{C}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Me}_2})\text{Y}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_2$  (**75**),  $(\text{N}^{\text{Me}_2}\text{NN}^{\text{Me}_2}\text{C}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}_2})\text{Y}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_2$  (**76**),  $(\text{N}^{\text{Me}_2}\text{NN}^{\text{Me}_2}\text{C}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}_2})\text{La}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_2$

(77) с хорошими выходами. Строение комплексов **74**, **75**, **77** было установлено методом РСА, который показал, что комплексы изоструктурны. Атомы металлов координированы тремя атомами азота амидинат-амидопиридинатного лиганда и двумя атомами азота амидных лигандов, что приводит к координационному числу атома иттрия или лантана равному 5 [63].

С целью получения катионного амидного комплекса иттрия авторами [63] была исследована реакция протонирования бис(амидного) комплекса  $(N^{Me_2}NN^{Me_2}C^{Me}N^{Me_2})-Y(N(SiHMe_2)_2)_2$  (**74**) одним эквивалентом кислоты  $[Et_3NH][BPh_4]$ . Реакцию проводили в ТГФ- $d^8$  при комнатной температуре под контролем  $^1H$  ЯМР-спектроскопии (Схема 42).



**Схема 42. Синтез комплекса 78**

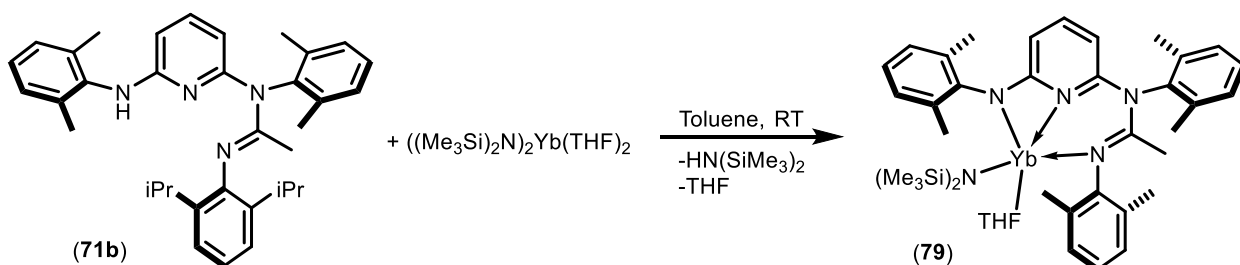
О протекании реакции свидетельствовало выделение одного эквивалента  $HN(SiHMe_2)_2$  и триэтиламина. Препаративный синтез комплекса  $[(N^{Me_2}NN^{Me_2}C^{Me}N^{Me_2})YN(SiHMe_2)_2]^+[BPh_4]^-$  (**78**) проводили в ТГФ при комнатной температуре. Катионный амидный комплекс **78** устойчив в растворе ТГФ при комнатной температуре, однако, получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, не удалось. Тем не менее, комплекс **78** однозначно был идентифицирован методами ЯМР, ИК-спектроскопии, элементного анализа.

Диалкильные комплексы **72**, **73** и диамидные комплексы **76**, **77** при активации их  $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-/Al i Bu_3$  или  $[PhNMe_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-/Al i Bu_3$ ,

показали умеренную активность в полимеризации изопрена при 60°C, и позволили получить низкомолекулярный *транс*-1,4 полиизопрен (83–92%).

Активность комплексов **72**, **74**, **76** и **77** в полимеризации с раскрытием цикла (ROP) *rac*-лактида (*rac*-LA) оценивались в различных экспериментальных условиях. Бисалкильный комплекс **72** показал низкую активность в толуоле при комнатной температуре, а при добавлении в качестве сокатализатора двух эквивалентов <sup>i</sup>PrOH активность сильно увеличивалась. Бисамидные комплексы **74**, **76** и **77** оказались умеренно активными при комнатной температуре и более активными при повышенных температурах (60–80°C), и позволили превращать 100–500 эквивалентов *rac*-LA в полимер в течение 8–20 минут в толуоле. Комплекс лантана **77** оказался самым эффективным катализатором полимеризации *rac*-лактида, что, как считают авторы [63], связано с большим ионным радиусом атома лантана. Катионный комплекс **78** оказался неактивен в полимеризации *rac*-лактида.

Кроме того, данные лигандные системы использовались в синтезе комплексов двухвалентных лантаноидов [64]. По реакции трансаминирования между лигандом **71b** и бис(амидным) производным иттербия был получен новый гетеролептический амидо-аминопиридинатный комплекс **79** (Схема 43). Комплекс **79** был выделен после перекристаллизации из раствора толуола с высоким выходом в виде черных кристаллов.



**Схема 43.** Синтез комплекса **79**

Комплекс  $(N^{Me_2}NN^{Me_2}C^{Me}N^{iPr_2})Yb(N(SiMe_3)_2)(THF)$  стабилен как в кристаллическом состоянии так и в растворах гексана или толуола в

условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха. Центральный атом металла координирован тремя атомами азота амидин-амидопиридинатного лиганда, одним атомом кислорода молекулы ТГФ и одним атомом азота амидного лиганда, таким образом, координационное число равно 5 [64].

Комплекс **79** был использован в качестве пре-катализатора гидрофосфинирования стирола различными фосфинами. Каталитические тесты проводились в присутствии 2 мол.% катализатора без растворителя при 70°C. Комплекс **79** проявил высокую каталитическую активность в гидрофосфинировании стирола PhPH<sub>2</sub> и Ph<sub>2</sub>PH: количественные конверсии были достигнуты за 3-10 ч. Реакции проходили с высокой региоселективностью и позволяли получать 100% продукт анти-Марковниковского присоединения.

Таким образом, амидинатные лиганды, содержащие дополнительные донорные заместители при боковых атомах азота, показали себя удобной и перспективной платформой для синтеза различных классов соединений лантаноидов. Такие лиганды хорошо приспособлены к координации на большие ионы РЗМ и способны обеспечить стабилизацию даже традиционно неустойчивых алкильных производных, а также комплексов двухвалентных лантаноидов. Ряд бисалкильных комплексов РЗМ, стабилизированных тридентатными амидинатными лигандами, исследовался в качестве катализаторов полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных систем. При этом наблюдается влияние природы донорного заместителя в скелете стабилизирующего амидинатного лиганда на каталитическую активность комплексов. Комплексы, стабилизированные амидинатными лигандами с азот-содержащими аминными (**13**), хинолиновыми (**5**) и амидопиридинатными (**73**, **74**) заместителями, слабо активны или абсолютно неактивны в полимеризации изопрена. Напротив, введение дополнительных донорных групп, таких как метокси (**24**, **34**), дифенилфосфиноксидная (**37**-

39), карбеновая (50-53), в скелет амидинатного лиганда, значительно улучшает характеристики полученных комплексов в качестве катализаторов полимеризации изопрена по сравнению с комплексами, стабилизированными незамещенными амидинатными лигандами. Однако к настоящему моменту каталитическая активность других классов комплексов (хлоридных, амидных, аллильных, тетраметилалюминатных), стабилизированных полидентатными амидинатными лигандами, содержащими донорные группы в боковой цепи, в полимеризации изопрена остается совершенно неисследованной.

## Глава 2. Результаты и их обсуждение

Как было показано в литературном обзоре, введение кислородсодержащих донорных групп в амидинатную платформу положительно сказывается на каталитической активности бис-алкильных комплексов лантаноидов в полимеризации изопрена. В частности, одними из самых эффективных катализаторов полимеризации изопрена стали бис(алкильные) комплексы иттрия, эрбия и лютеция с тридентатными амидинатными лигандами, содержащими донорные группы в боковой цепи, особенно дифенилфосфиноксидную 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (1) [56]. Промышленные катализаторы, показывающие максимальную 1,4-*цис* селективность в полимеризации изопрена в большинстве основаны на различных комплексах неодима [19], который имеет больший ионный радиус. Однако основным недостатком алкильных производных лантаноидов с большими ионными радиусами является их низкая термическая стабильность. К тому же для таких металлов как неодим, лантан и др. трис(алкильные) производные исключительно неустойчивы, что ограничивает круг синтетических подходов к получению комплексов. Исследование влияния донорных заместителей в амидинатных лигандах на каталитическую активность других классов комплексов лантаноидов с большими ионными радиусами (хлоридных, амидных, аллильных, тетраметилалюминатных) в полимеризации изопрена представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения и ранее не проводилось. Поэтому перед нами стояла задача синтеза серий комплексов лантаноидов с большими ионными радиусами, содержащими амидинатные лиганды и различные активные группы, а также исследование их каталитической активности в полимеризации изопрена. Для решения поставленных задач была выбрана серия амидинатных лигандов, содержащих различные заместители при атомах азота амидинатного фрагмента (рис. 1). Амидины: 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)NH(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (2), 2-

$[P(O)Ph_2]C_6H_4NHC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)$  (**3**),  $2-[P(S)Ph_2]C_6H_4NHC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)$  (**4**) были получены по известным методикам [44, 56, 57].

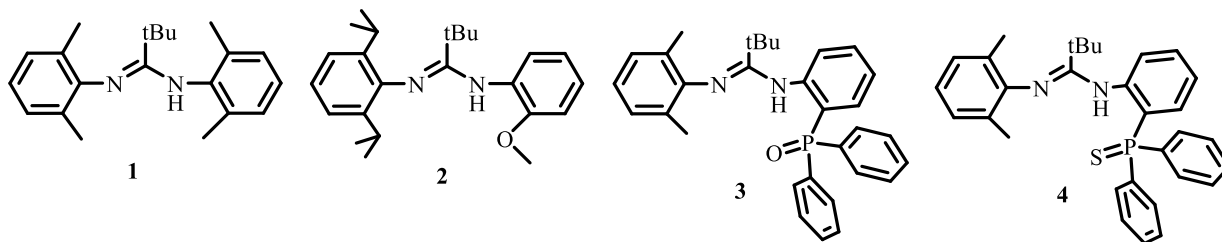


Рисунок 1.

Новый бидентатный амидин  $2,6-Me_2C_6H_3=NC(tBu)NH-2,6-Me_2C_6H_3$  (**1**), содержащий ксилильные заместители у обоих атомов азота, был синтезирован по реакции имидоилхлорида  $2,6-Me_2C_6H_3N=C(Cl)tBu$  [65] с 2,6-диметиланилином в присутствии trimethylamine в толуоле при  $110^\circ C$  (Схема 1). Перекристаллизация продукта реакции из диэтилового эфира после соответствующей обработки приводит к образованию бесцветных кристаллов **1** с выходом 74%.

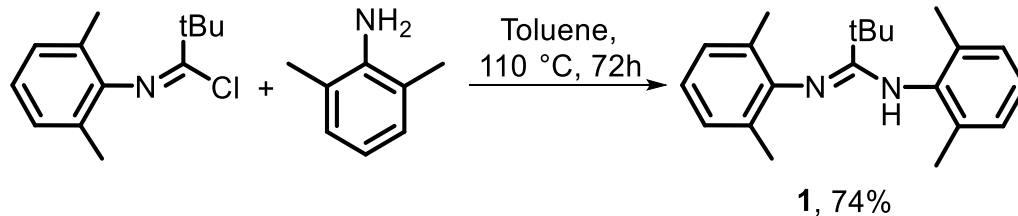
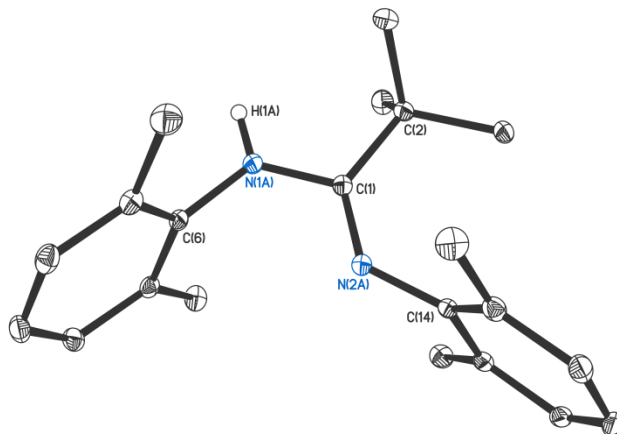


Схема 1. Синтез лиганда **1**

В  $^1H$  ЯМР спектре амидина **1** сигналы протонов  $tBu$  группы появляются в виде синглета при 1,27 м.д. Два синглета при 2,19 и 2,31 м.д. соответствуют метильным протонам ксилильных заместителей. Сигнал протона  $NH$ -выходит в виде синглета при 5,45 м.д. Ароматические протоны появляются в виде сигналов в области слабого поля (6,72–7,01 м.д.). В спектре  $^{13}C$  ЯМР амидина **1** атомы углерода метильных групп появляются в виде двух сигналов с химическим сдвигом 18,5 и 19,2 м.д. Трет-бутильной группе соответствуют два сигнала при 29,6 ( $(CH_3)_3C$ ) и 39,4 ( $(CH_3)_3C$ ) м.д. Набор сигналов в области слабого поля 121,4–147,1 м.д. соответствуют атомам

углерода ароматических фрагментов. Сигнал с химическим сдвигом 159,5 м.д. соответствует четвертичному атому углерода фрагмента NCN. В ИК-спектре амидина **1** имеется сильная полоса поглощения при 1654 см<sup>-1</sup>, связанная с колебаниями связи C=N. Широкая полоса поглощения при 3416 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям связи N–H.

Кристаллы комплекса **1**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением раствора диэтилового эфира при комнатной температуре. Молекулярная структура **1** изображена на рис. 2. Амидин **1** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P2<sub>1</sub>/c* с двумя кристаллографически независимыми молекулами в асимметрической элементарной ячейке. Геометрические параметры молекул сравнимы между собой; следовательно, длины и углы связи приведены ниже только для одного из них. Длина связей N–C во фрагментах NCN не эквивалентна: длина связи N(2)–C(1) (1,279 (2) Å) свидетельствует о ее двойном характере, а длина N(1)–C(1) (1,375 (2) Å) соответствует одинарной связи C–N. Длина связи N(1)–H(1A) составляет 0,87 (2) Å.

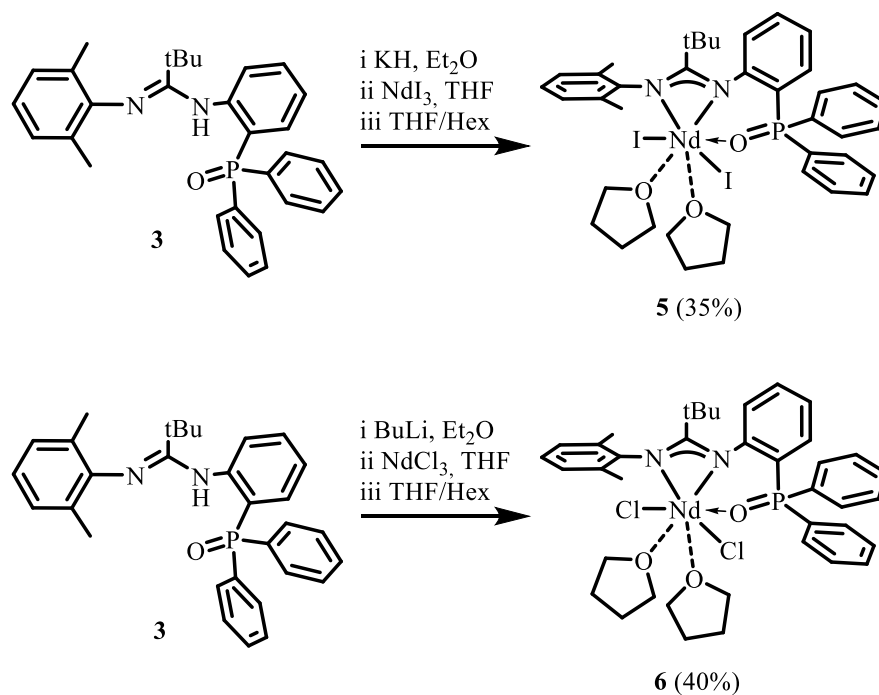


**Рис. 2.** Молекулярная структура **1**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-вероятностью. Атомы водорода, кроме H (1A), не показаны. Длины связей [Å] и углы [°]: C(1)–N(1) 1,375(2), C(1)–N(2) 1,279(2); N(1)–C(1)–N(2) 116,6(2).

## 2.1 Дигалогенидные комплексы неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим группу $C_6H_4Ph_2PO$ в боковой цепи.

Хлоридные комплексы лантаноидов [66-69], в частности неодима, обеспечивают высокие скорости и стереоселективность полимеризации изопрена, и уже нашли широкое применение в промышленности [19, 70, 71], позволив получать полиизопрен, который по физико-механическим свойствам приближается к натуральному каучуку и превосходит по своему качеству полимеры, полученные на катализаторах, содержащих другие металлы (например, титан или кобальт) [72-75]. Но, тем не менее, разработка новых каталитических систем полимеризации изопрена все еще актуальна и имеет, как прикладной, так и фундаментальный интерес.

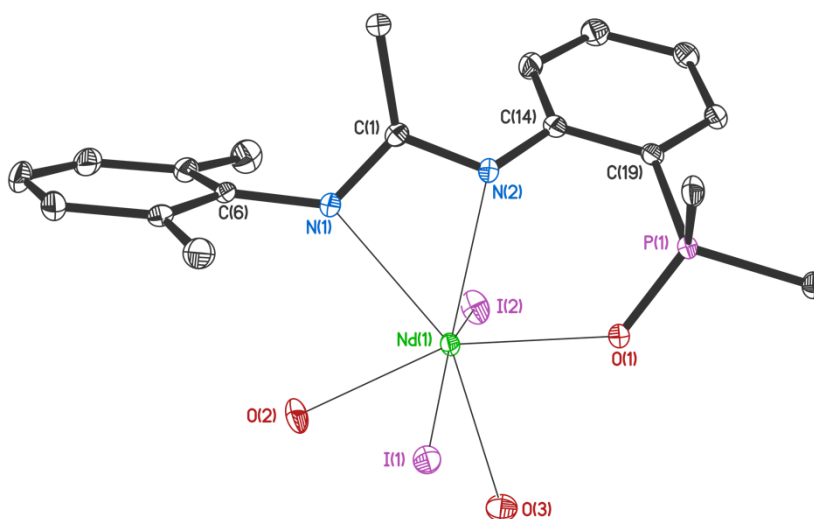
По обменной реакции амидината калия, полученного *in situ* из амидина **3** и КН, с  $NdI_3(THF)_{3.5}$  в ТГФ был синтезирован амидинатдийодидный комплекс неодима  $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(Bu^t)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}NdI_2(THF)_2$  (**5**) (Схема 2). Амидинатдихлоридный аналог  $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(Bu^t)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}NdCl_2(THF)_2$  (**6**) был синтезирован по реакции безводного хлорида неодима с амидинатом лития, полученного *in situ* из **3** и *n*BuLi (Схема 2) [76]. После экстракции продуктов реакции толуолом и последующей перекристаллизации из смеси ТГФ—гексан, амидинатдигалогенидные комплексы **5** и **6** были выделены в виде голубых кристаллов с выходами 35 и 40% соответственно. Комплексы **5** и **6** чувствительны к влаге и кислороду воздуха, ограниченно растворимы в ароматических и эфирных растворителях, но плохо растворимы в гексане.



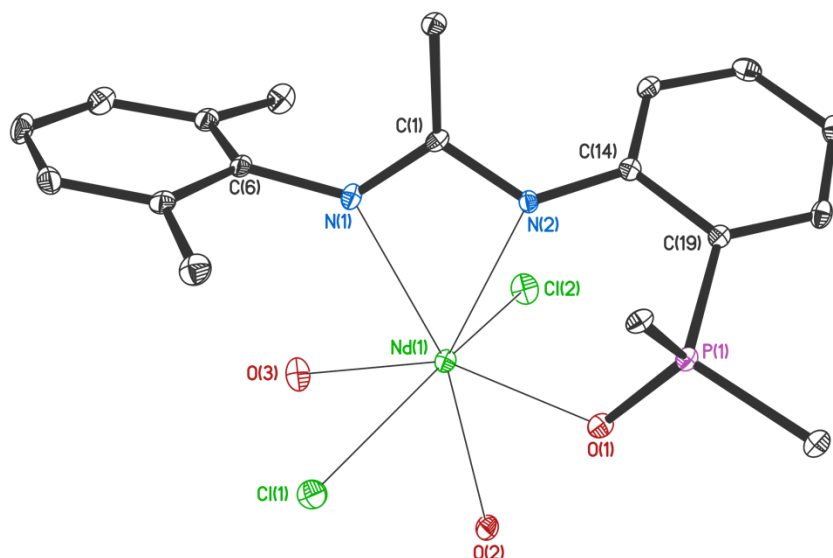
**Схема 2. Синтез комплексов 5 и 6**

ИК-спектры комплексов **5** и **6** свидетельствуют о наличии в них депротонированного амидинатного фрагмента, а также координированных молекул ТГФ.

Кристаллы комплексов **5** и **6**, пригодные для рентгеноструктурных исследований, были получены медленной конденсацией гексана в концентрированные растворы этих соединений в тетрагидрофуране. Молекулярное строение комплексов **5** и **6** представлено на рисунках 3 и 4.



**Рис 3.** Молекулярная структура комплекса **5**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, метильные заместители *трет*-бутильных групп, арильные заместители на атомах фосфора и углеродные атомы молекул ТГФ не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Nd(1)–I(1) 3.1516(2), Nd(1)–I(2) 3.0986(2), Nd(1)–O(1) 2.3439(12), Nd(1)–O(2) 2.4925(14), Nd(1)–O(3) 2.4808(15), Nd(1)–N(1) 2.5459(15), Nd(1)–N(2) 2.4511(16), N(1)–C(1) 1.318(2), N(2)–C(1) 1.365(2), N(1)–C(1)–N(2) 111.00(16), I(2)–Nd(1)–I(1) 163.612(6), O(1)–Nd(1)–N(2) 73.51(5), N(2)–Nd(1)–N(1) 52.71(5).



**Рис 4.** Молекулярная структура комплекса **6**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, метильные заместители *трет*-бутильных групп, арильные заместители на атомах фосфора и углеродные атомы молекул ТГФ не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Nd(1)–Cl(1) 2.6868(8), Nd(1)–Cl(2) 2.6932(8), Nd(1)–O(1) 2.3825(19), Nd(1)–O(2) 2.524(2), Nd(1)–O(3) 2.512(2), Nd(1)–N(1) 2.524(3), Nd(1)–N(2) 2.486(2), N(1)–C(1) 1.319(3), N(2)–C(1) 1.355(4), N(1)–C(1)–N(2) 110.6(3), Cl(1)–Nd(1)–Cl(2) 155.07(2), O(1)–Nd(1)–N(2) 72.38(7), N(2)–Nd(1)–N(1) 52.04(7).

Комплексы **5** и **6** мономерны и кристаллизуются в пространственных группах  $P1^-$  (**5**) и  $C2/c$  (**6**). По данным PCA, ион  $Nd^{3+}$  в комплексах **5** и **6**

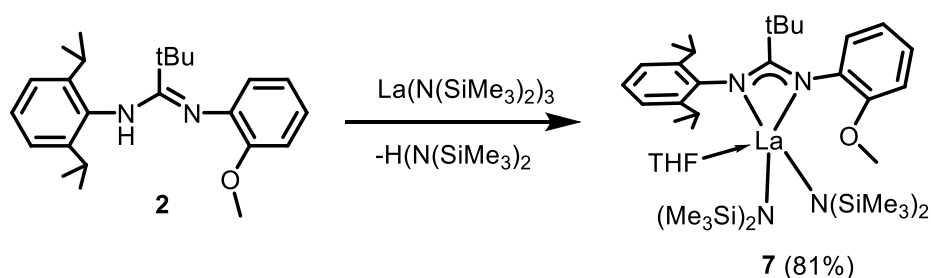
связан с двумя атомами азота и одним атомом кислорода тридентатного амидинатного лиганда, двумя галогенидными лигандами — I (**5**); Cl (**6**) — и двумя атомами кислорода координированных молекул ТГФ. Таким образом, формальное координационное число иона неодима в комплексах равно семи. Координационное окружение иона неодима в **5** и **6** представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду, в вершинах которой расположены атомы галогена. Длины связей C–N в **5** и **6** лежат в узком интервале значений 1.316(3)–1.365(3) Å, что свидетельствует о делокализации отрицательного заряда в амидинатном фрагменте. Длины связей Nd–I в комплексе **5** (3.1514(2), 3.0982(2) Å) сопоставимы с аналогичными величинами в семикоординационных диiodидных комплексах неодима с бис(иминофосфоранил) метанидными лигандами ([CH(PPh<sub>2</sub>NR)]NdI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>, R=Pr<sup>i</sup>, Ph) (Nd–I: 3.135(2)–3.190(2) Å) [77]. Длины связей Nd–Cl в **6** (2.6862(9), 2.6930(9) Å) близки по своим значениям со связями в мономерных семикоординационных бис(хлоридных) комплексах неодима с азотсодержащими лигандами ([2,6-(2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Pr<sup>i</sup><sub>2</sub>N=CH)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]NdCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (2.6856(8) Å) [66]; [[2,6-{[2,6-(Pr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]NC=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N)]NdCl<sub>2</sub>(DME)} {Li(DME)<sub>3</sub>} (2.720(2)–2.737(2) Å) [78]; [NdCl<sub>2</sub>(dip<sub>2</sub>-pyr)(thf)<sub>2</sub>] (dip<sub>2</sub>-pyr 2,5-bis[N-(2,6-диизопропилфенил)иминометил]пиррол) (2.625(2)–2.825(2) Å) [79]). Длины связей Nd–N в комплексах **5** и **6** незначительно различаются между собой (**5**: Nd–N(1) 2.545(2) Å, Nd–N(2) 2.450(2) Å; **6**: Nd–N(1) 2.525(3) Å, Nd–N(2) 2.486(2) Å). Тем не менее, длины связей Nd–N сравнимы с соответствующими величинами в родственных комплексах неодима с азотсодержащими лигандами [69, 79-81]. Расстояния между ионом Nd и атомом кислорода Ph<sub>2</sub>P=O группы составляют 2.344(2) (**5**) и 2.381(2) Å (**6**), что значительно короче расстояний Nd–O<sub>THF</sub> (2.481(2)–2.525(2) Å).

Дигалогенидные комплексы неодима с лигандами **1**, **2**, **4** выделить в кристаллическом состоянии не удалось, во всех случаях образовывались неидентифицируемые масла.

## 2.2 Бис(амидные) комплексы иттрия, неодима, лантана с тридентатными амидинатными лигандами.

Амидные производные редкоземельных металлов привлекают значительный интерес ученых благодаря своей высокой реакционной способности [82]. В настоящее время они активно исследуются в качестве прекурсоров для процессов ALD (atomic layer deposition), MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition), производства керамических материалов [83], а также катализаторов для синтеза различных ценных химических продуктов [84]. Более того, они оказались эффективными инициаторами (или компонентами иницирующих систем) полимеризации большого числа мономеров, таких как этилен, [85] стирол, [86] метилметакрилат [87], а также циклических сложных эфиров [88]. Из литературных данных известно, что энергия связи  $\text{Ln-N}$  сопоставима с  $\text{Ln-C}$ . Методом калориметрического титрования соединений  $\text{Cr}^*_2\text{SmX}$  ( $\text{X} = \text{NMe}_2$ ,  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ) было установлено, что абсолютные значения энтальпии разрыва ( $D$ ) связей  $\text{Sm-N}$  и  $\text{Sm-C}$  имеют достаточно близкие значения  $\text{X} = \text{NMe}_2$ ,  $D = 48.2$  ккал моль<sup>-1</sup>;  $\text{X} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $D = 47.0$  ккал моль<sup>-1</sup> [89]. Поэтому достаточно удивительным является тот факт, что в отличие от алкильных производных редкоземельных элементов, амидные комплексы являются малоизученными в качестве прекурсоров для стереоселективной полимеризации диеновых мономеров.

По реакции элиминирования амина между тридентатным амидином 2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (**2**) и трис(амидным) производным лантана  $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  был получен новый бис(амидный) комплекс лантана  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**7**) (Схема 3). Реакция протекает в растворе ТГФ при комнатной температуре в течение 24 часов. После удаления растворителя из реакционной смеси и перекристаллизации продуктов реакции из смеси ТГФ/гексан, комплекс **7** был выделен в виде светло-желтых кристаллов с выходом 81%.

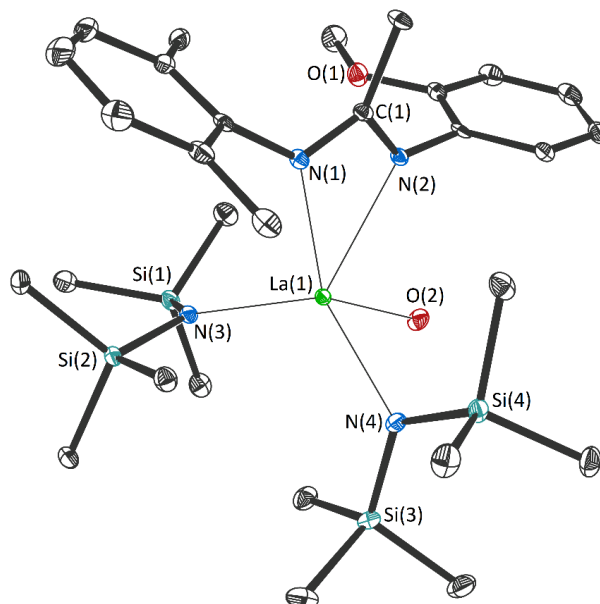


**Схема 3.** Синтез комплекса **7**

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) диамагнитного комплекса **7**, метильные протоны амидной  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  группы проявляются в виде синглета с химическим сдвигом 0.09 м.д. и интегральной интенсивностью, соответствующей 36 протонам. Остальные резонансы в спектре соответствует группам протонов амидинатного лиганда. Синглет с химическим сдвигом  $\delta$  1.29 относится к протонам трет-бутильной группы, дублеты при  $\delta$  1.23 ( $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz) и 1.29 ( $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz) м.д. – к метильным протонам 2,6-диизопропильных заместителей, септет с химическим сдвигом  $\delta$  3.18 ( $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz) м.д. соответствует двум СН протонам 2,6-диизопропильных заместителей. Протоны метокси группы проявляются в виде синглета с химическим сдвигом при  $\delta$  3.21 м.д.; а сигналы ароматических протонов проявляются в характерной области слабого поля 6.33-7.15 м.д.

Молекулярное строение комплекса **7** было установлено методом РСА и представлено на рисунке 5. Согласно данным РСА, комплекс имеет мономерное строение и кристаллизуются в моноклинной пространственной группе с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Амидинатный лиганд координируется на центральный ион металла только двумя атомами азота, при этом, несмотря на высокую оксофильность РЗЭ, не наблюдается координации атома кислорода MeO группы на ион металла (расстояние  $\text{La}(1)\text{--O}(1)$  4.399 Å). При этом на центральный ион металла координирована одна молекула ТГФ (расстояние  $\text{La}(1)\text{--O}(2)$  2.569(2) Å). Также, ион металла

связан с двумя амидными  $N(SiMe_3)_2$  группами (таким образом, КЧ иона металла равно пяти).



**Рис 5.** Молекулярная структура комплекса **7**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, метильные заместители *трет*-бутильных групп и углеродные атомы молекул ТГФ не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): La(1)–N(3) 2.420(3), La(1)–N(4) 2.401(3), La(1)–N(1) 2.525(3), La(1)–N(2) 2.565(3), La(1)–O(2) 2.569(2), N(1)–C(1) 1.334(4), N(2)–C(1) 1.349(4), N(1)–La(1)–N(2) 51.84(8), N(4)–La(1)–N(3) 118.86(9), N(1)–C(1)–N(2) 112.1(3).

Длины связей C–N в амидинатном фрагменте N(1)–C(1) 1.334(4), N(2)–C(1) 1.349(4) Å сопоставимы с известными в литературе бис(алкильными) комплексами, содержащими данный лиганд, независимо от координации кислорода метокси-группы на центральный ион металла ([2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)-N(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]Lu(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF) N(1)–C(1) 1.362(3), N(2)–C(1) 1.334(3) Å, [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)-N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]Lu[CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(DME) N(1)–C(1) 1.349(1), N(2)–C(1) 1.324(4) Å [44]). Металлоцикл LaNCN является плоским; двугранный угол между

плоскостями NLaN и NCN составляет  $175,8(7)^\circ$ . Длины связей La–N<sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub></sub> равны La(1)–N(3) 2.420(3), La(1)–N(4) 2.401(3) Å, что также согласуется с длинами связей в известном пятикоординационном бис(амидном) комплексе лантана {(2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>))}La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> La(1)–N(3) 2.389(3), La(1)–N(4) 2.447(3) Å [90]).

Кроме того, была проведена реакция между эквимольными количествами амидина 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)NH(2,6-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**2**) и трис(амидного) производного неодима Nd[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Однако вместо ожидаемого бис(амидного) комплекса, независимо от соотношения реагентов, взятых в реакцию, был выделен моно(амидный) комплекс неодима с двумя координированными амидинатными лигандами [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>Nd[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) (Схема 4). Реакция проводилась в ТГФ при комнатной температуре в течение 24 часов. После удаления растворителя из реакционной смеси и перекристаллизации продуктов реакции из DME, комплекс **8** был выделен в виде зеленых кристаллов с выходом 40%. По-видимому, бисамидный комплекс неустойчив и подвержен процессам перераспределения лигандов с образованием моноамида неодима **8** и исходного трисамида неодима. Из реакционной смеси был выделен исходный трис(амид) неодима с выходом 25%.

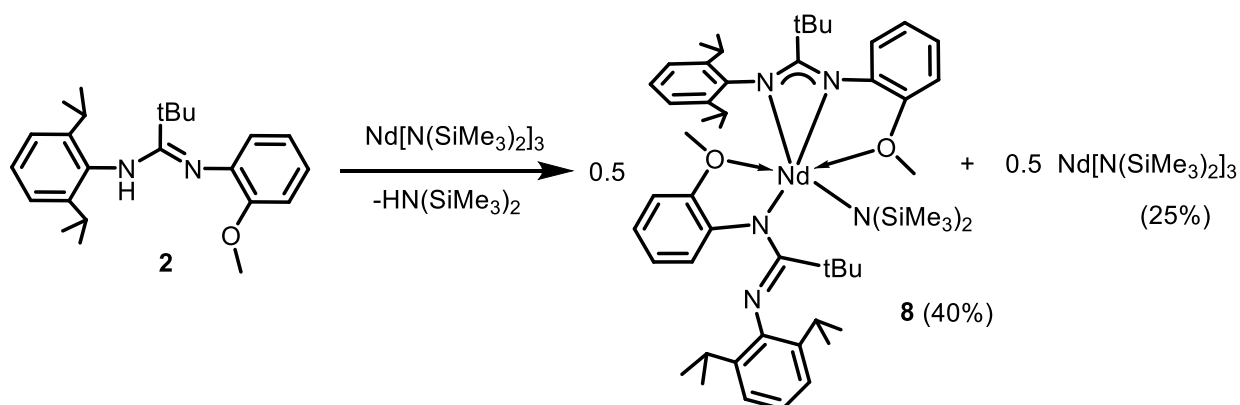


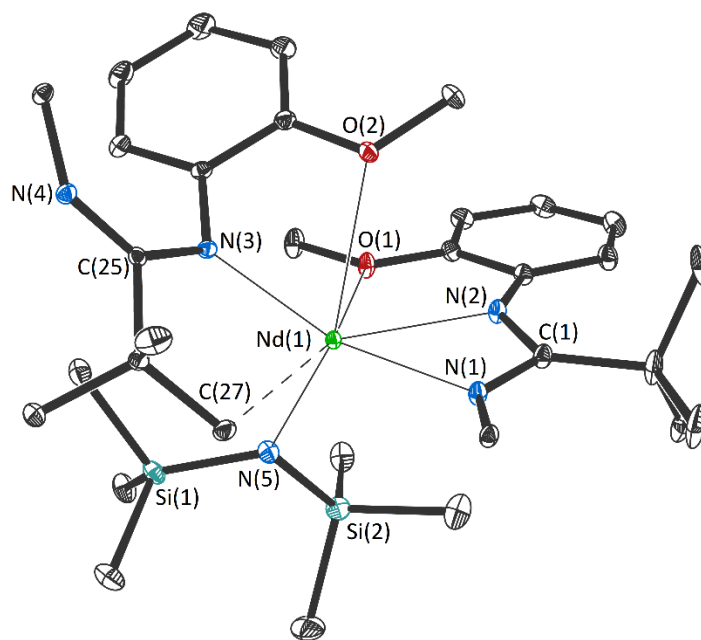
Схема 4. Синтез комплекса **8**

Молекулярное строение комплекса **8** было подтверждено методом РСА и представлено на рис. 6. Комплекс имеет мономерное строение и

кристаллизуются в триклинной *P-1* пространственной группе с двумя молекулами в элементарной ячейке. В комплексе **8** ион неодима координирован двумя амидинатными лигандами, причем тип координации лигандов различен. Один амидинатный лиганд является бидентатным и координирован на ион металла необычным способом по  $k^2-N,O$ -типу, одним из атомов азота амидинатного фрагмента и атомом кислорода анизольного заместителя. Второй атом азота этого амидинатного лиганда в связывании с металлом не участвует и направлен в противоположную сторону от металлоцентра. Такой тип координации амидинатного лиганда ранее наблюдался в гомолептических бисамидинатных комплексах кальция и двухвалентного иттербия [49]. Амидинатный фрагмент второго лиганда координирован по классическому *N,N*- хелатному типу, кроме того, с ионом металла координирован атом кислорода анизольного заместителя, что делает лиганд тридентатным.

Длины связей C–N в амидинатном фрагменте тридентатного амидинатного лиганда N(1)–C(1) 1.356(2), N(2)–C(1) 1.336(2) Å близки и указывают на делокализацию отрицательного заряда по NCN фрагменту и сопоставимы с длинами связи этого же фрагмента в бис(амидном) комплексе лантана **7** (N(1)–C(1) 1.334(4), N(2)–C(1) 1.349(4) Å), и с длинами C–N связей в известных моно(амидных) комплексах, содержащих аналогичный или родственный лиганды  $[(2-MeOC_6H_4N)C(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]_2Y[N(SiMe_3)_2]$  N(1)–C(1) 1.351(2), N(2)–C(1) 1.333(2) Å [45];  $[2-MeOC_6H_4NC(tBu)N(C_6H_3-iPr_2-2,6)]Sm[N(SiMe_3)_2](THF)$  N(2)–C(8) 1.301(3), N(1)–C(8) 1.380(3) Å. Металлоцикл NdNCN является плоским; двугранный угол между плоскостями NNdN и NCN составляет 178,7(3)°. В амидинатном фрагменте второго амидинатного лиганда не наблюдается делокализации отрицательного заряда по NCN фрагменту: одна связь C–N является одинарной N(3)–C(25) (1.375(2) Å), а вторая двойной N(4)–C(25) (1.294(2) Å), что соответствует литературным данным (одинарная связь C–N 1.416 Å,

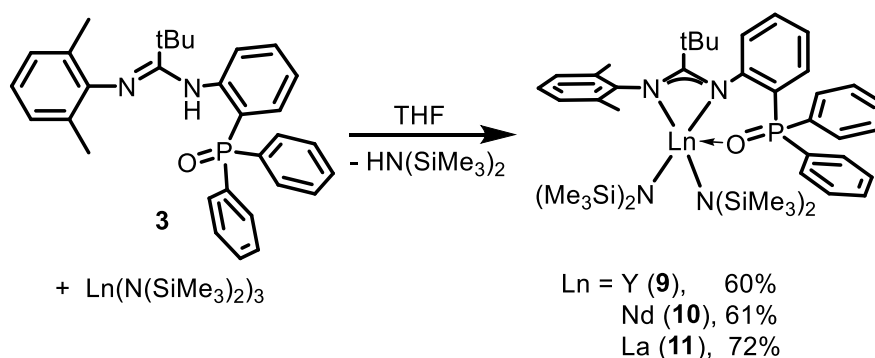
двойная связь C=N 1.279 Å) [91]. Длины связей Nd–N<sub>амидинат</sub> близки между собой независимо от дентатности лиганда (Nd(1)–N(1) 2.4446(14), Nd(1)–N(2) 2.4839(14), Nd(1)–N(3) 2.4388(14) Å). При этом длина связи Nd(1)–O(2) 2.7218(12) Å бидентатного лиганда значительно превышает длину Nd(1)–O(1) 2.4583(12) Å тридентатного лиганда. Металлоцикл NdOCCN не является плоским; двугранный угол между плоскостями NNdO и OCCN составляет 118,2(3)°. Длина связи Nd(1)–N(5)<sub>amido</sub> (2.3532(15) Å) незначительно короче, чем в уже известных в литературе моноамидных комплексах неодима ([Bu<sup>t</sup>C(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-OMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NdN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Nd(1)–N(5) (2.389(3)–2.408(4) Å) [60], [3,5-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>-2-O-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH=N-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>NdN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.385(3) Å) [92], [{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)NHCH<sub>2</sub>(3,5-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2-OH)}NdN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (2.372(3) Å) [93]).



**Рис 6.** Молекулярная структура комплекса **8**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и метильные заместители *трет*-бутильных групп не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Nd(1)–N(1) 2.4446(14), Nd(1)–N(2) 2.4839(14), Nd(1)–O(1) 2.4583(12),

Nd(1)–O(2) 2.7218(12), Nd(1)–N(3) 2.4388(14), Nd(1)–N(5) 2.3532(15), N(1)–C(1) 1.356(2), N(2)–C(1) 1.336(2), Nd(1)–C(27) 3.0757(18), N(1)–Nd(1)–N(2) 53.18(4), N(3)–Nd(1)–O(2) 61.81(4), N(2)–C(1)–N(1) 110.11(14).

По реакции элиминирования амина между тридентатным амидином 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**3**) и трисамидными комплексами Ln[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Ln = Y, Nd, La), была получена серия новых бисамидных комплексов РЗЭ {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Ln[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Ln = Y(**9**), Nd(**10**), La(**11**) [90] (Схема 5). Реакция проводилась в растворе ТГФ при комнатной температуре в течение 24 часов. После удаления растворителя из реакционной смеси и перекристаллизации продуктов реакции из смеси ТГФ/гексан, комплексы **9-11** были выделены в виде светло-желтых (**9**, **11**) либо зеленых (**10**) кристаллов с выходами 60 (**9**), 61 (**10**) и 72% (**11**) соответственно. Соединения **9-11** являются чувствительными к кислороду воздуха и влаге, хорошо растворимы в ТГФ, и толуоле, и умеренно растворимы в гексане, могут храниться в растворе ТГФ или толуола, а также в кристаллическом состоянии без признаков разложения или симметризации неограниченное время.



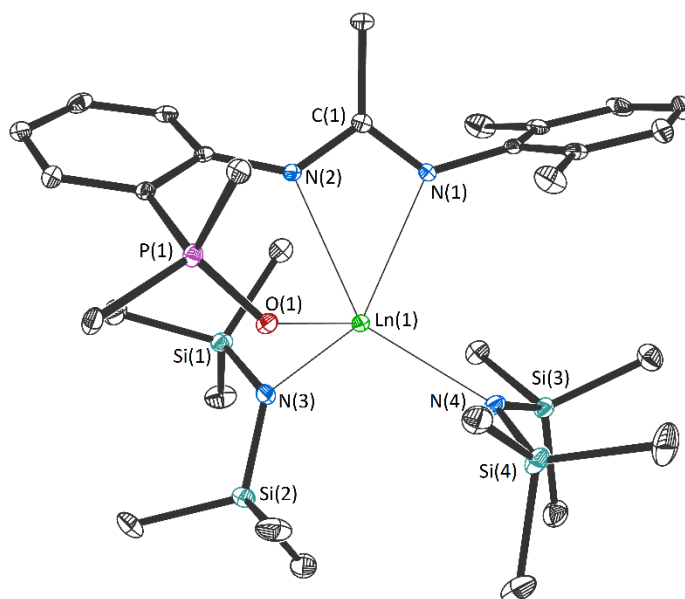
**Схема 5. Синтез комплексов 9-11**

В спектре <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) диамагнитных комплексов **9** и **11**, метильные протоны амидной N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> группы проявляются в виде синглета с химическим сдвигом 0.39 м.д. для **9** и 0.37 м.д. для **11** с интегральной интенсивностью, соответствующей 36 протонам. Остальные сигналы в

спектре относятся к различным группам протонов амидинатного лиганда. Синглеты с химическим сдвигом  $\delta$  0.65 (**9**) и 0.74 м.д. (**11**) соответствуют метильным протонам трет-бутильных групп. Синглет при  $\delta$  2.48 м.д. (**9**) и два синглета с химическим сдвигом  $\delta$  2.43 и 2.48 м.д. (**11**) относятся к метильным протонам 2,6-диметилфенильных заместителей. Ароматические протоны проявляются в характерной области слабого поля 6.49-7.77 м.д. (**9**) и 6.43-7.82 м.д. (**11**). В спектрах  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР диамагнитных комплексов **9** и **11** присутствует по одному сигналу: дублет с химическим сдвигом 41.2 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия  $J_{\text{P,Y}}$  равной 6.4 Гц для **9** и синглет при 39.7 м.д. для комплекса **11**.

Молекулярное строение комплексов **9-11** представлено на рисунке 7. Согласно данным РСА, комплексы **9-11** изоструктурны, имеют мономерное строение и кристаллизуются в моноклинной (C2/c) пространственной группе с восемью молекулами в элементарной ячейке. Амидинатный лиганд является тридентатным и координируется на центральный ион металла двумя атомами азота и атомом кислорода  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  группы. Также, ион металла связан с двумя амидными  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  группами (таким образом, КЧ иона металла равно пяти). Несмотря на высокую оксофильность РЗЭ, комплексы **9-11** не содержат координированных молекул ТГФ. Длины связей  $\text{M-N}_{(\text{амидинат})}$  незначительно различаются между собой:  $\text{Y(1)-N(1)}$  2.4600(13),  $\text{Y(1)-N(2)}$  2.4169(12) (**9**),  $\text{Nd(1)-N(1)}$  2.5649(14),  $\text{Nd(1)-N(2)}$  2.5089(14) (**10**),  $\text{La(1)-N(1)}$  2.614(3),  $\text{La(1)-N(2)}$  2.562(2) (**11**). При этом их величина существенно превышает аналогичные значения в известных пятикоординационных амидинатных и гуанидинатных комплексах: ( $[\text{4-Me-PhC(N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]\text{Y}[\text{NHSiMe}_2]_2(\text{THF})$   $\text{Y(1)-N(1)}$  2.412(3),  $\text{Y(1)-N(2)}$  2.351(2) [94],  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{NC(NCy)}_2]\text{Y}[\text{N(SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})$   $\text{Y(1)-N(1)}$  2.356(4),  $\text{Y(1)-N(2)}$  2.328(3) [95]). Такое различие в длинах связей может быть следствием координации на ион металла группы  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ . Расстояния  $\text{Ln(1)-O(1)}$  составляют 2.2528(11) Å (**9**), 2.3665(12) Å (**10**), 2.4176 Å (**11**). Длины

связей Ln–N<sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</sub> также несколько различаются: Y(1)–N(3) 2.2504(13), Y(1)–N(4) 2.3027(12) (**9**), Nd(1)–N(3) 2.3351(15), Nd(1)–N(4) 2.3856(14) (**10**), La(1)–N(3) 2.389(3), La(1)–N(4) 2.447(2) (**11**) и находятся в диапазоне значений, обычно наблюдаемых в бисамидных комплексах [94, 95]. Длины связей C–N в амидинатном фрагменте имеют близкие значения ((N(1)–C(1) 1.3315(19) Å, N(2)–C(1) 1.3521(19) Å) (**9**), (N(1)–C(1) 1.331(2) Å, N(2)–C(1) 1.354(2) Å) (**10**), (N(1)–C(1) 1.331(3) Å, N(2)–C(1) 1.354(4) Å) (**11**)), что указывает на делокализацию отрицательного заряда. MNCN фрагмент в комплексах **9–11** является почти плоским: величина диэдрального угла между плоскостями MNM и NCN составляет 171.81° (**9**), 172.67° (**10**) и 172.86° (**11**) соответственно.



**Рис 7.** Молекулярные структуры комплексов **9** (Y), **10** (Nd), **11** (La). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и метильные заместители *tert*-бутильных групп не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): **9**: Y(1)–O(1) 2.2528(11), Y(1)–N(1) 2.4600(13), Y(1)–N(2) 2.4169(12), Y(1)–N(3) 2.2504(13), Y(1)–N(4) 2.3027(12), N(1)–C(1) 1.3315(19), N(2)–C(1) 1.3521(19), N(1)–C(1)–N(2) 109.59(13), N(2)–Y(1)–N(1) 53.43(4),

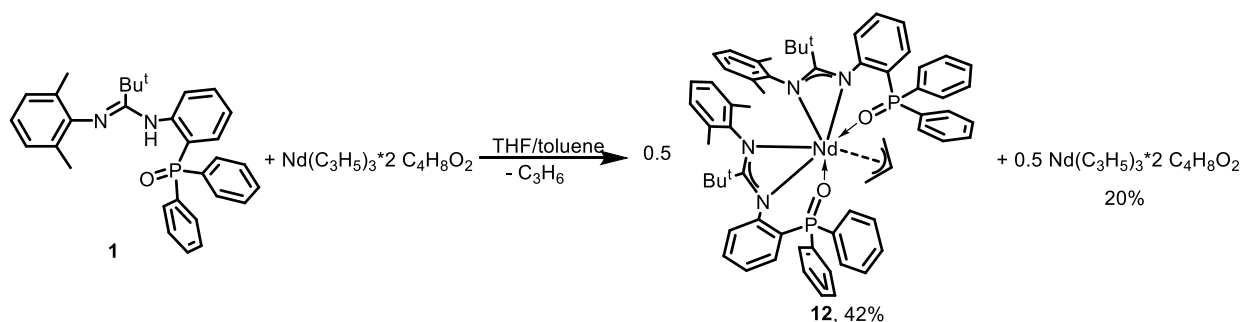
N(3)–Y(1)–N(4) 112.87(5); **10**: Nd(1)–O(1) 2.3665(12), Nd(1)–N(1) 2.5649(14), Nd(1)–N(2) 2.5089(14), Nd(1)–N(3) 2.3351(15), Nd(1)–N(4) 2.3856(14), N(1)–C(1) 1.331(2), N(2)–C(1) 1.354(2), N(1)–C(1)–N(2) 110.37(15), N(2)–Nd(1)–N(1) 51.50(4), N(3)–Nd(1)–N(4) 113.67(5); **11**: La(1)–O(1) 2.4176(19), La(1)–N(1) 2.614(3), La(1)–N(2) 2.562(2), La(1)–N(3) 2.389(3), La(1)–N(4) 2.447(2), N(1)–C(1) 1.331(3), N(2)–C(1) 1.354(4), N(1)–C(1)–N(2) 110.5(3), N(2)–La(1)–N(1) 50.44(7), N(3)–La(1)–N(4) 113.81(9).

Бис- или моно(амидные) комплексы Y, Nd, La с бидентатным 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3=\text{NC}(\text{tBu})\text{NH}$ -2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**1**) и тридентатным 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) (**4**) амидинами по аналогичной методике выделить не удалось, из реакционной смеси всегда выделяли неидентифицируемые масла.

### 2.3 Моно(аллильный) комплекс неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим группу $C_6H_4Ph_2PO$ в боковой цепи.

Комплексы РЗЭ, содержащие аллильные лиганды, представляют особый интерес в связи с их высокой стереоселективностью в реакциях полимеризации диенов [96-98]. Кроме того, аллильные комплексы оказались эффективными инициаторами полимеризации полярных мономеров [99], например, синтеза высокомолекулярного поли-*l*-лактида [100, 101]. Однако до сих пор аллильные комплексы РЗЭ, стабилизированные амидинатными лигандами, не известны. Поэтому синтез новых бис(аллильных) комплексов лантаноидов представляет не только прикладной, но и фундаментальный интерес.

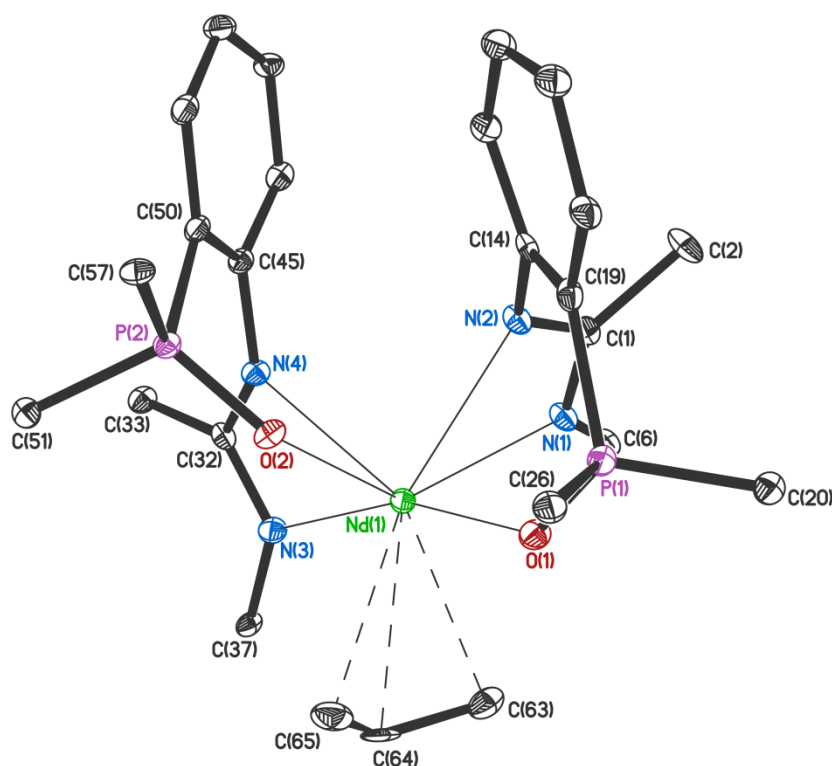
С целью получения бис(аллил)амидинатного комплекса неодима была проведена реакция амидина **3** с  $Nd(C_3H_5)_3 \cdot (C_4H_8O_2)_2$  в мольном соотношении 1:1 в смеси ТГФ/толуол (1:4) при комнатной температуре в течение 12 часов (Схема 5) [102]. Перекристаллизация продуктов реакции из смеси растворителей диоксан/гексан (1:3) позволила выделить светло-зеленые кристаллы моно(аллильного) комплекса  $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}_2Nd(C_3H_5)_3$  (**12**) с выходом 42%. Вероятно, так же, как и в случае моно(амидного) комплекса **8**, образуется неустойчивый бис(аллильный) комплекс, который симметризуется с образованием бис(амидинат) моно(аллильного) комплекса **12** и исходного трис(аллильного) комплекса неодима. Из реакционной смеси был выделен исходный трис(аллильный) комплекс неодима с выходом 20%, который был идентифицирован методами комплексонометрического титрования, элементного анализа и ИК-спектроскопии.



**Схема 6. Синтез комплекса 12**

Молекулярное строение комплекса **12** было установлено методом РСА и показано на рисунке 8. Согласно данным РСА, комплекс **12** кристаллизуются в триклинной пространственной группе *P-1*. В независимой области кристаллической ячейки содержится одна молекула комплекса, а также четыре сольватных молекулы диоксана, одна из которых лежит в частном положении с двумя молекулами комплекса в элементарной ячейке. Таким образом, комплекс **12** кристаллизуется в виде сольвата  $12 \cdot 3\frac{1}{2}C_4H_8O_2$ . Формальное координационное число центрального иона неодима в **12** равно девяти за счет координации четырех атомов азота и двух атомов кислорода двух амидинатных лигандов, а также одной  $\eta^3$ -аллильной группы. Оба амидинатных лиганда координированы тридентатно на центральный ион металла. Длины связей Nd(1)–N(1) – Nd(1)–N(2) близки и составляют 2.525(4) – 2.597(4) Å для первого амидинатного лиганда. Второй лиганд расположен несколько дальше от металлоцентра; расстояния Nd(1)–N(3) и Nd(1)–N(4) составляют 2.536(4) – 2.625(4) Å. Расстояния Nd–O также несколько неэквивалентны Nd(1)–O(2) 2.465(3) Å и Nd(1)–O(1) 2.415(3) Å. Расстояния N(1)–C(1) и N(2)–C(1) составляют 1.325(5) и 1.334(5) Å, N(3)–C(32) и N(4)–C(32) составляют 1.323(5) и 1.361(5) Å, что указывает на делокализацию отрицательного заряда в амидинатном фрагменте обоих лигандов. В комплексе **12** атомы кислорода Ph<sub>2</sub>P=O групп амидинатных лигандов расположены в *цис*-положении относительно плоскости C(1)Nd(1)C(32). Длины связей Nd–C<sub>allyl</sub> лежат в интервале значений 2.67(2)–2.78(2) Å и незначительно превышают аналогичные величины в

девятикоординационном аллил-хлоридном комплексе неодима с цикlopentadiенильным лигандом  $[\text{CpNMe}_2\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})]_2$  ( $\text{CpNMe}_2 = 1\text{-}[2\text{-(N,N-диметиламино)этил}]\text{-2,3,4,5-тетрамethylциклопентадиенил}$ ) (2.666(5)-2.702(4) Å) [103], но при этом несколько короче расстояний Nd–C<sub>allyl</sub> в аллил-гидридном комплексе  $[\text{Nd}(\text{Me}_3\text{TACD})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-H})]_2$  ( $[(\text{Me}_3\text{TACD})\text{H} = 1,4,7\text{-триметил-1,4,7,10-тетрааза}]\text{циклододекан}$ ,  $\text{Me}_3[12]\text{-ан-N}_4$ ) (2.759-2.853 Å) [104]. Длины связей C(63)–C(64) (1.38(2) Å) и C(64)–C(65) (1.39(2) Å) в **12** близки между собой, что подтверждает аллильный  $\eta^3$ - характер связывания  $\text{C}_3\text{H}_5$  лиганда с ионом неодима.



**Рис 8.** Молекулярная структура комплекса **12**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-вероятностью. Атомы водорода, метильные фрагменты *трет*-бутильных заместителей, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  и арильные заместители  $\text{Ph}_2\text{P=O}$  групп не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Nd(1)–N(1) 2.597(4), Nd(1)–N(2) 2.525(4), Nd(1)–N(3) 2.625(4), Nd(1)–N(4) 2.536(4), Nd(1)–C(63) 2.67(2), Nd(1)–C(64) 2.760(5), Nd(1)–C(65) 2.782(9), Nd(1)–O(1) 2.415(3), Nd(1)–O(2) 2.465(3), N(1)–C(1)–N(2) 112.5(4), N(2)–C(1)–N(1) 111.1(2), N(3)–C(32)–N(4) 110.6(4), C(63)–Nd(1)–C(65) 54.1(2), O(1)–Nd(1)–O(2) 79.7(2), N(3)–C(32)–N(4) 110.6(4).

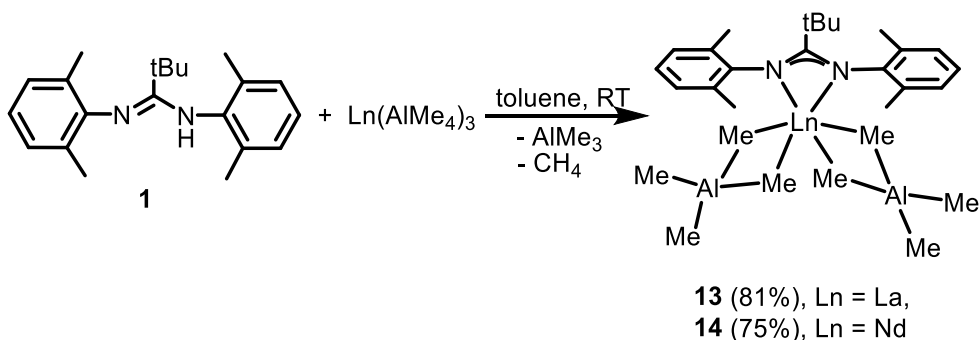
Выделить бис- или моно(аллильные) комплексы Y, Nd, La с бидентатным 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>=NC(*t*Bu)NH-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (1) и тридентатными 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)NH(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (2), 2-[P(S)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (4) амидинами не удалось, из реакционных смесей были выделены неидентифицируемые вязкие масла.

## 2.4 Бис(тетраметилалюминатные) комплексы лантаноидов с би- и тридентатными амидинатными лигандами.

Из литературных данных известно, что каталитические системы для полимеризации изопрена, чаще всего, бывают трёхкомпонентными и содержат в своем составе исходный комплекс лантаноида, перфторированные борорганические соединения, играющие роль катионизирующего агента, и алюминийорганический сокатализатор (комплекс РЗЭ/ТВ, HNB/  $AlR_3$  ( $AlR_3 = AlMe_3, Al^iBu_2H; Al^iBu_3$ , ТВ =  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ , HNB =  $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ ) [19]. Многие научные группы, работающие в данном направлении, предполагают, что катионные биметаллические Ln/Al-алкильные комплексы, образующиеся в каталитических системах из алкильных и амидных комплексов лантаноидов, являются реальными каталитически активными частицами, ответственными за полимеризацию диенов [105-107]. Бис(тетраметилалюминатные) комплексы редкоземельных элементов представляют собой удобные модели для исследования каталитических систем Циглера-Натта. Использование их в качестве катализаторов полимеризации изопрена в бинарных системах может позволить более глубоко понять превращения, происходящие в каталитических системах и выявить факторы, позволяющие контролировать стереоселективность процесса. Благодаря отсутствию сокатализатора  $AlR_3$ , полимеризация должна стать более предсказуемой и независимой от этого фактора влияния. Для изучения влияния свойств вспомогательного лиганда, радиуса ионного металла в катализаторе, а также эффекта сокатализатора и установления взаимосвязи структура-реакционная способность-селективность в полимеризации изопрена ранее была синтезирована библиотека гомолептических трис(тетраметилалюминатных) комплексов [108-112], а также полусэндвичевых циклопентадиенильных [113-120], флуоренильных [121], триазенидных [122], амидинатных [123-125], формамидинатных [126], дикетиминатных [106], имино-амидопиридиновых

[127], имидных [128, 129] бис(тетраметилалюминатных) комплексов и исследована их каталитическая активность. В данной главе эта библиотека будет расширена данными о синтезе и исследовании каталитической активности бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантаноидов, стабилизированных би- и тридентатными амидинатными лигандами.

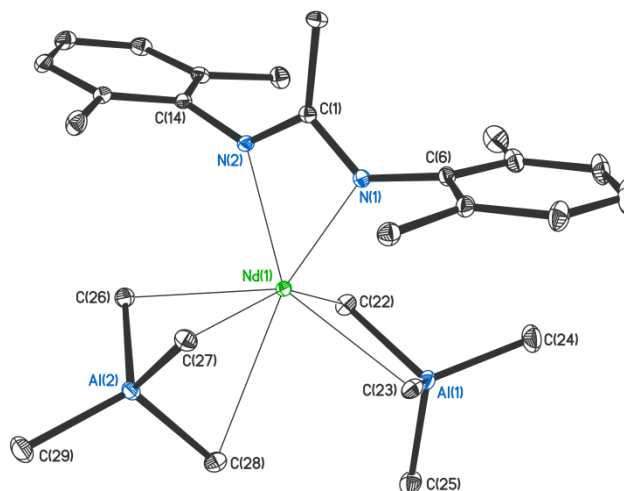
Реакции гомолептических тетраметилалюминатных производных лантаноидов  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) [130] с эквимольным количеством бидентатного амидина  $[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3=\text{NC}(\text{tBu})\text{NH}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]$  (**1**) в толуоле при комнатной температуре приводят к образованию соответствующих бис(тетраметилалюминатных) комплексов  $[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3=\text{NC}(\text{tBu})\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La}$  (**13**),  $\text{Nd}$  (**14**)) с хорошими выходами (81 и 75 % соответственно) (Схема 7) [131].



**Схема 7. Синтез комплексов **13** и **14****

Реакция сопровождается выделением метана. После длительного охлаждения насыщенного раствора в толуоле при  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  комплексы **13** и **14** выделены в виде чрезвычайно чувствительных к воздуху и влаге желтых (**13**) или зеленых (**14**) кристаллов с выходами 81 и 75% соответственно.  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектры диамагнитного комплекса **13** показывают ожидаемые наборы сигналов: синглет при 0.82 м.д., соответствует трет-бутильной группе, синглет при 2.33 м.д., соответствует метильным протонам в орто-положении фенильных колец, группа сигналов 6.91-6.94 м.д., относится к протонам в мета и пара-положениях ароматических колец амидинатного лиганда. Группы  $[\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{Me}_2]$  и в том и в другом спектре проявляются в

виде единственного сигнала ( $^1\text{H}$  ЯМР: -0.32 м.д.;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР: 1.0 м.д.), что указывает на быстрый обмен метильных групп [117, 130]. Молекулярная структура комплекса **14** изображена на рис. 9. Пригодные для РСА кристаллы комплекса **13** получить не удалось.



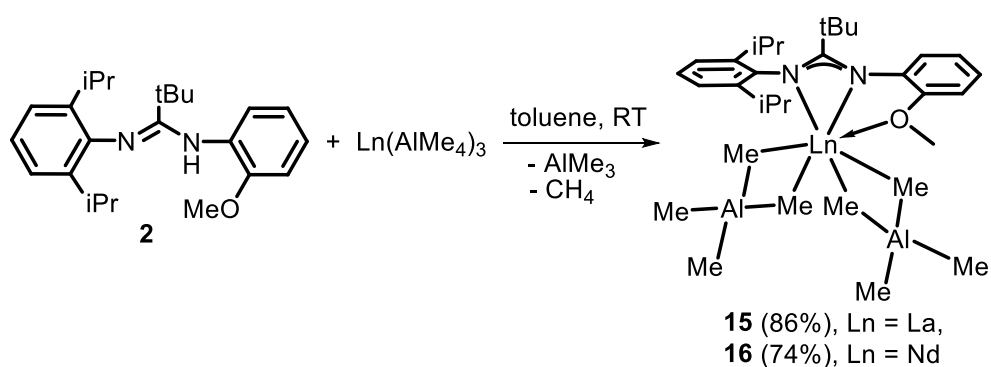
**Рис. 9.** Молекулярная структура комплекса **14**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-вероятностью. Атомы водорода и метильные фрагменты *трет*-бутильных заместителей не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Nd(1)–N(1) 2.386(2), Nd(1)–N(2) 2.432(2), Nd(1)–C(22) 2.627(2), Nd(1)–C(27) 2.694(2), Nd(1)–C(28) 3.101(2), Nd(1)–C(23) 2.664(2), Nd(1)–C(26) 2.847(2), N(1)–C(1) 1.348(2), N(2)–C(1) 1.335(2), N(2)–Nd(1)–N(1) 54.28(3), N(1)–C(1)–N(2) 110.0(2).

Комплекс **14** кристаллизуется в триклинной пространственной группе *P*-*1*. В комплексе **14** длины связей Nd–N несколько различаются между собой: 2.386 (2) и 2.432 (2) Å. Связи Nd–N в **14** оказались заметно укороченными по сравнению с ранее опубликованными шестикординатными бис(тетраметилалюминатными) комплексами, содержащими хелатные триазенидные лиганды ( $[(\text{Tph})_2\text{N}_3]\text{Nd}[\text{AlMe}_4]_2$  (Tph = [2-(2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]) (Nd–N 2.454(4), 2.470(4) Å)) [132]. Длины связей NC амидинатного лиганда незначительно различаются (1.335(2), 1.348(2) Å) и указывают на делокализацию электронной плотности в фрагменте NCN. Металлоцикл NdNCN является практически плоским; двугранный угол

между плоскостями NNdN и NCN составляет  $174.5(2)^\circ$ . Один тетраметилалюминатный лиганд координирован с ионом Nd по  $\kappa^2$ -типу. Расстояния Nd–C(22), Nd–C(23) ( $2.624(2)$ ,  $2.664(2)$  Å) сопоставимы с соответствующими расстояниями, измеренными в ранее опубликованных комплексах [116, 117, 119]. Двугранный угол между плоскостями C(22)Nd(1)C(23) и C(22)Al(1)C(23) составляет  $175.75(9)^\circ$ , а расстояние Al–Nd составляет  $3.2270(4)$  Å. Тип координации второй тетраметилалюминатной группы заметно отличается от первой. Для этой группы обнаружено три коротких контакта: Nd(1)–C(26)  $2.847(2)$ , Nd(1)–C(27)  $2.649(2)$ , Nd(1)–C(28)  $3.101(2)$  Å. При этом двугранный угол между плоскостями C(26)Nd(1)C(27) и C(26)Al(2)C(27) искажен по сравнению с первой алюминатной группой и составляет  $117.23(9)^\circ$ . Таким образом, катион  $\text{Nd}^{3+}$  в **14** связан с двумя атомами азота амидинатного лиганда, одной  $\kappa^2$ - и одной  $\kappa^3$ -координированной тетраметилалюминатными группами.

С целью изучения влияния дополнительных донорных групп в скелете амидинатного лиганда на строение комплексов и их каталитическую активность в полимеризации изопрена была проведена реакция гомолептических тетраметилалюминатных производных лантаноидов  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) [130] с эквимольным количеством тридентатного метоксизамещенного амидина  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**2**) [44] в толуоле при комнатной температуре [131]. После длительного охлаждения насыщенного раствора в толуоле при  $-25^\circ\text{C}$ , комплексы  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La}$  (**15**), Nd (**16**)) были выделены в виде чрезвычайно чувствительных к воздуху и влаге желтых (**15**) или зеленых (**16**) кристаллов (Схема 8) с выходами 86 и 74% соответственно. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР комплекса **15** показывает ожидаемый набор сигналов амидинатного лиганда: синглет при 0.87 м.д., соответствующий трет-бутильной группе, два дублета 1.27 и 1.28 м.д., соответствующие метильным протонам изопропильных групп, септет 3.15 м.д. метинового протона

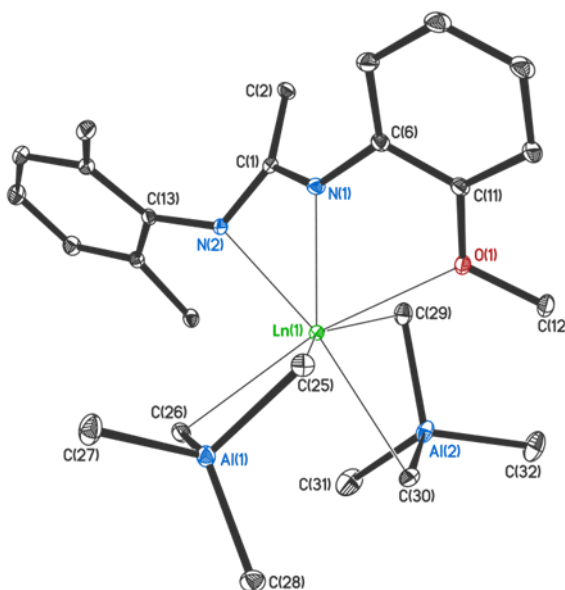
изопропильных групп, синглет 3.36 м.д., соответствующий метокси группе, а также группа сигналов 6.38-7.02 м.д., относящихся к протонам ароматических колец. Так же как в случае комплекса **13** в спектре наблюдался единственный сигнал, соответствующий группам  $[\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{Me}_2]$  ( $^1\text{H}$  ЯМР: -0.32 м.д.;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР: 3.5 м.д.), что указывает на быстрый обмен метильных групп [117, 130]. Молекулярные структуры комплексов **15** и **16** изображены на рис. 10.



### Схема 8. Синтез комплексов **15** и **16**

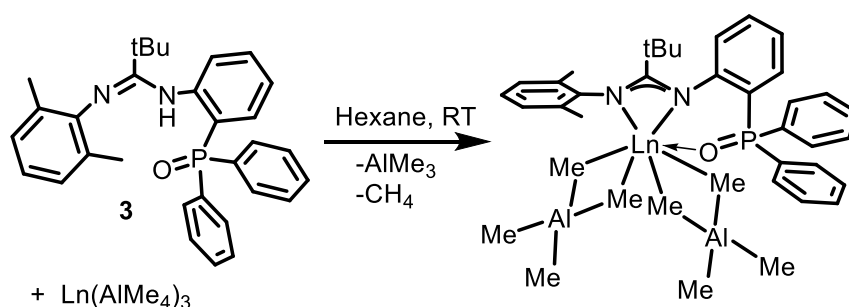
Комплексы **15** и **16** кристаллизуются в триклинной пространственной группе *P-1*. Соединения **15** и **16** изоморфны и кристаллизуются в виде сольвата с толуолом. Рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексах **15** и **16** ион лантаноида координирован двумя атомами азота амидинатного лиганда, атомом кислорода группы ОМе и четырьмя атомами углерода двух  $\kappa^2\text{-(AlMe}_4\text{)}$  групп, КЧ равно 7. Из-за дополнительной координации группы ОМе с катионом  $\text{Ln}^{3+}$  длины связей  $\text{Ln-N}$  заметно различаются (**15**: 2.3159(9), 2.4843(9) Å; **16**: 2.356(2), 2.439(2) Å)). Тем не менее, длины связей  $\text{CN}$  попадают в узкие диапазоны (**15**: 1.340(2)-1.352(2) Å; **16**: 1.340(2)-1.345(2) Å)) и указывают на делокализацию электронной плотности по фрагментам  $\text{NCN}$  амидинатных лигандов. Примечательно, что введение донорной ОМе группы в боковой заместитель амидинатного лиганда приводит к некоторой деформации амидинатного лиганда при его координации на металлоцентр. Металлоциклы  $\text{LnNCN}$  в комплексах **15-16**, в отличие от **14** больше не являются плоскими: двугранные углы между плоскостями  $\text{NLnN}$  и  $\text{NCN}$

составляют  $145.8(2)^\circ$  (**15**) и  $147.2(2)^\circ$  (**16**). Аналогичная деформация амидинатного лиганда наблюдалась в амидных комплексах иттрия и неодима [60] и боргидридном комплексе неодима, стабилизированных амидинатным лигандом, содержащим две метокси группы [45]. Тетраметиалюминатные лиганды в **15** и **16** координированы почти симметрично: длина связи Ln–C составляет  $2.706(2)$ – $2.789(2)$  Å (**15**) и  $2.648(2)$ – $2.727(2)$  Å (**16**) и сопоставимы с бис(тетраметиалюминатными) комплексами La и Nd, содержащими цикlopентадиенильные, формамидинатные и триазенидные лиганды ( $[(\text{Cp}')\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_2]$  Nd–C  $2.6354(12)$ – $2.7904(12)$  [117];  $[(\text{Tph})_2\text{N}_3]\text{Nd}[(\text{AlMe}_4)_2]$  (Tph = [2-(2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]) (Nd–C  $2.562(5)$ – $2.640(5)$  Å) [132];  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]$  La–C  $2.694(3)$ – $2.802(4)$  [113];  $[(\text{Form})\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2]$  Ln = La, Form = DippForm, tBuForm) La–C  $2.680(3)$ – $2.720(3)$  [126];  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2-(\text{AlMe}_3)] \text{Ln}[(\text{AlMe}_4)_2]$  La–C  $2.691(1)$ – $2.830(2)$ , Nd–C  $2.630(2)$ – $2.779(2)$ ) [119]. Металлоциклы LnCAIC также не являются плоскими и слегка искажены: двугранные углы между плоскостями CLnC и CAIC в **15** и **16** составляют  $154.81(7)$ – $165.00(5)^\circ$  и  $155.8(2)$ – $164.53(8)^\circ$  соответственно. Расстояния Ln–Al составляют  $3.2799(4)$ – $3.2953(4)$  Å (**15**) и  $3.2233(5)$ – $2.2346(5)$  Å (**16**). В комплексе **16** расстояния Nd–N составляют  $(2.356(2), 2.439(2))$  Å и сопоставимы с измеренными длинами в комплексе **14**, стабилизированном бидентатным амидинатным лигандом (Nd–N:  $2.386(2)$  и  $2.432(2)$  Å).



**Рис. 10.** Молекулярные структуры комплексов **14** (La) и **15** (Nd). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-вероятностью. Атомы водорода и метильные группы фрагментов tBu не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): **15**: La(1)–N(1) 2.4159(9), La(1)–N(2) 2.4843(9), La(1)–O(1) 2.6627(8), La(1)–C(26) 2.706(2), La(1)–C(25) 2.748(2), La(1)–C(29) 2.762(2), La(1)–C(30) 2.788(2), N(1)–C(1) 1.340(2), N(2)–C(1) 1.352(2), N(1)–La(1)–N(2) 53.27(3), N(1)–C(1)–N(2) 109.44(9); **16**: Nd(1)–N(1) 2.356(2), Nd(1)–N(2) 2.439(2), Nd(1)–O(1) 2.630(2), Nd(1)–C(25) 2.648(2), Nd(1)–C(26) 2.683(2), Nd(1)–C(30) 2.711(2), Nd(1)–C(29) 2.727(2), N(1)–C(1) 1.340(2), N(2)–C(1) 1.345(2), N(1)–Nd(1)–N(2) 54.39(4), N(1)–C(1)–N(2) 109.5(2).

На следующем этапе исследований для получения алюминатных комплексов был использован амидинатный лиганд с еще более объемной донорной дифенилфосфиноксидной группой. По реакции гомолептических тетраметилалюминатных производных лантаноидов  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) [130] с эквимольным количеством тридентатного амидина 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**3**) в гексане при -70°C были получены бис(тетраметилалюминатные) комплексы {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**17**), Nd (**18**) и Sm (**19**)) (Схема 9) [133].



$\text{Ln} = \text{La}(\mathbf{17})\ 58\%, \text{Nd}(\mathbf{18})\ 54\% \text{Sm}(\mathbf{19})\ 56\%$

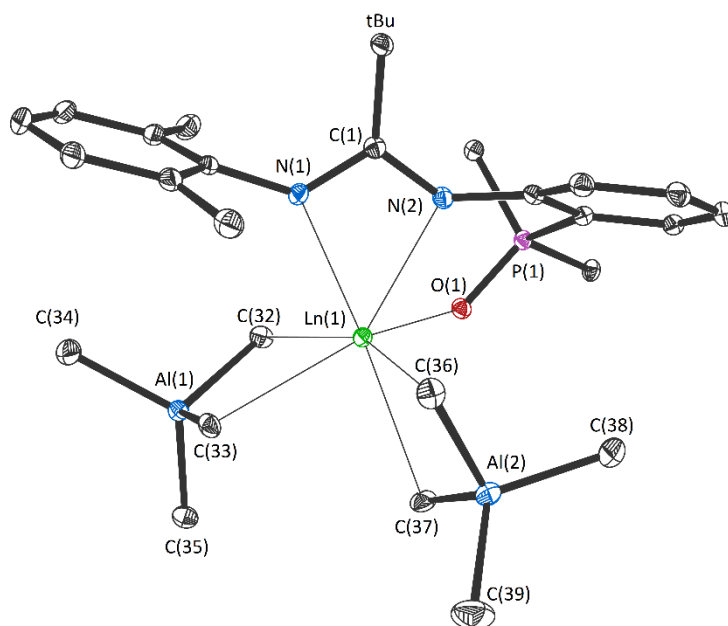
### Схема 9. Синтез комплексов **17-19**.

После охлаждения в течение 5 дней при -30°C концентрированных растворов толуоле, комплексы **17-19** были выделены в виде чрезвычайно

чувствительных к воздуху и влаге желтых (17), фиолетовых (18) и бесцветных (19) кристаллов. Выходы соединений составили 58, 54 и 56% соответственно. В  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах диамагнитного комплекса (17) и слабо парамагнитного комплекса (19) присутствуют по одному набору сигналов, относящихся к тридентатному амидинатному лиганду. Синглеты при 0.65 (17) и 1.36 (19) м.д. соответствуют трет-бутильной группе, синглеты при 2.04, 2.33 (17) и 1.96, 2.09 (19) м.д. соответствуют метильным протонам в орто-положении фенильного кольца. Группа сигналов 6.50-7.58 (17) и 6.39-7.59 (19) м.д. относится к протонам ароматических колец. Группам  $[\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{Me}_2]$  соответствует единственный сигнал ( $^1\text{H}$  ЯМР: 0.02 м.д.;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР: 2.8 м.д. (17),  $^1\text{H}$  ЯМР: 0.13 м.д.;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР: 13.9 м.д. (19)), что указывает на протекание быстрых обменных процессов метильных групп в растворе [117, 130]. Спектры  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (162 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) содержат по одному синглету с химсдвигом 40.9 м.д. в случае комплекса 17 и 35.1 м.д. для 19.

Молекулярные структуры комплексов 17-19 изображены на рис. 11. Комплексы 17-19 кристаллизуются в моноклинной  $\text{P}2(1)/n$  пространственной группе с одной сольватной молекулой толуола на молекулу комплекса. Рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексах 17-19, содержащих тридентатный амидинатный лиганд, координационное окружение иона металла состоит из двух амидинатных атомов азота, атома кислорода и двух  $\kappa^2\text{-}[\text{AlMe}_4]$  групп. Таким образом, формальное координационное число центрального иона металла в комплексах 17-19 равняется семи. Длины связей  $\text{Ln-N}$  в 17-19 ( $\text{La}(1)\text{--N}(1)$  2.511(3),  $\text{La}(1)\text{--N}(2)$  2.547(3) (17),  $\text{Nd}(1)\text{--N}(1)$  2.441(6),  $\text{Nd}(1)\text{--N}(2)$  2.493(7) (18),  $\text{Sm}(1)\text{--N}(1)$  2.434(2),  $\text{Sm}(1)\text{--N}(2)$  2.4734(18) (19) являются типичными для комплексов лантаноидов с амидинатными лигандами известными из литературы ( $[(\text{NCN}^{\text{dipp}})\text{Y}\{(\text{m-Me})_2\text{AlMe}_2\}_2]$   $\text{Y1-N1}$  2.3157(15)) [123] и ранее полученными нами (2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{tBu})\text{N}$ -2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) $\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_2$  ( $\text{Nd}(1)\text{--N}(1)$  2.386(2),  $\text{Nd}(1)\text{--N}(2)$

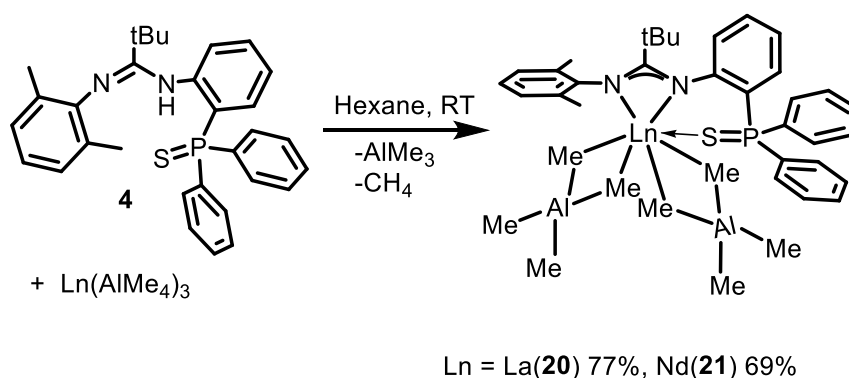
2.432(2)), 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=La (**15**), Nd (**16**)) Ln(1)–N(1) 2.356(2)-2.4843(9)). Длины связей C–N незначительно различаются: **17** (N(1)–C(1) 1.355(4), N(2)–C(1) 1.335(4) Å), **18** (N(1)–C(1) 1.330(9), N(2)–C(1) 1.329(10)), **19** (N(1)–C(1) 1.351(3), N(2)–C(1) 1.334(3)). Металлоциклы LnNCN в комплексах **17-19** являются плоскими в отличие от комплексов **15-16**: двугранные углы между плоскостями NLnN и NCN составляют 176,3(8)° (**17**), 177,5(3)° (**18**), 177,4(6)° (**19**). Длина связи Ln–O составляет: 2.404(2) Å (**17**), 2.353(5) Å (**18**) и 2.3350(19) Å (**19**). Расстояния Ln–C в **17-19** (2.669(8)-2.796(3) Å) также лежат в диапазоне значений, характерных для шести и семикоординационных бис(тетраметилалюминатных) комплексов РЗМ, [(Cp')Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] Nd–C 2.6354(12)-2.7904(12) [117]; [(Tph)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Tph = [2-(2,4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]) (Nd–C 2.562(5)-2.640(5) Å) [132]; (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)La(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> La–C 2.694(3)-2.802(4) [113]; Ln(Form)(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ln = La, Form = DippForm, *t*BuForm) La–C 2.680(3)-2.720(3) [126]; [{C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>–(AlMe<sub>3</sub>)}Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] La–C 2.691(1)-2.830(2), Nd–C 2.630(2)-2.779(2)) [119], а также ранее полученных комплексов **14-16** (**14**: Nd(1)–C(22) 2.627(2), Nd(1)–C(27) 2.694(2), Nd(1)–C(28) 3.101(2), Nd(1)–C(23) 2.664(2), Nd(1)–C(26) 2.847(2), **15**: La(1)–C(26) 2.706(2), La(1)–C(25) 2.748(2), La(1)–C(29) 2.762(2), La(1)–C(30) 2.788(2), **16**: Nd(1)–C(25) 2.648(2), Nd(1)–C(26) 2.683(2), Nd(1)–C(30) 2.711(2), Nd(1)–C(29) 2.727(2)). Фрагменты Ln–C–Al–C в **17-19** не являются плоскими. Диэдральные углы между плоскостями LnCC и AlCC в комплексах **17-19** составляют 169.92, 155.65° (**17**), 171.56, 155.66° (**18**), 170.81, 155.76° (**19**).



**Рис. 11.** Молекулярные структуры комплексов **17** (La), **18** (Nd) и **19** (Sm). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-вероятностью. Атомы водорода и метильные группы фрагментов tBu и углеродные атомы Ph-фрагментов Ph<sub>2</sub>P=O групп не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): **17**: La(1)–O(1) 2.404(2), La(1)–N(1) 2.511(3), La(1)–N(2) 2.547(3), La(1)–C(32) 2.796(3), La(1)–C(33) 2.736(3), La(1)–C(36) 2.740(3), La(1)–C(37) 2.788(3), N(1)–C(1) 1.355(4), N(2)–C(1) 1.335(4), N(2)–C(1)–N(1) 110.5(3); **18**: Nd(1)–O(1) 2.353(5), Nd(1)–N(1) 2.441(6), Nd(1)–N(2) 2.493(7), Nd(1)–C(32) 2.730(8), Nd(1)–C(33) 2.669(8), Nd(1)–C(36) 2.701(8), Nd(1)–C(37) 2.730(9), N(1)–C(1) 1.330(9), N(2)–C(1) 1.329(10), N(2)–C(1)–N(1) 110.4(6); **19**: Sm(1)–O(1) 2.3350(19), Sm(1)–N(1) 2.434(2), Sm(1)–N(2) 2.4734(18), Sm(1)–C(33) 2.646(2), Sm(1)–C(32) 2.707(3), Sm(1)–C(36) 2.709(3), Sm(1)–C(37) 2.724(2), N(1)–C(1) 1.351(3), N(2)–C(1) 1.334(3), N(2)–C(1)–N(1) 110.4(2).

Триидентатный амидин 2-[P(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**4**), содержащий донорную дифенилфосфинсульфидную группу не вступает во взаимодействие, ни с трис(алкильными), ни с трис(амидными) производными лантаноидов, и не металлируется самыми распространёнными металлирующими агентами (nBuLi, KН). Но реакция амидина **4** с

трис(тетраметиалюминатными) производными лантана и неодима  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) [130] при  $-70^\circ\text{C}$  приводит к образованию новых бис(тетраметиалюминатных) комплексов  $\{2\text{-}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La}$  (**20**),  $\text{Nd}$  (**21**)) (Схема 10). Реакции сопровождаются выделением метана. После охлаждения в течение 7 дней при  $-30^\circ\text{C}$  концентрированных растворов в толуоле комплексы **20-21** были выделены в виде чрезвычайно чувствительных к воздуху и влаге бесцветных (**20**) и фиолетовых (**21**) кристаллов. Выходы соединений составили 77 и 69 % соответственно. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  комплекса **20** показывают ожидаемый набор сигналов амидинатного лиганда: синглет при 1.11 м.д., соответствующий трет-бутильной группе, два синглета при 1.98 и 2.11 м.д., соответствующие метильным протонам в орто-положении фенильных колец, и группа сигналов 6.48-7.71 м.д., относящихся к протонам ароматических колец. Как в случае ранее полученных диамагнитных алюминатных комплексов, только один сигнал соответствует группам  $[\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{Me}_2]$  ( $^1\text{H}$  ЯМР: 0.05 м.д.;  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР: 4.2 м.д.), что указывает на быстрый обмен метильных групп [117, 130]. Спектр  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (162 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) содержит единственный синглет с химсдвигом 23.4 м.д. Молекулярные структуры комплексов **20-21** изображены на рис. 12.

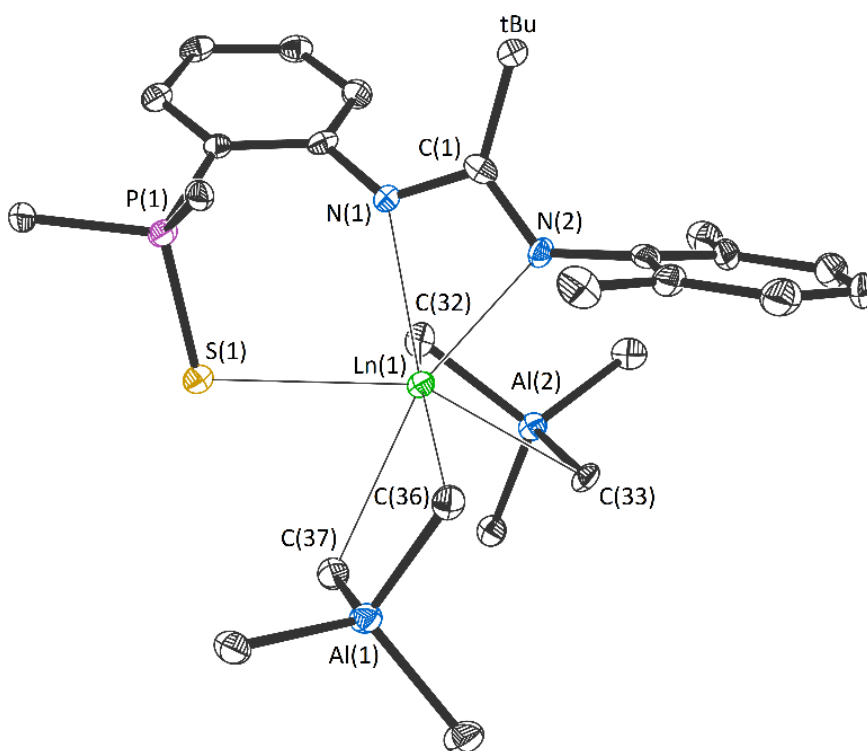


**Схема 10. Синтез комплексов 20, 21**

Комплексы **20** и **21** кристаллизуются в моноклинной пространственной группе  $\text{P}2(1)/n$ . Соединения **20** и **21** изоморфны и кристаллизуются в виде

сольвата с молекулой толуола. Рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексах **20** и **21** ион лантаноида координирован двумя атомами азота амидинатного лиганда, атомом серы группы  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$  и четырьмя атомами углерода двух  $\kappa^2\text{-(AlMe}_4\text{)}$  групп. КЧ равно 7. В амидинатном лиганде наблюдается делокализация отрицательного заряда по NCN фрагменту (длины связей **20**:  $\text{N}(1)\text{--C}(1)$  1.353(8) и  $\text{N}(2)\text{--C}(1)$  1.335(8) Å; **21**:  $\text{N}(1)\text{--C}(1)$  1.358(3) и  $\text{N}(2)\text{--C}(1)$  1.329(3) Å). Металлоциклы  $\text{LnNCN}$  в комплексах **20-21** являются практически плоскими в отличие от комплексов **15-16**: двугранные углы между плоскостями  $\text{NLnN}$  и  $\text{NCN}$  составляют  $173,0(3)^\circ$  (**20**) и  $173,5(1)^\circ$  (**21**). Расстояния  $\text{Ln--N}$  (2.4556(18)-2.520(5) Å) в комплексах **20, 21** сопоставимы с измеренными длинами связей в комплексах **14-19**, и также соответствуют литературным данным для комплексов лантанидов с амидинатными лигандами [44, 56, 57, 81]. Координационные связи  $\text{Ln--S}$  в комплексах **20** и **21** являются редким примером в химии лантаноидов и составляют: 2.9520(18) Å (**20**) и 2.9019(6) Å (**21**), что несколько больше, чем в известном силил-тиофосфиноил-алкилиденовом комплексе лантана  $[\text{MeC(NDIPP)CHC(Me)(NCH}_2\text{CH}_2\text{N(Me)}_2\text{)]La\{C(SiPh}_3\text{)PPh}_2\text{S}\}$  (2.840(1) Å) [134].

Расстояния  $\text{Ln--C}$  (2.655(2)-2.701(2)) по своим длинам близки расстояниям  $\text{Ln--C}$  в комплексах **14**: (2,627(2)-3,101(2) Å), **15-16**: (2.683(2)-2.788(2) Å), **17-19**: (2.646(2)-2.796(3) Å) и лежат в диапазоне значений, характерных для шести и семикоординационных бис(тетраметилалюминатных) комплексов РЗМ ( $[(\text{Cp}')\text{Nd(AlMe}_4\text{)}_2]$   $\text{Nd--C}$  2.6354(12)-2.7904(12) [117];  $[(\text{Tph})_2\text{N}_3]\text{Nd(AlMe}_4\text{)}_2$  ( $\text{Tph} = [2\text{-(2,4,6-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{]}$ ) ( $\text{Nd--C}$  2.562(5)-2.640(5) Å) [132];  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La(AlMe}_4\text{)}_2$   $\text{La--C}$  2.694(3)-2.802(4) [113];  $\text{Ln(Form)(AlMe}_4\text{)}_2$   $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Form} = \text{DippForm}$ ,  $\text{tBuForm}$ )  $\text{La--C}$  2.680(3)-2.720(3) [126];  $[\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-(AlMe}_3\text{)}\}\text{Ln(AlMe}_4\text{)}_2]$   $\text{La--C}$  2.691(1)-2.830(2),  $\text{Nd--C}$  2.630(2)-2.779(2) [119]).



**Рис. 12.** Молекулярные структуры комплексов **20** (La) и **21** (Nd). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-вероятностью. Атомы водорода и метильные группы фрагментов tBu и углеродные атомы Ph-фрагментов Ph<sub>2</sub>P=S групп не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): **20**: La(1)–S(1) 2.9520(18), La(1)–N(1) 2.508(5), La(1)–N(2) 2.520(5), La(1)–C(36) 2.696(6), La(1)–C(32) 2.697(7), La(1)–C(33) 2.760(6), La(1)–C(37) 2.883(7), N(1)–C(1) 1.353(8), N(2)–C(1) 1.335(8), N(2)–C(1)–N(1) 110.6(6); **21**: Nd(1)–S(1) 2.9019(6), Nd(1)–N(1) 2.4556(18), Nd(1)–N(2) 2.4786(19), Nd(1)–C(36) 2.639(2), Nd(1)–C(32) 2.655(2), Nd(1)–C(33) 2.701(2), Nd(1)–C(37) 2.875(2), N(1)–C(1) 1.358(3), N(2)–C(1) 1.329(3), N(2)–C(1)–N(1) 110.40(19).

## 2.5. Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами на основе дигалогенидных комплексов неодима с тридентатным амидинатным лигандом.

С целью изучения каталитической активности полученных бис(галогенидных) комплексов неодима **5** и **6** в полимеризации изопрена, была проведена серия каталитических тестов двух- и трехкомпонентных систем на их основе. Результаты представлены в Таблице 1.

Установлено, что двух-  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdI}_2(\text{THF})_2/\text{Al}i\text{Bu}_3$ ,  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdI}_2(\text{THF})_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , а так же трехкомпонентные системы  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdI}_2(\text{THF})_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}i\text{Bu}_3$  на основе амидинатдийодидного комплекса **5** не инициируют полимеризацию изопрена. Однако трехкомпонентная система на основе амидинатдихлоридного аналога  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdCl}_2(\text{THF})_2$  (**6**)  $\text{6}/\text{Al}i\text{Bu}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (мольное соотношение 1:10:1) оказалась способной катализировать полимеризацию изопрена, обеспечивая при комнатной температуре за 24 часа 38% конверсию 1000 эквивалентов мономера (Таблица 1, строка 1). Полученный образец полиизопрена обладает бимодальным молекулярно-массовым распределением, что свидетельствует о наличии в реакционной смеси нескольких каталитически активных частиц. Для полученного полимера характерна широкая полидисперсность ( $M_w/M_n = 4.46$ ), высокая молекулярная масса (до  $413.0 \times 10^3$ ) и очень высокое содержание *цис*-1,4 звеньев (99.4 %). Использование в качестве сокатализатора  $\text{AlMe}_3$  приводит к снижению каталитической активности: за тот же интервал времени конверсия достигла лишь 17%. При этом также наблюдалось и снижение стереоселективности процесса, содержание *цис*-1,4 звеньев составило 90.9 %.

**Таблица 1.** Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdCl}_2(\text{THF})_2/\text{AlR}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{AlR}_3 = \text{AlBu}^i_3, \text{AlMe}_3$ ) (1:10:1),  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdCl}_2(\text{THF})_2/\text{AlR}_3/\text{Pr}^i\text{OH}$  ( $\text{AlR}_3 = \text{AlBu}^i_3, \text{AlMe}_3$ ) (1:10:10),  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdCl}_2(\text{THF})_2/\text{AlR}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Pr}^i\text{OH}$  ( $\text{AlR}_3 = \text{AlBu}^i_3, \text{AlMe}_3$ ) (1:10:1:10).

| № | комплекс | Борат | $\text{AlR}_3$    | ROH   | t, час | $[\text{IP}]/[\text{Ln}]$ | Выход, (%) | Цис-1,4 | Транс-1,4 | 3,4- | $M_n(\times 10^{-3})^a$           | $M_w/M_n$    |
|---|----------|-------|-------------------|-------|--------|---------------------------|------------|---------|-----------|------|-----------------------------------|--------------|
| 1 | <b>6</b> | ТВ    | $\text{AlBu}^i_3$ | -     | 24     | 1000                      | 38         | 99.4    | 0.3       | 0.3  | 413.0 (94.7%)<br>6.5 (5.3%)       | 4.46<br>1.22 |
| 2 | <b>6</b> | -     | $\text{AlBu}^i_3$ | iPrOH | 24     | 1000                      | 75         | 97.7    | 0.6       | 1.7  | 102.3 (92.2%)<br>9099.4 (7.8%)    | 4.34<br>4.18 |
| 3 | <b>6</b> | ТВ    | $\text{AlBu}^i_3$ | iPrOH | 24     | 1000                      | 51         | 99.2    | 0.2       | 0.6  | 613.3 (98.5%)<br>1407.2 (1.5%)    | 3.44<br>1.60 |
| 4 | <b>6</b> | ТВ    | $\text{AlMe}_3$   | -     | 24     | 1000                      | 17         | 90.9    | 6.0       | 3.1  | 469.7 (86.4%)<br>2.6 (13.6%)      | 3.42<br>1.59 |
| 5 | <b>6</b> | -     | $\text{AlMe}_3$   | iPrOH | 24     | 1000                      | 63         | 97.8    | 0.6       | 1.6  | 2217.0 (98.6%)<br>213789.2 (1.4%) | 3.67<br>1.99 |
| 6 | <b>6</b> | ТВ    | $\text{AlMe}_3$   | iPrOH | 24     | 1000                      | 24         | 61.9    | 16.1      | 22.0 | 67.4 (96.2%)<br>43508.4 (3.8%)    | 5.66<br>3.76 |

Условия проведения полимеризации: комплекс (раствор в толуоле 10 мкмоль комплекса **6**, T: 25 °C); ТВ =  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

<sup>a</sup>Молекулярные массы полимеров определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов.

Известно, что каталитические системы, содержащие трис(галогениды) неодима в смеси с алюминийорганическими сокатализаторами и различными спиртами, широко применяются в промышленности для синтеза стереорегулярного *цис*-1,4 полиизопрена [135, 136]. Была исследована каталитическая активность трехкомпонентной системы на основе дихлоридного комплекса **6**, в которой борат  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  был заменен на изопропиловый спирт. Установлено, что системы, содержащие комплекс **6** в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором ( $\text{AlBu}^i_3$ ,  $\text{AlMe}_3$ ) и изопропиловым спиртом (мольное соотношение 1:10:10), инициируют полимеризацию изопрена (Таблица 1, строки 2, 5). При этом наблюдалось заметное возрастание каталитической активности: при загрузке 1000 эквивалентов мономера за 24 ч конверсия составила уже 63–75 %. Полученные полимеры при этом также демонстрируют бимодальное молекулярно-массовое распределение, уширенную полидисперсность ( $M_w/M_n$  до 4.34) и очень высокие значения молекулярных масс (до  $2217.0 \times 10^3$ ). *Цис*-1,4 селективность систем при этом сохраняется на высоком уровне (97.8 %).

Было установлено, что четырехкомпонентные системы **6**/ $\text{AlR}_3$ / $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ / $\text{Pr}^i\text{OH}$  ( $\text{AlR}_3 = \text{AlBu}^i_3$ ,  $\text{AlMe}_3$ ) (1:10:1:10) проявляют меньшую активность в полимеризации изопрена в сравнении с трехкомпонентными системами, содержащими изопропиловый спирт. Конверсия составляет 24–51% (Таблица 1, опыты 3, 6)) против 63–75%. Как видно из таблицы 1, комплекс  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdCl}_2(\text{THF})_2$  в составе различных каталитических систем, является достаточно эффективным катализатором полимеризации изопрена. Но, тем не менее, не позволяет получать полимеры с хорошим выходом за короткое время и индекс полидисперсности имеет высокое значение.

## 2.6. Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами на основе амидных комплексов лантаноидов с тридентатными амидинатными лигандами.

Как уже было отмечено, бис(амидные) комплексы РЗМ, несмотря на такие преимущества перед диалкильными комплексами, как высокая термическая стабильность и легкость получения, мало изучены в качестве инициаторов полимеризации диенов. В этой связи, нами была исследована каталитическая активность и селективность бис(амидных) комплексов в полимеризации изопрена. Каталитическая активность комплексов **7-11** в полимеризации изопрена была изучена в толуоле при комнатной температуре. Результаты полимеризации приведены в таблицах 2-4.

Установлено, что бинарные каталитические системы на основе бис(амидного) комплекса лантана  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**7**) (**7**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], (**7**/[PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], **7**/AlR<sub>3</sub>) не проявляют активности в полимеризации изопрена (толуол, 20°C). Трехкомпонентные системы **7**/AlR<sub>3</sub>/борат (борат: [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] или [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; AlR<sub>3</sub>: Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>3</sub>, Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>2</sub>H, AlMe<sub>3</sub>; мольное соотношение 1:10:1) оказались эффективными катализаторами полимеризации изопрена. Результаты каталитических тестов приведены в Таблице 2. Обнаружено, что активность трехкомпонентных систем **7**/[AlR<sub>3</sub>]/[борат] сильно зависит от природы алюминийорганического компонента. В присутствии Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>3</sub> время протекания полимеризации составляет 24 часа и приводит к получению полимера с высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев до 94.8%, независимо от вида используемого бората (Таблица 2, строки 1 и 4). Кроме того, в присутствии Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>3</sub> наблюдается высокий индекс полидисперсности (4.09-7.09). При использовании в качестве сокатализатора Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>2</sub>H время протекания полимеризации сокращается до 3 часов, а индекс полидисперсности уменьшается до 1.51-2.74. Каталитические системы, содержащие AlMe<sub>3</sub> **7**/[AlR<sub>3</sub>]/[борат], независимо от применяемого бората

демонстрируют высокую скорость полимеризации и узкие значения полидисперсности (2.09-1.39), однако полученные полимерные образцы характеризуются преимущественным содержанием *транс*-1,4 звеньев в полимерной цепи (Таблица 2, строки 3 и 6). При применении в качестве сокатализаторов  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  и  $\text{AlMe}_3$  природа бората принципиально не влияет на активность, селективность и молекулярно-массовое распределение трехкомпонентных систем. В случае трехкомпонентных систем, содержащих  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$  и  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , наблюдается высокое содержание *цис*-1,4 звеньев (95.57%) и бимодальное молекулярно массовое распределение, а при замене  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  бората на  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  наблюдается переключение *цис*-1,4 селективности на *транс*-1,4 (61.2%).

**Таблица 2.** Экспериментальные данные полимеризации изопрена, инициируемой каталитическими системами [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlR<sub>3</sub> (AlR<sub>3</sub> = AlBu<sup>*i*</sup><sub>3</sub>, AlMe<sub>3</sub>) (1:1:10); системами [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>2</sub>H (1:1:1).

|   | комплекс     | борат | AlR <sub>3</sub>                          | [IP]/<br>[Ln] | t, час | Выход,<br>(%) | <i>Цис</i> -1,4 | <i>Транс</i> -1,4 | 3,4- | M <sub>n</sub> (×10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|---|--------------|-------|-------------------------------------------|---------------|--------|---------------|-----------------|-------------------|------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | <b>7(La)</b> | TB    | 10Al <sup><i>i</i></sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000          | 24     | 100           | 92.9            | 4.2               | 2.8  | 65.1                                             | 4.09                           |
| 2 | <b>7(La)</b> | TB    | 1Al <sup><i>i</i></sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000          | 3      | 100           | 95.5            | 0.6               | 3.9  | 1258.2(48,2%)<br>53.5(51,7%)                     | 2.74<br>1.51                   |
| 3 | <b>7(La)</b> | TB    | 10AlMe <sub>3</sub>                       | 1000          | 2      | 100           | 40.9            | 57.8              | 1.3  | 101.9                                            | 2.09                           |
| 4 | <b>7(La)</b> | HNB   | 10Al <sup><i>i</i></sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000          | 24     | 100           | 94.8            | 0.2               | 5.0  | 133.1                                            | 7.09                           |
| 5 | <b>7(La)</b> | HNB   | 1Al <sup><i>i</i></sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000          | 3      | 100           | 34.4            | 61.2              | 4.4  | 16.2                                             | 1.74                           |
| 6 | <b>7(La)</b> | HNB   | 10AlMe <sub>3</sub>                       | 1000          | 2      | 100           | 33.1            | 63.9              | 3.0  | 64.9                                             | 2.39                           |

Условия проведения полимеризации: комплекс (раствор в толуоле 10 мкмоль комплекса **7**, T: 25 °C); TB = [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], HNB = [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

<sup>a</sup>Молекулярные массы полимеров определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов.

Моно(амидный) комплекс неодима  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**8**) проявляет активность в полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем (**8**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlR<sub>3</sub>: Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>3</sub>, Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>2</sub>H, AlMe<sub>3</sub>), результаты представлены в таблице 3. Несмотря на то, что полимеризация на моно(алкильных) комплексах лантаноидов уже была известна [137, 138], для моно(амидных) соединений примеров в литературе не было. Трехкомпонентная каталитическая система **8**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>3</sub> показывает наивысшую активность и позволяет конвертировать 1000 эквивалентов изопрена в полимер за 1 час, при этом полученный полимер обладают высокой *цис*-1,4 селективностью (до 94.5 %), но достаточно широкой полидисперсностью (8.57). В случае использования Me<sub>3</sub>Al в качестве сокатализатора (**8**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlMe<sub>3</sub>) время полимеризации увеличивается до 7 часов. С заменой алюминийорганической компоненты происходит переключение *цис*-1,4 селективности на *транс*-1,4 (61.7 % содержание *транс*-1,4 звеньев) и уменьшение индекса полидисперсности до 2.03. Самую низкую активность демонстрирует трехкомпонентная система (**8**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>2</sub>H): количественная конверсия изопрена достигается за 10 часов. Полимерные образцы, полученные с использованием этой системы, характеризуются высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев (91.0 %), бимодальным молекулярно-массовым распределением и средним индексом полидисперсности.

**Таблица 3.** Экспериментальные данные полимеризации изопрена, инициируемой каталитическими системами [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Nd[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlR<sub>3</sub> (AlR<sub>3</sub> = AlBu<sup>*i*</sup><sub>3</sub>, AlMe<sub>3</sub>) (1:1:10); системами [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Nd[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>2</sub>H (1:1:1).

|   | комплекс     | борат | AlR <sub>3</sub>                          | [IP]/<br>[Ln] | t,<br>час | Выход,<br>(%) | <i>Цис</i> -1,4 | <i>Транс</i> -1,4 | 3,4- | M <sub>n</sub> (×10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|---|--------------|-------|-------------------------------------------|---------------|-----------|---------------|-----------------|-------------------|------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | <b>8(Nd)</b> | TB    | 10Al <sup><i>i</i></sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000          | 1         | 100           | 94.5            | 2.8               | 2.7  | 75.8                                             | 8.57                           |
| 2 | <b>8(Nd)</b> | TB    | 1Al <sup><i>i</i></sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000          | 10        | 100           | 91.0            | 1.5               | 7.5  | 1286.9(75,7%)<br>54.9(24,3%)                     | 2.79<br>1.58                   |
| 3 | <b>8(Nd)</b> | TB    | 10AlMe <sub>3</sub>                       | 1000          | 7         | 100           | 32.1            | 61.7              | 6.2  | 45.5                                             | 2.03                           |

Условия проведения полимеризации: комплекс (раствор в толуоле 10 мкмоль комплекса **8**, T: 25 °C); TB = [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], HNB = [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

<sup>a</sup>Молекулярные массы полимеров определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов.

Экспериментальные данные по полимеризации изопрена на амидных комплексах **9-11**, содержащих тридентатный амидинатный лиганд с дифенилфосфиноксидной группой, представлены в таблице 4. Установлено, что комплексы  $\{2-[(P(O)Ph_2)C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]Ln[N(SiMe_3)_2]_2$   $Ln = Y(9), Nd(10), La(11)$ , равно как и бинарные системы (**9-11**/  $AlR_3$ :  $Al^iBu_3$ ,  $Al^iBu_2H$ ; **9-11**/  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ ) не активны в полимеризации изопрена. Комплексы **9-11** проявляют активность в полимеризации изопрена лишь в составе трехкомпонентных систем **9-11**/ $AlR_3$ /( $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ ). Установлено, что активность диамидных комплексов в составе трехкомпонентных систем зависит от многих факторов: от ионного радиуса центрального иона металла, природы бората и алюминийорганических сокатализаторов. Комплексы иттрия и неодима способны обеспечить 45-100 % конверсию 1000 эквивалентов мономера в полимер за 1 час. Тогда как близкая к количественной конверсия 1000 эквивалентов мономера в присутствии комплекса лантана **11** ( $\{2-[(P(O)Ph_2)C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]Ln[N(SiMe_3)_2]_2$ ), имеющего наибольшую величину ионного радиуса, достигается лишь за 24 часа. Для комплекса **9** ( $\{2-[(P(O)Ph_2)C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]Y[N(SiMe_3)_2]_2$ ) не обнаружено влияния природы бората или алюминийорганической компоненты: для обоих боратов  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$  и любой  $AlR_3$  ( $Al^iBu_3$ ,  $Al^iBu_2H$ ) конверсия составляет 92-100%. Напротив, активность комплекса неодима **10** ( $\{2-[(P(O)Ph_2)C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]Nd[N(SiMe_3)_2]_2$ ) значительно подвержена влиянию природы  $AlR_3$ . На системах, содержащих комплекс неодима **10** и  $Al^iBu_3$ , независимо от природы бората за 1 час конверсия достигает 45-64 %, а при замене  $Al^iBu_3$  на  $Al^iBu_2H$  за то же время конверсия составляет 84-100 %. При этом на трехкомпонентных системах **10**/ $Al^iBu_3$ /( $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ ) образуется полимер с высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев (88.7 %) и высоким значением индекса молекулярно-массового распределения (9.06-9.46), а при замене  $Al^iBu_3$  на

$\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$  селективность процесса практически не меняется, тогда как индексы полидисперсности значительно снижаются (1.21-1.62). Такое наблюдение может быть объяснено большей эффективностью  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$  в качестве передатчика цепи [137], а также, вероятно, изменением природы и геометрии каталитического центра. Интересно отметить, что системы на основе диамидного комплекса лантана **11**, менее зависимы от природы алюминийорганического сокатализатора, конверсия (94-100 %) на трехкомпонентных системах, независимо от бората и алюминийорганического сокатализатора, достигается за 24 часа. В то же время, каталитические системы, содержащие  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ , обладают меньшей *цис*-1,4 селективностью в сравнении с системами, содержащими  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  в качестве сокатализатора. Так, образцы полиизопрена, полученные с использованием  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ , содержат 45.2-88.7% *цис*-1,4 звеньев, тогда как в присутствии  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$  были получены полимеры, содержащие 38.6-72.3 % *цис*-1,4 звеньев. Так же были проведены исследования влияния соотношения  $[\text{Ln}]/[\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}]$  на молекулярную массу и микроструктуру образцов полиизопрена. С этой целью нами были проведены каталитические тесты с системами (9-11)/ $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ /борат ( $[\text{Ln}]/[\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}]/[\text{борат}] = 1:1:1$ ; борат =  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ), содержащими один эквивалент  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ . Установлено, что уменьшение соотношения  $[\text{Ln}]/[\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}]$  в случае систем, содержащих комплекс иттрия, приводит к заметному снижению каталитической активности, в то время как системы на основе диамидов Nd и La показали сопоставимые эффективности инициирования полимеризации изопрена. Также было установлено, что трехкомпонентные системы, содержащие один эквивалент  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ , проявили более высокую *цис*-1,4 селективность в сравнении с системами, которые содержат 10 эквивалентов  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$  для всех трех диамидных комплексов. Особенно заметное влияние соотношения  $[\text{Ln}]/[\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}]$  на *цис*-1,4 селективность наблюдалось для систем на основе комплекса лантана **11** (для сравнения: 38.6 vs. 70.6% (ТВ) и 39.7 vs. 78.9% (HNB)).

Если сравнивать результаты каталитических тестов бис(амидных) комплексов с различными амидинатными лигандами заметно, что комплекс лантана  $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**7**), содержащий лиганд **2**, является более активным и селективным катализатором полимеризации изопрена, чем, комплекс лантана  $\{2\text{-}[(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\}\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**11**), содержащий более объемный тридентатный амидинатный лиганд **3**. Такая разница в активности и селективности комплексов, скорее всего, связана с отсутствием координации метокси группы лиганда, в комплексе **7**, на центральный ион металла. Таким образом можно сделать вывод, что в случае бис(амидных) комплексов лантаноидов, комплексы, содержащие бидентатные и менее объемные амидинатные лиганды, эффективнее в реакциях полимеризации изопрена. Такая тенденция подтверждается литературными данными [139-141] и является противоположной, той что наблюдается для бис(алкильных) комплексов [56].

**Таблица 4.** Экспериментальные данные полимеризации изопрена, инициируемой каталитическими системами {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)} Ln[(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ln = Y(**9**), Nd(**10**), La(**11**)/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/nAlR<sub>3</sub> (AlR<sub>3</sub> = AlBu<sup>i</sup><sub>3</sub>, Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H AlMe<sub>3</sub>).

|    | компл<br>екс    | борат | AlR <sub>3</sub>                     | [IP]/[Ln] | t, ч | Выход,<br>(%) | <i>Цис</i> -1,4 | <i>Транс</i> -1,4 | 3,4- | M <sub>n</sub> (×10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|----|-----------------|-------|--------------------------------------|-----------|------|---------------|-----------------|-------------------|------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1  | ( <b>9</b> )Y   | TB    | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>   | 1000      | 1    | 92            | 76.2            | 18.2              | 5.6  | 30.6                                             | 4.18                           |
| 2  | ( <b>9</b> )Y   | HNB   | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>   | 1000      | 1    | 97            | 78.5            | 17.2              | 4.3  | 42.5                                             | 2.25                           |
| 3  | ( <b>9</b> )Y   | TB    | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000      | 1    | 100           | 72.3            | 21.4              | 6.3  | 19.0                                             | 1.58                           |
| 4  | ( <b>9</b> )Y   | HNB   | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000      | 1    | 96            | 71.5            | 21.9              | 6.6  | 10.0                                             | 1.53                           |
| 5  | ( <b>9</b> )Y   | TB    | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H  | 1000      | 1    | 54            | 76.7            | 15.0              | 8.3  | 95.93% 62.5<br>4.07% 2.0                         | 1.70<br>1.52                   |
| 6  | ( <b>9</b> )Y   | HNB   | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H  | 1000      | 1    | 78.8          | 79.4            | 15.8              | 4.8  | 55.5                                             | 1.47                           |
| 7  | ( <b>10</b> )Nd | TB    | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>   | 1000      | 1    | 64            | 82.6            | 9.6               | 7.8  | 19.7                                             | 9.06                           |
| 8  | ( <b>10</b> )Nd | HNB   | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>   | 1000      | 1    | 45            | 88.7            | 4.9               | 6.4  | 13.7                                             | 9.46                           |
| 9  | ( <b>10</b> )Nd | TB    | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000      | 1    | 100           | 55.9            | 37.4              | 6.7  | 11.2                                             | 1.23                           |
| 10 | ( <b>10</b> )Nd | HNB   | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000      | 1    | 95            | 55.9            | 34.7              | 9.4  | 14.6                                             | 1.21                           |
| 11 | ( <b>10</b> )Nd | TB    | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H  | 1000      | 1    | 84.3          | 68.6            | 23.0              | 8.4  | 59.3                                             | 1.22                           |
| 12 | ( <b>10</b> )Nd | HNB   | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H  | 1000      | 1    | 100           | 89.6            | 3.4               | 7.0  | 115.3                                            | 1.62                           |
| 13 | ( <b>11</b> )La | TB    | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>   | 1000      | 24   | 94            | 45.2            | 46.8              | 8.0  | 13.4                                             | 2.76                           |
| 14 | ( <b>11</b> )La | HNB   | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>   | 1000      | 24   | 100           | 61.3            | 32.0              | 6.7  | 57.6                                             | 1.69                           |
| 15 | ( <b>11</b> )La | TB    | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000      | 24   | 96            | 38.6            | 52.0              | 9.4  | 8.4                                              | 2.21                           |
| 16 | ( <b>11</b> )La | HNB   | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000      | 24   | 100           | 39.8            | 52.7              | 7.5  | 6.7                                              | 2.96                           |
| 17 | ( <b>11</b> )La | TB    | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H  | 1000      | 24   | 100           | 70.6            | 22.4              | 7.0  | 134.1                                            | 1.20                           |
| 18 | ( <b>11</b> )La | HNB   | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H  | 1000      | 24   | 92            | 78.9            | 12.0              | 9.1  | 123.9                                            | 1.12                           |

Условия: комплекс (10 ммоль в толуоле, [AlR<sub>3</sub>] : [Ln] : [borate] = 10/1/1, 1/1/1, T: 25 °C); HNB = [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], TB = [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>].<sup>a</sup>Молекулярные массы полимеров определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов.

## 2.7. Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами на основе бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантаноидов с амидинатными лигандами различной дентатности.

Гомогенные мультикомпонентные катализаторы типа Циглера-Натта широко используются в промышленности для синтеза полидиенов и полиолефинов, что требует дальнейших исследований и усовершенствований таких систем, позволяющих улучшить контроль над процессом полимеризации. Одной из наиболее удобных моделей для исследования каталитического механизма, а также реальных каталитических частиц, возникающих в трехкомпонентных системах типа Циглера-Натта, являются бис(тетраметилалюминатные) комплексы лантаноидов  $LLn(AlMe_4)_2$ . [66, 106, 107, 123, 142]

В этой связи была исследована каталитическая активность бинарных систем на основе комплексов **13-18** и **20-21** в полимеризации изопрена. Экспериментальные данные каталитических тестов, проведенных при комнатной температуре в толуоле, представлены в Таблице 5. Прежде всего, как и ожидалось, комплексы **13-18** и **20-21**, а также бинарные системы **13-18**, **20-21**/ $AlR_3$  ( $AlR_3 = AlMe_3, Al^iBu_2H, Al^iBu_3$ ), оказались неактивными. Напротив, в выбранных экспериментальных условиях бинарные системы **13-18**, **20-21**/ $TB, HNB$  ( $TB = [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ,  $HNB = [PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ ) демонстрируют каталитическую активность в полимеризации изопрена и приводят к образованию преимущественно 1,4-*цис*-полиизопрена с высокой молекулярной массой. Применение комплексов **13-18**, **20-21** в каталитической полимеризации изопрена позволяет проследить влияние таких факторов, как: дентатность амидинатного лиганда и наличие донорных групп, размер ионного радиуса металлического центра и природы бората.

**Таблица 5.** Экспериментальные данные полимеризации изопрена, инициируемой бис(тетраметилалюминатными) комплексами [2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(*t*Bu)N-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=La (**13**), Nd (**14**)), [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=La (**15**), Nd (**16**)), {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=La (**17**), Nd (**18**)), {2-[P(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=La (**20**), Nd (**21**)) в составе двухкомпонентных систем: **13-18, 20-21** / [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>].

|    | комплекс       | борат | [IP]/[Ln] | t,<br>мин. | Выход,<br>% | Цис-1,4 | Транс-1,4 | 3,4- | M <sub>n</sub> (×10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|----|----------------|-------|-----------|------------|-------------|---------|-----------|------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1  | <b>13</b> (La) | TB    | 1000      | 120        | 60          | 27.6    | 66.8      | 5.6  | 11.3                                             | 5.69                           |
| 2  | <b>13</b> (La) | HNB   | 1000      | 120        | 45          | 87.8    | 1.7       | 10.5 | 1079.4                                           | 3.89                           |
| 3  | <b>14</b> (Nd) | TB    | 1000      | 5          | 100         | 81.8    | 15.2      | 3.0  | 205.9                                            | 2.45                           |
| 4  | <b>14</b> (Nd) | HNB   | 1000      | 60         | 100         | 96.2    | 0.9       | 2.9  | 1164.4                                           | 1.61                           |
| 5  | <b>15</b> (La) | TB    | 1000      | 1440       | 84          | 99.0    | 0.5       | 0.5  | 471.0                                            | 3.00                           |
| 6  | <b>15</b> (La) | HNB   | 1000      | 1440       | 30          | 86.9    | 9.1       | 4.0  | 562.1                                            | 2.52                           |
| 7  | <b>16</b> (Nd) | TB    | 1000      | 60         | 100         | 50.3    | 45.6      | 4.1  | 39.8                                             | 1.63                           |
| 8  | <b>16</b> (Nd) | HNB   | 1000      | 1440       | 30          | 99.0    | 0.5       | 0.5  | 1077.0                                           | 2.73                           |
| 9  | <b>17</b> (La) | TB    | 1000      | 1440       | 3.5         | 41.6    | 49.5      | 8.9  | 43.2                                             | 1.15                           |
| 10 | <b>17</b> (La) | HNB   | 1000      | 2880       | -           | -       | -         | -    | -                                                | -                              |
| 11 | <b>18</b> (Nd) | TB    | 1000      | 1200       | 100         | 55.5    | 44.5      | 0    | 665.0                                            | 2.17                           |
| 12 | <b>18</b> (Nd) | HNB   | 1000      | 1440       | 100         | 66.9    | 33.1      | 0    | 969.1                                            | 2.75                           |
| 13 | <b>20</b> (La) | TB    | 1000      | 1440       | 2           | 88.7    | 6.4       | 4.9  | 291.2                                            | 2.39                           |
| 14 | <b>20</b> (La) | HNB   | 1000      | 2880       | -           | -       | -         | -    | -                                                | -                              |
| 15 | <b>21</b> (Nd) | TB    | 1000      | 240        | 100         | 87.0    | 3.3       | 9.7  | 913.5                                            | 1.92                           |
| 16 | <b>21</b> (Nd) | HNB   | 1000      | 180        | 100         | 89.5    | 0.4       | 10.1 | 1207.3                                           | 1.99                           |

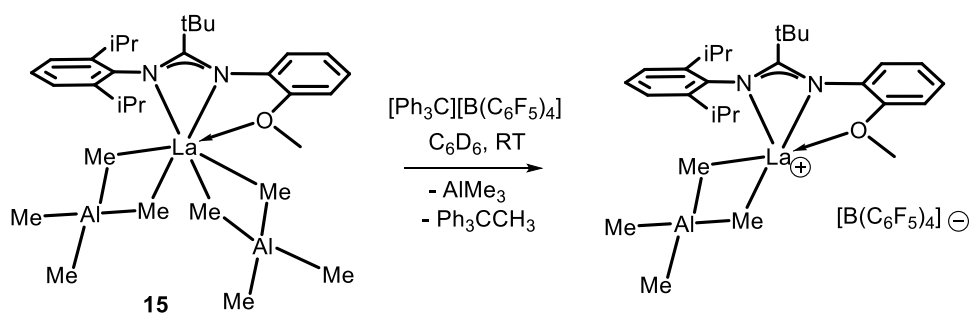
Условия: комплекс (10 ммоль в толуоле, [AlR<sub>3</sub>]/[Ln]/[borate] = 10/1/1, 1/1/1, T: 25 °C); HNB = [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], TB = [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. <sup>a</sup>Молекулярные массы полимеров определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов.

Анализ полученных данных показывает, что системы на основе комплексов неодима в идентичных условиях во всех случаях независимо от лиганда проявляют более высокую каталитическую активность в процессе полимеризации изопрена в сравнении с такими же комплексами лантана. Что подтверждает факт того, что неодим является самым оптимальным металлом в полимеризации изопрена [19]. Конверсия 1000 эквивалентов мономера в полимер равная 100% достигается на двухкомпонентных системах на основе комплексов неодима, независимо от вида бората, за значительно более короткое время (5-1440 минут), чем для систем на основе комплексов лантана (1440-2880 минут).

Исследование влияния природы бората показало, что двухкомпонентные системы (**13-16, 18, 19, 21** /  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ), проявляют высокую *цис*-1,4-селективность, достигающую (87-99 %) (таблица 5, строки 2, 4, 8, 12, 16). В то же время на двухкомпонентных системах, содержащих комплексы лантана **17, 20** и HNB (**17, 20**/  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) полимеризация не идет. При этом полимеризация, на двухкомпонентных системах с  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  идет на всех комплексах, но большинство систем демонстрируют менее селективные превращения (*цис*-1,4-селективность 27-88 %), хотя в отдельных случаях *цис*-1,4-селективность достигает 99%. Бинарные каталитические системы, содержащие комплексы **13, 14, 15, 16, 21**/  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (таблица 5, строки 2, 4, 5, 8, 15, 16), независимо от природы бората, продемонстрировали самую высокую *цис*-1,4 селективность (87.0-99,0%). Полученные образцы полимеров имеют высокие молекулярные массы ( $471.0-1164.4 \times 10^3$ ) и умеренную полидисперсность ( $M_n/M_w = 1.61-3.89$ ). Кривые ГПХ показали, что все образцы полимеров, полученные с помощью бинарных каталитических систем, характеризуются мономодальным распределением, что свидетельствует о прохождении полимеризации на каталитических сайтах, имеющих одинаковую природу и строение.

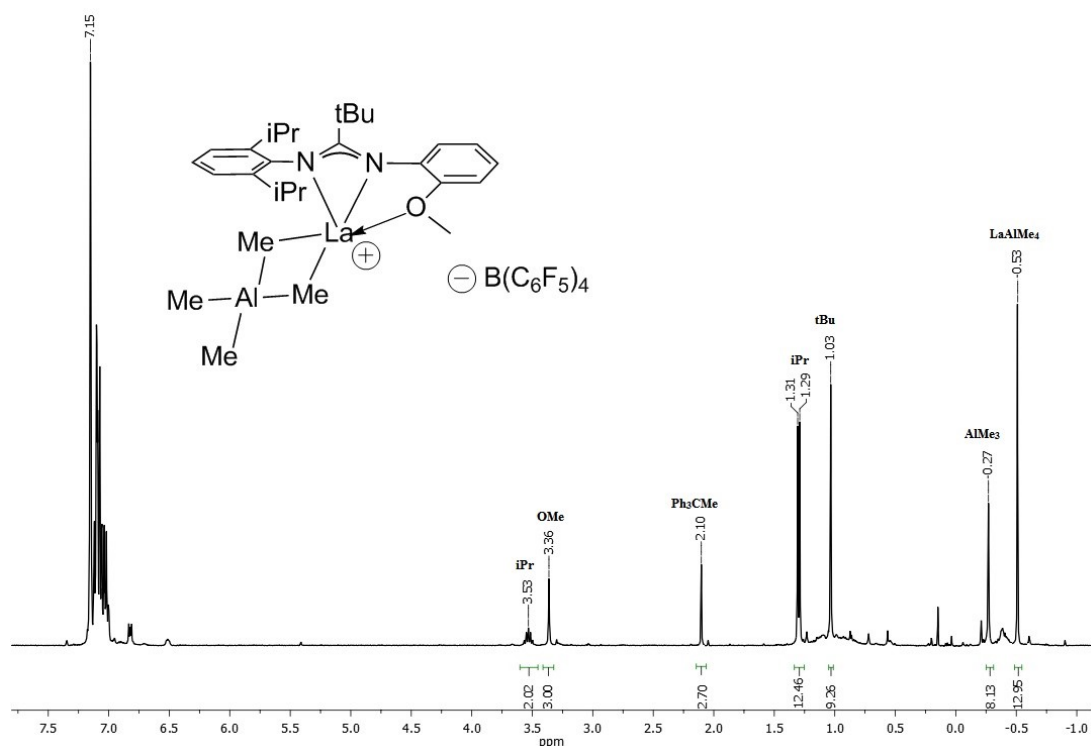
Кроме того, обнаружено, что введение донорных групп  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$  в амидинатный лиганд во всех случаях, независимо от металла, заметно снижает скорость полимеризации (строки 1-4 vs. 5-16, таблица 5). Но если для комплексов с амидинами, содержащими  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$  группы время полимеризации в среднем составляет 24 часа (строки 5-12, таблица 5), то для комплекса неодима с амидином, содержащим  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$  группу конверсия, равная 100%, достигается за 3-4 часа (строки 15-16, таблица 5). Эта тенденция противоположна той [56], что ранее наблюдалась для полимеризации изопрена, катализируемой трехкомпонентными системами на основе бис(алкильных) комплексов иттрия, координированных бидентатным  $[\text{tBuC}(\text{N}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  [143] и тридентатными  $[\text{tBuCN}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{N}-2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  [44] {2- $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}$  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$  [57] амидинатными лигандами. Для этих систем введение в амидинатный лиганд групп  $2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  и  $2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4$  приводило к увеличению каталитической активности в шесть раз [56]. По всей видимости, активность бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантана и неодима возрастает при переходе от комплексов, содержащих тридентатный амидинатный лиганд с донорными группами, являющимися жесткими основаниями Льюиса ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ ) к комплексам, содержащим амидин с мягким основанием Льюиса  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$ , и к бидентатному амидинатному лиганду.

С целью установления природы активной частицы, образующейся в бинарных каталитических системах, был проведен ЯМР-мониторинг реакции комплекса лантана **15** одним эквивалентом  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ . Реакция проводилась в ЯМР-ампуле при комнатной температуре в растворе дейтерированного бензола (Схема 10).



**Схема 10. ЯМР-реакция комплекса лантана 15**

Реакция протекает мгновенно, сопровождаясь исчезновением сигналов алюминатных групп исходного комплекса **15** и появлением сигналов свободных  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{Ph}_3\text{CMe}$ , а также сигналов алюминатной группы нового катионного тетраметилалюминатного комплекса  $\{[2-(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{La}(\text{AlMe}_4)\}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (Рисунок 13). Амидинатный лиганд, остается координирован на ион лантана, что подтверждает незначительный сдвиг сигналов лиганда в более сильную область спектра [106]. Переноса амидинатного лиганда на ион алюминия или процессов его распада, как это было ранее описано в литературе, не наблюдалось [122, 144]. Аналогичное образование каталитической частицы ранее сообщалось в работе Y. Yao и соавторов [106], где реакция комплекса  $[(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Y}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_2$  с  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  приводит к образованию катионного  $\beta$ -дикетиминатного гетероядерного комплекса  $\{[(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Y}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2\}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , который является истинным катализатором полимеризации изопрена.



**Рисунок 13.**  $^1\text{H}$  NMR (400 МГц, *d*-бензол, 25 °С) спектр реакции комплекса **15** с одним эквивалентом  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

Ранее группа под руководством Ноу продемонстрировала, что комплекс  $[\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_4i\text{Pr}_{2-2,6})_2]\text{Y}(\text{o-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  является превосходной каталитической системой для изоспецифической 3,4-полимеризации изопрена, в то время как система  $[\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_4i\text{Pr}_{2-2,6})_2]\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  обеспечивает высокую 1,4-*цис* селективность [105]. Предположительно переключение селективности с 3,4- на 1,4-*цис* может быть связано с участием катионной гетеробиметаллической Y/Al каталитической частицы. Поэтому с целью изучения влияния добавок алюминийорганического соединения к бинарным системам **13-18**, **20-21**/  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , в качестве катализаторов полимеризации изопрена были испытаны также трёхкомпонентные системы **13-21**/  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/n\text{AlR}_3$ . Для этой цели были выбраны наиболее часто используемые алюминийорганические соактиваторы ( $\text{AlR}_3 = \text{AlMe}_3, \text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}, \text{Al}^i\text{Bu}_3$ ). Было интересно исследовать, будут ли в данной ситуации алюминийорганические соединения играть

только роль передатчика цепи в процессе полимеризации, или также будут изменять геометрию и природу каталитических центров, приводя к образованию полимеров с другими свойствами и характеристиками. Результаты полимеризации приведены в таблице 6.

Обнаружено, что полимеризация протекает значительно быстрее на трехкомпонентных каталитических системах **13-21**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/nAlR<sub>3</sub>, по сравнению с бинарными **13-18**, **20-21**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. Системы **13-16**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> (молярное соотношение 1: 1: 10) обладают высокой каталитической активностью и позволяют превратить 1000 эквивалентов мономера в полимер с конверсией 90–100% в течение 5–10 мин. Трехкомпонентная система **13**/[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/10Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> позволяет достичь 90% конверсии мономера (1000 экв.) за 60 мин. В случае трехкомпонентных систем **17-21**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> полная конверсия 1000 экв. мономера в полимер достигается за время от 5 минут до 24 ч, и даже в этом случае это вдвое быстрее, чем на аналогичных двухкомпонентных системах, без добавления Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>.

Ранее было показано, что использование Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H вместо Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> в трехкомпонентных системах [Ln]/борат/10AlR<sub>3</sub> позволяет получать образцы полиизопрена с более узким молекулярно-массовым распределением при сохранении высокой каталитической активности такой системе [90]. Однако из-за высокой эффективности Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H в качестве агента передачи цепи молекулярные массы полимеров снижаются [137]. Учитывая эти факты, наиболее рациональным способом получения полиизопрена с высокой молекулярной массой и узкой полидисперсностью является использование каталитических систем, содержащих 1 эквивалент Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H. Трехкомпонентные системы, содержащие Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H (**13-21**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H, молярное соотношение 1:1:1), также

демонстрируют высокую активность в полимеризации изопрена: 82-100% конверсии 1000 эквивалентов мономера были достигнуты за 5-120 минут. Более того, системы **16**, **17**, **18**, **20**/[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H оказались более активными по сравнению с аналогичными системами, содержащими Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> (таблица 6, строки 21, 22, 27, 28, 33, 34, 41, 42).

При использовании AlMe<sub>3</sub> в качестве сокатализатора (молярное соотношение 1: 1: 10) активность трехкомпонентных систем в большинстве случаев снижается независимо от типа бората ([Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] или [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]). Полная конверсия мономера в полимер на трехкомпонентных системах **13**, **17**, **18**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlMe<sub>3</sub> достигается за 24 ч, причем активность этих систем не зависела от природы бората. Активность трехкомпонентных систем **14**, **16**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlMe<sub>3</sub> не изменилась (100% конверсия за 5 мин (**14**) и 100% за 30 минут (**16**)). В случае комплекса **15** полная конверсия 1000 эквивалентов изопрена в полимер достигается за 40 минут **15**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/AlMe<sub>3</sub>, против 10 минут на трехкомпонентных системах, содержащих Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> и Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H в качестве сокатализатора. На комплексах **20** и **21**, содержащих тридентатный амидинатный лиганд с донорной дифенилфосфинсульфидной группой, полимеризация на трехкомпонентных системах с AlMe<sub>3</sub> в виде сокатализатора, не идет.

Для этой серии результатов (таблица 6) тренды влияния размера металла и природы бората, которые наблюдались для бинарных систем, в основном сохраняются. Трёхкомпонентные системы на основе комплексов Nd проявляют более высокую активность (100% конверсии за 5 минут), чем аналоги La (3.5-100% конверсии за 10-1200 минут) и Sm (3-6% конверсии за 24 часа).

Среди комплексов, содержащих бидентатный амидинатный лиганд, комплексы лантана демонстрируют лучшую *цис*-селективность в сравнении с

комплексами неодима, независимо от вида алюминийорганического сокатализатора. Трехкомпонентные каталитические системы на основе комплекса лантана **13** ( $[[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{tBu})\text{N-}2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{La}(\text{AlMe}_4)_2$ ) обеспечивают преимущественное образование 1,4-*цис* полиизопрена с селективностью 61.0-94.0%, в то время как аналогичные каталитические системы на основе комплексов неодима показывают 1,4-*цис* селективность в пределах 49.3-75.8%. Замена  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  на  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  в трехкомпонентных системах на основе комплекса лантана **13** в случае сокатализаторов  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  и  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$  заметно снижает 1,4-*цис* селективность полученных полимеров. Напротив, при использовании  $\text{AlMe}_3$  сокатализатора в комбинации с HNB ( $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) происходит более селективное превращение (82.8% 1,4-*цис* звеньев). При использовании трехкомпонентных систем на основе комплекса неодима **14**, **14**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}^i\text{Bu}_3$ ,  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ ,  $\text{AlMe}_3$  независимо от алюминийорганической компоненты снижается 1,4-*цис*-селективность (49.3-75.8 %) (таблица 6, строки 7-12), по сравнению с полимером, полученным на двухкомпонентных системах **14**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (81.8-96.2 % 1,4-*цис* звеньев; таблица 5, строки 3-4). Таким образом, в случае комплекса лантана **13**, содержащего бидентатный амидин, добавление алюминийорганического сокатализатора повысит содержание *цис*-1,4 звеньев в образующемся полимере. При этом в комплексе неодима **14**, содержащего тот же лиганд, на двухкомпонентных системах образуется полиизопрен с лучшей стереоселективностью по сравнению с трехкомпонентными.

В отличие от систем, содержащих комплекс **13**, трехкомпонентные системы на основе комплекса **15**, содержащего тридентатный лиганд с анизольным фрагментом **15**/TB, HNB/ $n\text{AlR}_3$  ( $\text{AlMe}_3$ ,  $n = 10$ ;  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ ,  $n = 1$ ;  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ ,  $n = 10$ ), оказались неспособными обеспечить стереоселективность полимеризация изопрена: полученные полимеры содержат 34.7-56.0 % *цис*-

1,4 звеньев. Однако следует отметить, что в образце полимера, полученном с использованием **15**/HNB/1Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H, наблюдалось небольшое преобладание звеньев *транс*-1,4 (61.3%) (таблица 6, строка 16). На трехкомпонентных системах, содержащих комплекс неодима **16** (**16**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/nAlR<sub>3</sub>), *цис*-1,4-селективность варьируется в широких пределах (49.1-84.0%). Содержание *цис*-1,4 звеньев равное 84.0% достигается на трехкомпонентной системе **16**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>; самая низкая *цис*-1,4 селективность наблюдается на системе **16**/ [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H. В этом случае, так же как и в случае комплекса неодима **14**, содержащего бидентатный амидинатный лиганд, наблюдается ухудшение характеристик полученных полимеров в сравнении с двухкомпонентной системой **16**/ [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], при использовании которой получался полимер с очень высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев (99.0%), высокой молекулярной массой (M<sub>n</sub> = 1077.0) и умеренной полидисперсностью (2.73).

Трехкомпонентные системы на основе комплексов лантана **20** и неодима **21** с амидинатным лигандом, содержащим группу Ph<sub>2</sub>P=S, и AlMe<sub>3</sub> оказались не активными в полимеризации изопрена. В присутствии Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> и Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H, и в случае комплекса лантана, и в случае неодима, *цис*-1,4 селективность сохраняется на высоком уровне **20**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/10 Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 1 Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H (содержание 1,4-*цис*-звеньев 61.2-77.4%) и **21**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/10 Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 1 Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H (содержание 1,4-*цис*-звеньев 66.2-76.0%). Также, как и для большинства бис(тетраметилалюминатных) комплексов, для комплексов **20** и **21**, селективность полимеризации, инициируемой двухкомпонентными системами, остается выше. Влияние природы боковой донорной группы (жесткой P=O vs. мягкой P=S) на каталитическую активность тройных систем отчетливо проявляется только в случае комплексов неодима **18** и **21**. Таким образом, для обоих боратов, Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> и Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H, системы на основе

комплекса **21**, координированного лигандом с мягкой группой P=S, обладают гораздо более высокой активностью по сравнению с **18**.

Образцы полимеров, полученных в присутствии двухкомпонентных систем **13-18**, **20-21**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] характеризуются сильным разбросом значений индекса полидисперсности (1.15-5.69) (таблица 5). В отдельных случаях наблюдаются очень низкие значения индекса полидисперсности **17**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] ( $M_n=43.2\times10^3$ ,  $M_w/M_n=1.15$ ), **18**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] ( $M_n=39.8\times10^3$ ,  $M_w/M_n=1.63$ ), но при этом полимеры обладают невысокими молекулярными массами. Среди двухкомпонентных систем на основе комплекса неодима **14** в сочетании с [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] удается получить полиизопрен с высокой молекулярной массой и низким значением индекса полидисперсности ( $M_n=1164.0\times10^3$ ,  $M_w/M_n=1.61$ ). Образцы полимеров, полученные в присутствии трехкомпонентных систем **13**, **14**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] /nAlR<sub>3</sub> (AlMe<sub>3</sub>, n = 10; Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H, n = 1; Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, n = 10), обладают высокими молекулярными массами ( $M_n = 82.7-793.3\times10^3$ ) и довольно узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 1.21-2.34$ ). Среди трехкомпонентных систем на основе **13** и **14** только комплекс **13** в сочетании с ТВ и Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H позволяет получать полимер с высокой  $M_n$  и низкой полидисперсностью ( $M_n = 752.6\times10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.21$ ) (таблица 6, строка 3). Комплекс лантана **15** при обработке [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] или [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] и AlR<sub>3</sub> (Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, AlMe<sub>3</sub>, Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H) дает полимеры, характеризующиеся заметно более низкой молекулярной массой  $M_n$  ( $31.8-131.1\times10^3$ ), но, все же, довольно узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 1.57-1.85$ ). В тех же условиях на системах **16**/ТВ, HNB/nAlR<sub>3</sub> (AlMe<sub>3</sub>, n = 10; Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H, n = 1; Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, n = 10) образуются полимеры с более высокими значениями полидисперсности ( $M_w/M_n = 2.42-5.99$ ) и большим разбросом молекулярных масс ( $M_n = 58.5-349.7\times10^3$ ). Добавление одного эквивалента Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H к системам на основе комплекса неодима **18** (**18**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/ 1Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H) позволяет

заметно снизить значения  $M_w/M_n$ , но при этом снижаются и молекулярные массы полимеров ( $M_n = 66.4-72.7 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.13$ ) по сравнению с аналогичными двухкомпонентными системами без добавления  $1Al^iBu_2H$  (таблица 5, строки 11-12; таблица 6, строки 33-34). На трехкомпонентной системе **18**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/10Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> также удастся получить полимер с узкой полидисперсностью и достаточно высокой молекулярной массой ( $M_n = 91.4 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.17$ ), а вот в присутствии AlMe<sub>3</sub> увеличивается полидисперсность ( $M_w/M_n = 2.21$ ) и увеличивается молекулярная масса ( $M_n = 178.4-72.7 \times 10^3$ ) **18**/ [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/10AlMe<sub>3</sub>. Для комплекса лантана **17** с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим донорную дифенилфосфиноксидную группу, добавление любого алюминийорганического сокатализатора к двухкомпонентным системам ухудшает значение молекулярно-массового распределения, хотя молекулярные массы полиизопрена увеличиваются. Если в случае добавления одного эквивалента Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H **17**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/ 1Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H ( $M_n = 39.6-70.5 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.43-1.53$ ) полидисперсность немного превышает значения, полученные на двухкомпонентных системах ( $M_n = 43.2 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.15$ ), то в присутствии 10AlMe<sub>3</sub> (**17**/ [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/10AlMe<sub>3</sub>) полидисперсность значительно возрастает, но при этом растет и молекулярная масса ( $M_n = 279.3 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 3.40$ ). На трехкомпонентной системе на основе комплекса самария **19** (**19**/[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/ 10Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>) удастся получить полимер с узким значением молекулярно-массового распределения ( $M_n = 24.3 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ ). Образцы полимеров, полученные на трехкомпонентных системах **20**/TB, HNB/nAlR<sub>3</sub> (AlMe<sub>3</sub>, n = 10; Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H, n = 1; Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, n = 10) независимо от вида бората и алюминийорганического сокатализатора обладают узким молекулярно-массовым распределением и высокой молекулярной массой ( $M_n = 51.5-84.4 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.28-1.71$ ). На трехкомпонентных системах на основе комплекса неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим донорную дифенилфосфисульфидную группу, также как и для

комплекса лантана **20**, **21**/TB, HNB/ $n\text{AlR}_3$  ( $\text{AlMe}_3$ ,  $n = 10$ ;  $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ ,  $n = 1$ ;  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ ,  $n = 10$ ) удастся получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением и высокой молекулярной массой ( $M_n = 40.4\text{--}182.4 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.28\text{--}1.60$ ).

Влияние "активной группы" на каталитическую активность комплексов лантаноидов, стабилизированных амидинатными лигандами, содержащими дополнительные основания Льюиса в боковой цепи, в полимеризации изопрена можно проследить на примере данных таблиц 1, 2, 4, 5, 6. Для этого выбраны результаты каталитических тестов, проведенных в одинаковых условиях с идентичным составом каталитической смеси, но различающихся лишь активными группами в металлокомплексах, содержащих тридентатный амидинатный лиганд с донорной дифенилфосфиноксидной группой (для неодима: дихлоридный комплекс **6**, бис(амидный) комплекс **10** и бис(тетраметилалюминатный) комплекс **18**; для лантана: бис(амидный) комплекс **11** и бис(тетраметилалюминатный) комплекс **17**).

В случае комплексов лантана (бис(амидного) комплекса **11** и бис(тетраметилалюминатного) комплекса **17**), в составе трехкомпонентных каталитических систем **11**, **17** /  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  /  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  образуются очень схожие по своим характеристикам полимеры. Скорость полимеризации во всех случаях невелика, полная конверсия для чуть более активных систем **11**/TB, HNB/ $10\text{Al}^i\text{Bu}_3$  достигается за 24 часа, в то время как для систем **17**/TB, HNB/ $10\text{Al}^i\text{Bu}_3$  конверсия не превышает 74-90% за то же время. Полученные полимеры характеризуются примерно равным содержанием *цис*-1,4 и *транс*-1,4 звеньев (таблица 4, строки 13-14; таблица 6, строки 25-26). Индекс полидисперсности в данных примерах всегда имеет достаточно низкое значение (1.69-2.76).

Для серии комплексов неодима **6**, **10**, **18** в составе трехкомпонентных каталитических систем **6**, **10**, **18** /  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  /  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  (таблица 1, строка 1; таблица 4, строки 7-8; таблица 6, строки 31-32).

наблюдается заметное влияние активной группы. Так, бисамидный комплекс неодима **10** значительно более активен, чем бистетраметилалюминатный аналог **18**. Для комплекса **10** конверсия 45-64% достигается за 1 час, в то время как для системы **18**/TB, HNB/10Al<sub>i</sub>Bu<sub>3</sub> для достижения количественной конверсии требуется 20-24 часа. Бисамидный комплекс неодима **10** демонстрирует более высокую 1,4-цис селективность (82.6% для **10**/TB/Al<sub>i</sub>Bu<sub>3</sub> и 88.7% для **10**/HNB/Al<sub>i</sub>Bu<sub>3</sub>) в сравнении с бистетраметилалюминатным комплексом **18**, координированным тем же лигандом, для которого в тех же условиях наблюдается только 59.4 и 56.8% 1,4-цис звеньев в полученных полимерах. При этом полимеры, полученные на системах с бисамидным комплексом неодима, характеризуются высоким индексом полидисперсности (9.06-9.46). Тогда как полимеры, полученные с использованием бистетраметилалюминатного комплекса, имеют узкое молекулярно-массовое распределение (1.17-1.39). Для дихлоридного комплекса **6**, конверсия, равная всего 38%, достигается за 24 часа, однако резко увеличивается содержание *цис*-1,4 звеньев до 99%. Вероятнее всего такое занижение активности дихлоридного комплекса связано с низкой растворимостью комплекса в толуоле и присутствием в координационной сфере металла двух молекул тетрагидрофурана, которые, занимая координационные сайты, мешают подходу субстратов, чем тормозят процесс полимеризации [66].

**Таблица 6.** Полимеризация изопрена, катализируемая трехкомпонентными системами **13-21** / ([Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]) / nAlR<sub>3</sub> (AlR<sub>3</sub> = AlMe<sub>3</sub>, Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H, Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>) на основе бис(тетраметилалюминатных) комплексов [2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(*t*Bu)N-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=La (**13**), Nd (**14**)), [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=La (**15**), Nd (**16**)), {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=La (**17**), Nd (**18**), Sm(**19**)), {2-[P(S)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=La (**20**), Nd (**21**)).

|    | комплекс       | борат | AlR <sub>3</sub>                    | [IP]/<br>[Ln] | t, мин | Выход, % | <i>Цис</i> -1,4 | <i>Транс</i> -1,4 | 3,4- | M <sub>n</sub> (×10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|----|----------------|-------|-------------------------------------|---------------|--------|----------|-----------------|-------------------|------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1  | <b>13 (La)</b> | TB    | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000          | 10     | 82       | 91.8            | 3.3               | 4.9  | 793.3                                            | 2.34                           |
| 2  | <b>13 (La)</b> | HNB   | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000          | 60     | 90       | 77.7            | 7.5               | 14.8 | 225.8                                            | 1.94                           |
| 3  | <b>13 (La)</b> | TB    | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000          | 10     | 82       | 94.0            | 4.4               | 1.6  | 752.6                                            | 1.21                           |
| 4  | <b>13 (La)</b> | HNB   | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000          | 60     | 100      | 81.7            | 8.5               | 9.8  | 514.2                                            | 2.07                           |
| 5  | <b>13 (La)</b> | TB    | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000          | 1440   | 100      | 61.0            | 25.3              | 13.7 | 102.6                                            | 2.08                           |
| 6  | <b>13 (La)</b> | HNB   | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000          | 1440   | 100      | 82.8            | 8.4               | 8.8  | 84.4                                             | 1.91                           |
| 7  | <b>14 (Nd)</b> | TB    | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000          | 5      | 100      | 75.8            | 16.2              | 8.0  | 161.9                                            | 2.15                           |
| 8  | <b>14 (Nd)</b> | HNB   | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000          | 5      | 100      | 56.4            | 38.7              | 4.9  | 88.0                                             | 2.01                           |
| 9  | <b>14 (Nd)</b> | TB    | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000          | 5      | 100      | 60.5            | 33.2              | 6.3  | 82.7                                             | 2.01                           |
| 10 | <b>14 (Nd)</b> | HNB   | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000          | 5      | 100      | 62.7            | 28.1              | 9.2  | 100.3                                            | 2.32                           |
| 11 | <b>14 (Nd)</b> | TB    | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000          | 5      | 100      | 70.2            | 20.5              | 9.3  | 240.3                                            | 2.34                           |

|    |                |     |                                     |      |      |     |      |      |      |       |      |
|----|----------------|-----|-------------------------------------|------|------|-----|------|------|------|-------|------|
| 12 | <b>14 (Nd)</b> | HNB | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 5    | 100 | 49.3 | 46.7 | 4.0  | 170.0 | 2.13 |
| 13 | <b>15 (La)</b> | TB  | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 10   | 100 | 56.0 | 40.3 | 3.7  | 58.7  | 1.67 |
| 14 | <b>15 (La)</b> | HNB | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 10   | 100 | 52.3 | 42.1 | 5.6  | 54.3  | 1.76 |
| 15 | <b>15 (La)</b> | TB  | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 10   | 100 | 53.9 | 44.1 | 2.0  | 70.3  | 1.69 |
| 16 | <b>15 (La)</b> | HNB | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 10   | 86  | 34.7 | 61.3 | 4.0  | 31.8  | 1.57 |
| 17 | <b>15 (La)</b> | TB  | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 40   | 100 | 40.6 | 50.4 | 9.0  | 155.6 | 1.76 |
| 18 | <b>15 (La)</b> | HNB | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 40   | 100 | 35.8 | 54.1 | 10.1 | 131.1 | 1.85 |
| 19 | <b>16 (Nd)</b> | TB  | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 5    | 100 | 84.0 | 8.5  | 7.5  | 349.6 | 3.63 |
| 20 | <b>16 (Nd)</b> | HNB | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 30   | 100 | 71.3 | 22.9 | 5.8  | 58.5  | 2.58 |
| 21 | <b>16 (Nd)</b> | TB  | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 5    | 100 | 71.0 | 22.3 | 6.7  | 60.0  | 2.41 |
| 22 | <b>16 (Nd)</b> | HNB | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 25   | 90  | 49.1 | 45.4 | 5.5  | 73.9  | 2.57 |
| 23 | <b>16 (Nd)</b> | TB  | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 30   | 100 | 54.2 | 37.1 | 8.7  | 139.4 | 3.00 |
| 24 | <b>16 (Nd)</b> | HNB | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 30   | 100 | 59.9 | 36.8 | 3.3  | 134.9 | 5.99 |
|    |                |     |                                     |      |      |     |      |      |      |       |      |
| 25 | <b>17 (La)</b> | TB  | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 1440 | 74  | 50.8 | 44.0 | 5.2  | 29.9  | 1.82 |
| 26 | <b>17 (La)</b> | HNB | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 1440 | 90  | 51.0 | 43.1 | 5.9  | 48.8  | 1.84 |
| 27 | <b>17 (La)</b> | TB  | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 60   | 95  | 35.2 | 59.6 | 5.2  | 70.5  | 1.43 |
| 28 | <b>17 (La)</b> | HNB | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 60   | 80  | 38.2 | 55.5 | 6.3  | 39.6  | 1.53 |

|    |                |     |                                     |      |      |     |      |      |      |       |      |
|----|----------------|-----|-------------------------------------|------|------|-----|------|------|------|-------|------|
| 29 | <b>17 (La)</b> | TB  | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 1440 | 57  | 39.3 | 58.1 | 2.6  | 279.3 | 3.40 |
| 30 | <b>17 (La)</b> | HNB | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 1440 | 90  | 50.9 | 43.1 | 6.0  | 48.8  | 1.84 |
| 31 | <b>18 (Nd)</b> | TB  | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 1200 | 100 | 59.4 | 36.5 | 4.1  | 91.4  | 1.17 |
| 32 | <b>18 (Nd)</b> | HNB | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 1440 | 100 | 56.8 | 34.9 | 8.3  | 88.0  | 1.39 |
| 33 | <b>18 (Nd)</b> | TB  | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 120  | 52  | 47.8 | 46.2 | 6.0  | 72.7  | 1.13 |
| 34 | <b>18 (Nd)</b> | HNB | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 120  | 86  | 47.8 | 43.6 | 8.4  | 66.4  | 1.13 |
| 35 | <b>18 (Nd)</b> | TB  | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 1440 | 20  | 44.2 | 50.7 | 5.1  | 105.7 | 1.51 |
| 36 | <b>18 (Nd)</b> | HNB | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 1440 | 71  | 43.2 | 56.8 | 0    | 178.4 | 2.21 |
| 37 | <b>19 (Sm)</b> | TB  | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 1440 | 6,6 | 82.8 | 10.8 | 6.4  | 6.2   | 2.97 |
| 38 | <b>19 (Sm)</b> | HNB | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 1440 | 3   | 83.5 | 11.0 | 5.5  | 24.3  | 1.32 |
|    |                |     |                                     |      |      |     |      |      |      |       |      |
| 39 | <b>20 (La)</b> | TB  | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 1440 | 99  | 74.0 | 20.4 | 5.6  | 76.4  | 1.71 |
| 40 | <b>20 (La)</b> | HNB | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 1440 | 97  | 77.4 | 16.4 | 6.2  | 84.4  | 1.59 |
| 41 | <b>20 (La)</b> | TB  | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 120  | 96  | 64.3 | 30.1 | 5.6  | 65.0  | 1.28 |
| 42 | <b>20 (La)</b> | HNB | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 120  | 94  | 61.2 | 33.2 | 5.6  | 51.5  | 1.35 |
| 43 | <b>20 (La)</b> | TB  | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 1440 | -   | -    | -    | -    | -     | -    |
| 44 | <b>20 (La)</b> | HNB | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 1440 | -   | -    | -    | -    | -     | -    |
| 45 | <b>21 (Nd)</b> | TB  | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 5    | 100 | 76.0 | 12.2 | 11.8 | 182.4 | 1.60 |

|    |                |     |                                     |      |      |     |      |      |      |       |      |
|----|----------------|-----|-------------------------------------|------|------|-----|------|------|------|-------|------|
| 46 | <b>21 (Nd)</b> | HNB | 10 Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub>  | 1000 | 5    | 100 | 69.8 | 24.1 | 6.1  | 145.3 | 1.33 |
| 47 | <b>21 (Nd)</b> | TB  | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 5    | 85  | 67.1 | 20.2 | 12.7 | 63.3  | 1.29 |
| 48 | <b>21 (Nd)</b> | HNB | 1 Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> H | 1000 | 5    | 86  | 66.2 | 24.6 | 9.2  | 40.4  | 1.28 |
| 49 | <b>21 (Nd)</b> | TB  | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 1440 | -   | -    | -    | -    | -     | -    |
| 50 | <b>21 (Nd)</b> | HNB | 10 AlMe <sub>3</sub>                | 1000 | 1440 | -   | -    | -    | -    | -     | -    |

Условия: комплекс (10 ммоль в толуоле, [AlR<sub>3</sub>]/[Ln]/[borate] = 10/1/1, 1/1/1, T: 25 °C); HNB = [PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], TB = [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>].

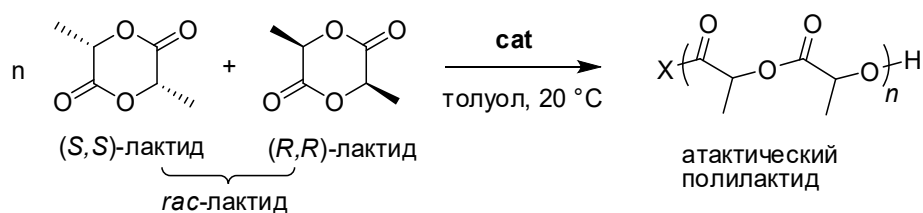
<sup>a</sup>Молекулярные массы полимеров определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов.

**2.8. Полимеризация *rac*- лактида, инициируемая бис(амидными) комплексами  $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}Ln[N(SiMe_3)_2]_2$  ( $Ln = Y, Nd, La$ ) лантаноидов с тридентатным амидинатным лигандом.**

Полилактид является перспективным классом полимерных материалов [145-147], который благодаря своим физико-механическим свойствам находит применение в различных областях народного хозяйства, включая производство медицинских имплантов, волокон, пленок и упаковочного материала. Преимуществом полилактида по сравнению с классическими синтетическими углеводородными полимерами является возможность их получения из ежегодно возобновляемого растительного сырья (биомассы), что снимает зависимость от ограниченных ископаемых ресурсов. С другой стороны, биodeградируемость полилактида, т.е. способность разлагаться в природных условиях под действием естественных факторов [146, 148] решает проблему утилизации многотоннажных упаковочных полимерных материалов. Таким образом, полилактид может выступать в качестве природосберегающей альтернативы синтетическим полимерам, полученным из ископаемого углеводородного сырья [149, 150]. Кроме того полилактид имеет более низкие температуры плавления и стеклования, чем полиэтилен и полистирол [151].

Наиболее эффективным методом получения алифатических полиэфиров является инициированная комплексами металлов полимеризация с раскрытием цикла циклических эфиров [152-163]. В настоящее время стоит задача разработки катализаторов, позволяющих проводить процесс полимеризации в контролируемом режиме и получать полимеры с четко заданными характеристиками. Бис(амидные) комплексы лантаноидов являются универсальными катализаторами и способны инициировать не только полимеризацию изопрена, но и инициировать полимеризацию циклических эфиров. Была исследована каталитическая активность полученных амидинатдиамидных комплексов  $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(tBu)N(2,6-$

$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$   $\text{Ln} = \text{Y}$ (9),  $\text{Nd}$ (10),  $\text{La}$ (11) в полимеризации *rac*-лактида (Схема 11). Каталитические тесты проводились при 25 °С в толуоле, концентрации лактида  $[\text{LA}] = 1,0$  моль/л. Результаты представлены в таблице 7. Комплексы 9-11 оказались эффективными катализаторами полимеризации лактида в мягких условиях, и позволяют достичь количественной конверсии 100-500 эквивалентов мономера в полимер за ~30 мин. Полученный полилактид обладает атактической микроструктурой ( $\text{Pr} = 0.50\text{-}0.55$ ).



**Схема 11.** Схема полимеризации *rac*-лактида.

Проведенные каталитические испытания не выявили заметного влияния природы центрального иона металла на активность полученных диамидных комплексов: при соотношениях  $[\text{LA}]/[\text{Ln}] = 100$  все три инициатора позволяют достичь количественной конверсии мономера за 30 минут. Однако при увеличении соотношения  $[\text{LA}]/[\text{Ln}]$  до 500 комплекс иттрия 9 продемонстрировал несколько меньшую активность по сравнению с соединениями La и Nd (0.5 часа, 94% против 100%; таблица 7, опыты 4-6). Все образцы полилактида, полученные с использованием комплексов 9-11 при соотношении мономер/инициатор равным 100, характеризуются мономодальным молекулярно-массовым распределением и низкими значениями полидисперсности ( $M_w/M_n = 1.34\text{-}1.48$ ). При увеличении соотношения  $[\text{LA}]/[\text{Ln}]$  до 500, полимеры, полученные на комплексах Nd 10 и La 11, обладают бимодальным молекулярно-массовым распределением, тогда как в случае комплекса иттрия 9, оно остается мономодальным (таблица 7, опыты 4-6). Кроме того, увеличение соотношения  $[\text{LA}]/[\text{Ln}]$  приводит к уширению молекулярно-массового распределения. Следует отметить, что среднечисловые молекулярные массы образцов полилактида,

полученного на комплексах **9-11**, измеренные методом гель-проникающей хроматографии, значительно превышают рассчитанные из предположения, что обе амидные группы инициируют рост полимерных цепей (Таблица 7). Подобное расхождение в величинах рассчитанных и экспериментальных масс полилактида часто встречается при инициировании полимеризации амидными комплексами. Завышение экспериментальных масс полимеров, как правило, является следствием более низкой скорости реакции на стадии инициирования полимеризации по сравнению со скоростью стадии роста цепи. Это вызвано меньшей нуклеофильностью амидной группы  $N(\text{SiMe}_3)_2$ , по сравнению с алкоксидной группой  $-\text{OR}$  (где R-растущая полимерная цепь), образующейся в результате раскрытия цикла лактида и внедрении этого фрагмента по связи  $M-N(\text{SiMe}_3)_2$ .

С целью повышения степени контроля над процессом полимеризации, а также для исследования возможности проведения “*immortal*” полимеризации, был проведен ряд каталитических тестов, в которых инициирование полимеризации осуществлялось диамидными комплексами **9-11** в присутствии изопропилового спирта, который способен выступать в роли передатчика цепи (Таблица 7, опыты 10-27). Добавление одного эквивалента  $i\text{PrOH}$  к реакционной смеси приводит к некоторому понижению  $M_n$ , однако практически не влияет на полидисперсность. При соотношении  $[\text{LA}]/[\text{Ln}]=500$  полимеры также характеризуются бимодальным молекулярно – массовым распределением. При добавлении двух эквивалентов  $i\text{PrOH}$  ( $[\text{LA}]/[\text{Ln}] = 100$ ) экспериментальная масса по-прежнему превосходит рассчитанную. В присутствии 3-20 эквивалентов изопропилового спирта, скорость полимеризации и конверсия мономера в полимер остаются высокими. При этом, значения молекулярных масс, как и ожидалось, убывают с ростом концентрации изопропанола, однако даже при этом не наблюдалось соответствия экспериментально измеренных молекулярных масс теоретическим. Полученные полимеры характеризуются достаточно низкими значениями полидисперсности (1.30-1.90).

**Таблица 7.** Полимеризация *rac*-лактида, инициированная комплексами 9-11.

| №  | Cat. | [LA]/[Ln]/ROH | Time (min) | Conv., % | $M_n \times 10^{-3}$     | $M_{n,calc} \times 10^{-3}$ | $M_w/M_n$    |
|----|------|---------------|------------|----------|--------------------------|-----------------------------|--------------|
| 1  | Y    | 100:1:0       | 30         | 100      | 37.7                     | 7.2                         | 1.47         |
| 2  | Nd   | 100:1:0       | 30         | 100      | 28.2                     | 7.2                         | 1.48         |
| 3  | La   | 100:1:0       | 30         | 100      | 32.0                     | 7.2                         | 1.34         |
| 4  | Y    | 500:1:0       | 30         | 94       | 126.5                    | 33.8                        | 1.63         |
| 5  | Nd   | 500:1:0       | 30         | 100      | 127.7 (82%)<br>1.9 (8%)  | 36.0                        | 1.67<br>1.48 |
| 6  | La   | 500:1:0       | 30         | 100      | 231.8 (74%)<br>1.7 (26%) | 36.0                        | 1.90<br>2.33 |
| 7  | Y    | 100:1:1       | 30         | 92       | 22.5                     | 6.6                         | 1.61         |
| 8  | Nd   | 100:1:1       | 30         | 100      | 22.4                     | 7.2                         | 1.44         |
| 9  | La   | 100:1:1       | 30         | 100      | 24.4                     | 7.2                         | 1.40         |
| 10 | Y    | 500:1:1       | 30         | 85       | 97.2 (92%)<br>1.5 (8%)   | 30.6                        | 1.66<br>1.44 |
| 11 | Nd   | 500:1:1       | 30         | 100      | 77.5 (84%)<br>1.2 (16%)  | 36.0                        | 1.53<br>1.73 |
| 12 | La   | 500:1:1       | 30         | 100      | 101.2 (81%)<br>1.2 (19%) | 36.0                        | 1.57<br>1.83 |
| 13 | Y    | 100:1:2       | 30         | 88       | 25.2                     | 6.3                         | 1.73         |
| 14 | Nd   | 100:1:2       | 30         | 100      | 12.2                     | 7.2                         | 1.53         |
| 15 | La   | 100:1:2       | 30         | 94       | 10.8                     | 6.7                         | 1.43         |
| 16 | Y    | 100: 1:3      | 30         | 94       | 7.4                      | 6.8                         | 1.32         |
| 17 | Nd   | 100: 1:3      | 30         | 100      | 9.7                      | 7.2                         | 1.85         |
| 18 | La   | 100: 1:3      | 30         | 100      | 9.9                      | 7.2                         | 1.91         |
| 19 | Y    | 100:1:4       | 30         | 90       | 4.3                      | 6.5                         | 1.29         |
| 20 | Nd   | 100:1:4       | 30         | 87       | 4.5                      | 6.3                         | 1.49         |
| 21 | La   | 100:1:4       | 30         | 86       | 5.0                      | 6.2                         | 1.74         |
| 22 | Y    | 100:1:10      | 30         | 89       | 1.56                     | 6.4                         | 1.51         |
| 23 | Nd   | 100:1:10      | 30         | 89       | 2.4                      | 6.4                         | 1.42         |
| 24 | La   | 100:1:10      | 30         | 88       | 2.4                      | 6.3                         | 1.53         |
| 25 | Y    | 100:1:20      | 30         | 91       | 0.7                      | 6.6                         | 1.64         |
| 26 | Nd   | 100:1:20      | 30         | 81       | 1.3                      | 5.8                         | 1.35         |
| 27 | La   | 100:1:20      | 30         | 88       | 1.9                      | 6.3                         | 1.61         |

(1) Толуол, 25 °С

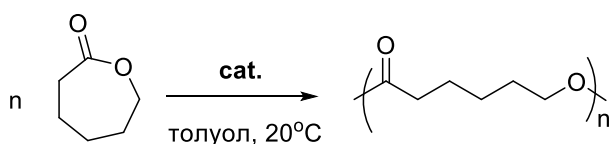
(2) Выход определялся по массе выделенного полилактида.

(3) Расчетная  $M_n$  вычислена по выражению:  $M_n = ([LA]/[Ln])/2 \times conv \times 144$ .

(4) Экспериментальная  $M_n$  определена методом гельпроникающей хроматографии.

**2.9. Полимеризация *rac*- лактида и  $\epsilon$ -капролактона, инициируемая моно(аллильным) комплексом 12  $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)$ .**

Комплекс  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)$  (**12**) является первым примером аллильного комплекса лантаноидов, стабилизированного амидинатными лигандами. Ранее комплексы РЗЭ, содержащие аллильные лиганды, исследовались в качестве инициаторов в реакциях полимеризации диенов [96-98] и полярных мономеров [99]. Значительно меньше, но очень успешно, такие комплексы исследовались в качестве инициаторов полимеризации лактида и  $\epsilon$ -капролактона [100, 101]. Поли- $\epsilon$ -капролактон, также как и полилактид, является универсальным полимером, обладающим хорошими физико-механическими характеристиками, гидролизуемостью и биосовместимостью [146]. Благодаря своим свойствам поли- $\epsilon$ -капролактон является перспективным материалом в биомедицинской и фармацевтической промышленности в качестве рассасывающихся шовных материалов [164-167], имплантов [168, 169] и средств для контролируемой доставки лекарственных средств в живом организме [170, 171].



**Схема 12.** Схема полимеризации  $\epsilon$ -капролактона.

Полученный бис(амидинат) аллильный комплекс **12** был использован в качестве катализатора полимеризации рацемического лактида и  $\epsilon$ -капролактона. Реакции проводились при комнатной температуре в растворе толуола. Результаты каталитических тестов представлены в таблице 8. Комплекс **12** продемонстрировал очень высокую каталитическую активность в мягких условиях. Количественная конверсия 100-500 эквивалентов рацемического лактида достигается за 5 минут. В случае  $\epsilon$ -капролактона время полного превращения составляет от 30 секунд до 2 минут.

Образцы полилактида, полученные с использованием **12**, имеют атактическую микроструктуру ( $P_r = 0.53-0.55$ ). Полилактидные образцы характеризуются высокими значениями молекулярных масс (до  $93.0 \times 10^3$ ) и достаточно узкими индексами полидисперсности (1.19-1.48). Показано, что при невысоких нагрузках мономера ( $[M_0]/[I_0] = 100, 250$ ) экспериментальные  $M_n$  полимеров существенно превосходят теоретически рассчитанные значения (Таблица 8, опыты 1, 2), вследствие медленного инициирования. При соотношении  $[M_0]/[I_0] = 500$  (Таблица 8, опыт 3) среднечисловая молекулярная масса полимера ниже теоретической, что может указывать на активное протекание побочных реакций перэтерификации.

Образцы поли-ε-капролактона характеризуются несколько уширенным молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 1.87-2.40$ ). При соотношениях  $[M_0]/[I_0] = 100-250$  среднечисловые молекулярные массы полимеров возрастают с ростом загрузки мономера и достигают величин, существенно превышающих теоретически рассчитанные  $M_n$  (Таблица 8, опыты 4, 5), что также является результатом медленного инициирования. При  $[M_0]/[I_0] = 500$  (Таблица 8, опыт 6)  $M_{n\text{эксп}}$  снижается, однако остается выше рассчитанной, что связано как с медленным иницированием, так и с возрастающим протеканием побочных реакций.

Комплекс **12** является значительно более активным катализатором полимеризации *rac*-лактида в сравнении с известным бисаллильным комплексом неодима с дикетиминатным лигандом  $\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\{\kappa^2\text{-HC(MeCNAr)}_2\}$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{iPr}_2$ ) [172]. Активность бис(амидинат) аллильного комплекса **12** в иницировании полимеризации с раскрытием цикла ε-капролактона несколько ниже по сравнению с ранее опубликованными аллильным комплексом с дикетиминатным лигандом [172] и аллил-бис(боргидридным) комплексом  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$  [152, 154]. В то же время, комплекс **12** активнее иницирует полимеризацию ε-капролактона, чем бис(аллил) йодидный комплекс неодима  $(1,3\text{-C}_3\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{NdI}(\text{THF})_2$  [173].

**Таблица 8.** Полимеризация *rac*-лактида и  $\epsilon$ -капролактона в присутствии комплекса **12**.

| № | Кат. | Мономер        | [Мономер] / [Ln] | Время (мин) | Конверсия % | $M_n \times 10^{-3}$ | $M_{n,calc} \times 10^{-3}$ | $M_w/M_n$ |
|---|------|----------------|------------------|-------------|-------------|----------------------|-----------------------------|-----------|
| 1 | 2    | <i>rac</i> -LA | 100:1            | 5           | 100         | 48.6                 | 14.4                        | 1.18      |
| 2 | 2    | <i>rac</i> -LA | 250:1            | 5           | 100         | 93.0                 | 36.0                        | 1.47      |
| 3 | 2    | <i>rac</i> -LA | 500:1            | 5           | 98          | 47.3                 | 70.56                       | 1.19      |
| 4 | 2    | $\epsilon$ -CL | 100:1            | 0.5         | 100         | 133.9                | 11.4                        | 2.40      |
| 5 | 2    | $\epsilon$ -CL | 250:1            | 1           | 100         | 237.4                | 28.5                        | 2.21      |
| 6 | 2    | $\epsilon$ -CL | 500:1            | 2           | 100         | 114.3                | 57.0                        | 1.87      |

[a] Условия полимеризации: толуол,  $[\epsilon\text{-CL}] = 1.0 = \text{Моль/л}$ ,  $[\text{LA}] = 1.0 \text{ Моль/л}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ , время реакции не оптимизировалось.  $M_n(\text{exp})$  и  $M_w/M_n$  были определены методом гелпроникающей хроматографии в растворе ТГФ по полистирольным стандартам с учетом коэффициента 0.56 для поликапролактона и 0.58 для полилактида.  $M_n(\text{calc})$  рассчитаны из предположения что на одном металлоцентре развивается одна полимерная цепь по формуле  $114 \times \text{conv}(\%) \times [\text{CL}]_0 / [\text{Nd}]_0$  (для поликапролактона), либо  $144 \times \text{conv}(\%) \times [\text{CL}]_0 / [\text{Nd}]_0$  (для полилактида).

## Глава 3. Экспериментальная часть.

### 3.1 Физико-химические методы исследования.

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

**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  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  регистрировались на приборах BrukerDPX 200, BrukerAvanceIII 400. Химические сдвиги определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей. Химические сдвиги приведены в миллионных долях, для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  относительно  $\text{SiMe}_4$ , для  $^{31}\text{P}$  относительно  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{водн})$ . Отнесение сигналов выполнено на основе одномерных ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) и двумерных спектров ЯМР (COSY, HMBC, HMQC).

**Рентгеноструктурный анализ.** Дифракционные данные для монокристаллов синтезированных соединений были получены на дифрактометре SMARTAPEX (графитовый монохроматор,  $\phi$ - $\omega$ -сканирование,  $\text{MoK}\alpha$  излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). В большинстве случаев программа SADABS[174] использована для введения поправок на поглощение. Структуры были расшифрованы прямыми методами с использованием SAINTPlus [175], с последующим уточнением полноматричным МНК по  $F^2$ , используя программы SHELXTL[176, 177]. Все неводородные атомы были уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода были помещены в идеализированные положения ( $U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^3$ )

Программа PLATON использовалась для анализа геометрических параметров структур комплексов. Графические изображения молекул, отражающие параметры тепловых колебаний атомов, получены с использованием программы ZORTEP [178]. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для большинства полученных соединений приведены в приложении.

**Гельпроникающая хроматография.** Молекулярно-массовые характеристики полимеров были определены с помощью гель-проникающего хроматографа “Knauer Smartline” с колонками Phenogel Phenomenex 5u (300×7.8 mm) средний диаметр пор  $10^4$ ,  $10^5 \text{ \AA}$ , детектор – рефрактометр. В качестве подвижной фазы использовался ТГФ, скорость потока – 2 мл/мин.  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Калибровка была проведена с использованием полистирольных стандартов со значением молекулярных масс в диапазоне от 2700 до 2 570 000. Величины  $M_n$  полиэфиров пересчитаны с учетом поправочных коэффициентов (0,58 для лактида, 0,56 для  $\epsilon$ -капролактона) для учета различий гидродинамических характеристик между полиэфирами и полистиролом.

### 3.2 Исходные вещества и реагенты.

Синтез и выделение комплексов проводились в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка или в перчаточном боксе с инертной атмосферой. Растворители тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан (ДМЭ), диэтиловый эфир, гексан, бензол и толуол непосредственно перед использованием сушились над бензофенонкетилем натрия, затем тщательно дегазировались и конденсировались в вакууме в реакционную ампулу. *Rac*-лактид,  $\epsilon$ -капролактон, изопрен – коммерческие препараты (Aldrich). Лактид очищался двукратной перекристаллизацией из ТГФ с последующей сушкой в вакууме. Изопрен предварительно сушился над гидридом кальция и переконденсировался в вакууме. Дейтерохлороформ был использован без дополнительной очистки.  $2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{Cl})t\text{Bu}$ ,  $2\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{Cl})t\text{Bu}$ ,  $2\text{-P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{Cl})t\text{Bu}$ ,  $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Cl})t\text{Bu}$ ,  $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{Me}$ , [179, 180],  $\text{LnCl}_3$  [181],  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})$  [182],  $(\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2)$  [99],  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  [117] были получены в соответствии с опубликованными методиками. Пивалоил хлорид,  $\text{PCl}_5$ , 2,6-диметиланилин, 2,6-диизопропиланилин,  $\text{Al}i\text{Bu}_3$ ,  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$ ,  $\epsilon$ -капролактон, изопрен – коммерческие препараты (Aldrich). Амидины  $2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{NH}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (**2**),  $2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(t\text{-Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (**3**),  $2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(t\text{-Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (**4**) были получены в соответствии с опубликованными методиками [44, 56, 57].

### 3.3. Методики синтеза.

#### Синтез [2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ] $\text{NHC}(\text{tBu})=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (1):

В круглодонной колбе были последовательно смешаны 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  (2,17 г, 17,93 ммоль),  $\text{Et}_3\text{N}$  (1,81 г, 17,93 ммоль) и 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}=\text{C}(\text{Cl})^t\text{Bu}]$  (4,00 г, 17,93 ммоль) в 40 мл толуола. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником при перемешивании в течение 72 часов, затем растворитель был упарен в вакууме до твердого остатка. Полученный белый порошок был растворен в диэтиловом эфире (100 мл) и промыт водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1%,  $3 \times 100$  мл), затем эфирный слой был высушен безводным  $\text{MgSO}_4$ . Путем медленного концентрирования полученного раствора при комнатной температуре были получены кристаллы амидина **4**. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного гексана и высушены в вакууме в течение 30 минут. Амидин **4** был выделен в виде бесцветных кристаллов с выходом 74% (4,08 г).  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  1.27 (с, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 2.19, 2.31 (с, оба по 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), 5.45 (уш. с., 1 H, NH), 6.72–7.01 (м, 6 H, Ar-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C): 18.5, 19.2 ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), 29.6 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 39.4 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 121.4, 127.0, 127.7, 127.9, 128.1, 137.1, 138.1, 147.1 (Ar-C), 159.5 (NCN). IR (Nujol, KBr;  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 3416 (с) NH, 1654 (с)  $\text{C}=\text{N}$ , 1592 (ср), 1253 (м), 1227 (с), 1146 (с), 1096 (с), 1034 (сл), 984 (сл), 950 (сл), 915 (сл), 892 (сл), 861 (сл), 823 (сл). Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2$  (308.45 г/моль): C 81.77; H 9.15; N 9.08; Найдено: C 81.50; H 9.15; N 9.00. Т.пл. 155–156 °C.

#### Синтез {2-[ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ ] $\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ } $\text{NdI}_2(\text{THF})_2$ (5).

Раствор 2-[ $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ] $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (0.174 г, 0.36 ммоль) в 25 мл ТГФ был влит в ампулу с сухим КН (0.014 г, 0.36 ммоль) при -78°C. Температура реакционной смеси была доведена до комнатной в течение часа, затем реакционная смесь перемешивалась в течение 12 ч при комнатной температуре. Затем смесь была отфильтрована и добавлена к суспензии

$\text{NdI}_3(\text{THF})_{3.5}$  (0.292 г, 0.36 ммоль) в 15 мл ТГФ при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась в течение 72 ч при 60 °С. После фильтрации полученного раствора, все летучие компоненты были удалены в вакууме. Твердый остаток экстрагирован 50 мл толуола. Толуольный экстракт был профильтрован, растворитель удален в вакууме, а остаток растворен в 5 мл ТГФ. Путем медленной конденсации гексана к концентрированному раствору комплекса в ТГФ были получены голубые кристаллы комплекса **5**. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного гексана и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **5** выделен в виде голубых кристаллов с выходом 35% (0.128 г). ИК-спектр (KBr, вазелиновое масло),  $\text{н/см}^{-1}$ : 1585 (с), 1542 (ср), 1511 (с), 1396 (с), 1310 (сл), 1290 (сл), 1269 (ср), 1219 (с), 1200 (сл), 1173 (с), 1165 (ср), 1130 (с), 1088 (ср), 1057 (ср), 1026 (с), 943 (ср), 911 (сл) 880 (ср), 815 (сл), 761 (ср), 738 (ср). Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{I}_2\text{N}_2\text{NdO}_3\text{P}$  (1021.80 г/моль): С 45.84; Н 4.73; N 2.74; Nd 14.12 Найдено: С 46.03; Н 4.53; N 2.92; Nd 14.05%.

#### **Синтез {2-[Ph<sub>2</sub>P(O)]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(But)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}NdCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (**6**).**

К раствору 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (0.23 г, 0.47 ммоль) в 30 мл ТГФ при 0°С был добавлен 0.95 М раствор Bu<sup>n</sup>Li в гексане (0.5 мл, 0.47 ммоль). Реакционную смесь доведена до комнатной температуры и перемешивалась 1 ч. Полученная литиевая соль добавлена к суспензии NdCl<sub>3</sub> (0.12 г, 0.47 ммоль) в 10 мл ТГФ при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась в течение 72 ч при 60 °С. После удаления растворителя в вакууме, твердый остаток был растворен в 50 мл толуола. Затем раствор был отфильтрован и растворитель удален в вакууме. Твердый остаток был растворен в смеси растворителей ТГФ-гексан (1:10). Путем медленного концентрирования полученного раствора при комнатной температуре были получены кристаллы комплекса **6**. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного гексана и

высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **6** был выделен в виде голубых кристаллов с выходом 40% (0.16 г). ИК-спектр (KBr, вазелиновое масло),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1586 (с), 1546 (сл), 1503 (ср), 1395 (с), 1311 (сл), 1294 (сл), 1264 (ср), 1216 (ср), 1201 (сл), 1175 (с), 1162 (ср), 1130 (с), 1098 (сл), 1082 (ср), 1063 (с), 1022 (с), 932 (ср), 873 (ср), 815 (сл), 781 (сл), 744 (ср), 755 (ср), 742 (с). Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{NdO}_3\text{P}$  (838.90 г/моль): С 55.83; Н 5.72; N 3.34; Nd 17.19; Найдено: С 55.63; Н 5.81; N 3.27, Nd 17.30.

### Синтез [2-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(<sup>t</sup>Bu)N(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**7**)

Раствор La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (0,530 г, 0,85 ммоль) в 20 мл ТГФ был добавлен к раствору 2-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(<sup>t</sup>Bu)N(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (0,313 г, 0,85 ммоль) в 20 мл ТГФ при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в смеси растворителей ТГФ / гексан (1:2). Медленная концентрация полученного раствора при -20°C привела к образованию желтых прозрачных кристаллов. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного гексана и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **7** был выделен в виде желтых кристаллов с выходом 81% (0,567 г). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 0.09 (с, 36H, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>), 1.23 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr), 1.29 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr), 1.29 (с, 9H, CH<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu), 3.18 (септ, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sup>i</sup>Pr), 3.21 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.34 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>), 6.59 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, *p*-HC<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 6.74 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>), 6.97 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>), 7.04 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 2H, *m*-H C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 2.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr), 22.9 (CH<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr), 28.4 (CH<sup>i</sup>Pr), 29.1 (CH<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu), 54.5 (OCH<sub>3</sub>), 109.3, 120.1, 120.6, 121.7, 122.2, 123.7, 128.8, 129.3 (Ar), 136.2 (*o*-C, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 145.1 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>), 145.4 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 150.8 (*o*-C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>), 154.7 (C=N). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  (см<sup>-1</sup>)): 1917 (сл), 1877 (сл), 1856 (сл), 1793(сл), 1758 (сл), 1653 (ср), 1627 (ср), 1597 (ср), 1568 (ср), 1505 (с), 1461 (с), 1403 (с), 1377 (с),

1333(ср), 1305 (ср), 1281 (ср), 1248 (с), 1183 (с), 1146 (ср), 1106 (ср), 1037 (ср), 1049 (ср), 963(с), 868 (ср), 832 (с), 739 (с), 692 (ср), 664 (ср), 597 (ср), 524 (сл)). Элементный анализ (%) для  $C_{40}H_{77}LaN_4O_2Si_4$  (897.32 г/моль): С 53.53; Н 8.58; N 6.24; La 15.48 Найдено: С 52.64; Н 8.91; N 6.43, La 15.61.

#### Синтез $[2-OMeC_6H_4NC(tBu)N(2,6-iPr_2C_6H_3)_2]Nd[N(SiMe_3)_2]$ (8)

Раствор  $Nd[N(SiMe_3)_2]_3$  (0,370 г, 0,60 ммоль) в 20 мл ТГФ был добавлен к раствору  $[2-OMe]C_6H_4NHC(tBu)N(2,6-iPr_2C_6H_3)$  (0,217 г, 0,60). ммоль) в 20 мл ТГФ при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 часов, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 10 мл DME. Медленная концентрация полученного раствора при  $-20^\circ C$  привела к образованию зеленых прозрачных кристаллов. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного гексана и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **8** был выделен в виде зеленых кристаллов с выходом 42% (0,200 г). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ )): 1917 (сл), 1877 (сл), 1856 (сл), 1667 (ср), 1620 (сл), 1597 (ср), 1573 (сл), 1463 (с), 1377 (с), 1302 (сл), 1255 (ср), 1220 (сл), 1178 (ср), 1111 (ср), 1049 (сл), 1034 (сл), 1012 (сл), 931 (ср), 842 (с), 741 (ср), 721 (сл), 699 (сл), 664 (ср), 599 (ср), 522 (сл), 499 (сл). Элементный анализ (%) для  $C_{56}H_{89}N_5NdO_3Si_2$  (1098.52 г/моль): С 61.22; Н 8.10; N 6.37; Nd 13.13 Найдено: С 62.98; Н 8.04; N 6.87; Nd 14.01.

#### Синтез $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}Y[N(SiMe_3)_2]_2$ (9).

Раствор  $Y[N(SiMe_3)_2]_3$  (0.342 г, 0.60ммоль) в 20 мл ТГФ был добавлен к раствору  $2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NHC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)$  (0.288 г, 0.60 ммоль) в 20 мл ТГФ. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего растворитель был удален в вакууме. Твердый остаток был растворен в свежей смеси растворителей ТГФ/гексан. Медленная концентрация полученного раствора при комнатной температуре привела к образованию желтых прозрачных кристаллов. Маточный раствор

был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного гексана и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **9** был выделен в виде желтых кристаллов с выходом 60% (0.32 г, 0.36 ммоль).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.39 (с, 36 H,  $\text{NSi}((\text{CH}_3)_3)_2$ ), 0.65 (с, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.48 (с, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), 6.49-6.54 (м, 1 H, Ar-H), 6.85-7.11 (м, 12 H, Ar-H), 7.61, 7.77 (уш.с., оба по 2 H, Ar-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100.62 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  5.6 ( $\text{NSi}((\text{CH}_3)_3)_2$ ), 19.9, 22.8 ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), 30.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 41.7 (д,  $^3J_{\text{CY}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 118.1 (д,  $J_{\text{CP}} = 108.1$  Гц), 119.2 (д,  $J_{\text{CP}} = 14.3$  Гц), 123.7, 126.9 (д,  $J_{\text{CP}} = 7.5$  Гц), 127.6, 127.9, 128.5 (д,  $J_{\text{CP}} = 13.0$  Гц), 132.6, 133.3 (д,  $J_{\text{CP}} = 1.8$  Гц), 133.6 (д,  $J_{\text{CP}} = 13.3$  Гц), 147.1, 156.1 (д,  $J_{\text{CP}} = 3.2$  Гц), (Ar-C), 176.2 (д,  $^2J_{\text{CY}} = 1.8$  Гц) (NCN).  $^{31}\text{P}$  ЯМР (161.99 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  41.18 (д,  $^2J_{\text{PY}} = 6.4$  Гц). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 1686 (с), 1556 (сл), 1410 (с), 1243 (с), 1216 (ср), 1179 (ср), 1166 (ср), 1586 (сл), 1065 (сл), 1029 (ср), 958 (с), 882 (сл), 863 (ср), 833 (с), 778 (ср), 758 (ср), 746 (ср), 707 (ср), 694 (сл), 664 (сл), 607 (сл). Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{43}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{OPSi}_4\text{Y}$  (889.25 г/моль): С 58.08; Н 7.71; N 6.30; Y 10.00; Найдено: С 58.11; Н 7.70; N 6.27; Y 10.10.

#### Синтез $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**10**).

Раствор  $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  (0.24 г, 0.43 ммоль) в 20 мл ТГФ был добавлен к раствору  $2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (0.207 г, 0.43 ммоль) в 20 мл ТГФ. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего растворитель был удален в вакууме. Твердый остаток был растворен в свежей смеси растворителей ТГФ/гексан. Медленная концентрация полученного раствора при комнатной температуре привела к образованию зеленых прозрачных кристаллов. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного гексана и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **10** был выделен в виде зеленых кристаллов с выходом 61% (0.247 г, 0.26 ммоль). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 1588 (сл), 1554 (ср), 1407 (ср), 1244 (с), 1213 (ср), 1175 (сл), 1162 (ср), 1126 (с), 1088 (сл), 1066 (сл), 1030 (ср), 976 (с), 936 (сл), 878

(сл), 858 (ср), 832 (с), 769 (ср), 754 (ср), 705 (сл), 693 (сл), 661 (сл), 609 (сл). Элементный анализ (%) для  $C_{43}H_{68}N_4NdOPSi_4Y$  (944.58 г/моль): С 54.68; Н 7.26; N 5.93; Nd 15.27; Найдено: С 54.79; Н 7.14; N 5.77; Nd 15.51.

**Синтез {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (11).**

Раствор La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (0.332 г, 0.53 ммоль) в 20 мл ТГФ был добавлен к раствору 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (0.257 г, 0.53 ммоль) в 20 мл ТГФ. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего растворитель был удален в вакууме. Твердый остаток был растворен в свежей смеси растворителей ТГФ/гексан. Медленная концентрация полученного раствора при комнатной температуре привела к образованию желтых прозрачных кристаллов. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного гексана и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **11** был выделен в виде желтых кристаллов с выходом 72% (0.358 г, 0.38 ммоль). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 0.37 (с, 36 H, NSi((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.74 (с, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.43, 2.46 (с, оба по 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.43 (т.д., J<sub>HH</sub> = 7.1, J<sub>HH</sub> = 3.2 Гц, 1 H, Ar-H), 6.76-7.11 (м, 12 H, Ar-H), 7.64-7.69 (м, 2 H, Ar-H), 7.73-7.82 (м, 2 H, Ar-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100.62 МГц, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 4.5, 4.8 (NSi((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.1, 22.1 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 117.3 (д, J<sub>CP</sub> = 109.8 Гц), 117.2 (д, J<sub>CP</sub> = 14.4 Гц), 123.4, 124.9 (д, J<sub>CP</sub> = 7.5 Гц), 127.6, 127.8, 128.2 (д, J<sub>CP</sub> = 15.7 Гц), 128.4, 128.5, 128.5, 128.6, 132.3 (д.д., J<sub>CP</sub> = 10.2, J<sub>CP</sub> = 6.1 Гц), 133.3 (д, J = 1.8 Гц), 133.9 (д, J<sub>CP</sub> = 13.2 Гц), 144.7, 155.6 (д, J<sub>CP</sub> = 3.5 Гц) (Ar-C), 177.1 (NCN). <sup>31</sup>P ЯМР (161.99 МГц, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 39.7. ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  (см<sup>-1</sup>)): 1675 (сл), 1584 (с), 1573 (с), 1549 (сл), 1419 (с), 1276 (ср), 1251 (сл), 1214 (сл), 1169 (сл), 1161 (сл), 1139 (сл), 1126 (сл), 1120 822 (ср), 764 (с), 747 (с), 735 (с), 692 (с), 665 (сл), 625 (ср), 601 (ср). Элементный анализ (%) для  $C_{43}H_{68}LaN_4OPSi_4$  (939.25 г/моль): С 54.99; Н 7.30; N 5.97; La 14.79; Найдено: С 55.14; Н 7.17; N 6.11; La 14.84.

### Синтез $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5) \text{ (12)}.$

Раствор  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$  (0.13 г, 0.36 ммоль) в 10 мл ТГФ был прилит к раствору  $2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (0.175 г, 0.36 ммоль) в 40 мл толуола. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 12 часов, после чего растворители были удалены в вакууме. Затем твердый остаток был растворен в смеси диоксан/гексан (1:5). Медленная концентрация полученного раствора при комнатной температуре привела к образованию светло-зеленых прозрачных кристаллов. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл диоксана и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **12** был выделен в виде светло-зеленых кристаллов с выходом 42% (0.14 г). ИК-спектр (KBr, вазелиновое масло),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1582 (с), 1545 (с), 1511 (с), 1307 (ср), 1286 (ср), 1255 (с), 1212 (с), 1157 (ср), 1141 (ср), 1121 (с), 1100 (с), 1066 (сл), 1048 (сл), 1025 (ср), 996 (ср), 982 (ср), 937 (с), 887 (с), 871 (с), 814 (с), 760 (с), 692 (с), 613 (с), 555 (с). Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{65}\text{H}_{69}\text{N}_4\text{NdO}_2\text{P}_2 \times 3 \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (1452.78 г/моль): С 58.69; Н 5.57; N 3.85; Nd 9.92; Найдено: С 58.22; Н 6.00; N 3.90; Nd 10.10.

### Синтез $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{La}(\text{AlMe}_4)_2 \text{ (13)}:$

Раствор  $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$  (0,25 г, 0,62 ммоль) в 30 мл толуола был добавлен к  $(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NHC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (0,30 г, 0,62 ммоль) при  $-50^\circ\text{C}$ . Наблюдалось мгновенное выделение газа. Реакционная смесь была доведена до комнатной температуры и перемешивалась в течение 1 часа, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 3 мл свежего толуола. Бесцветные прозрачные кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования полученного раствора в толуоле при  $-25^\circ\text{C}$ . Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного толуола и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **13** выделен с выходом 81% (0,41 г).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ): -0.32 (с, 24 Н,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ), 0.82 (с, 9 Н,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 2.33 (с, 12 Н,

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), 6.91-6.94 (м, 6 H, Ar-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100.62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C): 1.0 ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ), 19.3 ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), 27.8 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 40.5 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 124.8, 128.1, 133.7, 142.7 (Ar-C), 178.8 (NCN). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 1936 (ср), 1849 (ср), 1781 (ср), 1656 (ср), 1583 (ср), 1417 (с), 1280 (с), 1261 (с), 1215 (с), 1193 (с), 1098 (с), 1037 (с), 984 (с), 920 (с), 847 (с), 809 (с), 764 (с), 692 (с), 597 (с). Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{Al}_2\text{LaN}_2$  (620.27 г/моль): C 56.13; H 8.28; N 4.51; La 22.38; Найдено: C 55.87, H 8.11; N 4.79; La 22.98.

### Синтез [(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ )NC(*t*Bu)N(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ )]Nd( $\text{AlMe}_4$ )<sub>2</sub> (14):

Раствор Nd( $\text{AlMe}_4$ )<sub>3</sub> (0.38 г, 0.94 ммоль) в 30 мл толуола был добавлен к (2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ )NHC(*t*Bu)N(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) (0.29 г, 0.94 ммоль) при -50°C. Наблюдалось мгновенное выделение газа. Реакционная смесь была доведена до комнатной температуры и перемешивалась в течение 1 часа, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 3 мл свежего толуола. Зеленые прозрачные кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования полученного раствора в толуоле при -25°C. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного толуола и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **14** выделен с выходом 75% (0.44 г). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 1931 (ср), 1849 (ср), 1779 (ср), 1656 (ср), 1590 (ср), 1408 (с), 1280 (с), 1260 (с), 1215 (с), 1190 (с), 1098 (с), 1030 (с), 983 (с), 917 (с), 847 (с), 767 (с), 696 (с), 585 (с). Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{Al}_2\text{N}_2\text{Nd}$  (625.91 г/моль): C 55.65; H 8.21; N 4.48; Nd 23.04; Найдено: C 55.47; H 7.99; N 4.61; Nd 23.49.

### Синтез [2-(OMe) $\text{C}_6\text{H}_4$ NC(*t*Bu)N(2,6-*i*Pr<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3$ )]La( $\text{AlMe}_4$ )<sub>2</sub> (15)

Раствор La( $\text{AlMe}_4$ )<sub>3</sub> (0.38 г, 0.95 ммоль) в 30 мл толуола был добавлен к 2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ NHC(*t*Bu)N(2,6-*i*Pr<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3$ ) (0.35 г, 0.95 ммоль) при -50°C. Наблюдалось мгновенное выделение газа. Реакционная смесь была доведена

до комнатной температуры и перемешивалась в течение 1 часа, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 3 мл свежего толуола. Желтые прозрачные кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования полученного раствора в толуоле при -25°C. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного толуола и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **15** выделен с выходом 86% (0.48 г).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C): -0.07 (с, 24 Н,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ), 0.87 (с, 9 Н,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.27, 1.28 (д,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, оба 6 Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.15 (септ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2 Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.36 (с, 3 Н,  $\text{OCH}_3$ ), 6.38 (дд,  $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.0$  Hz, 1 Н, Ar-*H*), 6.74 (тд,  $J_{\text{HH}} = 7.9, 1.6$  Hz, 1 Н, Ar-*H*), 6.81 (тд,  $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.2$  Hz, 1 Н, Ar-*H*), 7.02 (уш. с, 3 Н, Ar-*H*), 7.10 (дд,  $J_{\text{HH}} = 7.8, 1.6$  Hz, 1 Н, Ar-*H*).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100.62 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C): 3.5 ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ), 22.8, 25.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.9 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 43.7 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 57.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 111.4, 123.2, 123.6, 123.7, 124.7, 126.4, 128.2, 128.9, 136.6, 140.3, 151.3 (Ar-*C*), 179.9 (NCN). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 1661 (ср), 1621 (ср), 1596 (ср), 1680 (ср), 1503 (с), 1460 (с), 1417 (с), 1401 (с), 1247 (ср), 1207 (ср), 1186 (ср), 1109 (ср), 1082 (ср), 1035 (ср), 1001 (ср), 951 (ср), 931 (ср), 883 (сл), 838 (сл), 808 (ср), 765 (с), 750 (с), 693 (с). Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{Al}_2\text{LaN}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$  (770.80 г/моль): С 60.77; Н 8.43; N 3.63; La 18.02; Найдено: С 60.59; Н 8.53; N 3.83; La 17.89.

### Синтез [2-(OMe) $\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_2$ (**16**).

Раствор  $\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3$  (0.43 г, 1.06 ммоль) в 30 мл толуола был добавлен к 2-MeOC $_6\text{H}_4\text{NHC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (0.39 г, 1.06 ммоль) при -50°C. Наблюдалось мгновенное выделение газа. Реакционная смесь была доведена до комнатной температуры и перемешивалась в течение 1 часа, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 3 мл свежего толуола. Зеленые прозрачные кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования полученного раствора в толуоле при -

25°C. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного толуола и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **16** выделен с 74% (0.46 г). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  (см<sup>-1</sup>)): 1596 (ср), 1581 (ср), 1416 (с), 1402 (с), 1283 (с), 1243 (с), 1208 (с), 1187 (с), 1112 (с), 1102 (с), 1081 (ср), 1041 (с), 1033 (с), 1004 (с), 954 (с), 931 (ср), 893 (сл), 849 (сл), 835 (сл), 801 (с), 766 (с), 745 (с), 692 (с). Элементный анализ (%) для C<sub>32</sub>H<sub>57</sub>Al<sub>2</sub>NdN<sub>2</sub>O, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (776.13 г/моль): С 60.35; Н 8.37; N 3.61; Nd 18.58; Найдено: С 60.18; Н 7.89; N 3.73; Nd 18.99.

### Синтез {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}La(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**17**).

Раствор La(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.28 г, 0.70 ммоль) в 30 мл гексана был добавлен к 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (0.34 г, 0.70 ммоль) при -50°C. Наблюдалось мгновенное выделение газа. Реакционная смесь была доведена до комнатной температуры и перемешивалась в течение 1 часа, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 3 мл свежего толуола. Желтые прозрачные кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования полученного раствора в толуоле при -25°C. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного толуола и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **17** выделен с выходом 58% (0.32 г). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): 0.02 (с, 24 Н, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 0.65 (с, 9 Н, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 2.04, 2.33 (с, оба по 3 Н, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.50 (с, 1 Н, Ar-*H*), 6.85 (м, 4 Н, Ar-*H*), 7.02 (м, 9 Н, Ar-*H*), 7.58 (м, 3 Н, Ar-*H*). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100.62 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): 2.8 (Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 20.2 (CH<sub>3</sub>), 20.6 (CH<sub>3</sub>), 29.6 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 42.5 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 110.3, 118.8, 119.7, 124.2, 125.4, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 130.1, 130.4, 131.5, 131.6, 132.1, 132.2, 132.6, 132.9, 133.6, 133.7, 133.8, 133.9, 144.8, 153.1 (Ar-C), 179.8 (NCN). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} ЯМР (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 40.9. ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  (см<sup>-1</sup>)): 1508 (ср), 1461 (с), 1309 (ср), 1265 (сл), 1234 (сл), 1213 (сл), 1176 (ср), 1108 (ср), 1078 (ср), 1027 (ср), 961 (ср), 902 (сл), 863 (сл), 795 (ср), 755 (сл), 720 (ср), 692 (сл), 606 (сл), 534

(сл), 517 (сл), 496 (сл). Элементный анализ (%) для  $C_{44.60}H_{62.40}Al_2LaN_2OP$  (866.40 г/моль): C 61.82; H 7.20; N 3.23; La 16.03; Найдено: C 60.69; H 7.53; N 3.74; La 15.87.

**Синтез {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (18).**

Раствор Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.25 г, 0.62 ммоль) в 30 мл гексана был добавлен к 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (0.30 г, 0.62 ммоль) при -50°C. Наблюдалось мгновенное выделение газа. Реакционная смесь была доведена до комнатной температуры и перемешивалась в течение 1 часа, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 3 мл свежего толуола. Фиолетовые прозрачные кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования полученного раствора в толуоле при -25°C. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного толуола и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **18** выделен с выходом 54% (0.27 г). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  (см<sup>-1</sup>)): 1508 (с), 1555 (с), 1456 (с), 1440 (с), 1377 (с), 1363 (с), 1311 (сл), 1265 (ср), 1216 (ср), 1199 (сл), 1181 (ср), 1143 (ср), 1129 (с), 1097 (сл), 1085 (ср), 1059 (ср), 1029 (с), 999 (ср), 947 (с), 870 (сл), 815 (ср), 767 (сл), 756 (с), 725 (с), 694 (с), 571 (ср), 554 (с), 545 (ср), 501 (ср). Элементный анализ (%) для  $C_{46}H_{65}Al_2NdN_2OP$  (891.17 г/моль): C 61.99; H 7.29; N 3.14; Nd 16.18; Найдено: C 61.68; H 7.69; N 3.34; Nd 16.04.

**Синтез {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (19).**

Раствор Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.26 г, 0.62 ммоль) в 30 мл гексана был добавлен к 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (0.30 г, 0.62 ммоль) при -50°C. Наблюдалось мгновенное выделение газа. Реакционная смесь была доведена до комнатной температуры и перемешивалась в течение 1 часа, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 3 мл свежего толуола. Бесцветные прозрачные кристаллы комплекса были

получены путем медленного концентрирования полученного раствора в толуоле при  $-25^{\circ}\text{C}$ . Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного толуола и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **19** выделен с выходом 56% (0.28 г).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ): 0.13 (с, 24 H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ), 1.36 (с, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.96, 2.09 (с, оба по 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), 6.39 (с, 1 H, Ar-*H*), 6.81 (м, 4 H, Ar-*H*), 6.97 (м, 9 H, Ar-*H*), 7.59 (м, 3 H, Ar-*H*).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100.62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ): 13.9 ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ), 28.6 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 40.6 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 115.5, 115.9, 116.5, 119.5, 119.6, 121.0, 121.2, 125.3, 125.6, 127.2, 128.2, 128.3, 128.8, 129.0, 131.6, 132.0, 132.1, 132.3, 132.6, 133.6, 137.5, 146.8, 147.9, 156.4 (Ar-*C*), 179.9 (NCN).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 35.1. ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 1585 (с), 1555 (ср), 1463 (с), 1400 (сл), 1375 (с), 1309 (сл), 1263 (сл), 1218 (сл), 1195 (сл), 1176 (ср), 1157 (сл), 1122 (ср), 1099 (сл), 1078 (сл), 1061 (сл), 1029 (ср), 999 (ср), 973 (ср), 945 (с), 891 (ср), 868 (сл), 851 (сл), 833 (сл), 809 (ср), 725 (с), 695 (с), 615 (сл), 555 (ср), 545 (ср), 512 (сл). Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{Al}_2\text{SmN}_2\text{OP}$  (896.27 г/моль): С 61.59; Н 7.14; N 3.12; Sm 16.77; Найдено: С 61.33; Н 7.20; N 3.51; Sm 17.01.

### Синтез $\{2\text{-}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{La}(\text{AlMe}_4)_2$ (**20**).

Раствор  $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$  (0.24 г, 0.59 ммоль) в 30 мл гексана был добавлен к  $2\text{-}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (0.29 г, 0.59 ммоль) при  $-50^{\circ}\text{C}$ . Наблюдалось мгновенное выделение газа. Реакционная смесь была доведена до комнатной температуры и перемешивалась в течение 1 часа, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 3 мл свежего толуола. Бесцветные прозрачные кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования полученного раствора в толуоле при  $-25^{\circ}\text{C}$ . Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного толуола и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **20** выделен с выходом 77% (0.37 г).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 MHz,

$C_6D_6$ , 20 °C): 0.05 (с, 24 H,  $Al(CH_3)_4$ ), 1.11 (с, 9 H,  $(CH_3)_3C$ ), 1.98, 2.11 (с, оба по 3 H,  $C_6H_3(CH_3)_2$ ), 6.48 (с, 1 H, Ar-*H*), 6.86 (м, 3 H, Ar-*H*), 7.02 (с, 9 H, Ar-*H*), 7.71 (д,  $J = 41.0$  Hz, 4H Ar-*H*).  $^{13}C\{^1H\}$  ЯМР (100.62 MHz,  $C_6D_6$ , 20 °C): 4.2 ( $Al(CH_3)_4$ ), 21.1 ( $CH_3$ ), 29.3 ( $((CH_3)_3C)$ ), 40.2 ( $((CH_3)_3C)$ ), 116.3, 120.7, 121.8, 122.0, 122.5, 123.4, 124.4, 124.6, 125.3, 130.3, 131.1, 131.7, 132.2, 132.7, 134.6, 137.5, 142.3, 144.6, 145.9, 147.5, 151.3, 151.4, 152.9, 153.3 (Ar-*C*), 179.9 (NCN).  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР (162 MHz,  $C_6D_6$ ): 23.4. ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  (см<sup>-1</sup>)): 1671 (ср), 1606 (сл), 1580 (с), 1557 (ср), 1527 (ср), 1496 (сл), 1559 (с), 1438 (сл), 1400 (сл), 1365 (с), 1312 (сл), 1263 (ср), 1120 (ср), 1174 (с), 1127 (ср), 1104 (с), 1073 (ср), 1031 (ср), 1000 (ср), 940 (с), 891 (сл), 870 (сл), 851 (сл), 812 (ср), 772 (ср), 753 (ср), 695 (с), 680 (ср), 597 (с), 538 (сл), 524 (сл), 508 (с). Элементный анализ (%) для  $C_{46}H_{64}Al_2LaN_2SP$  (900.89 г/моль): C 61.27; H 7.10; N 3.11; La 15.42; Найдено: C 62.10; H 7.02; N 3.55; La 14.92.

### Синтез {2-[P(S)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (21).

Раствор Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.26 г, 0.64 ммоль) в 30 мл гексана был добавлен к 2-[P(S)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (0.32 г, 0.64 ммоль) при -50°C. Наблюдалось мгновенное выделение газа. Реакционная смесь была доведена до комнатной температуры и перемешивалась в течение 1 часа, затем летучие вещества были удалены в вакууме. Твердый остаток был растворен в 3 мл свежего толуола. Фиолетовые прозрачные кристаллы комплекса были получены путем медленного концентрирования полученного раствора в толуоле при -25°C. Маточный раствор был декантирован, кристаллы промыты 3 раза по 5 мл холодного толуола и высушены в вакууме в течение 30 минут. Комплекс **21** выделен с выходом 69% (0.36 г). ИК (вазелиновое масло, KBr;  $\tilde{\nu}$  (см<sup>-1</sup>)): 1603 (сл), 1578 (ср), 1559 (сл), 1529 (сл), 1494 (сл), 1461 (с), 1435 (с), 1398 (с), 1363 (с), 1306 (сл), 1263 (ср), 1209 (ср), 1178 (с), 1127 (ср), 1104 (с), 1076 (ср), 1029 (ср), 998 (сл), 975 (сл), 945 (с), 893 (сл), 872 (сл), 814 (ср), 774 (ср), 755 (ср), 727 (сл), 695 (с), 622 (ср), 604 (ср), 594 (ср), 538

(ср), 522 (сл), 503 (ср), 492 (ср). Элементный анализ (%) для  $C_{46}H_{64}Al_2NdN_2SP$  (906.22 г/моль): C 60.91; H 7.06; N 3.09; Nd 15.92; Найдено: C 60.56; H 7.14; N 3.60; Nd 16.13.

#### **Полимеризация изопрена на двухкомпонентных каталитических системах.**

Типичная процедура полимеризации проводилась следующим образом. В инертной атмосфере азота при комнатной температуре раствор 10.00 ммоль бората в толуоле (1.0 мл) добавлялся к раствору 10.00 ммоль металлокомплекса в толуоле (1.0 мл) в ампуле с магнитной мешалкой. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре до тех пор, пока не наблюдалось увеличение вязкости. Выделен полимер был переосаждением этиловым спиртом из раствора в толуоле, затем высушен в вакууме до постоянной массы. Региоселективность была определена с помощью  $^1H$  и  $^{13}C\{^1H\}$  спектроскопии ЯМР. Гельпроникающая хроматография образцов полиизопрена проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ.

#### **Полимеризация изопрена на трехкомпонентных каталитических системах.**

Типичная процедура полимеризации проводилась следующим образом. В инертной атмосфере азота при комнатной температуре раствор 10.00 ммоль бората в толуоле (1.0 мл) добавлялся к раствору 10.00 ммоль металлокомплекса в толуоле (1.0 мл) в ампуле с магнитной мешалкой. Спустя 5 минут перемешивания реакционной смеси был добавлен 10 кратный мольный избыток  $Al(iBu)_3$ ,  $Al(iBu)_2H$ ,  $AlMe_3$  (0.1 мл, 100.00 ммоль, 1 М раствор в толуоле), или эквивалентное мольное количество  $Al(iBu)_2H$  (0.01 мл, 100.00 ммоль, 1 М раствор в толуоле). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре до тех пор, пока не наблюдалось увеличение вязкости. Выделен полимер был переосаждением этиловым спиртом из раствора в толуоле, затем высушен в вакууме до постоянной массы. Региоселективность была определена с помощью  $^1H$  и  $^{13}C\{^1H\}$

спектроскопии ЯМР. Гельпроникающая хроматография образцов полиизопрена проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ.

#### **Полимеризация *rac*-лактида.**

В ампуле с магнитной мешалкой к раствору (10.00 ммоль) комплекса в (1-10 мл) толуола в зависимости от количества исходного *rac*-лактида была добавлена навеска *rac*-лактида. Было взято соотношение катализатора к мономеру 1/100, 1/250, 1/500 и 1/1000. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре, пока не увеличивалась вязкость раствора и весь лактид не растворился. Выделен полимер был переосаждением смесью ТГФ/вода (9/1) из раствора в толуоле, затем высушен на вакууме до постоянной массы. Гельпроникающая хроматография полимерных образцов проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ. Микроструктура полилактида определена с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии ЯМР.

#### **Полимеризация $\epsilon$ -капролактона.**

В ампуле с магнитной мешалкой к раствору (10.00 ммоль) комплекса в (1-5 мл) толуола в зависимости от количества исходного  $\epsilon$ -капролактона была добавлена навеска  $\epsilon$ -капролактона. Было взято соотношение катализатора к мономеру 1/100, 1/250 и 1/500. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре, пока не увеличивалась вязкость раствора и весь капролактон не растворился. Выделен полимер был переосаждением смесью ТГФ/вода (9/1) из раствора в толуоле, затем высушен на вакууме до постоянной массы. Гельпроникающая хроматография полимерных образцов проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ. Микроструктура полилактида определена с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии ЯМР.

## Выводы

1. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы:
  - Серия мономерных дигалогенидных комплексов неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим группу  $C_6H_4Ph_2P(O)$  в боковой цепи;
  - Моно(аллильный) комплекс неодима с тридентатными амидинатными лигандами, содержащим группу  $C_6H_4Ph_2P(O)$  в боковой цепи;
  - Серия бис(амидных) комплексов Y, Nd, La с различными тридентатными амидинатными лигандами, содержащим группу  $C_6H_4OMe$  или  $C_6H_4Ph_2P(O)$  в боковой цепи;
  - Серия бис(тетраметилалюминатных) комплексов Sm, Nd, La с различными би- и тридентатными амидинатными лигандами.
2. Исследованы особенности координации моноанионных би- и тридентатных амидинатных лигандов, содержащих в боковой цепи донорные группы различной природы:  $C_6H_4OMe$ ,  $C_6H_4Ph_2P(O)$ ,  $C_6H_4Ph_2P(S)$  на ионы Ln(III) в хлоридных, амидных, аллильных и бис(тетраметил)алюминатных комплексах.
3. Установлено, что дихлоридные комплексы неодима с тридентатным амидинатным лигандом являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем  $\{LNdCl_2/Borate \text{ (или } iPrOH)/AlR_3\}$ , позволяющими получать полиизопрен, содержащий до 99.4 % *цис*-1,4 звеньев.
4. Установлено, что бис(тетраметилалюминатные) комплексы неодима и лантана, стабилизированные амидинатными лигандами, являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена и способны инициировать полимеризацию изопрена в составе как двухкомпонентных *cat* / *borate*, так и трехкомпонентных каталитических систем *cat* / *borate* /  $AlR_3$ , с получением полиизопрена, содержащего до 99% *цис*-1,4 звеньев при комнатной температуре.
5. Установлено, что активность бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантана и неодима в полимеризации изопрена в составе двух- и трехкомпонентных систем возрастает при переходе от комплексов, содержащих тридентатный амидинатный лиганд с донорными группами, являющимися жесткими основаниями Льюиса ( $C_6H_4OMe$ ,  $C_6H_4Ph_2P(O)$ ) к

комплексам, содержащим амидин с мягким основанием Льюиса  $C_6H_4Ph_2P(S)$ , и к бидентатному амидинатному лиганду, не содержащему оснований Льюиса.

6. Установлено, что бис(амидные) комплексы иттрия, неодима и лантана, стабилизированные различными амидинатными лигандами, содержащими группы  $C_6H_4OMe$  и  $C_6H_4Ph_2P(O)$  в боковой цепи, являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных систем *cat.* / *borate* /  $AlR_3$ , позволяющими получать полиизопрен с содержанием *цис*-1,4 звеньев 89% с полной конверсией мономера в полимер за 1 час. Кроме того, бис(амидные) комплексы иттрия, неодима и лантана, содержащие тридентатный амидинатный лиганд с группой  $C_6H_4Ph_2P(O)$ , являются эффективными катализаторами полимеризации *rac*-лактида в мягких условиях.

7. Показано, что моно(аллильный) комплекс неодима, стабилизированный амидинатным лигандом, является эффективным катализатором полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров и способен обеспечивать высокие выходы, высокие молекулярные массы и узкие значения индексов полидисперсности образующегося полилактида и поли- $\epsilon$ -капролактона.

**Приложение.** Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для лиганда **4** и комплексов **5, 6, 7, 8**.

| Комплекс                                                                             | <b>4</b>                                                            | <b>5(Nd)</b>                                                                     | <b>6(Nd)</b>                                                                      | <b>7(La)</b>                                                                    | <b>8(Nd)</b>                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Брутто-формула                                                                       | C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub>                      | C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NdO <sub>3</sub> P | C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NdO <sub>3</sub> P | C <sub>40</sub> H <sub>77</sub> LaN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> | C <sub>56</sub> H <sub>89</sub> N <sub>5</sub> NdO <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> |
| Молекулярная масса                                                                   | 308.45                                                              | 1021.80                                                                          | 838.90                                                                            | 897.32                                                                          | 1098.52                                                                         |
| Размер кристалла, мм <sup>3</sup>                                                    | 0.50×0.40×0.20                                                      | 0.41×0.32×0.29                                                                   | 0.32×0.11×0.03                                                                    | 0.40×0.10×0.10                                                                  | 0.15×0.15×0.15                                                                  |
| Температура, К                                                                       | 100(2)                                                              | 100(2)                                                                           | 100(2)                                                                            | 100(2)                                                                          | 100(2)                                                                          |
| Кристаллическая система                                                              | Моноклинная                                                         | Триклинная                                                                       | Моноклинная                                                                       | Моноклинная                                                                     | Триклинная                                                                      |
| Пространственная группа                                                              | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                                  | <i>P</i> -1                                                                      | <i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>                                                  | <i>Cc</i>                                                                       | <i>P</i> -1                                                                     |
| <i>a</i> , Å                                                                         | 17.3224(3)                                                          | 10.8854(6)                                                                       | 32.309(6)                                                                         | 12.0831(11)                                                                     | 12.2998(6)                                                                      |
| <i>b</i> , Å                                                                         | 12.7958(2)                                                          | 12.8968(7)                                                                       | 8.7025(15)                                                                        | 20.4520(18)                                                                     | 12.7305(6)                                                                      |
| <i>c</i> , Å                                                                         | 17.7754(3)                                                          | 14.7569(8)                                                                       | 26.236(5)                                                                         | 19.483(2)                                                                       | 21.2237(9)                                                                      |
| $\alpha$ , град                                                                      | 90                                                                  | 83.3460(10)                                                                      | 90                                                                                | 90                                                                              | 78.3550(10)                                                                     |
| $\beta$ , град                                                                       | 111.618(2)                                                          | 79.9670(10)                                                                      | 90.327(3)                                                                         | 97.060(3)                                                                       | 79.7890(10)                                                                     |
| $\gamma$ , град                                                                      | 90                                                                  | 83.5280(10)                                                                      | 90                                                                                | 90                                                                              | 61.4240(10)                                                                     |
| Объем ячейки, Å <sup>3</sup>                                                         | 3662.85(12)                                                         | 2017.16(19)                                                                      | 7377(2)                                                                           | 4778.2(8)                                                                       | 2845.7(2)                                                                       |
| <i>Z</i>                                                                             | 8                                                                   | 2                                                                                | 8                                                                                 | 4                                                                               | 2                                                                               |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup>                                                           | 1.119                                                               | 1.682                                                                            | 1.511                                                                             | 1.247                                                                           | 1.261                                                                           |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                                             | 0.065                                                               | 2.894                                                                            | 1.636                                                                             | 1.029                                                                           | 0.999                                                                           |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                                                              | 1344                                                                | 1002                                                                             | 3432                                                                              | 1896                                                                            | 1144                                                                            |
| Область измерений, $\theta$ /град                                                    | 2.99–27.877                                                         | 2.37–26.11                                                                       | 2.42–27.18                                                                        | 2.25–26.10                                                                      | 2.36–28.78                                                                      |
| Индексы областей                                                                     | –22 ≤ <i>h</i> ≤ 22,<br>–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16,<br>–23 ≤ <i>l</i> ≤ 23 | –13 ≤ <i>h</i> ≤ 13,<br>–15 ≤ <i>k</i> ≤ 15,<br>–18 ≤ <i>l</i> ≤ 18              | –40 ≤ <i>h</i> ≤ 41,<br>–11 ≤ <i>k</i> ≤ 11,<br>–33 ≤ <i>l</i> ≤ 33               | –14 ≤ <i>h</i> ≤ 14,<br>–25 ≤ <i>k</i> ≤ 25,<br>–24 ≤ <i>l</i> ≤ 24             | –16 ≤ <i>h</i> ≤ 16,<br>–17 ≤ <i>k</i> ≤ 17,<br>–28 ≤ <i>l</i> ≤ 28             |
| Наблюдаемых отражений                                                                | 65493                                                               | 19825                                                                            | 34741                                                                             | 31150                                                                           | 41701                                                                           |
| Независимых отражений                                                                | 8713                                                                | 7896                                                                             | 8140                                                                              | 9382                                                                            | 14779                                                                           |
| Завершенность до $\theta$                                                            | 99.8                                                                | 99.1                                                                             | 99.8                                                                              | 99.9                                                                            | 99.8                                                                            |
| Добротность ( <i>F</i> <sup>2</sup> )                                                | 1.011                                                               | 1.033                                                                            | 1.023                                                                             | 1.029                                                                           | 1.048                                                                           |
| <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0426,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1048  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0193,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0482               | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0352,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0724                | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0230<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0412               | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0253<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0585               |
| <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем параметрам)                  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0539,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1117  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0209,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0491               | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0542,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0783                | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0267<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0420               | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0286<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0599               |
| Остаточная электронная плотность, е Å <sup>3</sup>                                   | 0.29 / –0.20                                                        | 0.86 / –0.54                                                                     | 1.32 / –0.80                                                                      | 0.288 / –0.297                                                                  | 1.866 / –0.838                                                                  |

**Приложение.** Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов **9, 10, 11, 12, 14.**

| Комплекс                                                                             | <b>9(Y)</b>                                                         | <b>10(Nd)</b>                                                       | <b>11(La)</b>                                                       | <b>12(Nd)</b>                                                                                                                         | <b>14(Nd)</b>                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Брутто-формула                                                                       | C <sub>43</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> OPSi <sub>4</sub> Y  | C <sub>43</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> OPSi <sub>4</sub> Nd | C <sub>43</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> OPSi <sub>4</sub> La | C <sub>65</sub> H <sub>69</sub> N <sub>4</sub> NdO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ,<br>3½(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) | C <sub>29</sub> H <sub>51</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Nd   |
| Молекулярная масса                                                                   | 889.25                                                              | 944.58                                                              | 939.25                                                              | 1452.78                                                                                                                               | 625.91                                                              |
| Размер кристалла, мм <sup>3</sup>                                                    | 0.42×0.25×0.18                                                      | 0.45×0.30×0.15                                                      | 0.42×0.25×0.18                                                      | 0.22×0.20×0.05                                                                                                                        | 0.35×0.10×0.04                                                      |
| Температура, К                                                                       | 100(2)                                                              | 100(2)                                                              | 100(2)                                                              | 100(2)                                                                                                                                | 100(2)                                                              |
| Кристаллическая система                                                              | Моноклинная                                                         | Моноклинная                                                         | Моноклинная                                                         | Триклинная                                                                                                                            | Триклинная                                                          |
| Пространственная группа                                                              | <i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>                                    | <i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>                                    | <i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>                                    | <i>P</i> -1                                                                                                                           | <i>P</i> -1                                                         |
| <i>a</i> , Å                                                                         | 21.2784(9)                                                          | 21.4494(2)                                                          | 21.5190(6)                                                          | 13.1000(7)                                                                                                                            | 10.0478(3)                                                          |
| <i>b</i> , Å                                                                         | 12.6709(5)                                                          | 12.75910(10)                                                        | 12.7854(3)                                                          | 14.8366(9)                                                                                                                            | 12.5870(4)                                                          |
| <i>c</i> , Å                                                                         | 36.8622(15)                                                         | 37.4670(4)                                                          | 36.8722(10)                                                         | 20.4283(12)                                                                                                                           | 13.4470(4)                                                          |
| $\alpha$ , град                                                                      | 90                                                                  | 90                                                                  | 90                                                                  | 71.1520(10)                                                                                                                           | 87.2280(10)                                                         |
| $\beta$ , град                                                                       | 105.1430(16)                                                        | 108.1100(10)                                                        | 105.513(3)                                                          | 77.6300(10)                                                                                                                           | 70.3400(10)                                                         |
| $\gamma$ , град                                                                      | 90                                                                  | 90                                                                  | 90                                                                  | 72.4140(10)                                                                                                                           | 82.7520(10)                                                         |
| Объем ячейки, Å <sup>3</sup>                                                         | 9593.6(7)                                                           | 9745.82(17)                                                         | 9775.1(5)                                                           | 3551.9(4)                                                                                                                             | 1588.70(8)                                                          |
| <i>Z</i>                                                                             | 8                                                                   | 8                                                                   | 8                                                                   | 2                                                                                                                                     | 2                                                                   |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup>                                                           | 1.231                                                               | 1.288                                                               | 1.276                                                               | 1.358                                                                                                                                 | 1.308                                                               |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                                             | 1.384                                                               | 1.231                                                               | 1.039                                                               | 0.837                                                                                                                                 | 1.707                                                               |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                                                              | 3776                                                                | 3944                                                                | 3920                                                                | 1522                                                                                                                                  | 650                                                                 |
| Область измерений, $\theta$ /град                                                    | 1.90–29.00                                                          | 3.16–29.00                                                          | 3.16–29.00                                                          | 1.87-26.02                                                                                                                            | 2.17–30.06                                                          |
| Индексы областей                                                                     | –28 ≤ <i>h</i> ≤ 28,<br>–17 ≤ <i>k</i> ≤ 16,<br>–49 ≤ <i>l</i> ≤ 49 | –29 ≤ <i>h</i> ≤ 29,<br>–17 ≤ <i>k</i> ≤ 17,<br>–51 ≤ <i>l</i> ≤ 51 | –29 ≤ <i>h</i> ≤ 28,<br>–17 ≤ <i>k</i> ≤ 17,<br>–50 ≤ <i>l</i> ≤ 46 | –16 ≤ <i>h</i> ≤ 16,<br>–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18,<br>–25 ≤ <i>l</i> ≤ 25                                                                   | –14 ≤ <i>h</i> ≤ 14,<br>–17 ≤ <i>k</i> ≤ 17,<br>–18 ≤ <i>l</i> ≤ 18 |
| Наблюдаемых отражений                                                                | 50161                                                               | 93016                                                               | 28859                                                               | 30685                                                                                                                                 | 20910                                                               |
| Независимых отражений                                                                | 12692                                                               | 12919                                                               | 12946                                                               | 13916                                                                                                                                 | 9301                                                                |
| Завершенность до $\theta$                                                            | 99.8                                                                | 99.8                                                                | 99.7                                                                | 99.5                                                                                                                                  | 99.8                                                                |
| Добротность ( <i>F</i> <sup>2</sup> )                                                | 1.043                                                               | 1.033                                                               | 1.048                                                               | 1.059                                                                                                                                 | 1.069                                                               |
| <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0394,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0857  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0287,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0592  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0531,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0746  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0537<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1167                                                                     | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0167,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0424  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем параметрам)                  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0604,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0911  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0335,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0606  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0849,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0811  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0680<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1273                                                                     | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0185,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0431  |
| Остаточная электронная плотность, е Å <sup>3</sup>                                   | 0.55 / –0.39                                                        | 0.68 / –1.11                                                        | 1.78 / –1.12                                                        | 1.21 / -1.13                                                                                                                          | 0.95 / –0.95                                                        |

**Приложение.** Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов **15, 16, 17, 18, 19.**

| Комплекс                                                                             | <b>15(La)</b>                                                                                        | <b>16(Nd)</b>                                                                                        | <b>17(La)</b>                                                             | <b>18(Nd)</b>                                                       | <b>19(Sm)</b>                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Брутто-формула                                                                       | C <sub>32</sub> H <sub>57</sub> Al <sub>2</sub> LaN <sub>2</sub> O,<br>C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>32</sub> H <sub>57</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NdO,<br>C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>44.60</sub> H <sub>62.40</sub> Al <sub>2</sub> LaN <sub>2</sub> OP | C <sub>46</sub> H <sub>65</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NdOP | C <sub>46</sub> H <sub>64</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OPSm |
| Молекулярная масса                                                                   | 770.80                                                                                               | 776.13                                                                                               | 866.40                                                                    | 890.16                                                              | 896.27                                                              |
| Размер кристалла, мм <sup>3</sup>                                                    | 0.40×0.30×0.20                                                                                       | 0.45×0.20×0.15                                                                                       | 0.40×0.38×0.37                                                            | 0.50×0.20×0.10                                                      | 0.30×0.15×0.10                                                      |
| Температура, К                                                                       | 100(2)                                                                                               | 100(2)                                                                                               | 100(2)                                                                    | 100(2)                                                              | 100(2)                                                              |
| Кристаллическая система                                                              | Триклинная                                                                                           | Триклинная                                                                                           | Моноклинная                                                               | Моноклинная                                                         | Моноклинная                                                         |
| Пространственная группа                                                              | <i>P</i> -1                                                                                          | <i>P</i> -1                                                                                          | <i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>                                                   | <i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>                                             | <i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>                                             |
| <i>a</i> , Å                                                                         | 10.89230(10)                                                                                         | 10.87290(10)                                                                                         | 10.9797(6)                                                                | 10.9282(10)                                                         | 10.9576(3)                                                          |
| <i>b</i> , Å                                                                         | 13.8895(2)                                                                                           | 13.8301(2)                                                                                           | 26.9681(14)                                                               | 26.877(2)                                                           | 26.9027(16)                                                         |
| <i>c</i> , Å                                                                         | 14.5956(2)                                                                                           | 14.5155(2)                                                                                           | 16.3573(9)                                                                | 16.1641(14)                                                         | 16.2225(14)                                                         |
| $\alpha$ , град                                                                      | 80.4540(10)                                                                                          | 80.5360(10)                                                                                          | 90                                                                        | 90                                                                  | 90                                                                  |
| $\beta$ , град                                                                       | 72.7290(10)                                                                                          | 72.8860(10)                                                                                          | 106.2692(8)                                                               | 106.214(2)                                                          | 106.234(5)                                                          |
| $\gamma$ , град                                                                      | 78.7270(10)                                                                                          | 79.0590(10)                                                                                          | 90                                                                        | 90                                                                  | 90                                                                  |
| Объем ячейки, Å <sup>3</sup>                                                         | 2054.16(5)                                                                                           | 2034.42(5)                                                                                           | 4649.5(4)                                                                 | 4558.9(7)                                                           | 4591.5(5)                                                           |
| <i>Z</i>                                                                             | 2                                                                                                    | 2                                                                                                    | 4                                                                         | 4                                                                   | 4                                                                   |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup>                                                           | 1.246                                                                                                | 1.267                                                                                                | 1.238                                                                     | 1.297                                                               | 1.297                                                               |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                                             | 1.112                                                                                                | 1.349                                                                                                | 1.023                                                                     | 1.247                                                               | 1.386                                                               |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                                                              | 808                                                                                                  | 814                                                                                                  | 1800                                                                      | 1852                                                                | 1860                                                                |
| Область измерений, $\theta$ /град                                                    | 3.01–30.03                                                                                           | 2.87–30.03                                                                                           | 1.99–27.00                                                                | 2.89-26.00                                                          | 2.88–29.99                                                          |
| Индексы областей                                                                     | –15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,<br>–19 ≤ <i>k</i> ≤ 19,<br>–20 ≤ <i>l</i> ≤ 20                                  | –15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,<br>–19 ≤ <i>k</i> ≤ 19,<br>–20 ≤ <i>l</i> ≤ 20                                  | –14 ≤ <i>h</i> ≤ 14,<br>–34 ≤ <i>k</i> ≤ 34,<br>–20 ≤ <i>l</i> ≤ 20       | –13 ≤ <i>h</i> ≤ 13,<br>–33 ≤ <i>k</i> ≤ 33,<br>–19 ≤ <i>l</i> ≤ 19 | –14 ≤ <i>h</i> ≤ 15,<br>–17 ≤ <i>k</i> ≤ 37,<br>–20 ≤ <i>l</i> ≤ 22 |
| Наблюдаемых отражений                                                                | 44407                                                                                                | 51291                                                                                                | 41840                                                                     | 75211                                                               | 28185                                                               |
| Независимых отражений                                                                | 12019                                                                                                | 11902                                                                                                | 10091                                                                     | 8918                                                                | 13375                                                               |
| Завершенность до $\theta$                                                            | 99.7                                                                                                 | 99.8                                                                                                 | 99.4                                                                      | 99.4                                                                | 99.8                                                                |
| Добротность ( <i>F</i> <sup>2</sup> )                                                | 1.059                                                                                                | 1.035                                                                                                | 1.073                                                                     | 1.082                                                               | 1.044                                                               |
| <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0175,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0412                                   | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0230,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0546                                   | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0422,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0967        | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0434,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0934  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0409,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0614  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем параметрам)                  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0206,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0420                                   | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0283,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0560                                   | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0508,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0997        | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0476,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0950  | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0712,<br><i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0654  |
| Остаточная электронная плотность, е Å <sup>3</sup>                                   | 0.52 / -0.26                                                                                         | 1.28 / -0.68                                                                                         | 1.063 / -0.849                                                            | 1.86 / -1.34                                                        | 0.99 / -0.93                                                        |

**Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов 20, 21**

| Комплекс                                             | <b>20(La)</b>                                                       | <b>21(Nd)</b>                                                       |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Брутто-формула                                       | C <sub>46</sub> H <sub>64</sub> Al <sub>2</sub> LaN <sub>2</sub> PS | C <sub>46</sub> H <sub>64</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NdPS |
| Молекулярная масса                                   | 900.89                                                              | 906.22                                                              |
| Размер кристалла, мм <sup>3</sup>                    | 0.16×0.11×0.05                                                      | 0.46×0.36×0.25                                                      |
| Температура, К                                       | 120(2)                                                              | 120(2)                                                              |
| Кристаллическая система                              | Моноклинная                                                         | Моноклинная                                                         |
| Пространственная группа                              | P2(1)/n                                                             | P2(1)/n                                                             |
| a, Å                                                 | 11.920(2)                                                           | 11.9347(7)                                                          |
| b, Å                                                 | 20.255(4)                                                           | 20.2201(7)                                                          |
| c, Å                                                 | 20.078(4)                                                           | 20.1443(11)                                                         |
| α, град                                              | 90                                                                  | 90                                                                  |
| β, град                                              | 106.156(4)                                                          | 106.6350(10)                                                        |
| γ, град                                              | 90                                                                  | 90                                                                  |
| Объем ячейки, Å <sup>3</sup>                         | 4656.2(15)                                                          | 4657.8(4)                                                           |
| Z                                                    | 4                                                                   | 4                                                                   |
| ρ, г/см <sup>3</sup>                                 | 1.285                                                               | 1.292                                                               |
| μ, мм <sup>-1</sup>                                  | 1.066                                                               | 1.263                                                               |
| F <sub>000</sub>                                     | 1872                                                                | 1884                                                                |
| Область измерений, θ /град                           | 2.32–23.43                                                          | 3.234–28.22                                                         |
| Индексы областей                                     | –15 ≤ h ≤ 14<br>–25 ≤ k ≤ 25<br>–25 ≤ l ≤ 25                        | –16 ≤ h ≤ 16<br>–27 ≤ k ≤ 27<br>–27 ≤ l ≤ 27                        |
| Наблюдаемых отражений                                | 10157                                                               | 12382                                                               |
| Независимых отражений                                | 5901                                                                | 10054                                                               |
| Завершенность до θ                                   | 99.6                                                                | 99.4                                                                |
| Добротность (F <sup>2</sup> )                        | 1.027                                                               | 1.048                                                               |
| R <sub>I</sub> /wR <sub>2</sub> (I>2σ(I))            | R <sub>I</sub> = 0.1319<br>wR <sub>2</sub> = 0.1582                 | R <sub>I</sub> = 0.0436<br>wR <sub>2</sub> = 0.0761                 |
| R <sub>I</sub> /wR <sub>2</sub> (по всем параметрам) | R <sub>I</sub> = 0.0600<br>wR <sub>2</sub> = 0.1228                 | R <sub>I</sub> = 0.0295<br>wR <sub>2</sub> = 0.0675                 |
| Остаточная электронная плотность, е Å <sup>3</sup>   | 2.317 / –1.599                                                      | 1.287 / -0.583                                                      |

## Литература

1. Bochkarev M. N., Zakharov L. N., Kalinina G. S., Organoderivatives of Rare Earth Elements // 1995, Netherlands: Springer
2. Elschenbroich C., Organometallchemie // 2016, Germany: John Wiley & Sons.
3. Cotton S., Lanthanides and actinides // 1991, London: Oxford University Press.
4. Evans C. H., Biochemistry of the Lanthanides // 1990, New York: Springer US.
5. Kobayashi S. Polymer-Supported Rare Earth Catalysts Used in Organic Synthesis // Top OrganometChem - 1999. - P. 285-305.
6. Molander G. A., McKie J. A. A facile synthesis of bicyclo[m.n.1]alkan-1-ols. Evidence for organosamarium intermediates in the samarium(II) iodide promoted intramolecular Barbier-type reaction // J. Org. Chem. - 1991. - 56. P. 4112-4120.
7. Edelmann F. T. Cyclopentadienyl-Free Organolanthanide Chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. - 1995. - 34. P. 2466-2488.
8. Hong S., Marks T. J. Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination // Acc. Chem. Res. - 2004. - 37. P. 673-686.
9. Hou Z., Wakatsuki Y. Recent developments in organolanthanide polymerization catalysts // Coord. Chem. Rev. - 2002. - 231. P. 1-22.
10. Watson P. L., Parshall G. W. Organolanthanides in catalysis // Acc. Chem. Res. - 1985. - 18 (2). P. 51-56.
11. Gun'ko Y. K., Edelmann F. T. Organolanthanides in Materials Science // Comments Inorg. Chem. - 1997. - 19. P. 153-184.
12. Greinacher E., Industrial Applications of Rare Earth Elements // 1981, Washington: The American Chemical Society.
13. Haxel G. B., Hedrick J. B., Orris G. R., Rare Earth Elements // 2005, U.S.G.S. : Critical Resources for High Technology.

14. Andres J., Chauvin A.-S. Lanthanides: Luminescence Applications // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry - 2012. - P. 1-17.
15. Laurent S., Elst L. V., Boutry S., Muller R. N. Lanthanides: Magnetic Resonance Imaging // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry - 2012. - P. 1-14.
16. Santos-Garcia A. J. D., Alario-Franco M. A., Saez-Puche R. Superconducting Materials // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry - 2012. - P. 1-11.
17. Sun L., Shi L. Near-Infrared Materials // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry - 2012. - P. 1-20.
18. McLennan S. M., Taylor S. R. Geology, Geochemistry, and Natural Abundances of the Rare Earth Elements // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry - 2012. - P. 1-18.
19. Fischbach A., Anwender R., Rare-Earth Metals and Aluminum Getting Close in Ziegler-type Organometallics // 2006, Garching, Germany: Springer.
20. Kang H., Kang M. Y., Han K.-H. Identification of Natural Rubber and Characterization of Rubber Biosynthetic Activity in Fig Tree // Plant Physiol. - 2000. - 123. P. 1133–1142.
21. Edelmann F. T., Homogeneous Catalysis Using Lanthanide Amidinates and Guanidates // 2010, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
22. Lim B. S., Rahtu A., Park J.-S., Gordon R. G. Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates // Inorg. Chem. - 2003. - 42. P. 7951.
23. Paivasaari J., C. L. Dezelah I., Back D., El-Kaderi H. M., Heeg M. J., Putkonen M., Niinisto L., Winter C. H. Synthesis, structure and properties of volatile lanthanide complexes containing amidinate ligands: application for Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film growth by atomic layer deposition // J. Mater. Chem. - 2005. - 15. P. 4224.

24. Lim B. S., Rahtu A., Gordon R. G. Atomic layer deposition of transition metals // *Nat. Mater.* - 2003. - 2. P. 749.
25. Gerhardt C. Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige Amide // *Annalen Der Chemie Und Pharmacie* - 1858. - 108(2). P. 214-223.
26. Sanger A. R. Reactions of benzonitrile with lithium amides // *Inorg Nucl Chem Lett.* - 1973. - 9. P. 351-354.
27. Boere' R. T., Oakley R. T., Reed R. W. Synthesis of N-substituted aryl amidines by strong base activation of amines // *J. Organomet. Chem.* - 1987. - 331. P. 161.
28. Baker J., Kilner M. The coordination chemistry of the amidine ligand // *Coord. Chem. Rev.* - 1994. - 133. P. 219-300.
29. Edelmann F. T. N-silylated benzamidines: versatile building blocks in main group and coordination chemistry // *Coord. Chem. Rev.* - 1994. - 137. P. 403.
30. Dehnicke K. The Chemistry of Trimethylsilyl-Substituted Amidines // *Chem.-Ztg.* - 1990. - 10. P. 295-304.
31. Edelmann F. T. Advances in the Coordination Chemistry of Amidinate and Guanidinate Ligands // *Adv. Organomet. Chem.* - 2008. - 57. P. 183-352.
32. Edelmann F. T. Recent Progress in the Chemistry of Metal Amidinates and Guanidines: Syntheses, Catalysis and Materials // *Adv. Organomet. Chem.* - 2013. - 61. P. 55-374.
33. Edelmann F. T. Lanthanide amidinates and guanidines: from laboratory curiosities to efficient homogeneous catalysts and precursors for rare-earth oxide thin films // *Chem. Soc. Rev.* - 2009. - 38. P. 2253–2268.
34. Edelmann F. T. Lanthanide amidinates and guanidines in catalysis and materials science: a continuing success story // *Chem. Soc. Rev.* - 2012. - 41. P. 7657–7672.
35. Nagashima H., Kondo H., Hayashida T., Yamaguchi Y., Gondo M., Masuda S., Miyazak K., Matsubara K., Kirchner K. Chemistry of coordinatively

- unsaturated organoruthenium amidinates as entry to homogeneous catalysis // *Coord. Chem. Rev.* - 2003. - 245. P. 177.
36. Kincaid K., Gerlach C. P., Giesbrecht G. R., Hagadorn J. R., Whitener G. D., Shafir A., Arnold J. Synthesis, Structure, and Coordination Chemistry of a Tridentate, Six-Electron-Donor Amidinate Ligand // *Organometallics* - 1999. - 18. P. 5360-5366.
  37. Yakovenko M. V., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(alkyl) yttrium complex containing a new tridentate amidinate ligand: synthesis and structure // *Russian Chemical Bulletin, International Edition* - 2013. - 62. P. 1772—1776.
  38. Bambirra S., Brandsma M. J. R., Brussee E. A. C., Meetsma A., Hessen B., Teuben J. H. Yttrium Alkyl and Benzyl Complexes with Amino-Amidinate Monoanionic Ancillary Ligands // *Organometallics* - 2000. - 19. P. 3197-3204.
  39. Doyle D., Gun'ko Y. K., Hitchcock P. B., Lappert M. F. Synthesis and structures of lithium, aluminium, gallium and lanthanide amidinates containing a pendant amine functionality // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 2000. - P. 4093–4097.
  40. Bambirra S., Otten E., Leusen D. v., Meetsma A., Hessen B. Mono(amidinate) Yttrium Alkyl Complexes: The Effect of Ligand Variation on Ethene Polymerization Catalysis // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2006. - 632. P. 1950-1952.
  41. Hu H., Cui C. Synthesis of Calcium and Ytterbium Complexes Supported by a Tridentate Imino-Amidinate Ligand and Their Application in the Intermolecular Hydrophosphination of Alkenes and Alkynes // *Organometallics* - 2012. - 31. P. 1208–1211.
  42. Zhou J., Xiang L., Guo J., Leng X., Chen Y. Formation and Reactivity of a C-P-N-Sc Four-Membered Ring: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, Phenylsilane, and Pinacolborane Activation // *Chem. Eur. J.* - 2017. - 23. P. 5424 – 5428.

43. Rad'kov V. Y., Skvortsov G. G., Fukin G. K., Lyssenko K. A., Antipin M. Y., Trifonov A. A. New potentially tridentate amidinate ligand {o-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(Ph)N(SiMe<sub>3</sub>)}-. Synthesis and molecular structures of amidinate complexes of lithium [{o-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(Ph)N(SiMe<sub>3</sub>)}Li]<sub>2</sub> and yttrium [{o-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Ph)N(SiMe<sub>3</sub>)}YCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> // Russian Chemical Bulletin, International Edition - 2011. - 60. P. 803—808.
44. Rad'kov V. Y., Skvortsov G. G., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Shavyrin A. S., Cui D., Trifonov A. A. Dialkyl Rare Earth Complexes Supported by Potentially Tridentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structures, and Catalytic Activity in Isoprene Polymerization // Eur. J. Inorg. Chem. - 2012. - P. 2289–2297.
45. Rad'kova N. Y., Kovylyna T. A., Shavyrin A. S., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Lyssenko K. A., Trifonov A. A. Amido Rare-Earth (III) and Ca(II) Complexes Coordinated by Tridentate Amidinate Ligand: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide and ε-Caprolactone // New Journal of Chemistry - 2020. - P. DOI: 10.1039/D0NJ00042F.
46. Basalov I. V., Roşca S. C., Lyubov D. M., Selikhov A. N., Fukin G. K., Sarazin Y., Carpentier J.-F. o., Trifonov A. A. Divalent Heteroleptic Ytterbium Complexes – Effective Catalysts for Intermolecular Styrene Hydrophosphination and Hydroamination // Inorg. Chem. - 2014. - 53. P. 1654–1661.
47. Basalov I. V., Yurova O. S., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Amido Ln(II) Complexes Coordinated by Bi- and Tridentate Amidinate Ligands: Nonconventional Coordination Modes of Amidinate Ligands and Catalytic Activity in Intermolecular Hydrophosphination of Styrenes and Tolane // Inorg. Chem. - 2016. - 55. P. 1236–1244.
48. Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., 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.
49. Trifonov A. A., Lyubov D. M., Basalov I. V., Cherkasov A. V., Fukinb G. K. Synthesis and molecular structures of YbII and Ca bis(amidinate) complexes containing the tridentate amidinate ligand [2,6-Pri<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(But)NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-2] // *Russian Chemical Bulletin, International Edition* - 2018. - 67. P. 455—460.
  50. Berthet J.-C., Nierlich M., Ephritikhine M. A comparison of analogous 4f- and 5f-element compounds: syntheses and crystal structures of triphenylphosphine oxide complexes of lanthanide(III) and uranium(III) triflates and iodides [MX<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][X] (X=OTf and M=Ce or U; X=I and M=Nd, Ce, La, U) // *Polyhedron* - 2003. - 22. P. 3475-3482.
  51. Fawcett J., Platt A. W. G., Russell D. R. Structures and catalytic properties of triphenylphosphine oxide complexes of scandium and lanthanide triflates // *Polyhedron* - 2002. - 21. P. 287-293.
  52. Zhong Q., Wang H., G.Qian, Wang Z., Zhang J., Qiu J., Wang M. Novel Stoichiometrically Erbium–Ytterbium Cocrystalline Complex Exhibiting Enhanced Near-Infrared Luminescence // *Inorg. Chem.* - 2006. - 45. P. 4537-4543.
  53. Guo F., Nishiura M., Li Y., Hou Z. Copolymerization of Isoprene and Nonconjugated  $\alpha,\omega$ -Dienes by Half-Sandwich Scandium Catalysts with and without a Coordinative Side Arm // *Chem. Asian J.* - 2013. - 8. P. 2471–2482.
  54. Rong W., Liu D., Zuo H., Pan Y., Jian Z., Li S., Cui D. Rare-Earth-Metal Complexes Bearing Phosphazene Ancillary Ligands: Structures and Catalysis toward Highly Trans-1,4-Selective (Co)Polymerizations of Conjugated Dienes // *Oganometallics* - 2013. - 32. P. 1166–1175.
  55. Yu X., Marks T. J. Organophosphine Oxide/Sulfide-Substituted Lanthanide Binaphtholate Catalysts for Enantioselective Hydroamination/Cyclization // *Organometallics* - 2007. - 26. P. 365-376.

56. Tolpygin A. O., Glukhova T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., V.Aleksanyan D., Cui D., Trifonov A. A. Bis(alkyl) rare-earth complexes supported by new tridentate amidinate ligand with a pendant diphenylphosphine oxide group. Synthesis, structures and catalytic activity in isoprene polymerization // Dalton Trans. - 2015. - 44. P. 16465-16474.
57. Rad'kova N. Y., Tolpygin A. O., Rad'kov V. Y., Khamaletdinova N. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(alkyl) rare-earth complexes coordinated by bulky tridentate amidinate ligands bearing pendant  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  and  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{NR}$  groups. Synthesis, structures and catalytic activity in stereospecific isoprene polymerization // Dalton Trans. - 2016. - 45. P. 18572-18584.
58. Yao C., Liu D., Li P., Wu C., Li S., Liu B., Cui D. Highly 3,4-Selective Living Polymerization of Isoprene and Copolymerization with  $\epsilon$ -Caprolactone by an Amidino N-Heterocyclic Carbene Ligated Lutetium Bis(alkyl) Complex // Organometallics - 2014. - 33. P. 684-691.
59. Yao C., Xie H., Cui D. Highly 3,4-selective living polymerization of 2-phenyl-1,3-butadiene with amidino N-heterocyclic carbene ligated rare-earth metal bis(alkyl) complexes // RSC Advances - 2015. - 5. P. 93507–93512.
60. Skvortsov G. G., Shavyrin A. S., Kovylin T. A., Cherkasov A. V., Trifonov A. A. Rare-Earth Amido and Borohydrido Complexes Supported by Tetradentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Polymerization of Cyclic Esters // Eur. J. Inorg. Chem. - 2019. - P. 5008–5017.
61. Rad'kov V., Dorcet V., Carpentier J.-F. o., Trifonov A., Kirillov E. Alkylttrium Complexes of Amidine–Amidopyridinate Ligands. Intramolecular  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$  Activation and Reactivity Studies // Organometallics - 2013. - 32. P. 1517–1527.
62. Radkov V., Roisnel T., Trifonov A., Carpentier J.-F. o., Kirillov E. Tandem  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--OMe}$  Activation/ $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^2)$  Coupling in Early Transition-Metal

- Complexes: Aromatic C–O Activation beyond Late Transition Metals // J. Am. Chem. Soc. - 2016. - 138. P. 4350–4353.
63. Rad'kov V., Roisnel T., Trifonov A., Carpentier J.-F., Kirillov E. Neutral and Cationic Alkyl and Amido Group 3 Metal Complexes of Amidine-Amidopyridinate Ligands: Synthesis, Structure, and Polymerization Catalytic Activity // Eur. J. Inorg. Chem. - 2014. - P. 4168–4178.
64. Lapshin I. V., Yurova O. S., Basalov I. V., Rad'kov V. Y., Musina E. I., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Karasik A. A., Trifonov A. A. Amido Ca and Yb(II) Complexes Coordinated by Amidine-Amidopyridinate Ligands for Catalytic Intermolecular Olefin Hydrophosphination // Inorg. Chem. - 2018. - 57. P. 2942-2952.
65. Goerdeler J., Panshiri F. M., Vollrath W. Über Imido-yl-isothiocyanate, III // Chem. Ber. - 1975. - 108. P. 3071.
66. Gao W., D.Cui Highly cis-1,4 Selective Polymerization of Dienes with Homogeneous Ziegler–Natta Catalysts Based on NCN-Pincer Rare Earth Metal Dichloride Precursors // J. AM. CHEM. SOC. - 2008. - 130. P. 4984.
67. Li D., S.Li, Cui D., Zhang X.  $\beta$ -Diketiminato Rare-Earth Metal Complexes. Structures, Catalysis, and Active Species for Highly cis-1,4-Selective Polymerization of Isoprene // Organometallics - 2010. - 29. P. 2186.
68. Lv K., D.Cui CCC-Pincer Bis(carbene) Lanthanide Dibromides. Catalysis on Highly cis-1,4-Selective Polymerization of Isoprene and Active Species // Organometallics - 2010. - 29. P. 2987.
69. Lyubov D. M., Rad'kov V. Y., Tolpygin A. O., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Rare-earth metal dichloride and bis(alkyl) complexes containing amidinate-amidopyridinate ligands: synthesis, structure, and reactivity // Russ. Chem. Bull.Int. Ed. - 2015. - 64. P. 618.
70. Hsleh H. L., G.H.C.Yeh Mechanism of rare-earth catalysis in coordination polymerization // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. - 1986. - 25. P. 456.

71. Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., Yang Y., Structure and bonding, in: P.W. Roesky (Ed.), *Molecular Catalysis of Rare-Earth Elements* // 2010, Berlin: Springer.
72. Baugh L. S., J.A.M.Canich, *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts* // 2008, New York: Taylor & Francis.
73. Kuran W., *Principles of coordination polymerization* // 2001, England: Wiley.
74. Takeuchi D., *Stereoselective polymerisation of conjugated dienes*. In: *Encyclopedia of polymer science and technology* // 2013, Yokohama, Japan: Wiley.
75. Zhao J., G.N.Ghebremeskel A review of some of the factors affecting fracture and fatigue in SBR and BR vulcanizates // *Rubber Chem. Technol.* - 2001. - 74. P. 409.
76. Толпыгин А. О., Линникова О. А., Ковылина Т. А., Черкасов А. В., Фукин Г. К., Трифонов А. А. Дигалогенидные комплексы неодима с тридентатным амидинат-фосфиноксидным лигандом: синтез, строение, каталитическая активность в полимеризации изопрена // *Известия Академии наук. Серия химическая* - 2019. - 68. P. 32-39.
77. Buchard A., R.H.Platel, Goff A. A. X. F. L., Floch P. L., Williams C. K. Iminophosphorane Neodymium(III) Complexes As Efficient Initiators for Lactide Polymerization // *Organometallics* - 2010. - 29. P. 2892.
78. Sugiyama H., S.Gambarotta, Yap G. P. A., Wilson D. R., Thiele S. K.-H. Preparation of an Active Neodymium Catalyst for Regioselective Butadiene cis-Polymerization Supported by a Dianionic Modification of the 2,6-Diiminopyridine Ligand // *Organometallics* - 2004. - 23. P. 5054.
79. Jenter J., N.Meyer, Roesky P. W., Thiele S. K.-H., Eickerling G., Scherer W. Borane and Borohydride Complexes of the Rare-Earth Elements: Synthesis, Structures, and Butadiene Polymerization Catalysis // *Chem. Eur. J.* - 2010. - 16. P. 5472.

80. Scott N. M., R.Kempe Di- and Trivalent Lanthanide Complexes Stabilized by Sterically Demanding Aminopyridinato Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2005. - P. 1319.
81. Yakovenko M. V., A.V.Cherkasov, Fukin G. K., Cui D., Trifonov A. A. Lanthanide Complexes Coordinated by a Dianionic Bis(amidinate) Ligand with a Rigid Naphthalene Linker // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2010. - P. 3290.
82. Lappert M. F., Protchenko A. V., Power P. P., Seeber A. L., *Metal amide chemistry* // 2008, Hoboken, NJ: Wiley.
83. Bradley D. C. Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials // *Chem. Rev.* - 1989. - 89. P. 1317-1322.
84. Liang Y., Anwender R. Nanostructured catalysts via metal amide-promoted smart grafting // *Dalton Trans.* - 2013. - 42. P. 12521-12545.
85. Woodman T. J., Sarazin Y., Fink G., Hauschild K. Bochmann M. Heterogenized "Ligand-Free" Lanthanide Catalysts for the Homo- and Copolymerization of Ethylene and 1,3-Butadiene // *Macromolecules* - 2005. - 38. P. 3060-3067.
86. Luo Y. J., Feng X. Y., Wang Y. B., Fan S. M., Chen Y., Lei Y. L. Half-Sandwich scandium bis(amide) complexes as efficient catalyst precursors for syndiospecific polymerization of styrene // *Organometallics* - 2011. - 30. P. 3270.
87. Zhou L., Yao Y., Shen Q. J. Lanthanide(II) amide complexes: Efficient initiators for the living polymerization of methyl methacrylate // *Appl. Polym. Sci.* - 2009. - 114. P. 2403-2409.
88. Li H. X., Ren Z. G., Zhang Y., Zhang Z. H., Lang J. P., Shen Q. Construction of Polymeric and Oligomeric Lanthanide(III) Thiolates from Preformed Complexes  $[(\text{TMS})_2\text{N}]_3\text{Ln}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $(\text{TMS})_2\text{N} = \text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{amide}$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - 127. P. 1122-1123.
89. Nolan S. P., Stern D., Marks T. J. Organo-f-element thermochemistry. Absolute metal-ligand bond disruption enthalpies in

- bis(pentamethylcyclopentadienyl)samarium hydrocarbyl, hydride, dialkylamide, alkoxide, halide, thiolate, and phosphide complexes. Implications for organolanthanide bonding and reactivity // J. Am. Chem. Soc. - 1989. - 111. P. 7844-7853.
90. Tolpygin A. O., Linnikova O. A., Glukhova T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(amido) rare-earth complexes coordinated by tridentate amidinate ligand: synthesis, structure and catalytic activity in the polymerization of isoprene and rac-lactide // RSC Adv. - 2016. - 6. P. 17913–17920.
  91. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part I . Bond Lengths in Organic Compounds // J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. II - 1987. - 1. P. s1-s19.
  92. Qin D., Han F., Yao Y., Zhang Y., Shen Q. Migration of amide to imine group of lanthanide Schiff base complexes: effect of amido group // Dalton Trans. - 2009. - P. 5535-5541.
  93. Zhang J., Qiu J., Yao Y., Zhang Y., Wang Y., Shen Q. Synthesis and Characterization of Lanthanide Amides Bearing Aminophenoxy Ligands and Their Catalytic Activity for the Polymerization of Lactides // Organometallics - 2012. - 31. P. 3138-3148.
  94. Aubrecht K. B., Chang K., Hillmyer M. A., Tolman W. B. Lactide polymerization activity of alkoxide, phenoxide, and amide derivatives of yttrium(III) arylamidinates // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. - 2001. - 39. P. 284–293
  95. Wang Y., Luo Y., Chen J., Xue H., Liang H. Synthesis of mono(guanidinate) rare earth metal bis(amide) complexes and their performance in the ring-opening polymerization of L-lactide and rac-lactide // New J. Chem. - 2012. - 36. P. 933–940.
  96. Ajellal N., Furlan L., Thomas C. M., Jr O. L. C., Carpentier J.-F. Mixed Aluminum-Magnesium-Rare Earth Allyl Catalysts for Controlled Isoprene

- Polymerization: Modulation of Stereocontrol // *Macromol. Rapid Commun.* - 2006. - 27. P. 338–343.
97. Robert D., Abinet E., Spaniol T. P., Okuda J. Cationic Allyl Complexes of the Rare-Earth Metals: Synthesis, Structural Characterization, and 1,3-Butadiene Polymerization Catalysis // *Chem. Eur. J.* - 2009. - 15. P. 11937 – 11947.
  98. Taube R., Windisch H., Maiwald S., Hemling H., Schumann H. Synthese und Struktur der ersten neutralen Tris(allyl) lanthanoid-Komplexe  $\text{La}(\text{T/3-C}_3\text{H}_5)_3$  1,5 Dioxan und  $\text{Nd}(\text{TI3-C}_3\text{H}_5)_3$  • Dioxan und ihre Eignung als "singlesite"-Katalysatoren ff r die stereospezifische Butadienpolymerisation // *Journal of Organometallic Chemistry* - 1996. - 513 P. 49-61.
  99. Sanchez-Barba F. L., Hughes D. L., Humphrey S. M., Bochmann M. New Bis(allyl)(diketiminato) and Tris(allyl) Lanthanide Complexes and Their Reactivity in the Polymerization of Polar Monomers // *Organometallics* - 2005. - 24. P. 3792-3799.
  100. Fadlallah S., Jothieswaran J., Capet F., Bonnet F., Visseaux D. M. Mixed Allyl Rare-Earth Borohydride Complexes: Synthesis, Structure, and Application in (Co-)Polymerization Catalysis of Cyclic Esters // *Chem. Eur. J.* - 2017. - 23. P. 15644 – 15654.
  101. Woodman T. J., Schormann M., Hughes D. L., Bochmann M. Sterically Hindered Lanthanide Allyl Complexes and Their Use as Single-Component Catalysts for the Polymerization of Methyl Methacrylate and E-Caprolactone // *Organometallics* - 2004. - 23. P. 2972-2979.
  102. Толпыгин А. О., Линникова О. А., Ковылина Т. А., Черкасов А. В., Фукин Г. К., Трифонов А. А. Монохлоридный и моноаллильный комплексы неодима  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{But})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{NdR}$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) с тридентатным амидинатным лигандом в катализе полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров // *Известия Академии наук. Серия химическая* - 2020. - 6. P. 1114-1121.

103. Jende L. N., Hollfelder C. O., Maichle-Mössmer C., Anwander R. Rare-Earth-Metal Allyl Complexes Supported by the [2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]tetramethylcyclopentadienyl Ligand: Structural Characterization, Reactivity, and Isoprene Polymerization // *Organometallics* - 2015. - 34. P. 32-41.
104. Martin D., Kleemann J., Abinet E., Spaniol T. P., Maron L., Okuda J. Hydrido and Allyl/Hydrido Complexes of Early Lanthanides Supported by an NNNN-Type Macrocyclic Ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2013. - 22. P. 3987-3992.
105. Zhang L., Nishiura M., Yuki M., Luo Y., Hou Z. Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalysts: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of AlMe<sub>3</sub> // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - 47. P. 2642–2645.
106. Sun S., Ouyang H., Luo Y., Zhan Y., Shena Q., Yao Y. Synthesis of  $\beta$ -diketiminate-ligated bimetallic and monometallic lanthanide amide complexes and their reactivity with isoprene and AlMe<sub>3</sub> // *Dalton Trans.* - 2013. - 42. P. 16355–16364.
107. Wang X., Kang X., Zhou G., Qu J., Hou Z., Luo. Y. DFT Studies on cis-1,4-Polymerization of Dienes Catalyzed by a Cationic Rare-Earth Metal Complex Bearing an Ancillary PNP Ligand // *Polymers* - 2017. - 9. P. 53-68.
108. Evans W. J., Anwander R., Ziller J. W. Inclusion of Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub> in the Crystalline Lattice of the Organometallic Complexes LnAl<sub>3</sub>Me<sub>12</sub> // *Organometallics* - 1995. - 14. P. 1107-1109.
109. Fischbach A., Klimpel M. G., Widenmeyer M., Herdtweck E. t., Scherer W., Anwander R. Stereospecific Polymerization of Isoprene with Molecular and MCM-48-Grafted Lanthanide(iii) Tetraalkylaluminates // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2004. - 43. P. 2234 -2239.
110. Zimmermann M., Anwander R. Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln-C  $\sigma$ -Bonds // *Chem. Rev.* - 2010. - 110. P. 6194–6259.

111. Occhipinti G., Meermann C., Dietrich H. M., Litlabø R., Auras F., Teornroos K. W., Maichle-Mössmer C., Jensen V. R., Anwander R. Synthesis and Stability of Homoleptic Metal(III) Tetramethylaluminates // J. Am. Chem. Soc. - 2011. - 133. P. 6323–6337.
112. Hollfelder C. O., Jende L. N., Diether D., Zelger T., Rita Stauder, Maichle-Mössmer C., Anwander R. 1,3-Diene Polymerization Mediated by Homoleptic Tetramethylaluminates of the Rare-Earth Metals // Catalysts - 2018. - 8. P. 61.
113. Dietrich H. M., Zapilko C., Herdtweck E., Anwander R. Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as New Synthetic Precursors in Organolanthanide Chemistry: Efficient Access to Half-Sandwich Hydrocarbyl Complexes // Organometallics - 2005. - 24. P. 5767-5771.
114. Zimmermann M., Ternroos K. W., Anwander R. 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. Robert D., Spaniol T. P., Okuda J. Neutral and Monocationic Half-Sandwich Methyl Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Structure, and 1,3-Butadiene Polymerization Catalysis // Eur. J. Inorg. Chem. - 2008. - 18. P. 2801-2809.
116. Litlabø R., Enders M., Teornroos K. W., Anwander R. Bis(tetramethylaluminate) Complexes of Yttrium and Lanthanum Supported by a Quinolyl-Substituted Cyclopentadienyl Ligand: Synthesis and Performance in Isoprene Polymerization // Organometallics - 2010. - 29. P. 2588-2592.
117. Zimmermann M., Volbeda J., Tornroos K. W., Anwander R. Tetramethylcyclopentadienyl-supported rare-earth metal bis(tetramethyl)aluminate complexes: Synthesis, structural chemistry, cation formation, and isoprene polymerization // C. R. Chimie - 2010. - 13. P. 651–660.

118. Kaneko H., Dietrich H. M., Schädle C., Maichle-Mössmer C. c., Tsurugi H., Törnroos K. W., Mashima K., Anwander R. Synthesis of Rare-Earth-Metal Iminopyrrolyl Complexes from Alkyl Precursors:  $\text{Ln} \rightarrow \text{Al}$  N-Ancillary Ligand Transfer // *Organometallics* - 2013. - 32. P. 1199–1208.
119. Jende L. N., Maichle-Mossmer C., Anwander R. Rare-Earth-Metal Alkylaluminates Supported by N-Donor-Functionalized Cyclopentadienyl Ligands: C H Bond Activation and Performance in Isoprene Polymerization // *Chem. Eur. J.* - 2013. - 19. P. 16321 – 16333.
120. Dettenrieder N., Hollfelder C. O., Jende L. N., Maichle-Mössmer C. c., Anwander R. Half-Sandwich Rare-Earth-Metal Alkylaluminate Complexes Bearing Peripheral Boryl Ligands // *Organometallics* - 2014. - 33. P. 1528–1531.
121. Diether D., Tyulyunov K., Maichle-Mössmer C., Anwander R. Fluorenyl Half-Sandwich Bis(tetramethylaluminate) Complexes of the Rare-Earth Metals: Synthesis, Structure, and Isoprene Polymerization // *Organometallics* - 2017. - 36. P. 4649-4659.
122. Litlabø R., Lee H. S., Niemeyer M., Trnroosa K. W., Anwander R. Rare-earth metal bis(tetramethylaluminate) complexes supported by a sterically crowded triazenido ligand // *Dalton Trans.* - 2010. - 39. P. 6815–6825.
123. Zhang L., Nishiura M., Yuki M., Luo Y., Hou Z. Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalysts: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of  $\text{AlMe}_3$  // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - 47. P. 2642 -2645.
124. Hong J., Zhang L., Yu X., Li M., Zhang Z., Zheng P., Nishiura M., Hou Z., Zhou X. Syntheses, Structures, and Reactivities of Homometallic Rare-Earth-Metal Multimethyl Methylidene and Oxo Complexes // *Chem. Eur. J.* - 2011. - 17. P. 2130 – 2137.
125. Luo Y., Lei Y., Fan S., Wang Y., Chen J. Synthesis of mono-amidinate-ligated rare-earth-metal bis(silylamide) complexes and their reactivity with

- [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], AlMe<sub>3</sub> and isoprene // Dalton Trans. - 2013. - 42. P. 4040-4051.
126. Hamidi S., Jende L. N., Dietrich H. M., Maichle-Mössmer C., Törnroos K. W., Deacon G. B., Junk P. C., Anwander R. C–H Bond Activation and Isoprene Polymerization by Rare-Earth-Metal Tetramethylaluminate Complexes Bearing Formamidinato N-Ancillary Ligands // Organometallics - 2013 - 32. P. 1209-1223.
  127. Zimmermann M., Törnroos K. W., Anwander R. Alkyl Migration and an Unusual Tetramethylaluminate Coordination Mode: Unexpected Reactivity of Organolanthanide Imino–Amido–Pyridine Complexes // Angew. Chem. Int. Ed. - 2007. - 46. P. 3126 –3130.
  128. Schädle D., Schädle C., Schneider D., Anwander C. c. M.-M. s. Versatile Ln<sub>2</sub>(μ-NR)<sub>2</sub>-Imide Platforms for Ligand Exchange and Isoprene Polymerization // Organometallics - 2015. - 34. P. 4994–5008.
  129. Schädle D., Schädle C., Törnroos K. W., Anwander R. Organoaluminum-Assisted Formation of Rare-Earth Metal Imide Complexes // Organometallics - 2012. - 31. P. 5101–5107.
  130. Zimmermann M., Froystein N. A., Fischbach A., Sirsch P., Dietrich H. M., Törnroos K. W., Herdtweck E., Anwander R. Homoleptic Rare-Earth Metal(III) Tetramethylaluminates: Structural Chemistry, Reactivity, and Performance in Isoprene Polymerization // Chem. Eur. J. - 2007. - 13. P. 8784 – 8800.
  131. Basalova O. A., Tolpygin A. O., Kovylin T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(tetramethylaluminate) Lanthanide Complexes Supported by Bi- and Tridentate Amidinate Ligands: Performance in Isoprene Polymerization // Organometallics - 2021. - 40. P. 979–988.
  132. Litlabø R., Enders M., Törnroos K. W., Anwander R. Bis(tetramethylaluminate) Complexes of Yttrium and Lanthanum Supported by a Quinolyl-Substituted Cyclopentadienyl Ligand: Synthesis and

- Performance in Isoprene Polymerization // *Organometallics* - 2010. - 29. P. 2588–2595.
133. Basalova O. A., Tolpygin A. O., Kovylin T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Lyssenko K. A., Trifonov A. A. Bis(tetramethylaluminate) Lanthanide Complexes Supported by Amidinate Ligands with a Pendant  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{X}$  (X = O, S) Group: Application in Isoprene Polymerization // *Organometallics* - 2021. - 40. P. 2567–2575.
  134. Chen Y., Wang C., Xiang L., Yang Y., Fang J., Maron L., Leng X., Mao W. Monomeric Rare-earth Metal Silyl-Thiophosphinoyl-Alkylidene Complexes: Synthesis, Structure and Reactivity // *Chem. Eur. J.* - 2018. - 24. P. 13903–13917.
  135. Gallazzi M. C., F.Bianchi, Depero L., Zocchi M. Butadiene polymerization with lanthanide catalysts: activity and X-ray diffraction study of neodymium bromide complexes with basic ligands // *Polymer* - 1988. - 29. P. 1516–1521.
  136. Ren C., G.Li, Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization // *Polymer* - 2007. - 48. P. 2470–2474.
  137. Guo L., Zhu X., Zhou S., Mu X., Wei Y., Wang S., Feng Z., Zhang G., Deng B. Rare-earth alkyl complexes supported by formamidinate ligands: synthesis, structure, and catalytic activity for isoprene polymerization // *Dalton Trans.* - 2014. - 43. P. 6842–6847.
  138. Zhang G., Wang S., Zhou S., Wei Y., Guo L., Zhu X., Zhang L., Guan X., Mu X. Synthesis and Reactivity of Rare-Earth-Metal Monoalkyl Complexes Supported by Bidentate Indolyl Ligands and Their High Performance in Isoprene 1,4-cis Polymerization // *Organometallics* - 2015. - 34. P. 4251–4261.
  139. Shi L., Su Q., Chen J., Li X., Luo Y. Rare-earth metal bis(silylamide) complexes supported by mono-dentate arylamido ligand: synthesis, reactivity, and catalyst precursors in living cis-1,4-selective polymerization of isoprene // *Dalton Trans.* - 2016. - 45. P. 1391–1397.

140. Luo Y., Gao Z., Chen J. Rare-earth metal bis(silylamide) complexes supported by ferrocene-substituted amidinate and their performance in cis-1,4 selective polymerization of isoprene // *Journal of Organometallic Chemistry* - 2017. - 846 P. 18-23.
141. Chen F., Fan S., Wang Y., Chen J., Luo Y. Unusual Si–H Bond Activation and Formation of Cationic Scandium Amide Complexes from a Mono(amidinate)-Ligated Scandium Bis(silylamide) Complex and Their Performance in Isoprene Polymerization // *Organometallics* - 2012. - 31. P. 3730–3735.
142. Gao W., Cui D. Highly cis-1,4 Selective Polymerization of Dienes with Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts Based on NCN-Pincer Rare Earth Metal Dichloride Precursors // *J. AM. CHEM. SOC.* - 2008. - 130. P. 4984-4991.
143. Karpov A. V., Shavyrin A. S., Cherkasov A. V., Fukin G. K., 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.
144. Hamidi S., Jende L. N., Dietrich H. M., Maichle-Mössner C. c., Törnroos K. W., Deacon G. B., Junk P. C., Anwender R. C–H Bond Activation and Isoprene Polymerization by Rare-Earth-Metal Tetramethylaluminate Complexes Bearing Formamidinato N-Ancillary Ligands // *Organometallics* - 2013. - P. 1209-1223.
145. Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E. Polylactic Acid Technology // *Adv. Mater.* - 2000. - 12. P. 1841-1846.
146. Albertsson A.-C., Varma I. K. Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications // *Biomacromolecules* - 2003. - 4. P. 1466-1486.
147. Kalia S., Averous L., *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications* // 2011, United States of America Wiley.

148. Vert M., Li S. M., Spenlehauer G., Guerin P. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters // *J. Mater. Sci. Med.* - 1992. - 3. P. 432-446.
149. Stanford M. J., Dove A. P. Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide // *Chem. Soc. Rev.* - 2010. - 39. P. 486–494.
150. UrrichScott K. E., CannizzaroRobert M., LangerKevin S., Shakesheff M. Polymeric Systems for Controlled Drug Release // *Chem. Rev.* - 1999. - 11. P. 3181-3198.
151. Auras R., Harte B., Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials // *Macromol. Biosci.* - 2004. - 4. P. 835–864.
152. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide // *Chem. Rev.* - 2004. - 104. P. 6147-6176.
153. O’Keeffe B. J., Hillmyer M. A., Tolman W. B. Polymerization of lactide and related cyclic esters by discrete metal complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 2001. - P. 2215-2224.
154. Platel R. H., Hodgson L. M., Williams C. K. Biocompatible Initiators for Lactide Polymerization // *Polymer. Rev.* - 2008. - 48. P. 11-63.
155. Marin P., Tschan M. J.-L., Isnard F., Robert C., Haquette P., Trivelli X., Chamoreau L.-M., Guérineau V., Rosal I. d., Maron L., Venditto V., Thomas C. M. Polymerization of rac-Lactide Using Achiral Iron Complexes: Access to Thermally Stable Stereocomplexes // *Angewandte Chemie International Edition* - 2019. - 58. P. 12585-12589.
156. Lyubov D. M., Tolpygin A. O., Trifonov A. A. Rare-earth metal complexes as catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters // *Coordination Chemistry Reviews* - 2019. - 392 P. 83–145.
157. Yakovenko M. V., Trifonov A. A., Kirillov E., Roisnel T., Carpentier J.-F. Lanthanide borohydrides supported by an ansa-bis(amidinate) ligand with a rigid naphthalene linker: Synthesis, structure and catalytic activity in ring-

- opening polymerization of lactide // *Inorganica Chimica Acta* - 2012. - 383. P. 137–142.
158. Mou Z., Liu B., Liu X., Xie H., Rong W., Li L., Li S., Cui D. Efficient and Heteroselective Heteroscorpionate Rare-Earth-Metal Zwitterionic Initiators for ROP of rac-Lactide: Role of  $\sigma$ -Ligand // *Macromolecules* - 2014. - 47. P. 2233–2241.
  159. Kratsch J., Kuzdrowska M., Schmid M., Kazeminejad N., Kaub C., Burgos P. O., Guillaume S. M., Roesky P. W. Chiral Rare Earth Borohydride Complexes Supported by Amidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in the Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide // *Organometallics* - 2013. - 32. P. 1230–1238.
  160. Li W., Zhang Z., Yao Y., Zhang Y., Shen Q. Control of Conformations of Piperazidine-Bridged Bis(phenolato) Groups: Syntheses and Structures of Bimetallic and Monometallic Lanthanide Amides and Their Application in the Polymerization of Lactides // *Organometallics* - 2012. - 31. P. 3499–3511.
  161. Shen X., Xue M., Jiao R., Ma Y., Zhang Y., Shen Q. Bis( $\beta$ -diketiminato) Rare-Earth-Metal Borohydrides: Syntheses, Structures, and Catalysis for the Polymerizations of L-Lactide,  $\epsilon$ -Caprolactone, and Methyl Methacrylate // *Organometallics* - 2012. - 31. P. 6222–6230.
  162. Zhang M., Ni X., Shen Z. Synthesis of Bimetallic Bis(phenolate) N-Heterocyclic Carbene Lanthanide Complexes and Their Applications in the Ring-Opening Polymerization of L-Lactide // *Organometallics* - 2014. - 33. P. 6861–6867.
  163. Kun N., Tao F., FengKui S., Yong Z., HongMei S., Dan Y., YingMing Y., Qi S. Bimetallic amine-bridged bis(phenolate) lanthanide aryloxides and alkoxides: synthesis, characterization, and application in the ring-opening polymerization of rac-lactide and rac-b-butyrolactone // *Sci China Chem* - 2014. - 57. P. 1106–1116

164. Frazza E. J., Schmitt E. E. A new absorbable suture // *Journal of Biomedical Materials Research* - 1971. - 5. P. 43-58.
165. Vert M. Bioresorbable polymers for temporary therapeutic applications // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* - 1989. - 166. P. 155-168.
166. Kronenthal R. L., *Biodegradable Polymers in Medicine and Surgery* // 1975, New York: Springer.
167. W.Leenslag J., J.Pennings A., R.M.Bos R., R.Rozema F., Boering G. Resorbable materials of poly(l-lactide): VII. In vivo and in vitro degradation // *Biomaterials* - 1987. - 8. P. 311-314.
168. Brady J. M., Cutright D. E., Miller R. A., Battistone G. C., Hunsuck E. E. Resorption rate, route of elimination, and ultrastructure of the implant site of polylactic acid in the abdominal wall of the rat // *Journal of Biomedical Materials Research* - 1973. - 7. P. 155-166.
169. Gogolewski S., Pennings A. J. An artificial skin based on biodegradable mixtures of polylactides and polyurethanes for full-thickness skin wound covering // *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* - 1983. - 4. P. 675-680.
170. L.Wise D., J.McCormick G., P.Willet G., C.Anderson L. Sustained release of an antimalarial drug using a copolymer of glycolic/lactic acid // *Life Sciences* - 1976. - 19. P. 867-873.
171. Beck L. R., Cowsar D. R., Lewis D. H., Gibson J. W., Jr C. E. F. New long-acting injectable microcapsule contraceptive system // *American Journal of Obstetrics and Gynecology* - 1979. - 135. P. 419-426.
172. Sánchez-Barba L. F., Hughes D. L., Humphrey S. M., Bochmann M. New Bis(allyl)(diketiminato) and Tris(allyl) Lanthanide Complexes and Their Reactivity in the Polymerization of Polar Monomers // *Organometallics* - 2005. - 24. P. 3792-3799.
173. Woodman T. J., Schormann M., Hughes D. L., Bochmann M. Sterically Hindered Lanthanide Allyl Complexes and Their Use as Single-Component

Catalysts for the Polymerization of Methyl Methacrylate and  $\epsilon$ -Caprolactone  
// *Organometallics* - 2004. - 23. P. 2972-2979.

174. Sheldrick G. M., SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program // 1998, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS.
175. Bruker SAINTPlus Data Reduction and Correction Program v. 6.01 // 1998, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS.
176. Sheldrick G. M., SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite // 1998, Madison, Wisconsin, USA.: Bruker AXS.
177. Sheldrick G. M., SHELXTL v. 6.12, Structure Determination Software Suite // 2000, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS.
178. Zsolnai L., Pntzkow H., ZORTEP, ORTEP-Program for PC // 1994: Universitat Heidelberg.
179. Hill M. S., Hitchcock P. B., Mansell S. M. Racemic N-aryl bis(amidines) and bis(amidinates): on the trail of enantioselective organolanthanide catalysts // *Dalton Trans.* - 2006. - P. 1544–1553.
180. Whitener G. D., Hagadorn J. R., Arnold J. Synthesis and characterization of a new class of chelating bis(amidinate) ligands // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1999. - P. 1249-1256.
181. Taylor M. D., Carter C. P. Preparation of anhydrous lanthanide halides, especially iodides // *J. Inorg. Nucl. Chem.* - 1962. - 24. P. 387-391.
182. Eppinger J., Spiegler M., Hieringer W., Herrmann W. A., Anwender R. C2-Symmetric ansa-lanthanidocene complexes.Synthesis via silylamine elimination and  $\beta$ -SiH agostic rigidity // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - 122. P. 3080-3096.