Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

На правах рукописи

M

ХРИСТОЛЮБОВ ДМИТРИЙ ОЛЕГОВИЧ

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЯ С ТРИДЕНТАТНЫМИ ДИФЕНИЛМЕТАНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Д.х.н., член-корр. РАН

Трифонов Александр Анатольевич

Нижний Новгород 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение
Глава 1. Литературный обзор10
1.1 Комплексы Ln(II) и щелочноземельных металлов, содержащие α- арилалкильные лиганды
1.1.1 Бензильные комплексы Ln(II) и щелочноземельных металлов 10
1.1.2 Дифенилметанидные комплексы Ln(II) и щелочноземельных металлов 32
1.2 Комплексы Ln(III), содержащие α-арилалкильные лиганды
1.2.1 Бензильные комплексы Ln(III)
1.2.2 Дифенилметанидные комплексы Ln(III)68
Глава 2. Обсуждение результатов
2.1 Синтез дифенилметанидных комплексов щелочных металлов
2.2. Дифенилметанидные комплексы [2,2'-(4-MeC ₆ H ₃ NMe ₂) ₂ CH] ₂ M ²⁺ и [2,2'-(4-MeC ₆ H ₃ NMe ₂) ₂ CH] ₂ M ²⁺ (THF) _n (M = Ca, Yb, Sm)
2.4 Дифенилметанидные комплексы Ln(III), содержищие OMe и NMe ₂ замещенные дифенилметанидные лиганды117
Глава 3. Экспериментальная часть
Выводы
Список литературы

Введение

Актуальность работы.

Органические производные редкоземельных металлов (РЗМ) находятся в постоянном фокусе исследователей в течение последних четырёх десятилетий в связи с их уникальной реакционной способностью в различных стехиометрических и каталитических реакциях [1-4]. Огромный прогресс был достигнут в исследовании алкильных производных редкоземельных металлов в степени окисления +3, продемонстрировавших потрясающие возможности в реализации ряда важных и трудноосуществимых стехиометрических и каталитических реакций, таких как селективная активация инертных sp²- и sp³-гибридных C-H связей [5-10], полимеризация алкенов и диенов [11-15], гидрофунционализация ненасыщенных субстратов [16-27].

При этом алкильные комплексы редкоземельных металлов в степени окисления +2, несмотря на уникальные химические свойства, обусловленные присутствием в этих соединениях двух реакционноспособных центров – редоксактивного центра Ln(II) и связи Ln-C, по-прежнему остаются малоизученными. Ионы «классических» лантаноидов, для которых характерно устойчивое двухвалентное состояние (Yb²⁺ [1.02 Å], Sm²⁺ [1.15 Å], Eu²⁺ [1.14 Å]; KЧ = 6) [28-29], имеют величины ионных радиусов близкие с ионами M²⁺ тяжелых щелочноземельных металлов (Ca²⁺ [1.00 Å], Sr²⁺ [1.18 Å]; КЧ = 6)[28], а их однотипные соединения демонстрируют поразительное сходство в строении и реакционной способности [30]. Сходство химических свойств производных Ln(II) тяжелых щелочноземельных металлов определяется также высокой И электроположительностью этих металлов и преобладающей ионной составляющей во взаимодействии металл-органический лиганд. Кроме того, в отличие от dметаллов в комплексах Ln(II) в силу ограниченной радиальной протяженности fорбиталей орбитальные факторы не оказывают сильного воздействия на взаимодействие металл-лиганд, строение и химические свойства. Поэтому для соединений электроположительных Ln(II) и M(II) взаимодействие металл-лиганд и

строение определяются в основном электростатическими и стерическими факторами.

Прогресс в области синтеза алкильных производных редкоземельных металлов в степенях окисления +2 и +3, а такде тяжелых щелочноземельных металлов долгое время сдерживался рядом факторов, таких как сложность стабилизации координационной сферы больших и электроположительных ионов M(II) или Ln(III), нестабильность их соединений по отношению к β-гидридному распаду, и, следовательно, низкой термической стабильностью. Чтобы преодолеть эти недостатки и сделать возможным синтез термически устойчивых соединений, необходимо обеспечить кинетическую стабилизацию алкильных производных за счет стерического и координационного насыщения сферы металлоцентра. Одним из способов решения данной проблемы является модификация стерических и свойств самого σ-связанного алкильного донорных лиганда. Например, силилзамещенные метанидные лиганды CH_2SiMe_3 , $CH(SiMe_3)_2$, $C(SiMe_3)_3$, обладающие значительным объемом и не содержащие β-гидридных атомов, позволяют получать термически стабильные комплексы редкоземельных металлов [31-33]. Метанидные лиганды ([C(SiMe₃)₂(SiMe₂OMe)] [33], [CH₂(C₆H₄)NMe₂-o]) [34-36], содержащие донорные группы, способные образовывать координационные связи с металлоцентром, находят широкое применение также В металлоорганической химии редко- и щелочноземельных металлов. В бензильных комплексах дополнительная стабилизация связи М-С может достигаться за счет делокализации отрицательного заряда по сопряженной π -системе, а также за счет невалентных взаимодействий металл-арен [37-40].

Вследствие большого ионного радиуса редкоземельных металлов [28], высокой электрофильности и льюисовской кислотности их ионов [28-30] в металлорганической химии редкоземельных металлов широкое распространение получили полидентатные лиганды различной природы. Среди таких полидентатных лигандов особое место занимают пинцерные, для которых характерна тридентатная координация с ионами металла, обеспечивающая кинетическую стабильность образующихся металлокомплексов. Одним из

преимуществ пинцерных лигандов является возможность модификации их электронных и стерических свойств путем варьирования природы боковых донорных групп, что позволяет провести "тонкую настройку" высоко реакционноспособной связи металл-углерод иона металла и центрального атома угдерода пинцерного лиганда.

В связи с этим синтез новых металлорганических соединений редко- и щелочноземельных металлов с σ-связанными пинцерными метанидными лигандами, способными координироваться на ион металла за счет «жёстких» Nи/или О-координирующих сайтов лиганда, изучение координационных возможностей σ-связанных пинцерных лигандов в комплексах редко- и щелочноземельных металлов, изучение влияния координационного окружения металлоцентра на стабильность и реакционную способность металлокомплекса является актуальной фундаментальной задачей. С другой стороны, разработка новых селективных катализаторов на основе комплексов редкоземельных металлов с о-связанными пинцерными лигандами является актуальной задачей и с прикладной точки зрения.

Цель работы:

Синтез, исследование строения, реакционной способности и каталитической активности комплексов Ln(II), Ln(III) и Ca(II), содержащих σ-связанные потенциально тридентатные дифенилметанидные лиганды.

Согласно поставленным целям выделяются следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза производных редко- и щелочноземельных металлов с σ-связанными моноанионными дифенилметанидными лигандами, содержащими NMe₂- или OMe-донорные группы в *орто*-положениях фенильных колец.

2. Исследование координационных возможностей σ-связанных пинцерных лигандов, содержащихдонорные NMe₂- или OMe группы.

3. Изучение влияния координационного окружения металлоцентра на стабильность и реакционную способность металлокомплекса.

4. Исследование каталитической активности дифенилметанидных комплексов Ln(II) Ln(III) Ca(II), В И а также реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования, гидросилилирования, гидроаминирования И гидротиолирования кратных связей C=C и C=C и реакций гидробензилирования метилпиридинов.

Объекты исследования

Орто-замещенные дифенилметаны 2,2'-метиленбис(N,N,4-триметиланилин) 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂, бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенил)метан (3,5дифенилметаниды [2,2'-(4 $tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH_2;$ шелочных металлов $MeC_6H_3NMe_2_2CH]Li(TMEDA), [2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2_2CH]Na(THF)_3,$ {[2,2'-(4- $MeC_6H_3NMe_2_2CHK(THF)$ $\{[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2C(SiMe_3)K\}_{\infty};$ бис(дифенилметанидные) гомолептические комплексы редко-И щелочноземельных металлов В степени +2[2,2'-(4окисления $MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2M^{2+}(THF)_n$ (M = Yb, Sm, Ca); гетеролептические монохлорбис(дифенилметанидные) комплексы { $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln^{3+}(\mu-Cl)$ } (Ln [(3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]₂ScCl; гетеролептические Y). = Sc. алкилдифенилметанидные комплексы $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln(R)(THF)_n$ (Ln = Sc, R = Me, tBu, CH₂SiMe₃; Ln =Y, $R = CH_2SiMe_3$, CH₂Ph) и гетеролептические дифенилметанид-гидридные комплексы $\{[2,2],(4-MeC_6H_3NMe_2),(2CH),(\mu-H)\}_2$ (Ln = Sc, Y) редкоземельных металлов в стемени окисления +3.

Методы исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопия), рентгеноструктурного анализа И элементного анализа. Выход продуктов реакций субстратов гидрофункционализации ненасыщенных реакций И гидробензилирования замещенных метилпиридинов определялся по ${}^{1}H$, ${}^{13}C{}^{1}H{}$ и $^{31}P{^{1}H}$ ЯМР спектрам.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

• Разработаны методы получения дифенилметанидов щелочных металлов [{2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH}M] (M = Li, Na, K) и [(3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]M (M = Li, K), содержащих в *орто*-положении фенильных колец донорные NMe₂-и ОМе-группы.

• Разработаны методы синтеза и получены гомолептические бис(дифенилметанидные) комплексы Ln(II) и Ca(II) [2,2'-(4- $MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2M(THF)_n$ (M = Yb, Sm, Ca), изучены их строение в кристаллическом состоянии и в растворе, а также термостабильность.

• Продемонстрировано, что бис(дифенилметанидные) комплексы [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂M(THF)_n (M = Yb, Sm, Ca) являются эффективными и селективными катализаторами реакций гидробензилирования стирола метилпиридинами а также межмолекулярных реакций гидросилилирования, гидрофосфинирования, гидроаминирования и гидротиолирования алкенов и алкинов.

• Впервые синтезирована и структурно охарактеризована серия монохлорбис(дифенилметанидных) { $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln(\mu-Cl)$ }_2 (Ln = Sc, Y), [$(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]_2ScCl$, алкил-бис(дифенилметанидных) [$2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln(R)$ (THF)_n (Ln = Sc, Y; R = Me, *t*Bu, CH₂SiMe₃, R = CH₂Ph); бис(дифенилметанид)-гидридных {[$2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln(\mu-H)$ }_2 (Ln = Sc, Y) производных редкоземельных металлов в степени окисления +3.

• Показано, что в комплексах $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln(R)(THF)_n$ (Ln = Sc, Y; R = Me, *t*Bu, CH₂SiMe₃, R = CH₂Ph) связи Ln–C демонстрируют различную реакционную способность.

На защиту выносятся следующие положения:

• Использование дифенилметанидного лиганда, содержащего в *орто*положениях фенильных колец NMe₂-донорные группы, позволяет получить термически стабильные гомолептические комплексы редко- и щелочноземельных металлов $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2M(THF)_n$ (M = Yb, Sm, Ca) в степени окисления +2.

• Бис(дифенилметанидные) комплексы редкоземельных металлов и кальция [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂M(THF)_n (M = Yb, Sm, Ca), содержащие [NC_{sp3}N] пинцерный лиганд, являются эффективными прекатализаторами межмолекулярных реакций гидробензилирования метилпиридинов.

• Бис(дифенилметанидные) комплексы редкоземельных металлов и кальция [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂M(THF)_n (M = Yb, Sm, Ca), содержащие [NC_{sp3}N] пинцерный лиганд, являются эффективными катализаторами межмолекулярных реакций гидросилилирования, гидрофосфинирования, гидроаминирования и гидротиолирования ненасыщенных субстратов;

На основе дифенилметанидных лигандов, содержащих NMe₂- и OMeдонорные группы в орто-положениях фенильных колец, синтезирована и монохлорбис(дифенилметанидных) структурно охарактеризована серия комплексов редкоземельных металлов в степени окисления +3 {[2,2'-(4- $MeC_{6}H_{3}NMe_{2}CH_{2}Ln^{III}(\mu-CI)$ (Ln = Sc, Y), [(3,5-tBu_{2}-2-MeO-C_{6}H_{2})_{2}CH_{2}ScCI. Продемонстрировано, что природа металла И строение σ-связанного дифенилметана определяет стабильность образующихся металлокомплексов.

• Синтезирована и структурно охарактеризована серия алкилбис(дифенилметанидных) комплексов редкоземельных металлов [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ln(R)(THF)_n (Ln = Sc, Y; R = Me, *t*Bu, CH₂SiMe₃, CH₂Ph).

• Показано, что различные связи Ln–C, содержащиеся в алкилбис(дифенилметанидных) комплексах [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ln(R)(THF)_n (Ln = Sc, Y; R = Me, *t*Bu, CH₂SiMe₃, CH₂Ph), демонстрируют различную реакционную способность. Взаимодействие [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ln(R)(THF)_n с PhSiH₃ приводит к образованию бис(дифенилметанид)-гидридных производных {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ln(μ -H)}₂ (Ln = Sc, Y).

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на всероссийской конференции «Российский день редких земель» (Нижний Новгород 2016; Новосибирск 2017; Москва 2018; Нижний Новгород 2019, Новосибирск 2020), всероссийской конференции «XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с

международным участием)» (Нижний Новгород 2017, Нижний Новгород 2021), международной конференции «5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5» (Москва, 2019), международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород 2019), конкурсеконференции научных работ «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва 2017, Москва 2018).

Личный вклад автора:

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

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, и 15 тезисов докладов. Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ 19-33-90271_A; РФФИ 19-13-50411_Экспансия) и Российского научного фонда (РНФ 17-73-20262).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 256 наименований. Работа изложена на 193 страницах машинописного текста и включает 16 таблиц, 73 схемы и 31 рисунок.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

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

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Комплексы Ln(II) и щелочноземельных металлов, содержащие αарилалкильные лиганды

Основным преимуществом арилзамещенных карбанионных лигандов (бензил, дифенилметанид) является высокая стабильность их производных вследствие делокализации отрицательного заряда с участием ароматического кольца. В ряде работ было продемонстрировано, что тип координации αарилзамещенных карбанионых лигандов зависит от природы металлоцентра [41, 42]. Также было обнаружено, что в зависимости от степени насыщения координационной сферы металла, α-арилзамещенные карбанионые лиганды могут координироваться на ион металла за счет дополнительных невалентных взаимодействий металл-арен [41, 43]. При этом, отсутствие протонов при β-атомах углерода исключает возможность протекания β-гидридного распада. Таким образом, сочетание объема арилзамещенных метанидов с возможностью взаимодействий обеспечивают реализации невалентных металл-арен кинетическую и термодинамическую стабилизацию металлокомплексов.

1.1.1 Бензильные комплексы Ln(II) и щелочноземельных металлов

Первые попытки получения бензильных производных щелочноземельных металлов были предприняты Takahashi еще в 1978 г. [44]. По реакции транметаллирования дибензилртути (PhCH₂)₂Hg и щелочноземельных металлов в растворе $T\Gamma\Phi$ удалось получить серию бензильных комплексов (PhCH₂)₂M(THF)_n (M = Ca (1), Sr (2), Ba (3); Схема 1.1), образование которых было подтверждено методом ЯМР спектроскопии.

Позднее было продемонстрировано, что наиболее успешным методом синтеза гомолептических бензильных производных редко- и щелочноземельных металлов является проведение обменных реакции дииодидов металлов с бензилкалиевыми

производными. Так были получены и охарактеризованы дибензильные комплексы (PhCH₂)₂Ca(THF)₄(4) и [4-tBuC₆H₄CH₂]Ca(THF)₄ (5), (PhCH₂)₂Yb(THF)_n (6) (Схема 1.2) [40, 45]. Молекулы ТГФ в координационной сфере металла соединений 4–6 может быть замещены при обработке более сильным основанием Льюиса. Например, при обработке 6 ТГП (тетрагидропиран) или ДМЭ удалось выделить и структурно охарактеризовать соответствующие аддукты (PhCH₂)₂Yb(THP)₄ (7) и (PhCH₂)₂Yb(DME)₂ (8) [40]. Использование тетрадентатного макроциклического азот-содержащего лиганда Me₄TACD (1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетраазациклододекан) также позволяет заместить координированные молекулы ТГФ в соединениях 4 и 6 с образованием комплексов (PhCH₂)₂M(Me₄TACD) (M = Ca (9), Yb (10); Схема 1.2) [39, 46].



Схема 1.2.

Дибензильные комплексы 4 и 6–9 в кристаллическом состоянии являются мономерами. Геометрия координационного окружения металлоцентров представляет собой искаженный октаэдр (КЧ = 6), при этом незамещенные бензильные группы PhCH₂ расположены в *цис*-положениях (валентные углы C–M–C 83.3(3)–97.2(4)°), тогда как более объемные 4-tBuC₆H₄CH₂ в комплексе Ca 5 занимают *транс*-положения (валентный угол C–M–C 176.4(4)°). Длины связей M–CH₂ в комплексах 4 и 6–9 изменяются в достаточно широких пределах от 2.515(2) Å до 2.639(3) Å (Таблица 1.1).

Проведение реакции метатезиса двух эквивалентов KCH₂Ph с металлами, обладающими бо́льшими ионными радиусами (Sr(II) 1.18 Å; Sm(II) 1.15 Å; Eu(II)

1.14 Å; Ba(II) 1.35 Å[28]), приводит к образованию соответствующих производных $[(PhCH_2)_4Sr_2(THF)_3]_n$ координационных полимеров (11)В виде [47], $[(PhCH_2)_4Sm_2(Solv)_3]_n$ THF (12),[40], (Solv = $(THP)_2(THF)_1$ (13))[(PhCH₂)₈Eu₄(THF)₂]_n (14) [40], [(PhCH₂)₆Ba₃(THF)₄]_n (15) [47] (Схема 1.3).





Схема 1.3.

Согласно РСА в дибензильных комплексах Sr 11 и Sm 13 четыре атома металла образуют четырехъядерный фрагмент, в котором металлоцентры связаны между собой четырьмя µ²-мостиковыми бензильными группами. При этом образование одномерного координационного полимера происходит вследствие координации фенильных колец бензильных групп по η^6 -типу на ионы металлов соседних тетраметаллических фрагментов. Две мостиковых бензильных группы связаны с металлоцентрами по η²-типу за счет α-бензильного атома углерода (М-С_α: 2.817(2)-2.849(2) Å), а также *ипсо*-атомов углерода фенильного кольца (М···C_{ipso}: 2.920(3)-2.969(2) Å) (Таблица 1.1). Две оставшиеся бензильные группы связаны с ионами металлов несимметрично: α -CH₂ и *unco*-C атомами углерода по η^2 -типу с одним из металлов (M−C_α: 2.886(3)–2.901(2) Å; M…C_{ipso}: 2.917(2)–2.959(3) Å) и α-CH₂ атомом углерода по к¹-типу со вторым металлоцентром (M-CH₂: 2.841(3) и 2.903(2) Å). Наряду с мостиковыми бензильными группами в черыхъядерных фрагментах комплексов 11 и 13 два атома металла координированы тремя атомами кислорода оснований Льюиса (ТГФ, либо ТГП), а другие два связаны с терминальными бензильными группами по η³-типу (M-C_α: 2.691(3) и 2.704(2) Å); М…С_{ірso}: 3.003(2) и 3.032(2) Å; М…С_{ortho}: 3.135(3) и 3.149(2) Å) и η⁶-фенильным

кольцом бензильной группы соседнего четырехъядерного фрагмента ($M \cdots C_{Ar}$: 2.907(3)–3.305(3) Å и 2.877(3)–3.243(2) Å).

В отличие от комплексов Sr 11 и Sm 13, являющихся в кристаллическом состоянии 1D-координационными полимерами, комплекс Eu 14 представляет собой 2D-координационный полимер. В комплексе 14 ионы европия образуют двойные цепи, в которых металлоцентры связаны между собой η^3 -мостиковыми бензильными группами (Eu–C_a: 2.753(8)–2.888(7) Å; Eu···C_{ipso}: 2.908(7)–3.251(8) Å; Eu···C_{ortho}: 2.993(7)–3.380(7) Å), а образование димерной 2D-структуры реализуется за счет η^6 -координации фенильных колец бензильных лигандов на ионы Eu(II) соседних 1D-цепей (Eu···C_{Ar}: 2.912(7)–3.183(7) Å) (Таблица 1.1).

Комплекс Ва 15, также как и 14, представляет собой 2D-координационный полимер, в котором ионы Ва связаны мостиковыми бензильными лигандами. Один из атомов Ва в 14 координирован двумя атомами кислорода молекул ТГФ и CH₂атомами углерода четырех бензильных групп (Ba–C_a: 2.963(2)–3.071(2) Å), каждая из которых является мостиковой. Кроме того, ион Ва имеет короткий контакт с одним из *unco*-атомов углерода одного из этих бензильных лигандов (Ba···C_{ipso}: 3.104(2) Å). Напротив, второй ион Ва в 2D-координационном полимере связан только с четырьмя бензильными лигандами: два из которых координированы на ион Ва по η^6 -типу (Ba···C_{Ar}: 3.188(2)–3.249(7) Å), а два за счет η^3 -взаимодействия с карбанионным центром *орто-* и *unco*-атомами углерода бензильных лигандов (Ba-C_a: 3.074(2) Å; Ba···C_{ipso}: 3.067(2) Å; Ba···C_{ortho}: 3.272(7) Å) (Таблица 1.1).

В работе [48] по реакции метатезиса CaI₂ с двумя эквивалентами K[PhC(SiMe₃)₂] был получен дибензильный комплекс кальция [(Me₃Si)₂CPh]₂Ca(THF)₂ (16; Схема 1.4), в котором при метанидных атомах углерода бензильных групп находится две SiMe₃ группы. Согласно рентгеноструктурному анализу было обнаружено, что лиганд координируется по η^3 -типу за счет связывания металлоцентра с α -CH₂ карбанионным атомом углерода (Ca-C_a 2.649(2) Å), а также за счет невалентных взаимодействий с *unco-* и *орто*атомами углерода фенильного кольца (Са···С_{ірьо} 2.893(2) Å; Са···С_{отtho} 2.959(2) Å).



Схема 1.4.

В работах [39, 46] дибензильные производные Ca(II) 9 и Yb(II) 10, содержащие тетрадентатный макроциклический лиганд Me₄TACD, были использованы для синтеза соответствующих катионных бензильных комплексов. Было показано, что обработка дибензильного комплекса Yb(II) 10 кислотой Бронстеда [HNEt₃][BAr₄] $(Ar = C_6H_3Me_2-3,5)$ сопровождается элиминированием толуола за счет протонолиза одной из связей М-С. Продуктом взаимодействия является катионный бензильный комплекс [(Me₄TACD)Yb(η⁶-PhCH₂)]⁺[BAr₄]⁻ (**17**; Ar = C₆H₃-3,5-Me₂; Схема 1.5) [39]. По данным РСА в комплексе 17 происходит п⁶-координация фенильного кольца бензильного лиганда на центральный ион Yb(II) (Yb…CAr 2.724(6)–2.810(6) Å), при этом расстояние от катиона Yb(II) до α -CH₂ атома углерода бензильной группы превышает сумму ковалентных радиусов Yb(II) и атома углерода (Yb…C_a 3.617(9) Å). Реакции дибензильного комплекса Ca(II) 9 с кислотами Бронстеда проходят с образованием соответствующих катионных бензильных комплексов $[(Me_4TACD)Ca(CH_2Ph)(THF)][BAr_4]$ (Ar = C₆H₄tBu-4 (**18**); C₆H₃Me₂-3,5 (**19**); Схема 1.5) [46], содержащих координированные молекулы ТГФ. Строение комплексов 18 и 19 было подтверждено методом ЯМР спектроскопии. ДФТ расчеты свидетельствовуют о к¹-связывании бензильных групп с ионом Ca²⁺. Авторами было обнаружено, что комплекс Ca(II) 18 не распадается в растворе $T\Gamma\Phi$ в течение нескольких дней. Однако комплекс 19 в растворе подвергается активации С-Н связи одной из метильных групп боратного аниона [BAr₄] (Ar = $C_6H_3Me_2-3,5$) бензильным лигандом, что приводит к элиминированию толуола и образованию цвиттер-ионного бензильного производного [(Me₄TACD)Ca(CH₂C₆H₃Me-5-BAr₃)] (19а) (Схема 1.5).





9, Комплекс бензильные 17-19. а также катионные комплексы стабилизированные тетрадентатными макроциклическими лигандами, являются удобными стартовыми реагентами для синтеза соответствующих катионных гидридов [39, 46]. Добавление к дибензильному производному 9 трифенилсилана Ph₃SiH сопровождается образованием димерного дикатионного гидрида $[(Me_4TACD)Ca(\mu-H)]_2^{2+}[PhCHSiPh_3]_2^{-2}$ (20; Схема 1.6), содержащего в качестве [PhCHSiPh₃]⁻. силилированных бензильных противоионов два аниона Предположительно на первой стадии реакции происходит метатезис одной из освязей Ca-CH₂Ph под действием Ph₃SiH с образованием моно-бензил-гидридного [(Me₄TACD)Ca(H)(CH₂Ph)] Ph₃SiCH₂Ph. Последующее комплекса И депротонирование Ph₃SiCH₂Ph вторым бензильным лигандом приводит к образованию силилированного бензиланиона [PhCHSiPh₃]⁻ и толуола. Авторы отмечают, что депротонирование Ph₃SiCH₂Ph в условиях реакции проходило неселективно с образованием ряда других анионных частиц, вследствие чего выход дикатионного гидрида 20 не превышал 28%. Проведение гидрогенолиза комплекса 9 молекулярным водородом в присутствии бензилтрифенилсилана PhCH₂SiPh₃ сопровождается образованием монокатионного гидридного комплекса [(Me₄TACD)Ca(µ-H)₃Ca(Me₄TACD)][PhCHSiPh₃] (**21**; Схема 1.6).



Схема 1.6.

Реакция катионных бензильных комплексов **17–19**с молекулярным водородом в растворе толуола также приводит к образованию димерных дикатионных гидридов [(Me₄TACD)Yb(μ -H)₂Yb(THF)(Me₄TACD)]²⁺[BAr₄]⁻₂ (Ar = C₆H₃Me₂-3,5 (**22**)) и [(Me₄TACD)Ca(μ -H)]₂²⁺[BAr₄]⁻₂ (Ar = C₆H₃Me₂-3,5 (**23**), C₆H₄tBu-4 (**24**)) (Схема 1.7) [39, 46].



Схема 1.7.

Дибензильные производные успешно использовались для получения гетеролептических бензильных комплексов. При действии на (PhCH₂)₂Ca(THF)_n тетрадентатного макроциклического 1,4,7-триметил-1,4,7,10тетраазациклододекана (Me₃TACD)H, содержащего при одном из атомов азота подвижный атом водорода, был синтезирован соответствующий монобензильный комплекс [(Me₃TACD)Ca(CH₂Ph)](**25**; Схема 1.8; [49]). Комплекс **25** был охарактеризован методом ЯМР спектроскопии и использовался in-situ в реакции с дифенилсиланом с целью синтеза соответствующего моногидрида. Как и в случае комплекса **9**, содержащего нейтральный тетрадентатный Me₄TACD лиганд, взаимодействие **25** с Ph₂SiH₂ сопровождается активацией CH-связи продукта реакции – Ph₂SiHCH₂Ph и приводит к образованию катионного гидридного комплекса [{(Me₃TACD)Ca}₃(μ -H)₂][Ph₂SiHCHPh] (**26**; Схема 1.8), содержащего силилзамещенный бензиланион [Ph₂SiHCHPh]⁻[49].



Схема 1.8.

В ряде работ комплексы тяжелых щелочноземельных металлов, содержащие фенил-замещенные карбанионные лиганды, были получены по реакциям присоединения связей М–Н по кратным связям стильбена и дифенилацетилена.

Реакция *транс*-стильбена с гидридным комплексом { $[BDI]Ca(\mu-H)$ }₂, содержащим В-дикетоиминатный лиганд, проходит с присоединением одной из связей Са-Н димерного фрагмента Са₂H₂ по связи С=С стильбена с образованием биядерного бензил-гидридного комплекса {[BDI]Ca(µ-H)(µ-PhCHCH₂Ph)Ca[BDI]} (27; Схема 1.9) [50]. Согласно РСА димерная структура комплекса 27 обусловлена наличием одного мостикового гидридного лиганда и мостикового бензильного карбаниона, который связан с одним из атомов кальция через бензильный атомом углерода. При этом происходит координинация фенильного кольца на второй атом кальция по η^6 -типу (Са···С_{Ar} 2.760(4)–3.185(3) Å). В двух кристаллографически независимых молекулах комплекса 27 длины связей Са-С_α составляют 2.585(4) и 2.608(4) Å. Присоединение связей Са-Н по С=С связи *транс*-стильбена также наблюдалось И ДЛЯ мономерного гидридного комплекса кальция

[Tp^{Ad,iPr}]CaH(THP), содержащего объемный трис(пиразолил)боратный лиганд (Схема 1.9). В образующемся мономерном комплексе [Tp^{Ad,iPr}]Ca[CH(Ph)CH₂Ph] (**28**; Схема 1.9) атом кальция связан с замещенным бензильным лигандом [PhCH₂CHPh]⁻ по η^3 -типу за счет α -атома углерода (Ca–C_{α}2.544(3) Å), а также *unco*-и *орто*-углеродных атомов фенильного кольца (Ca···C_{ipso} 2.768(3) Å; Ca···C_{ortho} 2.723(3) Å) [51].



Схема 1.9.

В результате реакции димерного гидридного комплекса кальция {[BDI]Ca(μ -H)}₂ с дифенилацетиленом удалось выделить четырехъядерный комплекс {[BDI]Ca}₄(μ -H)₂[PhCHCHPh] (**29**; Схема 1.10), который образуется в результате двукратного присоединения связей Ca–H по связи C=C [50]. В комплексе **29** дианионный дибензильный лиганд [PhCH–CHPh]^{2–} одновременно связан с четырьмя ионами кальция. Два иона кальция связаны с атомами углерода фенильных колец по η^6 -типу (Ca···CAr 2.830(4)–2.958(4) Å). При этом на оставшиеся два иона кальция координция дианионного лиганда [PhCH–CHPh]^{2–} осуществляется за счет двух карбанионных бензильных атомов углерода (Ca–C_α 2.707(5) и 2.891(4) Å) и одного *ипсо*-углеродного атома фенильного кольца (Ca···C_{ipso} 2.940(10) Å).

Аналогичное двукратное присоединение связей М–Н по связи С≡С дифенилацетилена было обнаружено в случае димерных гидридных комплексов Ca(II) и Yb(II) {[Amd]M(µ-H)}₂, содержащих амидинатные лиганды (Amd =

 $tBuC(NC_6H_3iPr_2-2,6)_2)$. В результате реакции происходи тобразование димерных комплексов {[Amd]M}₂[µ-PhCHCHPh] (M = Ca (**30**) [52]; Yb (**31**) [53]; Схема 1.10), в которых два металлоцентра связаны мостиковым дианионом [PhCH-CHPh]²⁻ по η⁴-типу. В комплексах **30** и **31** каждый из атомов металла одновременно связан с двумя метанидными CH атомами углерода дибензильного лиганда (M-C_a: 2.591(2) и 2.617(2) Å для **30**; 2.622(3) и 2.635(3) Å для **31**), а также с *ипсо-* и *орто-*атомами углерода фенильных колец (М···C_{ipso}: 2.616(1) Å для 30; 2.624(3) Å для 31; М…C_{ortho}: 2.860(2) Å для 30; 2.857(3) Å для 31). Стоит отметить, что в четырехъядерном комплексе кальция 29 наблюдается делокализация отрицательного сопряженной системе заряда дианионного по лиганда [PhCH-CHPh]²⁻ что подтверждается укорачиванием C-C связи между бензильными атомами углерода (C_H-C_H: 1.414(11) Å), тогда как в димерных комплесах 30 и 31 делокализация отрицательного заряда по сопряженной системе дианиона $[PhCH-CHPh]^{2-}$ выражена в меньшей степени (C_H-C_H: 1.453(2) Å для **30**; 1.482(3) Å для 31).



Схема 1.10.

Комплекс	Тип координации	$M-C_{\alpha}$	$M{\cdots}C_{ipso}$	$M{\cdots}C_{\text{ortho}}$	$M{\cdots}\eta^6\text{-}C_{Ar}$	$\angle M - C_{\alpha} - C_{ipso}$	∠С−М−С
(PhCH ₂)Ca(THF) ₄ (4)	κ^1 -C	2.574(4) 2.595(4)	3.502(4) 3.566(4)	_	-	117.7(4) 120.7(4)	90.9(4)
(4-tBuC ₆ H ₄ CH ₂)Ca(THF) ₄ (5)	κ^1 -C	2.592(4) 2.602(4)	3.501(4) 3.519(4)	_	_	118.1(4) 118.5(4)	176.4(4)
(PhCH ₂)Yb(THP) ₄ (7)	κ^1 -C	2.618(3)	3.495(3)	-	_	115.9(1)	93.0(3)
(PhCH ₂)Yb(DME) ₂ (8)	η^2 -CC	2.572(4) 2.585(4)	2.942(9) 3.172(2)	_	-	90.8(4) 100.7(1)°	97.1(3)
$(PhCH_2)_2Ca(Me_4TACD)$ (9)	κ ¹ -C	2.639(3)	3.296(3)	-	-	104.2(3)10	83.3(3)
(PhCH ₂) ₂ Yb(Me ₃ TACN) ₂ (10)	κ^1 -C	2.515(2) 2.631(2)	3.380(2) 3.442(2)	_	_	111.0(2) 113.0(2)	98.1(2)
	η ³ -CCC	2.691(2)	3.003(2)	3.135(2)	_	88.7(2)	_
$[(PhCH_2)_4Sr_2(THF)_3]_n$ (11)	μ^2 - κ^1 -C: η^2 -CC	2.817(2)-2.886(2)	2.954(2)-2.959(2)	-	-	—	—
	μ ² -κ ¹ -C:η ⁶	2.806(2)	—	-	2.907(2)-3.305(2)	112.1(2)	—
[(PhCH ₂) ₄ Sm ₂ (THP) ₂ (THF)] _n (12)	η ³ -CCC	2.704(3)	3.032(3)	3.149(3)	-	90.6(3)	—
	μ^2 - κ^1 -C: η^2 -CC	2.830(3) - 2.903(3)	2.917(3)-2.920(3)	-	—	—	—
	μ ² -κ ¹ -C:η ⁶	2.782(3)	_	-	2.877(3)-3.243(3)	109.7(3)	—
[(PhCH ₂) ₈ Eu ₄ (THF) ₂] _n (14)	μ^2 - η^3 : η^3 -CCC	2.753(8)-2.888(7)	2.908(7)-3.251(8)	2.993(7)-3.380(7)	—	—	—
	$\mu^2 - \kappa^1 - C: \eta^6$	2.837(7)	_	—	2.912(7)-3.183(7)	116.6(6)	-
[(PhCH ₂) ₆ Ba ₃ (THF) ₄] _n (15)	$\mu^2 - \kappa^1 - C: \eta^2 - CC$	3.054(2)-3.090(2)	3.067(2)-3.104(2)	-	-	-	—
	μ ² -κ ¹ -C:η ⁶	2.963(2)	-	-	3.188(2)-3.249(2)	109.8(2)	_

Таблица 1.1. Некоторые расстояния и валентные углы в дибензильных комплексах [(PhCH₂)M(Solv)_m]_n

Бурное развитие химии бензильных производных Ln(II) и тяжелых щелочноземельных металлов началось с момента использовании бидентатных одиметиламинобензильных лигандов [CH(R)C₆H₄NMe₂-o], содержащих в ортоположении фенильного кольца донорную NMe₂ группу, способную к координации металлоцентр. Серия бис(диметиламинобензильных) комплексов [*o*на $Me_2NC_6H_4CH(SiMe_3)]_2M(THF)_2$ (M = Ca (32) [54], Sr (33) [55], Yb (34) [30], Sm (35) [30], Eu (36)) [34] μ [o-Me₂NC₆H₄CH(R)]₂Ca(THF)₂ (R = Me (37) [56], H (38) [57]) получена по обменным реакциям была MI_2 c ДВУМЯ эквивалентами К[СН(R)С₆Н₄NMe₂-*o*] (Схема 1.11).



Ha 32-36, содержащих Ме₃Si-замещенные примере комплексов 0диметиламинобензильные методом PCA (Таблица 1.2) лиганды, было продемонстрировано, что тип координации бензильного лиганда определяется ионным радиусом центрального атома металла. В случае металлов с небольшими ионными радиусами (Ca(II) 32, Yb(II) 34) о-диметиламинобензильные лиганды координированы на металлоцентр по κ^2 -С, N типу, за счет ковалентной связи с бензильным атомом углерода (M-C_a: 2.618(3)-2.661(3) Å) и координационной связи с атомом азота NMe₂ групп (M-N: 2.567(2)-2.652(2) Å). В комплексах металлов с большими ионными радиусами (33, 35 и 36) реализуется η⁴координация [o-Me₂NC₆H₄CH(SiMe₃)] лиганда за счет участия в образовании связи бензильного атома углерода (M-C_α: 2.618(3)–2.661(3) Å, аминного атома азота, а также ипсо- и орто-атомов углерода фенильных колец (М···C_{ipso}2.763(3)-2.798(2) Å; М…С_{ortho} 2.842(3)–3.019(2) Å). Наличие коротких контактов приводит к сильному искажению пятичленных металлациклов MCCCN. Диэдральные углы между плоскостями MCN и CCCN в комплексах **33**, **35** и **36** составляют от 93.6(3)° до 103.2(2)°, тогда как в случае комплексов Ca(II) **32** и Yb(II) **34**, в которых взаимодействия металлоцентров с атомами углерода фенильных колец отсутствуют, диэдральные углы существенно больше (119.1(3)–120.9(3)°).

Комплекс	Тип	$M-C_{\alpha}$	$M{\cdots}C_{ipso}$	$M{\cdots}C_{\text{ortho}}$	M–N	∠С−М−С	диэдральный угол
Rommerc	координации						MCN и CCCN
[o-Me ₂ NC ₆ H ₄ CH(SiMe ₃)] ₂ Ca(THF) ₂ (32)	$r^2 C N$	2.618(3)	3.078(3)	3.080(3)	2.567(2)	157.5(2)	120.8(3)
	K -C,IN	2.638(3)	3.080(3)	3.140(3)	2.632(2)	137.3(3)	120.9(3)
[o-Me ₂ NC ₆ H ₄ CH(SiMe ₃)] ₂ Yb(THF) ₂ (34)	κ ² -C,N	2.640(3)	3.069(3)	3.073(3)	2.577(2)	157.3(3)	119.1(3)
		2.661(3)	3.080(3)	3.133(3)	2.652(2)		119.5(3)
$\begin{bmatrix} 0 & M_0 & M_0 & H_0 & H_0 & M_0 \end{bmatrix} = E_{12} (T HE) (26)$	m ⁴ CCCN	2.763(3)	2.833(3)	2.842(3)	2.750(2)	142.7(3)	93.6(3)
$[0-Me_2NC_6H_4CH(SIMe_3)]_2Eu(1HF)_2(30)$	η-ΟΟΟΝ	2.780(3)	2.939(3)	2.993(3)	2.764(2)		102.1(3)
[o-Me ₂ NC ₆ H ₄ CH(SiMe ₃)] ₂ Sr(THF) ₂ (33)	m^4 CCCN	2.770(2)	2.862(2)	2.868(2)	2.759(2)	142.5(2)	94.1(2)
	η-CCCN	2.798(2)	2.960(2)	3.019(2)	2.783(2)	145.3(2)	103.2(2)
$\begin{bmatrix} 0 & Mo \cdot NC \cdot H \cdot CH(S; Mo \cdot) \end{bmatrix} \cdot Sm(THE) \cdot (25)$	m^4 CCCN	2.768(3)	2.845(3)	2.845(3)	2.756(2)	142 5(2)	93.6(3)
	ij -CCCN	2.789(3)	2.938(3)	2.988(3)	2.771(2)	142.3(3)	101.6(3)

Таблица 1.2. Некоторые расстояния и валентные углы в бис(о-диметиламинобензильных) комплексах [o-Me₂NC₆H₄CH(SiMe₃)]₂M(THF)₂

В работах [30, 56-59] было показано, что бис(о-диметиламинобензильные) удобными стартовыми реагентами комплексы являются для получения полусэндвичевых гетеролептических производных. Обнаружено, что при взаимодейтсвии комплексов Ca(II) 32, 38 и Yb(II) 34, содержащих при α-атоме углерода бензильной группы Me₃Si- или Me-заместители, с замещенными флуоренами образуются мономерные полусэндвичевые комплексы [2,7-R"₂-9-R'- $C_{13}H_6$]M[CH(R)C₆H₄NMe₂-o](THF) (R = R' = SiMe₃, R'' = H, M = Ca (**39**) [58], Yb (**40**) [30]; $R = R' = SiMe_3$, $R'' = CMe_2Ph$, M = Ca (41) [59]; $R = R' = SiMe_3$, $R'' = CMePh_2$, $M = Ca (42) [59]; R = R' = SiMe_3, R'' = CMe(C_6H_4tBu-4)_2, M = Ca (43) [59]; R = Me_1$ $R' = SiMe_3$, R'' = H, M = Ca (44) [56]; $R = SiMe_3$, $R' = SiEt_3$, $R'' = CMe_2Ph$, M = Ca(45) [59]; R = SiMe₃, R' = Si(SiMe₃)₃, R" = H, M = Ca (46) [56]; Схема 1.12). Для комплексов кальция с незамещенными о-диметиламинобензильными лигандами характерно образование димерны хпроизводных {[2,7-R"-9-Me₃Si-C₁₃H₆]Ca[µ- $CH_2C_6H_4NMe_2-o]_2$ (R' = H (47) [57]; R' = tBu (48) [59]; Схема 1.12). Использование флуорена, содержащего в положении 9 группу CH₂CH₂NMe₂, также позволяет $[2,7-R'_2-9-Me_2N(CH_2)_2$ получить полусэндвичевый комплекс кальция C₁₃H₆]М[CH(SiMe₃)C₆H₄NMe₂-0] (**49**; Схема 1.12) [59].



Схема 1.12.

В работе [56] было обнаружено, что реакция дибензильного комплекса [о- $Me_2NC_6H_4CH(Me)]_2Ca(THF)_2$ (**37**) с флуореном, содержащим в положении 9 объемный заместитель Si(SiMe₃)₃ протекает через активацию метильной группы при атоме кремния. Продуктом реакции является биядерное производное {[$C_{13}H_8$ -9-Si(SiMe₃)₂SiMe₂(µ-CH₂)]₂Ca₂}(THF) (**50**), содержащее новый дианионный алкил-флуоренильный лиганд (Схема 1.13). Авторы отмечают, что согласно данным ЯМР-спектроскопии, образование гетеролептического комплекса не было зафиксировано даже в растворе.





Строение полусэндвичевых о-диметиламинобензильных мономерных комплексов кальция 39, 41, 44 и 49 было подтверждено методом РСА (Таблица 1.3). Оказалось, что отличительной особенностью дибензильных производных Ca(II), Yb(II) является κ^2 -C,N координация о-диметиламинобензильных групп, в то время как для полусэндвичевых комплексов кальция 39, 41, 44 и 49 бензильные лиганды связаны с металлоцентрами по η^4 -СССN типу. Длины связей М–С в комплексах **39**, 41, 44 и 49 лежат в интервале 2.499(3)-2.517(3) Å, что несколько меньше по сравнению с о-диметиаминобензильным комплексом кальция 32 (2.618(3) и 2.638(3) Å). В димерных комплексах 47 и 48 мостиковые лиганды [CH₂C₆H₄NMe₂о] связаны с одним ионом кальция за счет α-CH₂ атома углерода и атома азота NMe₂ группы (Ca-C_a 2.607(4) Å; Ca-N 2.600(4) Å), а со вторым – по η³-типу за счет мостиковой α-CH₂ группы (Ca-C_α 2.621(4) Å), а также ипсо- и орто-атомов углерода фенильного кольца (Са···С_{ipso} 2.858(4) Å; Са···С_{ortho} 2.863(4) Å).

Гетеролептические производные Ca(II) **39** и Yb(II) **40** с объемными флуоренильными лигандами оказались устойчивыми в растворах ароматических растворителей, однако в присутствии ТГФ подвергаются симметризации с

образованием гомолигандных бис(о-диметиламинобензильных) комплексов **32**, **34** и **38** и бис(флуоренильных) производных $[M(THF)_6]^{2+}[9-Me_3SiC_{13}H_8]^{-}_2$ (M = Ca (**52**), Yb (**53**); Схема 1.14). Методом ЯМР-спектроскопии было показано, что в случае димерного флуоренильного комплекса **47**, в смеси C₆D₆:THF-D₈ (9:1) происходит диссоциация димера на мономерные флуоренилбензильные комплексы [9-Me_3Si-C_{13}H_6]Ca[CH_2C_6H_4NMe_2-o](THF) (**51**), тогда как в чистом THF-D₈ наблюдается мгновенное образование продуктов симметризации – бис(о-диметиламинобензильного) комплекса **38** и бис(флуоренильного) производного **52** (Схема 1.14) [57].



Схема 1.14.

Вработе [60] исследовали реакцию комплекса кальция **39** с фенилсиланом с целью синтеза полусэндвичевого гидридного производного. ЯМР-мониторинг свидетельствовал о прохождении метатезиса σ-связи Ca–C с элиминированием PhSiH₂CH(SiMe₃)C₆H₄NMe₂-o. Однако образующийся гидридный комплекс моментально распадался на бис(флуоренильное) производное **54** и нерастворимый осадок CaH₂ (Схема 1.15).



Схема 1.15.

В работах [36, 57, 61] было показано, что гетеролептические полусэндвичевые о-диметиламинобензильные комплексы могут быть получены не только по реакциям протонолиза связи М–С по действием прото-формы лиганда, но и по реакциям десимметризации гомолептических комплексов [L]₂M и [o-Me₂NC₆H₄CH₂]₂Ca(THF)₂, а также по обменным реакциям гетеролептических галогенидных комплексов [L]MI с K[CH₂C₆H₄NMe₂-o].

Взаимодействие гомолептических комплексов [Me₄EtCp]₂Ca и [*o*-Me₂N-C₆H₄CH₂]₂Ca(THF)₂ (**38**) в бензоле приводит к образованию димерного полусэндвичевого бензильного комплекса {[Me₄EtCp]Ca[µ-CH₂C₆H₄NMe₂-o]}₂ (**55**; Схема 1.16) [57]. В комплексе **55** один из ионов кальция связан с одиметиламинобензильным лигандом через α -CH₂ атом углерода и атом азота NMe₂ группы (Ca-C_{α} 2.607(4) Å; Ca-N 2.600(4) Å), а второй по η^3 -типу за счет мостиковой CH₂ группы (Ca-C_{α} 2.621(4) Å), а также *unco*- и *орто*-атомов углерода фенильного кольца (Ca···C_{ipso} 2.858(4); Ca···C_{ortho} 2.863(4) Å; Таблица 1.3). Необходимо отметить, что бис(циклопентадиенильный) комплекс кальция [Cp^{BIG}]₂Ca с объемными циклопентадиенильными лигандами не вступает в обмен лигандами с [o-Me₂NC₆H₄CH(SiMe₃)]₂Ca(THF)₂ (**32**), что по мнению авторов обусловлено высокой стабильностью кальцоцена [36].



Схема 1.16.

В работе [61] по обменной реакции { $[tBu_4Carb]Sm(\mu-I)(THF)_2$ }₂([tBu_4Carb] = 1,3,6,8-тетра-трет-бутилкарбазолил) с двумя эквивалентами K[CH₂C₆H₄NMe₂-o] был получен комплекс { $[tBu_4Carb]Sm[CH_2C_6H_4NMe_2-o](THF)_2$ (**56**; Схема 1.17). Авторами было обнаружено, что гетеролептический комплекс **56** нестабилен и при комнатной температуре полностью симметризуется в течение суток с образованием гомолептического производного [tBu_4Carb]₂Sm (**57**). Также было показано, что взаимодействие комплекса **56** с молекулярным H₂, PhSiH₃ также приводит к образованию [tBu_4Carb]₂Sm (**57**) (Схема 1.17).



Схема 1.17.

В ряде работ были описаны гетеролептические о-диметиламинобензильные производные редко- ищелочноземельных металлов в степени окисления +2, содержащие полидентатные β-дикетоиминатные, а также трис(пиразолил)боратные лиганды [62-65].

Реакции между бис(β -дикетоиминатом) кальция [BDI]₂Ca (BDI = (2,6 $iPr_2C_6H_3NC(Me)CHC(Me)NC_6H_3iPr_2-2,6)$ и комплексом **32** в соотношении 1:1 приводит образованию гетеролептического комплекса к [BDI]Ca[CH(SiMe₃)C₆H₄NMe₂-o](THF) (**58**; Схема 1.18 [62]). Авторы обнаружили, что полученный комплекс 58 при 50 °C претерпевает межмолекулярную активацию sp³-связи CH метильной группы β-дикетоиминатного лиганда, что приводит к элиминированию (Me₃Si)CH₂C₆H₄NMe₂-о и образованию димерного амино-метиленового комплекса Ca(II) (59), содержащего азапентадиенил/азааллильный дианион.



Схема 1.18.

В работе [63] было показано, что *орто*-N,N-диметилтолуидин при действии гетеролептического алкильного комплекса кальция [BDI]Ca[CH(SiMe₃)₂](THF) подвергается активации CH-связи метильной группы с образованием нового гетеролептического бензильного комплекса [BDI]Ca(CH₂C₆H₄NMe₂-o](THF) (**60**; Схема 1.19). При этом в отличие от **58**, комплекс **60**, содержащий незамещенный одиметиламинобензильный лиганд, стабилен и не распадается в растворе даже при 60 °C.



Схема 1.19.

Проведение обменной реакции димерного иодидного комплекса {[BDI^{N,N}]Yb(μ-I)]₂, содержащего тетрадентатный β-дикетоиминатный лиганд с CH₂CH₂N(Me)CH₂CH₂NMe₂ группой, донорной с двумя эквивалентами К[CH₂C₆H₄NMe₂-о] приводит к образованию мономерного гетеролептического одиметиламинобензильного комплекса [BDI^{N,N}]Yb[CH₂C₆H₄NMe₂-0] (61; Схема 1.20; [64]).



Схема 1.20.

Гетеролептический о-диметиламинобензильный бария комплекс [Tp^{Ad,iPr}]Ва[CH₂C₆H₄NMe₂-о)] (**62**) был получен по реакции ВаI₂, К[CH₂C₆H₄NMe₂о] и [Tp^{Ad,iPr}]Н (мольное соотношение 1:2:1) в ТГФ (Схема 1.21; [65]). В комплексе 62 о-диметиламинобензильный лиганд координирован на ион бария по η^4 -типу. Данный тип координации о-диметиламинобензильного лиганда также характерен для о-диметиламинобензильных производных с большими ионными радиусами (Sr, Sm и Eu). Комплекс 62 стабильнен в эфирных и ароматических растворителях, и может быть использован для получения соответствующего гидридного производного { $[Tp^{Ad,iPr}]Ba(\mu-H)$ } путем гидрогенолиза.



Схема 1.21.

Таблица 1.3. Некоторые расстояния и валентные углы в гетеролептических о-диметиламинобензильных комплексах [L]M[CH(R)C₆H₄NMe₂-o](THF)_n

Комплекс	Тип координации	M–C _a	$M{\cdots}C_{ipso}$	$M \cdots C_{ortho}$	M–N	диэдральный угол MCN и CCCN
$[9-Me_3Si-C_{13}H_8]Ca[CH(SiMe_3)C_6H_4NMe_2-o](THF)$ (39)	η^4 -CCCN	2.510(3)	2.853(3)	2.897(3)	2.470(3)	114.3(3)
$[9-Me_3Si-C_{13}H_8]Ca[CH(Me)C_6H_4NMe_2-o](THF)$ (44)	η^4 -CCCN	2.502(3)	2.789(3)	2.773(3)	2.451(3)	109.0(3)
[2,7-PhMe ₂ C-9-Me ₃ Si- C ₁₃ H ₆]Ca[CH(SiMe ₃)C ₆ H ₄ NMe ₂ -0] (41)	$\eta^4\text{-}CCCN$	2.517(3)	2.776(3)	2.818(3)	2.496(3)	108.1(3)
[9-Me ₂ N(CH ₂) ₂ -C ₁₃ H ₈]Ca[CH(SiMe ₃)C ₆ H ₄ NMe ₂ - o](THF) (49)	η^4 -CCCN	2.499(3)	2.790(3)	2.851(3)	2.465(3)	111.3(3)
${[9-Me_{3}Si-C_{13}H_{8}]Ca[CH_{2}C_{6}H_{4}NMe_{2}-o]}_{2}$ (47)	κ^2 -CN η^3 -CCC	M(1) 2.571(4) M(2) 2.537(4)	3.275(4) 2.806(4)	3.286(4) 2.920(4)	2.558(4)	138.8(4)
$\{[2,7-tBu-9-Me_3Si-C_{13}H_6]Ca[CH_2C_6H_4NMe_2-o]\}$ (48)	κ^2 -CN η^3 -CCC	M(1) 2.572(4) M(2) 2.572(4)	3.289(4) 2.888(4)	3.311(4) 3.040(4)	2.568(4)	141.6(4)
${[Me_4EtCp]Ca[\mu-CH_2C_6H_4NMe_2-o]}_2$ (55)	κ^2 -CN η^3 -CCC	M(1) 2.607(4) M(2) 2.621(4)	3.229(4) 2.858(4)	3.239(4) 2.863(4)	2.600(4)	132.3(4)
[tBu ₄ Carb]Sm[CH ₂ C ₆ H ₄ NMe ₂ -o](THF) ₂ (56)	$\eta^4\text{-}CCCN$	2.667(2)	2.949(2)	2.983(2)	2.713(2)	106.0(3)
[BDI]Ca[CH ₂ C ₆ H ₄ NMe ₂ -o](THF) (60)	η^4 -CCCN	2.650(3)	2.807(3)	2.877(3)	2.650(3)	104.7(3)
$[Tp^{Ad,iPr}]Ba[CH_2C_6H_4NMe_2-o] (62)$	η ⁴ -CCCN	2.877(4)	3.032(4)	3.089(4)	2.938(4)	98.6(4)

1.1.2 Дифенилметанидные комплексы Ln(II) и щелочноземельных металлов.

дифенилметанидного Первый пример комплекса бария (Ph₂CH)₂Ba(THF)_n(63) был получен 2000 г. [66] Авторы обнаружили, что бисбензильного комплекса бария $(PhCH_2)_2Ba(THF)_n$ (3) с взаимолействие дифенилметаном Ph₂CH₂ приводит к элиминированию толуола и образованию соответствующего бис(дифенилметанида) 63 (Схема 1.22), что связано с более высоким значением кислотности метиленовых связей дифенилметана (pK_a 32.3) по сравнению с CH₃ группой толуола (pK_a 43) [67]. Однако получить соединение **63** в аналитически чистом виде не удалось, поскольку в нем содержалось до 12% исходного дибензильного комплекса 3. Использование шестикратного мольного избытка Ph₂CH₂ и удаление из реакционной смеси образующегося в ходе реакции переалкилирования толуола также не позволили выделить дифенилметанидный комплекс 63 в аналитически чистом виде.

$$(PhCH2)2Ba(THF)n + 2 CH2Ph2 \xrightarrow{THF, rt} [Ph2CH]2Ba(THF)n$$
15 [Ph₂CH]₂Ba(THF)_n
63

Схема 1.22.

В дальнейшем было продемонстрировано [68, 69], что в присутствии оснований Льюиса ((Me₂N)₃P=O (HMPA); [18]краун-6) или в растворе ДМЭ реакции переалкилирования (PhCH₂)₂Ba(THF)_n с двумя эквивалентами Ph₂CH₂ приводят к образованию соответствующих бис(дифенилметанидных) комплексов [Ba(HMPA)₆][CHPh₂]₂ (64), $(Ph_2CH)_2Ba([18]crown-6)$ (65) бария И (Ph₂CH)₂Ba(DME)₂ (66) с выходами 50-73% (Схема 1.23). Иной подход к получению соединений 64-66 заключался в проведении обменных реакций $[(Me_3Si)_2N]_2Ba(THF)_2$ с ДВУМЯ эквивалентами дифенилметанида лития (Ph₂CH)Li(TMEDA) в присутствии соответствующих оснований Льюиса (HMPA, [18]краун-6, ДМЭ).



Схема 1.23.

В комплексе 65 координационное окружение иона Ва представляет собой искаженную гексагональную бипирамиду (KY = 8), образованную шестью атомами кислорода [18]краун-6 в экваториальной плоскости и двумя атомами углерода дифенилметнадидных лигандов в апикальных положениях (∠С-Ва-С 174.7(4)°). Наличие в координационной сфере иона бария гексадентатного краун-эфирного лиганда приводит к значительному увеличению расстояний Ва-С (3.065(3) и 3.096(3) Å; Таблица 1.4) по сравнению с бис(алкильным) [(Me₃Si)₂CH]₂Ba(THF)₃ (2.827(3) и 2.879(3) Å), моноалкильным [N,N⁻]Ba[CH(SiMe₃)₂](THF)₂ (2.840(7) Å), а $[Tp^{Ad,iPr}]Ba[CH_2C_6H_4NMe_2-o]$ (2.877(4) Å) также о-диметиаминобензильным комплексами. Длина связи Ва-С в 65 сопоставима со значениями, измеренными в дибензильном комплексе 15 (2.963(2)-3.071(2) Å), содержащем мостиковые бензильные лиганды. В одном из карбанионных лигандов обнаружен короткий контакт между ионом Ва и одним из ипсо-атомов углерода дифенилметанидного фрагмента (Ва···C_{inso} 3.389(3) Å). Уменьшение координационного числа и стерической загруженности координационной сферы металлоцентра в комплексе **66** 65 сравнению с приводит к по изменению типа координации дифенилметанидных лигандов с к¹-С (для 65) на η³-ССС за счет взаимодействия иона бария с центральным дифенилметанидным атомом углерода (Ва-С

2.902(4) Å) и *ипсо*-углеродными атомами двух фенильных колец (Ва…С_{ipso}: 3.021(1)–3.437(1) Å).

Получить бис(дифенилметанидные) аналогичные гомолептические производные для щелочноземельных металлов с меньшими ионными радиусами (Ca. Sr) не удалось. Авторами [68, 69] было обнаружено, что реакция дибензильного производного (PhCH₂)₂Sr(THF)_n и Ph₂CH₂ в присутствии [18]краун-6 сопровождается расщеплением молекулы растворителя (ТГФ) и приводит к димерному гетеролептическому енолят-дифенилметанидному производному [{([18]crown-6)Sr(µ-OCH=CH₂)}₂][CHPh₂]₂ (**67**; Схема 1.24). Необходимо отметить, что при хранении концентрированного раствора комплекса бария 65 в ТГФ также проивходит расщепление молекул растворителя и образование соответствующего $[Ba([18]crown-6)(\mu$ енолят-дифенилметанидного производного ОСН=СH₂)}₂][СНРh₂]₂ (**68**) (Схема 1.24).



Схема 1.24.

В работе [69] авторами было обнаружено, что природа эфирного растворителя в обменных реакциях [(Me₃Si)₂N]₂Ca(THF)₂ с (Ph₂CH)Li(TMEDA) оказывает критическое влияние на состав и строение образующихся продукттов реакции. Например, в ТГФ или ДМЭ происходило замещение только одной амидной группы и образование гетеролептического амидодифенилметанидного комплекса [{(Me₃Si)₂N}Ca([18]crown-6)][CHPh₂] (**69**; Схема 1.25) даже, несмотря на использование в реакции двух эквивалентов дифенилметанида лития.

В Et₂O аналогичная реакция приводила к образованию *ате*-комлпекса [(Ph₂CH)₃Ca(THF)][Li(TMEDA)₂] (**70**; Схема 1.25), в анионном фрагменте которого ион Ca связан с тремя дифенилметанидными лигандами.[70]



Схема 1.25.

Гетеролептические енолят-дифенилметанидные производные **67** и **68**, а также амидо-дифенилметанидный комплекс **69**, представляют собой разделенные ионные пары, в которых отсутствует непосредственное взаимодействие металлоцентров с дифенилметанидными анионами. Однако в комплексе **70** металлоцентр связан с тремя дифенилметанидными лигандами одновременно, при этом тип их координации различен. Два из трех лигандов (Ph₂CH)[–] связаны с ионом кальция по η^2 -типу за счет взаимодействия с метанидным атомом углерода (Ca–C_a 2.575(2) и 2.587(2) Å) и одним *unco*-атомом углерода фенильного кольца (Ca—C_{ipso} 3.004(2) и 3.100(2) Å). Для третьего (Ph₂CH)[–] лиганда реализуется η^3 -ССС координация с α-CH (Ca–C_a 2.612(2) Å), а также *unco*- и *орто*-атомами углерода одного из фенильных колец (Ca···C_{ipso} 2.855(2) Å; Ca···C_{ortho} 2.935(2) Å).

В 2006 году Shumann и сотр. исследовали возможность получения дифенилметанидных производных Yb(II) по обменным реакциям между YbI₂ и KCHPh₂. Однако, как сообщали авторы, варьирование условий проведения реакций, а также использование в качестве растворителей ТГФ или ДМЭ не позволило выделить какие-либо металлсодержащие продукты в индивидуальном виде [71].

Совсем недавно использование замещенных дифенилметанидных лигандов [(4-tBuC₆H₄)₂CH]⁻, содержащих объемные *трет*-бутильные группы, позволило получить первые примеры σ-связанных дифенилметанидных комплексов Са и

Ln(II) [(4-tBuC₆H₄)₂CH]₂M(L)_n (L = TMEDA, n = 1, M = Ca (**71**), Yb (**72**), Sm (**73**); L = DME, n = 2, M = Yb (**74**), Sm (**75**); Схема 1.26; [**7**2]).



комплексах 71-73 и 75 было обнаружено, что тип координации В дифенилметанидных лигандов зависит от ионного радиуса металла и природы координированных оснований Льюиса (Таблица 1.4). В комплексах Ca(II) 71 и Yb(II) 72 лиганд координирован по η^3 -типу на металлоцентр за счет центрального метанидного атома углерода (M-C_a: 2.545(2)-2.668(2) Å), а также *ипсо*- и *орто*атомов углерода одного из фенильных колец (М···C_{ipso}: 2.618(2)-2.853(2) Å; М…C_{ortho}: 2.871(2)–2.912(2) Å). В случае комплекса Sm(II) 73 с большим ионным радиусом по сравнению с Ca(II) и Yb(II), наблюдается смешанный тип координации дифенилметанидных лигандов η^3 -C_aC_{ipso}C_{ortho}и η^4 -C_aC_{ipso}C_{ortho} вследствие дополнительного связывания металлоцентра с ипсо-атомом углерода второго фенильного кольца. Расстояния Sm-C_{α} (2.662(2) и 2.863(2) Å), Sm···C_{ipso} (2.863(2)-2.999(2) Å) и Sm…Cortho (2.962(2) и 3.059(2) Å) ожидаемо превышают таковые значение для аналогов Ca(II) 71 и Yb(II) 72. Увеличение координационного числа иона Sm(II) в комплексе 73 за счет присутствия в его координационной сфере двух молекул бидентатного ДМЭ приводит к переключению типа координации дифенилметанидных карбанионов на η²-тип. Во взаимодействие металл-лигад
вовлечены метанидный атом углерода (Sm–C_{α}: 2.760(2) Å) и один *ипсо*-атом углерода каждого из $[(4-tBuC_6H_4)_2CH]^-$ лигандов (Sm···C_{ipso}: 3.065(2) и 3.086(2) Å).

Комплексы 71–73 продемонстрировали высокую термическую устойчивость, не проявляя признаков распада в C₆D₆ до 100 °C в течение 72 ч. Высокая термическая стабильность комплексов 71-73 обусловлена отсутствием βгидридных атомов в дифенилметанидных лигандах, а также инертностью координированного основания Льюиса – ТМЭДА. Напротив, комплексы 74 и 75, в которых содержатся координированные молекулы DME, неустойчивы и при нагревании в растворе THF-D₈ в течение 8 часов при 75 °C полностью распадаются с образованием CH₂(C₆H₄*t*Bu-4)₂ и (4-*t*BuC₆H₄)₂CH(Me) (55 и 45%). Комплексы 71 и 72, содержащие молекулу ТМЭДА, в присутствии избытка ДМЭ в растворе C_6D_6 подвергаются распаду аналогично с образованием смеси CH₂(C₆H₄tBu-4)₂ и (4 $tBuC_6H_4)_2CH(Me).$ Нестабильность дифенилметанидных производных В присутствии ДМЭ объясняется легкостью разрыва связей С-О этой молекулы. Авторы отмечают, что в ранее описанных примерах разрыв связей С-О ДМЭ сопровождался образованием этилена или метилвинилового эфира [73-76]. В случае дифенилметанидных комплексов 71-75 разрыв связей С-О ДМЭ сопровождается присоединением к дифенилметанидным фрагментам СН₃-групп, в то время, как образование этилена или метилвинилового эфира не наблюдалось.

Вработе [77] было показано, что бис(дифенилметанидные) комплексы Ln(II) 72, 74 и 75 являются удобными стартовыми реагентами для получения соответствующих дифенилметанидных производных полусэндвичевого ряда. Взаимодействие комплексов 72, 74 и 75 с 1,3,6,8-тетра-трет-бутил-9Н-карбазолом ([tBu₄Carb]H) в толуоле при 60 °С (Схема 1.27) сопровождается протонолизом одной из связей М-С, элиминированием CH₂(C₆H₄tBu-4)₂ и приводит к образованию соответствующих производных [tBu_4Carb]M[CH(C₆H₄tBu-4)₂](L) (L = ТМЕДА, M = Yb (76); L = DME, M = Yb (77), Sm (78)). Аналогично проходит и между эквимольными количествами 72 2,7-ди-трет-бутил-9реакция И $(2,7-tBu-9-Me_3Si-C_{13}H_7)$ триметилсилил-флуореном (Схема 1.27), давая

37

(79).



Схема 1.27.

В отличие от исходного бис(дифенилметанидного) производного 72, в котором дифенилмеатнидные лиганды координированы на ион Yb(II) по η^3 -типу, в комплексе 76 дифенилметанидный лиганд связан с ионом Yb(II) по κ^1 -С типу за счет ковалентной связи с метанидным атомом углерода Yb–C 2.597(3) Å (Таблица 5). В комплексах 77 и 78, содержащих менее объемные основания Льюиса (ДМЭ) реализуется η^2 - (для Yb(II) 77), либо η^3 -координация (для Sm(II) 78). Наряду со связью металлоцентров с метанидным атомом углерода (М–С_a: 2.540(4) Å для 77; 2.670(4) Å для 78), наблюдались короткие контакты с *unco-* и *орто-*атомами углерода фенильных колец дифенилметанидного карбаниона (М…С_{ipso}: 2.806(4) Å для 77; 2.904(3) и 3.125(4) Å для 78). В комплексе Yb(II) 79, содержащем флуоренильный лиганд, также реализуется η^3 -координация дифенилметанидных лигандов (Yb–C_a 2.589(2) Å; Yb…C_{ipso} 2.721(2) Å; Yb…C_{ortho} 2.737(2) Å).

Таблица 1.4. Некоторые расстояния и валентные углы в дифенилметанидных комплексах.							
Комплекс	Тип координации	M-C _a	$M{\cdots}C_{ipso}$	$M{\cdots}C_{ortho}$	∠С−М−С		
(Ph ₂ CH) ₂ Ba([18]crown-6) (65)	$\kappa^1 - C_{\alpha}$ $\eta^2 - C_{\text{ortho}}$	3.096(3) 3.065(3)	- 3.389(3)	_	174.7(4)		
(Ph ₂ CH) ₂ Ba(DME) ₂ (66)	η^3 -C _{\alpha} C _{ipso} C _{ipso} η^3 -C _{\alpha} C _{ipso} C _{ortho}	2.902(4) 3.038(4)	3.188(4)-3.302(4) 3.028(4)	3.219(4)	113.8(4)		
[(Ph ₂ CH) ₃ Ca(THF)][Li(TMEDA) ₂] (70)	η^2 -C $_{\alpha}$ Cipso η^3 -C $_{\alpha}$ CipsoCortho	2.575(2)-2.587(2) 2.612(2)	3.004(2)-3.100(2) 2.855(2)	- 2.935(2)	106.0(2)– 116.4(2)		
$[(4-tBuC_6H_4)_2CH]_2Ca(TMEDA)$ (71)	$\eta^3\text{-}C_\alpha C_{ipso}C_{ortho}$	2.545(2)-2.647(2)	2.622(2)-2.842(2)	2.871(2)– 2.912(2)	118.7(2)		
$[(4-tBuC_6H_4)_2CH]_2Yb(TMEDA)$ (72)	$\eta^3\text{-}C_\alpha C_{ipso}C_{ortho}$	2.555(2)-2.668(2)	2.617(2)-2.853(2)	2.889(2)- 2.896(2)	118.5(2)		
$[(4-tBuC_6H_4)_2CH]_2Sm(TMEDA)$ (73)	η^3 - $C_{\alpha}C_{ipso}C_{ipso}$ η^4 - $C_{\alpha}C_{ipso}C_{ortho}$	2.863(2) 2.662(2)	2.701(2) 2.944(2)–2.999(2)	2.962(2) 3.059(2)	115.3(2)		
[(4-tBuC ₆ H ₄) ₂ CH] ₂ Sm(DME) ₂ (75)	η^2 -C _a C _{ipso}	2.760(2)	3.065(2)-3.086(2)	_	103.3(2)		
[tBu ₄ Carb]Yb[CH(C ₆ H ₄ tBu-4) ₂](TMEDA) (76)	κ^1 - C_{α}	2.597(3)	_	_	_		
$[tBu_4Carb]Yb[CH(C_6H_4tBu-4)_2](DME)$ (77)	η^2 - $C_{\alpha}C_{ipso}$	2.540(4)	2.806(4)	_	_		
$[tBu_4Carb]Sm[CH(C_6H_4tBu-4)_2](DME) (78)$	η^3 - $C_{\alpha}C_{ipso}C_{ipso}$	2.670(4)	2.904(3)-3.125(4)	_	_		
[2,7-tBu-9-Me ₃ Si-C ₁₃ H ₆]Yb[CH(C ₆ H ₄ tBu- 4) ₂](DME) (79)	$\eta^3\text{-}C_\alpha C_{ipso}C_{ipso}$	2.589(2)	2.721(2)	2.737(2)	_		

Серия комплексов тяжелых щелочноземельных металлов, содержащих дифенилметанидный лиганд с метильной группой при центральном атоме углерода, была получена при действии 1,1-дифенилэтилена на соответствующие гидридные производные.

Присоединение связей Са-Н димерного гидридного комплекса кальция $\{[BDI]Ca(\mu-H)\}_2$, содержащего β -дикетоиминатные лиганды, по двойной вязи C=C 1,1-дифенилэтилена сопровождается образованием дифенилметанидного комплекса [BDI]Ca[C(Me)Ph₂] (80; Схема 1.28), в котором карбанион связан с металлоцентром за счет п⁶-координации атомов углерода одного из фенильных колец (Са···С_{Аг}: 2.723(2)–2.949(2) Å) [50]. В работе [78] также сообщалось, что $\{[BDI]Ca(\mu-H)(THF)\}_2$ с дифенилэтиленом взаимодействие сопровождается образованием присоединения продукта виде ТГФ-аддукта В [BDI]Ca[C(Me)Ph₂](THF) (81), который, однако был охарактеризован только спектральными методами.



Схема 1.28.

протекают реакции присоединения трис(пиразолил)борат-Аналогично гидридных комплексов кальция [Tp^{Ad,iPr}]CaH(THP) и бария {[Tp^{Ad,iPr}]Ba(µ-H)}₂ к (Схема 1.1-дифенилэтилену 1.29). При этом строение образующихся дифенилметанидных комплексов $[Tp^{ad,iPr}]M[C(Me)Ph_2]$ (M = Ca (82) [51], Ba (83) [78]) зависит от ионного радиуса металлоцентра. В случае кальция в продукте присоединения 82 реализуется η³-координация дифенилметанидного лиганда за счет метанидного атома углерода (Ca-C_a 2.676(3) Å), а также *unco*- и *орто*-атомов углерода одного из фенильных колец (Са···С_{ipso} 2.637(3) Å; Са···С_{ortho} 2.778(3) Å). В случае комплекса бария 83, имеющего больший ионный радиус металлоцентра, дифенлиметанидный лиганд координирован на металлоцентр по η⁶-типу (Ва····С_{Аг} 2.996(5)-3.243(6) Å). Добавление второго эквивалента 1,1-дифенилэтилена к

комплексу **83** приводит к внедрению алкена по связи СН метильной группы замещенного дифенилметанидного лиганда и образованию комплекса $[Tp^{Ad,iPr}]Ba(\eta^6-Ph)C(Ph)-CH_2CMe(Ph)_2]$ (**84**; Схема 1.29), в котором сохраняется η^6 -координация карбаниона на атом бария (Ba···CAr 2.965(5)–3.230(5) Å) [78]. Авторы отмечают, что присоединение второго эквивалента 1,1-дифенилэтилена является обратимым и добавление 40 эквивалентов алкена к { $[Tp^{Ad,iPr}]Ba(\mu-H)$ } в растворе C₆D₆ приводит к образованию смеси комплексов **83** и **84** в соотношении 1:7 за 6 дней.



Схема 1.29.

1.2 Комплексы Ln(III), содержащие α-арилалкильные лиганды.

Химия алкильных комплексов Ln(III) интенсивно развивается на протяжении более 30 лет, благодаря высокой реакционной способности этих соединений и огромному каталитическому потенциалу [79-81]. Гомолептические трисалкильные комплексы широко используется на практике в качестве стартовых соединений для получения новых производных редкоземельных металлов [3, 4]. Как правило, в металлоорганической химии редкоземельных металлов используются силилзамещенные метанидные лиганды CH₂SiMe₃, $CH(SiMe_3)_2$, $C(SiMe_3)_3$, обладающие значительным объемом и не содержащие β-гидридных атомов. Необходимо отметить, что использование силилзамещенных метанидных лигандов СН(SiMe₃)₂ позволило получить гомолептические производные CH₂SiMe₃, $M(R)_3(THF)_n$ только для металлов с небольшими ионными радиусами (Sc³⁺ [0.75 Å], Lu³⁺ [0.86 Å], Yb³⁺ [0.87 Å], Er³⁺ [0.89 Å], Y³⁺ [0.90 Å]; КЧ = 6 [28]), тогда как для металлов. обладающих большими ионными радиусами, образующиесы трис(алкильные) производные оказываются нестабильными даже при пониженной температуре [82]. Получение трис(алкильных) производных Ln(III) в ряде случаев также осложняется образованием *ate*-комплексов вследствие координационной ненасыщенности металлоцентра: $[Ln(CH_2SiMe_3)_4][Li(Solv)_n]$ (Ln = Y, Er, Yb; Solv = THF, n = 4; ТМЭДА, n = 2) [83], [Ln(CH₂SiMe₃)₃Cl][Li(THF)₄] (Ln = Er, Yb) [83], {La[CH(SiMe_3)_2]_3(μ -Cl)Li(pmdeta)} = N.N.N'.N'''-(pmdeta пентаметилдиэтилентриамин) [84], [LiLn(tBu)₄(THF)_x] (Ln = Sm, Er, Yb) [85]. Напротив, использование бензильных лигандов (PhCH₂⁻, *o*-Me₂NC₆H₄CH₂⁻) позволило получить гомолептические производные практически для всех редкоземельных металлов Ln(CH₂Ph)₃(THF)₃ [34, 38, 86-89], (*o*-Me₂N-C₆H₄CH₂)₃Ln [34, 35, 90-91].

1.2.1 Бензильные комплексы Ln(III)

Основным способом получения бензильных производных Ln(III) являются обменные реакции LnHal₃ (Hal = Cl, Br, I) с бензильными производными щелочных металлов. Так была получена и охарактеризована серия шестикоординационных

трис(бензильных) комплексов (PhCH₂)₃Ln(THF)₃ (Ln = Sc (**88**) [86], Y (**89**) [34, 87, 88], Lu (**90**) [86], Er (**91**) [88], Ho (**92**) [38], Dy (**93**), Gd (**94**), Sm (**95**), Nd (**96**), Pr (**97**), Ce (**98**), La (**99**) [88, 89] (Схема 1.30). Для металлов с небольшими ионными радиусами было показано, что растворение комплексов Sc **88** и Er **91** в толуоле и дальнейшее удаление растворителей сопровождается декоординацией одной молекулы $T\Gamma\Phi$ и приводит к образованию пяти-координационных комплексов (PhCH₂)₃Ln(THF)₂ (Ln = Sc (**85**) [86], Er (**87**) [38]) (Схема 1.30). Трис(бензильный) комплекс (PhCH₂)₃Lu(THF)₂ (**86**) также был получен по обменной реакции в $T\Gamma\Phi$ с последующем нагревом в толуоле [92].



Схема 1.30.

Методом РСА было показано, что для ионов редкоземельных металлов с небольшими ионными радиусами (Sc³⁺ 0.745 Å, Lu³⁺ 0.861 Å, Er³⁺ 0.890 Å; KЧ = 6 [28]) возможно также образование как 5-ти координационных (**85–87**), так и шестикоординационных (**88**, **90** и **91**) комплексов за счет координации на металлоцентр вдух, либо трех молекул ТГФ соответственно. Для редкоземельных

металлов с большими ионными радиусами характерно образование трис(бензильных) производных в виде аддуктов с тремя молекулами ТГФ (КЧ = 6). Было обнаружено, что тип связывания карбанионного лиганда в трис(бензильных) комплексах зависит от ионного радиуса металлоцентра, и с его ростом происходит увеличение расстояний Ln–C_a и количества невалентных взаимодействий Ln····C_{Ar} (Таблица 1.5).

Несмотря на то, что получить трис(бензильные) производные удалось практически для всех редкоземельных металлов как начала, так и конца ряда, в случае Yb(III), для которого существует стабильное двухвалентное состояние, обменная реакция YbI₃(THF)_{3.5} с 3 эквивалентами KCH₂Ph сопровождалась частичным восстановлениемYb(III) до Yb(II) [88]. Продуктом реакции оказался смешанно-валентный комплекс $[Yb^{2+}(CH_2Ph)(THF)_5]^+[Yb^{3+}(CH_2Ph)_4(THF)_2]^-$ (100; Схема 1.31), представляющий собой разделенную ионную пару. Катионная часть в комплексе 100 содержит ион Yb(II), ковалентно связанный с одним бензильным лигандом по к¹-CH₂ типу (Yb–CH₂: 2.566(14) Å) и пять координированных молекул THF; анионная часть представлена катионом Yb(III) ковалентно связанными счетырьмя бензильными группам, а также двумя координированными молекулами TГФ.



Схема 1.31.

В работах [34, 89] было описано получение трис(бензильных) комплексов лантана, содержащих в *пара*-положении фенильных колец метильные (4-MeC₆H₄CH₂)₃La(THF)₃ (**101**) [89] и *трет*-бутильные группы (4*t*BuC₆H₄CH₂)₃La(THF)₃ (**102**, Схема 1.32) [34]. Комплексы **101** и **102** были синтезированы по обменным реакциям LaCl₃ с соответствующими бензилкалиевыми производыми в ТГФ. Проведение аналогичной реакции LaCl₃ с *in-situ* гененрированным бензилкалиевым производным o-Me₃Si-C₆H₄CH₂K в соотношении 1:3 приводит к образованию *ate*-комплекса [(o-Me₃Si-C₆H₄CH₂)₄La]⁻[Li(THF)₄]⁺ (**103**, Схема 1.32) [35], в котором атом Li появляется вследствие неполного Li–K обмена при металлировании o-Me₃Si-C₆H₄CH₃ супероснованием Шлоссера *n*BuLi/KOCEt₂Me.



Схема 1.32.

Согласно РСА в нейтральных коплексах **101** и **102** координационное окружение металлоцентра представляет собой искаженный октаэдр. При этом в случае **101** каждый 4-MeC₆H₄CH₂ лиганд координирован на металлоцентр по η^2 - $C_{\alpha}C_{ipso}$ типу, тогда как в **102** один лиганд координирован на ион La³⁺ по η^2 - $C_{\alpha}C_{ipso}$, а остальные два являются связаны только ковалентной связью C_{α} с ионом металла (Таблица 1.5). Необходимо также отметить, что расстояния La…C_{ipso} в **102** (2.882(2) Å) значительно меньше аналогичных расстояний La…C_{ipso} в **101** (2.960(2)–2.989(3) Å). В *аte*-комплексе **103**, анионная часть содержит ион La³⁺, ковалентно связанный с четырьмя бензильными лигандами (Ln–C_α 2.650(5)–2.729(5) Å), два из которых координированы на металлоценр по η^2 -C_αC_{ipso} типу, а оставшиеся два по η^3 -C_αC_{ipso}Cortho.

Трис(бензильные) комплексы 99, 101 могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения моно- и дикатионных комплексов. Так, стехиометрические реакции 99, 101 с кислотой Бронстеда [PhNMe₂H][BPh₄] позволяют получить соответсвующие бис(бензил) монокатионные комплексы [La(CH₂C₆H₄R)₂(THF)₄][BPh₄] (R = H (104), R = Me (105), Схема 1.33). Протонолиз

комплексов 99, 101 двумя эквивалентами кислоты [PhNMe₂H][BPh₄] позволяет получить редкие примеры дикатионных комплексов $[La(CH_2C_6H_4R)(THF)_6]^{2+}[BPh_4]_2$ (R = H (106), R = Me (107) Схема 1.33). Согласно данным ¹Н ЯМР спектроскопии при переходе от нейтральных к моно- и дикатионным производным сигналы метиленовых фрагментов La-CH₂ смещаются в область слабого поля (для 99, 104 и 106 $\delta_{\rm H}$ 1.41, 1.74 и 1.85 м.д.; для 101, 105 и **107** $\delta_{\rm H}$ = 1.36, 1.63 и 1.79 м.д.) [89], что свидетельствует об уменьшении эффективного отрицательного заряда на карбанионном атоме углерода вследствие увеличения бензильного лиганда положительного заряда на металлоцентре.



Схема 1.33.

В кристаллическом состоянии монокатионный 104 и дикатионный 107 комплексы являются разделенными ионными парами. Наличие бо́льшего положительного заряда на ионе металла в комплексе 104 приводит к значительному укорачиванию связи La–C (2.592(2)–2.649(4) Å для 104; 2.639(2)–2.649(2) Å для 99). При переходе к дикатионному 7-ми координационному комплексу 107 координационное окружение иона металла, состоящее из 6 молукул ТГФ и одного бензильного лиганда, образует пентагональную бипирамиду с 5-ю молекулами ТГФ в экваториальных положениях. Длина связи La–C в 107 значительно меньше (2.534(3) Å) по сравнению с исходным нейтральным комплексом 101 (2.6163(19)–2.634(2)Å), однако при этом η^2 -С_аС_{ірзо} тип координации бензильного лиганда сохраняется.

В работах [93, 94] было продемонстрировано, что молекулы ТГФ могут быть замещены в координационной сфере трис(бензильных) комплексов на азот-

46

содержащие макроциклические лиганды. Например, добавление тридентатного 1,4,6-триметил-6-пирролидин-1-ил-1,4-диазоциклогептана позволяет заместить координированные молекулы ΤΓΦ В комплексах 88, 99 И получить соответствующие аддукты $(C_6H_5CH_2)_3Ln\{6-Me-6-C_4H_8N-1,4-(CH_2)_5(NMe)_2\}$ (Ln = Sc (108), La (109), Схема 1.34) [93]. Аналогичное замещение координированных молекул ТГФ наблюдается и при обработке 101 тридентатным азотсодержащим лигандом Me₃-TACN (1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононан), в результате которой происходит образование комплекса (Me₃-TACN)La(CH₂C₆H₄Me-4)₃ (110, Схема 1.34) [94].



Схема 1.34

В комплексе **108**, также как и в исходном **88**, бензильные лиганды координированы по κ^1 - C_{α} типу, тогда как в **109** бензильные лиганды связаны с металлоцентром по κ^1 - C_{α} , η^2 - $C_{\alpha}C_{ipso}$ и η^3 - $C_{\alpha}C_{ipso}C_{ortho}$ соответственно. В случае **110** только один бензильный лиганд координирован по η^2 - $C_{\alpha}C_{ipso}$ типу на металлоцентр, оставшиеся два образуют только ковелентную связь Ln– C_{α} .

Таблица 1.5. Некоторые расстояния и валентные углы в бензильных комплексах.						
Комплекс	Тип координации	$M – C_{\alpha}$	$M{\cdots}C_{ipso}$	$\angle C_{\alpha} - M - C_{\alpha}$	$\angle M - C_{\alpha} - C_{ipso}$	
	*	2.299(2)		115.76(6)		
$(C_{6}H_{4}CH_{2})_{3}Sc(THF)_{2}(85)$	$3^{*}\kappa^{1}$ -C _a	2.281(2)		120.91(6)		
		2.289(2)		123.33(6)		
	2*l C	2.380(3)		114.38(10)		
$(C_6H_4CH_2)_3Lu(THF)_2(86)$	$2^{\circ} \text{ K} - \text{C}_{\alpha}$ $1 \text{ * } m^2 \text{ C} \text{ C}_{\alpha}$	2.401(3)	2.920(3)	121.59(10)	94.9(2)	
	$1 \cdot \eta - C_{\alpha} C_{ipso}$	2.404(3)		123.98(9)		
	2*l C	2.416(2)		114.12(6)		
$(C_6H_4CH_2)_3Er(THF)_2(87)$	$2^{\circ} \text{ K} - \text{C}_{\alpha}$ $1 \text{ * m}^2 \text{ C} \text{ C}$	2.434(2)	2.902(2)	121.34(6)	92.9(1)	
	$\Gamma^{*}\eta^{-}-C_{\alpha}C_{ipso}$	2.437(2)		124.48(6)		
		2.308(3)		89.79(9)		
(C ₆ H ₄ CH ₂) ₃ Sc(THF) ₃ (88)	$3^{*}\kappa^{1}$ -C _a	2.309(3)		92.67(9)		
		2.317(3)		93.61(9)		
		2.452(3)		91.14(12)		
$(C_6H_4CH_2)_3Y(THF)_3(89)$	$3^{*}\kappa^{1}$ -C _a	2.459(3)		92.83(13)		
		2.463(3)		95.65(12)		
	$3^{*}\kappa^{1}$ -C _a	2.404(7)		90.2(2)		
$(C_6H_4CH_2)_3Lu(THF)_3(90)$		2.408(4)		93.3(2)		
		2.413(5)		95.0(2)		
		2.442(5)		91.7(2)		
$(C_6H_4CH_2)_3Er(THF)_3(91)$	$3^{*}\kappa^{1}$ -C _a	2.445(5)		92.6(2)		
		2.446(7)		95.98(16)		
		2.443(3)		91.13(9)		
(C ₆ H ₄ CH ₂) ₃ Ho(THF) ₃ (92)	$3^{*}\kappa^{1}$ -C _a	2.453(2)		92.71(10)		
		2.457(2)		96.26(8)		
(C ₆ H ₄ CH ₂) ₃ Dy(THF) ₃ (93)		2.458(5)		91.05(16)		
	$3^{*}\kappa^{1}$ -C _a	2.461(4)		92.3(2)		
		2.465(4)		96.65(15)		
		2.485(8)		90.9(3)		
$(C_{6}H_{4}CH_{2})_{3}Gd(THF)_{3}(94)$	$3^{*}\kappa^{1}$ -C _a	2.490(10)		92.2(3)		
		2.506(9)		98.5(3)		

(C ₆ H ₄ CH ₂) ₃ Sm(THF) ₃ (95)	2* $1 - 1 - 2$	2.517(4)		96.41(14)	
	$2^{*} \kappa^{2} - C_{\alpha} / 1^{*} \eta^{2} - C_{\alpha}$	2.537(4)	2.836(3)	111.24(14)	86.4(2)
	$C_{\alpha}C_{ipso}$	2.536(4)		120.24(13)	
	$3^*\eta^2$ -C _a C _{ipso}	2.560(2)	2.973(2)	110.65(8)	91.10 (14)
$(C_{6}H_{4}CH_{2})_{3}Nd(THF)_{2}(96)$		2.570(2)	2.984(2)	113.27(8)	91.13(14)
		2.572(2)	3.013(2)	114.08(8)	93.40(14)
		2.591(7)	2.989(7)	111.3(2)	91.2(5)
$(C_6H_4CH_2)_3Pr(THF)_2(97)$	$3*n^2-C_{\alpha}C_{inso}$	2.591(7)	2.991(7)	113.2(2)	92.3(5)
		2.596(7)	3.013(7)	114.7(3)	90.8(5)
		2.600(2)	2.965(2)	111.84(7)	89.2(1)
$(C_6H_4CH_2)_3Ce(THF)_2(98)$	$3*\eta^2$ -C _a C _{ipso}	2.611(2)	2.976(2)	114.18(7)	89.8(1)
		2.614(2)	3.000(2)	115.14(7)	91.3(1)
		2.639(2)	2.968(2)	112.83(7)	88.05(13)
$(C_{6}H_{4}CH_{2})_{3}La(THF)_{2}(99)$	$3*\eta^2$ -C _a C _{ipso}	2.648(2)	2.972(2)	114.73(7)	88.09(13)
	1	2.649(2)	2.994(2)	115.91(7)	89.53(14)
	$3*\eta^2$ - $C_{\alpha}C_{ipso}$	2.627(2)	2.960(2)	112.89(6)	89.6(1)
(4-MeC ₆ H ₄ CH ₂) ₃ La(THF) ₃ (101)		2.634(2)	2.989(3)	112.64(6)	88.0(1)
		2.6163(19)	2.961(2)	115.58(6)	88.8(1)
	$2* \kappa^1$ -Ca $1*\eta^2$ -CaCipso	2.623(2)		113.61(8)	
$(4-tBuC_6H_4CH_2)_3La(THF)_3$ (102)		2.632(2)	2.882(2)	111.95(8)	84.36(2)
		2.645(2)		118.08(7)	
$(C \cup C \cup C \cup S_{2}) (C \cup C \cup S_{2}) (C \cup$	$3^{*}\kappa^{1}$ -C _a	2.295(2)		95.33(7)	
$(C_6H_5CH_2)_3Sc\{6-Me-6-C_4H_8N-1,4-$		2.314(2)		96.73(7)	
$(CH_2)_5(INME)_2)$ (108)		2.341(2)		91.60(7)	
$(C \cup C \cup) \cup (C \cup N \cap (C \cup N \cup A))$	$\frac{1^* \kappa^1 - C_\alpha}{1^* \eta^2 - C_\alpha C_{ipso}}$	2.716(7)	2.965(6)	94.2(2)	97.7(4)
$(U_6H_5U_{H_2})_3La\{0-Me-b-U_4H_8N-1,4-(UL_1),(Me_2)\})$		2.633(7)		100.6(2)	$\frac{8}{}$
$(C\Pi_2)_5(INIV[C)_2)$ (109)	$1*\eta^3$ -C _a C _{ipso} C _{ortho}	2.661(7)	5.154(7)	117.7(2)	90.0(4)
	2*l C	2.641(7)		105.1(2)	
(Me ₃ -TACN)La(CH ₂ C ₆ H ₄ Me-4) ₃ (110)	$2^{*}\kappa^{-}C_{\alpha}$ $1^{*}\eta^{2}-C_{\alpha}C_{ipso}$	2.605(9)	2.959(7)	115.9(2)	87.9(4)
		2.662(7)		117.6(3)	

Использование о-диметиламинобензильного лиганда [CH₂C₆H₄NMe₂-*o*], содержащего NMe₂ группу в *орто*-положении фенильного кольца, способную координироватся на металлоцентр, позволило получить первый пример гомолептических редкоземельных металлов (o-Me₂N-C₆H₄CH₂)₃Sc (111) с освязанными карбанионными лигандами. Синтез 111 был описан более 40 лет назад [90], однако структурно охарактеризовать его удалось совсем недавно [91]. Позднее по обменным реакциям LnHal₃ (Hal = Cl, I) с тремя эквивалентами Li $M(CH_2C_6H_4NMe_2-o)$ (M или K) была получена серия трис(о-= диметиламинобензильных) комплексов лантаноидов (o-Me₂N-C₆H₄CH₂)₃Ln (Ln = Y (112) [35]; Yb (113), Ho (114), Dy (115), Sm (116), Nd (117) [34] La (118) [35]; Схема 1.35). Трис(о-диметиламинобензильные) комплексы редкоземельных металлов продемонстрировали уникальную термодинамическую устойчивость. Авторы [35] отмечают, что при комнатной температуре соединения 112–118 могут храниться более 4-х месяцев без каких-либо признаков разложения. В растворе комплексы 112-118 также оказались стабильны, и заметных признаков их разложения не наблюдалось даже через 12 часов при 75 °С.



Схема 1.35.

Согласно РСА в комплексе Sc 111, имеющем наименьший ионный радиус металлоцентра [28], два $[CH_2C_6H_4NMe_2-o]^-$ лиганда являются бидентатными и связаны с ионом металла по κ^2 -C,N типу, в то время как третий $[CH_2C_6H_4NMe_2-o]^-$ лиганд связан с металлоцентром только за счет σ -связи Sc–C. Количественная

оценка стекики лигандов в 111 [91], показало, что телесный угол монодентатной группы $[CH_2C_6H_4NMe_2-o]^-$ на ~10% меньше телесного угла для бидентатных κ^2 -C,N групп. Для металлов с большими ионными радиусами (комплексы 112–118) все три [CH₂C₆H₄NMe₂-o]⁻ лиганда являются бидентатными. С увеличением ионного радиуса Ln³⁺ в комплексах происходит увеличение ионности связи Ln-C. Это проявляется в увеличении длин Ln-C_a и одновременном уменьшении расстояний Ln···C_{Ar}. Так, в комплексе La **118** среднее значение Ln···C_{Ar} (2.853(2)–2.928(2) Å) всего на 9.4% больше расстояний La-Ca (2.635(3)-2.661(2) Å), тогда как в комплексе Yb 113 эта разница составляет 17.1% (Yb…CAr 2.759(3)-2.939(3) Å; Yb-C_a 2.404(3)-2.433(3) Å). Авторы [34] также отмечают уменьшение угла $\angle C_{\alpha}$ -М-N при переходе от меньших к большим ионам Ln³⁺, что также связано с увеличением делокализации заряда по [CH₂C₆H₄NMe₂-o]⁻ лиганду. Аналогичная тенденция увеличения ионного характера связывания Ln-[CH₂C₆H₄NMe₂-0] наблюдается и в растворе. Об этом свидетельствуют значения констант спинспинового взаимодействия ¹J_{CH} для бензильного атома углерода. В случае соединения La **118** ¹*J*_{CH} составляет 142.8 Гц, тогда как для У аналога **112** всего 133.2 Гц, что свидетельствует о более выраженном sp³-гибридном характере атома C_{α} в комплексе У 112[35].

Таблица 1.6. Некоторые расстояния и валентные углы в о-диметиламинобензильных комплексах.							
Комплекс	Тип координации	M–C _a	MC _{ipso}	MCortho	∠C _α -M-N	диэдральный угол MCN и CCCN	
	$1^* \kappa^1$ -C _a	2.275(2)			68.31(5)		
(o-Me ₂ N-C ₆ H ₄ CH ₂) ₃ Sc (111)	$2* \kappa^2$ -C _a N	2.297(2)			72.92(5)	122.47	
		2.307(2)			73.04(6)	132.22	
	$1*c^2 C N$	2.458(3)	2.754(2)	2 802(3)	68.60(9)	105.92	
(o-Me ₂ N-C ₆ H ₄ CH ₂) ₃ Y (112)	$1 \times -C_{\alpha}$	2.471(3)	2.734(3)	2.802(3)	68.63(9)	104.37	
	$2 \cdot \eta - C_{\alpha} C_{ipso} C_{ortho} N$	2.487(3)	2.788(3)	2.807(3)	69.10(8)	110.72	
		2.404(3)	2.759(3)	2.811(3)	69.0(1)	106.75	
$(o-Me_2N-C_6H_4CH_2)_3Yb(113)$	$3* \eta^4$ -C _a C _{ipso} C _{ortho} N	2.420(3)	2.790(3)	2.826(30	69.2(1)	113.37	
		2.433(3)	2.871(3)	2.939(3)	70.02(9)	108.33	
		2.444(3)	2.756(3)	2.800(2)	67.74(8)	106.07	
$(o-Me_2N-C_6H_4CH_2)_3Ho$ (114)	$3* \eta^4$ -C _a C _{ipso} C _{ortho} N	2.471(2)	2.786(2)	2.809(3)	68.20(8)	110.75	
		2.514(3)	2.869(2)	2.923(3)	69.13(8)	104.21	
		2.455(2)	2.764(2)	2.815(2)	68.28(8)	110.32	
$(o-Me_2N-C_6H_4CH_2)_3Dy (115)$	$3* \eta^4$ -C _a C _{ipso} C _{ortho} N	2.470(2)	2.793(2)	2.817(2)	68.45(7)	105.85	
		2.485(2)	2.863(2)	2.917(2)	68.83(7)	104.89	
		2.514(3)	2.786(3)	2.822(3)	66.9(1)	103.54	
$(o-Me_2N-C_6H_4CH_2)_3Sm(116)$	$3* \eta^4$ -C _a C _{ipso} C _{ortho} N	2.532(3)	2.815(3)	2.842(3)	66.9(1)	102.27	
		2.547(3)	2.871(3)	2.911(4)	67.0(1)	107.29	
		2.558(3)	2.809(3)	2.837(3)	66.01(9)	101.89	
$(o-Me_2N-C_6H_4CH_2)_3Nd(117)$	$3* \eta^4$ -C _a C _{ipso} C _{ortho} N	2.559(3)	2.883(3)	2.854(3)	66.23(8)	105.96	
		2.586(3)	2.838(3)	2.908(3)	66.41(9)	102.71	
		2.635(3)	2.853(2)	2.881(2)	64.58(7)	100.99	
$(o-Me_2N-C_6H_4CH_2)_3La$ (118)	$3* \eta^4$ -C _a C _{ipso} C _{ortho} N	2.638(2)	2.886(2)	2.899(2)	64.64(8)	101.81	
		2.661(2)	2.913(2)	2.928(2)	64.87(8)	104.13	

В ряде работ трисбензильные комплексы Ln(III) были использованы в качестве стартовых реагентов для получения гетеролептических производных.

Реакция трис(o-диметиламинобензильных) комплексов Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₃ (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) [35, 90, 95] с замещенными циклопентадиенами СрН $(CpH = C_5Me_4H_2, C_5Me_5H, C_5Me_4HSiMe_3, C_5Me_5HEt)$ приводит к образованию соответствующих безсольватных моноциклопентадиенильных производных $CpLn(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ ($Cp = C_5Me_4H$, Ln = Sc (119) [96], Y (120) [97]; $Cp = C_5Me_5$, $Ln = Sc (121) [96], Y (122) [97]; Cp = C_5Me_4Et, Ln = Y (123) [97]; Cp = C_5Me_4SiMe_3,$ Ln = Sc (124) [96], Y (125) [97], La (126), Ce (127), Pr (128), Nd (129), Sm (130) [95]; 1.36). Проведение аналогичных реакций «супер»-объемным Схема С циклопентадиеном C₅(C₆H₄nBu-4)₅H (Cp^{BIG}H) приводит к образованию комплексов $Cp^{BIG}Ln(CH_2C_6H_4NMe_2)_2$ (Ln = Y (131), Dy (132), Nd (133), Tm (134) [98]; Схема 1.36). В работе Нои [99] по реакции элиминирования алкана были получены бис(аминобензильные) производные $[L^{R}]Ln((CH_{2}C_{6}H_{4}NMe_{2})_{2}(Ln = Sc (135-137),$ LnY (138), Gd (139)), координированные хиральным циклопентадиенильным лигандом, содержащим бинафтильный фрагмент. (Схема 1.36)





В работах [100, 101] в качестве альтернативного способа получения гетеролептических моноциклопентадиенил бис(бензильных) комплексов Ln(III) $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2Ph)_2(THF)$ (140), $(C_5Me_4SiMe_2Ph)Sc(CH_2Ph)_2(THF)$ (141) [100] и $(C_5Me_5)Gd(CH_2Ph)_2(THF)$ (142) [101]) использовались обменные реакций

галогенидов лантаноидов $ScCl_3$ и $GdBr_3$ с эквимолярными количествами циклопентадиенидов щелочных металлов CpM (M = Li, K) и двумя эквивалентами бензильных производных PhCH₂M' (M' = K, MgCl) (Схема 1.37).



Схема 1.37.

В работе [37] был получен бис(бензильный) комплекс, координированный флуоренильным лигандом с донорным пиридильным фрагментом в боковой цепи $(\eta^3-C_{13}H_8-C_5H_4N)Y(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2(THF)$ (143, Схема 1.38). Соединение 143 характеризуется ассиметричным η^3 -алильным/ κ^1 -N-типом координации флуоренильного фрагмента, которая реализуется за счет трех атомов углерода флуоренильного фрагмента и атома азота пиридинового заместителя. Согласно РСА длины связей Ln–C, Ln–N в 143 очень близки к соответствующим значениям в исходном комплексе 112 (Таблица 1.7).



Схема 1.38.

Моноанионные гетероциклические ди- и тетразамещенные пирролильные [102] и фосфолильные [103] лиганды были использованы для синтеза бис(*о*-диметиламинобензильных) комплексов редкоземельных металлов.

При проведении стехиометрических реакций трис(одиметиламинобензильных) комплексов $Ln(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_3$ (Ln = Sc (111), Y (112), La (118)) с замещенными пироллами 2,5-*t*Bu₂C₄H₂NH и C₄Me₄NH с хорошими

образуются соответствующие моно(пирролил) выходами бис(одиметиламинобензильные) комплексы (η^1 -C₄Me₄N)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂ (144) и $(\eta^{5}-2,5-tBu_{2}C_{4}H_{2}N)Ln(CH_{2}C_{6}H_{4}NMe_{2}-o)_{2}$ (Ln = Sc (145), Y (146), La (147)) (Cxema 1.39; [102]). Необходимо отметить, что варьирование объема заместителей пиррольного кольца приводит к изменению типа его координации на ион металла. Так, в случае 2,5-*t*Bu₂C₄H₂N лиганда в комплексах 145–147 наблюдается η⁵координация пиррольного кольца, тогда как для комплекса 144 лиганд С₄Ме₄N координирован по к¹-N-типу [102]. Проведение обменных реакций 2,5-ди-третбутил-3,4-диметилфосфолида калия [K(Dtp)] с YCl₃ или SmI₃(THF)_{3,5} (в соотношении 1:1) и последующее добавление двух эквивалентов К(CH₂C₆H₄NMe₂образованию безсольватных моно(фосфолил) o)приводит К бис(одиметиламинобензильных) комплексов (Dtp)Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂ (Ln= Y (149), Sm (150); Схема 1.39; [103]). Скандиевый аналог (Dtp)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*) (148; Схема 1.39; [103]) был получен как по реакции 1*H*-фосфола с [Sc(CH₂C₆H₄NMe₂o]₃] в толуоле, так и по обменной реакции [(Dtp)ScCl₂(py)]₂ с K(CH₂C₆H₄NMe₂-o). В соединениях **148–150** фосфолильный лиганд координирован по η⁵-типу.



Согласно РСА в комплексах 144–150 введение гетероатом-замещенных карбоциклических лигандов приводит к более выраженному ковалентному характеру связи Ln–C_a по сравнению с исходными гомолептическими комплексами [Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₃]. Так, в 144–150 значения длин связей Ln–C_a меньше, а $\angle C_{\alpha}$ –M–N становится больше по сравнению с исходными трис(o-диметиламинобензильными) производными 111, 112, 118 (Таблица 1.7). Необходимо отметить, что невалентные взаимодействия Ln—C_{Ar} в 144–150 менее выражены по сравнению с исходными производными [Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₃] (Sm…C_{ipso} и Sm…C_{ortho}: 2.981(4) и 3.029(3) Å для Sm 150; 2.815(3) и 2.842(3) Å для Sm 116).

Таблица 1.7. Некоторые расстояния и валентные у	тлы в бензильных ком	плексах с ка	рбоциклическ	сими лиагнда	ΜИ.		
Комплекс	Тип координации	M–C _a	M…C _{ipso}	$M \cdots C_{ortho}$	∠C _α –M–N	Ln…Cp	
$(m^3 C \cup L \cup C \cup N) V(C \cup C \cup N) M_2 \rightarrow (T \cup E) (142)$	$2* \eta^4$ - $C_{\alpha}C_{ipso}C_{ortho}N$	2.427(5)	2.800(5)	2.851(5)	68.5(1)		
$(1 - C_{13}\pi_8 - C_{5}\pi_4\pi) I(C\pi_2 C_{6}\pi_4\pi\pi_2 - O_{2}(1\pi_7) (143)$		2.468(5)	2.774(5)	2.808(5)	70.1(2)		
$(n^{1} \cap M_{0}, N) S_{0}(C \cup C \cup N) M_{0} = 0) = (144)$	2* - 2 C N	2.221(4)			74.48		
$(1 - C_4 M e_4 N) SC(C H_2 C_6 H_4 N M e_2 - 0)_2 (144)$	$Z^{+}K - C_{\alpha}IN$	2.223(4)			75.07		
$(m^5 2.5 \pm D_{\rm H}, C, H, N) S_2(CH, C, H, NM_{25}, a)_2$ (145)	$2* \kappa^2 - C_{\alpha} N$	2.285(2)			71.09	2.236(2)	
$(1 - 2, 5 - 15u_2C_4H_2W)SC(CH_2C_6H_4WWe_2 - 0)2(145)$		2.290(2)			71.66		
$(m^5 2.5 \text{ tPu}_{12}, \mathbb{U}_{12}, \mathbb{N}) \vee (\mathbb{C} \cup \mathbb{U}_{12}, \mathbb{U}_{12}, \mathbb{N}) \times (146)$	$2* r^2 C N$	2.443(2)			67.93	2.400(2)	
$(1 - 2, 5 - t D u_2 C 4 1 1_2 1 v) 1 (C 1 1_2 C 6 1 1_4 1 v 1 c_2 - 0)_2 (140)$	2° K -C _a IN	2.457(3)			69.54		
$(m^5 2.5 \pm D_{\rm H}, C, H, N)$ $(CH, C, H, NM_{\rm O}, a)$, (147)	κ^2 -C _a N	2.554(5)			65.57	2 566(1)	
$(1 - 2, 5 - 1 B u_2 C 4 11_2 1 n) La(C11_2 C_6 11_4 1 n) N le_2 - 0)_2 (147)$	η^4 -C _a C _{ipso} C _{ortho} N	2.621(6)	2.936(7)	2.937(7)	64.97	2.300(1)	
$(Dtr)S_{2}(CU, C, U, NM_{2}, -)$ (149)	$2* r^2 C N$	2.283(3)			69.94	2.358(2)	
(Dtp)Sc(C112C61141(Mc2-0)2(148))	$2 \cdot \mathbf{K} - \mathbf{C}_{\alpha} \mathbf{N}$	2.289(3)			71.13		
$(Dtn)V(CH_{c}C_{c}H_{c}NM_{c}, a)$, (140)	$2*\eta^3$ - $C_{\alpha}C_{ipso}N$	2.433(3)	3.013(5)		67.43	2.521(2)	
$(D(p)) + (CH_2C_6H_4(N(Me_2-0))2) + (149)$		2.447(4)	3.025(5)		68.56		
$(D_{tr})S_{tr}(CU, C, U, N_{tr})$ (150)	$\eta^3 - C_{\alpha} C_{ipso} N$	2.505(3)	2.981(4)	3.029(3)	66.41	2.582(2)	
(D(p)S)((C)(2))(C)(2)(130)	η^4 -C _a C _{ipso} C _{ortho} N	2.519(4)	3.022(4)		67.61		

Хелатные моноанионные амидинатные, гуанидинатные и дииминофосфинатные лиганды нашли широкое применение в химии редкоземельных металлов, в том числе они являются подходящим лигандым окружением для синтеза моно- и бис(алклиьных) производных [104].

В работах [89, 105] по реакциям $La(CH_2Ph)_3(THF)_3$ с объемными бензамидинами [PhC(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]H, [tBuC(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]H были получены амидинатные бис(бензильные) комплексы лантана [RC(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]La(CH₂Ph)₂(THF) (R = Ph (151) [89,105], tBu(152) [105]) (Схема 1.40). Согласно PCA в комплексе 152 оба бензильных лиганда координированы с ионом La^{3+} по η^2 типу, однако в случае 151 бензильные лиганды координированы по η^3 - и η^2 -типу [105].

Реакция элиминирования алкана оказалась эффективным методом синтеза моно(амидинат) бис(*o*-диметиламинобензильных) комплексов [PhC(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂ (Ln = Sc(153) [106], Y (154) [107], Lu (155) [106]; Схема 1.40). Комплексы 153–155 и [Me₂NC₆H₄CH₂C(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂ (Ln = Sc (156), Lu (157)) также могут быть получены и по обменным реакциям безводных LnCl₃ с амидинатами лития [RC(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]Li (R = Ph, CH₂C₆H₄NMe₂-*o*) и LiCH₂C₆H₄NMe₂-*o* [108].



Схема 1.40.

Комплексы [PhC(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂ **155**–**155** реагируют с AlMe₃ (в соотношении 1:5 для Y; в соотношении 1:3 для Sc и Lu) в толуоле при комнатной температуре, давая соответствующие тетраметилалюминатные производные [PhC(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]Ln[(μ^2 -Me)₂AlMe₂]₂ (Ln = Sc (**158**) [106],Y (**159**) [107], Lu (**160**) [106]; Cxeма 1.41). Необходимо отметить, что при взаимодействии [PhC(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]Ln[CH₂C₆H₄NMe₂-o]₂ (Ln = Sc (**153**), Lu (**155**)) с двумя эквивалентами AlMe₃ происходит образование редких примеров метилиденовых производных {[PhC(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]Ln(μ^2 -CH₃)}₃(μ^3 -CH₃)(μ^3 -CH₂) (Ln = Sc (**161**), Lu (**162**); Схема 1.41) в виде трехъядерных комплексов, в которых три амидинатлантаноидных фрагмента связаны между собой четырьмя μ^2 - и μ^3 -мостиковыми CH₃⁻ группами и одним μ^3 -мостиковым метилиденовым лигандом CH₂²⁻ [106].





Объемный амидопиридинатный лиганд Ар* (2,6-диизопропилфенил)-[6-(2,4,6-триизопропилфенил)-пиридин-2-ил]амин) также был использован для бис(бензильных) синтеза производных редкоземельных металлов Ap*Ln(CH₂C₆H₅)₂(THF) (Ln = Sc (163), Y (164), Lu (165), Er (166); Cxema 1.42). Комплексы 163-166 были получены по реакции элиминирования алкана при $Ln(CH_2C_6H_5)_3(THF)_2$ с аминопиридинами [109, 110]. PCA взаимодействии комплексов 163–166 показал наличие невалентных взаимодействий η²-С_аС_{ірво} в одном из бензильных лигандов (Ln···C_{ipso}: 2.657(2) Å в 163; 2.675(4) Å в 164; 2.668(6) Å в 165; 2.677(6) Å в 166). При этом второй бензильный лиганд связан с металлоцентром только за счет ковалентной связи Ln-C_α.



Схема 1.42.

В ряде работ [105, 111, 112] было показано, что использование β дикетиминатного лиганда позволяет получить соотвествующие бис(бензильные) комплексы {CH[C(R)N-C₆H₃iPr₂-2,6]₂}LnR"₂(THF)_n (Ln = Sc (167) R = Me, n = 0; Ln= Sc (168) R = tBu, n = 0; Ln = Y (169) R = Me, n = 1; Ln = Sc (170) R = tBu, n = ; Ln = La (171) R = Me, n = 1; Схема 1.43) по обменным реакциям β -дикетиминатдихлоридных комплексов {CH[C(R)NR']₂}LnCl₂(THF)_n с двумя эквивалентами бензиллитиевых или калиевых производных [105, 111, 112].



Схема 1.43.

Трис(пиразолил)бораты ($Tp^{R,R'}$) нашли широкое применение в качестве лигандов в химии редкоземельных металлов [113]. Одним из преимуществ $Tp^{R,R'}$ является легкость модификации заместителей пиразольного кольца. В работе [114] бис(бензильный) комплекс иттрия (Tp^{Me2})Y(CH₂Ph)₂(THF) (**172**; Схема 1.44), стабилизированный $Tp^{R,R'}$ лигандом, был получен по обменной реакции (Tp^{Me2})YCl₂(THF) с KCH₂Ph.



Схема 1.44.

В работе [114] была исследована реакционная способность бис(бензильного) комплекса иттрия **172** по отношению к бис(2,6-диизопропилфенил)карбодиимиду, фенилизоционату и фенилизотиоционату. В случае реакции **172** с эквимольным количеством 2,6-iPr₂C₆H₃N=C=NC₆H₃iPr₂-2,6 протекает внедрение карбдиимида по связи Y–C приводит к образованию бензил-амидинатного комплекса (Tp^{Me2})Y(CH₂Ph)[(2,6-iPr₂C₆H₃N)₂C(CH₂Ph) (**173**; Схема 1.45). Реакция **172** с

PhN=C=O протекает с присоединением связи Y-CH₂Ph по N=C=O фрагменту, депротонированим мигрировавшей бензильной последующим группы И $[(Tp^{Me2})Y(THF){\mu-\eta^1:\eta^3$ образованим биметаллического комплекса OC(CHPh)NPh} { μ - η^3 : η^2 -OC(CHPh)NPh}Y(Tp^{Me2})] (174; Схема 1.45). В случае реакции с PhN=C=S происходит расщепление связи C=S молекулы изотиоционата, элиминирование PhN=C(CH₂Ph)₂ и образование кластера кубанового типа [(Тр^{Me2})Ү(µ³-S)]₄ (**175**; Схема 1.45).



Схема 1.45.

Вработе [115] было показано, что при взаимодействии бис(бензильного) комплекса иттрия (Tp^{Me2})Y(CH₂Ph)₂(THF) **172**с 1-метилимидазолом в соотношении 1:2 происходит образование 6-тиядерого двадцатичетырёхчленного металломакроцикла [(Tp^{Me2})Y(μ -N,C-Im)(η^2 -N,C-Im)]₆ (Im = 1-метилимидазол, **176**; Схема 1.46). Образование металлоцикла обусловлено CH активацией связей в C2-и C5-положениях имидазольного фрагмента. Однако при взаимодействии **172** с двумя эквивалентами 1-метилбензимидазола продуктом взаимодействия является комплекс [(Tp^{Me2})Y { η^3 -(N,N,N)-N-(Me)C₆H₄NHCH=C(Ph)CN(Me) C₆H₄NH}] (**177**; Схема 1.46), образующийся в результате последовательных стадий C-H активации, раскрытия имидазольного цикла и C-C сочетания. Реакция **172** с бензтиазолом в соотношениях 1:1 и 1:2 протекает через стадии C-C сочетания и раскрытия цикла,





В работе [116] реакции метатезиса Ln–C по связи трис(одиметиламинобензильных) комплексов Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₃ с 3,6-tBu₂-1,8-(PPh₂)₂карбазолом были получены бис(аминобензильные) комплексы [3,6-tBu₂-1,8-PPh₂-C₁₂H₄N]Ln(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)₂ (Ln = Sc (179), Y (180), Er (181); Схема 1.47), в которых 3,6-tBu₂-1,8-(PPh₂)₂-карбазол выступает в качестве тридентатного PNPпинцерного лиганда. Согласно РСА в комплексе иттрия 180 тридентатный карбазольный лиганд координирован с ионом Y³⁺ по к³-PNP-типу, при этом аминобензильные лиганды являются бидентатными (к²-CN), а невалентные взаимодействия Ln…C_{Ar} не реализуются.



Схема 1.47.

Полидентатный амидинамидопиридинатный пролиганд $\{N^{Me2}NN^{Me2}C^{Me}N^{R2}\}^{-}$ (R = Me) был использован в реакции метатезиса о-связи с трис(бензильным) комплексом иттрия [117]. Продуктом реакции является бис(бензильный) комплекс иттрия $\{N^{Me2}NN^{Me2}C^{Me}N^{Me2}\}Y(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ (**182**; Схема 1.48).



Схема 1.48.

Особый интерес для исследователей представляет синтез новых типов катионных комплексов редкоземельных металлов, которые являются наиболее активными катализаторами таких практически важных процессов, как полимеризация и сополимеризации олефинов и диенов [11, 12,118-121].

В работах [96, 102] было взаимодействие показано, что бис(аминобензильных)комплексов 124 145. стабилизированных И циклопентадиенильными пироллильными лигандами, И С кислотами [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄] и [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] приводит к образованию соответствующих моно(о-диметиламинобензильных) $(n^{5}$ катионных комплексов $(\eta^{5}-2,5-^{tBu}2C_{4}H_{2}N)Sc$ $C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)(\kappa^2:F-C_6F_5)B(C_6F_5)_3$ (183)(CH₂C₆H₄NMe₂-*o*)B(C₆F₅)₄ (**184**; Схема 1.49). Соединение **183** является контактной ионной парой за счет к²:F-координации двух атомов фтора в орто- и метаположениях перфторфенильных колец аниона $[B(C_6F_5)_4]^-$ с ионом металла, в то время как соединение 184 является разделенной ионной парой. Высокий

64

положительный заряд металлоцентров в **183**, **184** приводит к зачительному укорочению длин связей Sc-C_{Cp}[,] (**183**: 2.434(3) Å; **184**: 2.476(2) Å) и Sc-CH₂ (**183**: 2.195(3) Å; **184**: 2.228(2) Å), по сравнению с исходными нейтральными комплексами (Sc-C_{Cp}[,]: **124** 2.539(2) Å; **145** 2.531(2) Å; Sc-CH₂: **124**, **145** 2.288(2) Å). При этом, в отличие от исходных нейтральных комплексов **124** и **145** в монокатионных производных **183** и **184** присутствуют невалентные взаимодействия иона металла с *unco*- и *орто*-атомами углерода фенильного кольца (**183**: Sc \cdots C_{ipso} 2.570(3) Å, Sc \cdots C_{ortho} 2.643(3) Å; **184**: Sc \cdots C_{ipso} 2.654(2) Å, Sc \cdots C_{ortho} 2.751(2) Å).

Реакция дибензильного комплекса полусэндвичевого ряда (C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂Ph)₂(THF) (**141**) с кислотой Льюиса BPh₃ приводит к образованию соответсвующего монобензил катионного комплекса [(C₅Me₄SiMe₃)Sc(CH₂Ph)(THF)_n][BPh₃(CH₂Ph)] (**185**; Схема 1.49 [100]).





В ряде работ [105, 109, 110, 122, 123] было показано, что реакция кислоты Льюиса В(C₆F₅)₃ или кислоты Бронстеда [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄] с бис(бензильными) комплексами Ln(III), содержащими объемные полидентатные амидинатные,

(Ap* (2,6-диизопропилфенил)-[6-(2,4,6амидопиридинатные = триизопропилфенил)- пиридин-2-ил]амин) и β-дикетиминатные лиганды является удобным способом получения соответствующих катионных монобензильных комплексов [{HC(C(Me)NC₆H₃iPr₂-2,6)₂}Sc(CH₂Ph)]⁺[PhCH₂B(C₆F₅)₃]⁻(**186**) [123], $[{PhC(NC_{6}H_{3}iPr_{2}-2,6)_{2}}La(CH_{2}Ph)(THF)_{3}]^{+}[BPh_{4}]^{-}$ (187) [105, 122]; $[Ap*Ln(CH_2C_6H_5)(THF)_n]^+[BPh_4]^-$ (Sc (188) [109]; Er (189) [110]; CXEMA 1.50). Согласно РСА, комплекс 186 является контактной ионной парой, образованной за счет η⁶-координации фенильного кольца бензильной группы аниона [Ph₃BCH₂Ph]⁻. В случае комплексов 187-189 происходит образование разделенный ионных пар. Необходимо отметить, что дополнительных взаимодействий металл-арен с бензильным лигандом в случае 187–189 не наблюдается.





На сегодняшний день известно несколько примеров образования бензильных комплексов редкоземельных металллов за счет внутримолекулярной активации sp³-гибридных *орто*-CH-связей метильных групп 2,6-диметилфенильных, либо 2,4,6-триметилфенильных заместителей вспомогательного лиганда высоко реакционноспособнами связями Ln–R. Так, при попытках синтеза бис(алкильных) производных [L]LnR₂ с амидопиридинатными, амидинамидопиридинатными, анилидофосфинимиными и фосфинимино-амидиновыми лигандами образующиеся бис(алкильные) комплексы оказались нестабильны и претерпевали

66

внутримолекулярную активацию С-Н связей, сопровождающуюся элиминированием одной из алкильных групп в виде алкана RH и образованием новой бензильной связи Ln–CH₂Ar с образованием гетероалкильных комплексов **190–193** (Схема 1.51) [117, 124-126].



Схема 1.51.

Комплексы 190–193 содержат две различные связи Ln–C, которые демонстрируют различную реакционную способность. Так при взаимодействии комплекса 190, содержащего связи Y–CH₂SiMe₃ и Y–CH₂Ar, с двумя эквивалентами PhSiH₃ метатезису σ-связи Ln–C подвергается только связь Y–CH₂SiMe₃, тогда как связь Y–CH₂Ar инертна к действию PhSiH₃. Продуктом взаимодействия является димерный бензил-гидридный комплекс 194 (Схема 1.52).



Схема 1.52

В работе [117] была исследована реакционная способность гетероалкильного комплекса **191** по отношению к килотам Льюиса (B(C₆F₅)₃) и Бронстеда ([HNEt₃][BPh₄]). При взаимодействии **191** с B(C₆F₅)₃ в d₈-толуоле при -40 °C происходит мгновенное образование цвиттер-ионного соединения

 $\{N^{Me2}NN^{Me2}C^{Me}N^{Me}CH_2B(C_6F_5)_3\}YCH_2SiMe_3(THF)$ (195; Схема 1.53). Соединение является продуктом хемоселективного разрыва связи Y–CH₂C₆H₃(Me)N–, в то время связь Y–CH₂SiMe₃ не затрагивается. Напротив, при взаимодействии комплекса 191 с [HNEt₃][BPh₄] в ТГФ при –20 °C протекает протонолиз связи Y–CH₂SiMe₃, сопровождающейся элеминированием SiMe₄ и образованием катионного бензильного комплекса [$\{N^{Me2}NN^{Me2}C^{Me}N^{Me}CH_2\}Y(THF)_n]^+[BPh_4]^-$ (196; Схема 1.53). Однако при проведении реакции 191 с амино-бораном NH₃·BH₃ в толуоле при комнатной температуре происходит протонолиз обеих связей Y-CH₂SiMe₃ и Y-CH₂Ar и образование комплекса [$\{N^{Me2}NN^{Me2}C^{Me}N^{Me2}\}Y(\mu-NHBH_3)]_2$ (198; Схема 1.53; [117]).



Схема 1.53

1.2.2 Дифенилметанидные комплексы Ln(III)

Дифенилметанидные лиганды обладают рядом важных особенностей, таких как возмодность делокализация отрицательного заряда по сопряженной π -системе, легкость модификации стерических и электронных свойств лиганда, возможность

реализации различных типов координации лиганда на металлоцентр [127], что в совокупности делает их очень перспективыными лигандами в химии РЗМ.

Первый пример дифенилметанидного комплекса Ln(III) (Ph₂CH)Lu(CH₂SiMe₃)₂(THF)₂ (**199**, Схема 1.54) был получен в 2006 году [71] при последовательном добавлении к суспензии LuCl₃ в смеси TГФ/пентан/Et₂O двух эквивалентов LiCH₂SiMe₃ и одного эквивалента Ph₂CH₂K при 0 °C. Авторы отмечают, что комплекс **199** неустойчив при комнатной температуре и распадается спустя несколько дней. Согласно РСА σ -связанный дифенилметанидный лиганд в комплексе **199** координирован на металлоцентр по κ^1 -C_{α}-типу. Длина связи Lu–CHPh₂ (2.449(4) Å) существенно больше длины связи Lu-CH₂SiMe₃ (2.344(4)-2.346(4) Å), что, скорее всего, связано с большим объемом дифенилметанидного лиганда.



Схема 1.54

Совсем недавно в работе [128] для синтеза дифенилметанидных комплексов Ln(III) был использован объемный дифенилметан, содержащий в *пара*-положении фенильных колец *t*Ви-группы. Было показано, ЧТО обменные реакции LnHal₃(THF)_{3,5} (LaCl₃, NdCl₃, YI₃) с тремя эквивалентами дифенилметанида натрия (4-*t*Bu-C₆H₄)₂CHNa проходят с образованием стабильных гомолептических трис(дифенилметанидных) комплексов Ln(III) [$(4-tBu-C_6H_4)_2CH$]₃Ln (Ln = La (**200**), Nd (201), Y (202); Схема 1.55). Согласно РСА в комплексах 200-**202**дифенилметанидные лиганды координированы на ионы Ln³⁺по n⁴-типу за счет связывания металлоцентра с α-атомом углерода (Ln-C_a:2.597(2)-2.611(2) Å для **200**; 2.534(3)–2.544(3) Å для **201**; 2.442(2)–2.460(2) Å для **202**), а также за счет невалентных взаимодействий Ln…C_{ipso} и Ln…C_{ortho} (**200**: La…C_{ipso} 2.841(2)–2.915(2) Å, La…Cortho 2.948(2)-2.971(2) Å; 201: Nd…Cipso 2.795(3)-2.867(3) Å, Nd…Cortho 2.905(3)-2.920(3) Å; 202: Y···C_{ipso} 2.720(2)-2.844(2) Å, Y···C_{ortho} 2.812(2)-2.814(2)

Å). 200–202 Комплексы продемонстрировали уникальную термическую стабильность, не проявляя следов разложения в толуоле при 140 °C в течении 72 часов. Трис(дифенилметанидные) комплексы La 200 и Nd 201 были использованы для синтеза соответствующих катионных бис(дифенилметанидов). Показано, что взаимодействии 200 и 201 с кислотой Льюиса В(C₆F₅)₃ в бензоле при комнатной температуре приводит к образованию монокатионных комплексов {[(4-tBu- $C_6H_4)_2CH_2Ln[(4-tBu-C_6H_4)_2CHB(C_6F_5)_3]$ } (Ln = La (203), Na (204); Схема 1.55). По данным РСА комплексы 203, 204 являются контактной ионной парой, в которой два дифенилметанидных лиганда остаются связаны с ионом металла, а третий дифенилметанидный лиганд образует ковалентную связь с атомом бора $Ar_2CH-B(C_6F_5)_3$, но при этом остается связанным с ионом Ln^{3+} за счет η^6 координации одного из фенильных колец (203: La…Ar_{centre} 2.717(2) Å; 204: Nd… C_{ipso} 2.647(2) Å).



Схема 1.55.

В работе [129] для синтеза дифенилметанидных производных Ln(III) был использован тридентатный дифенилметан $4-tBu-2-(C_{3}H_{2}N_{2}Me-1)C_{6}H_{3}]_{2}CH_{2}$ содержащий в орто-положениях фенильных колец донорные имидазолильные заместители. Обнаружено, что при взаимодействии трисалкильных комплексов Ln^{III}(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ (Ln Sc. Y) орто-имидазолил-замещенным с дифенилметаном в бензоле происходит селективная СН-связи активация центральной CH₂-группы дифенилметана и образование гетеролептических бисалкилмонодифенилметанидных комплексов $\{[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me 1)C_{6}H_{3}_{2}CH_{1}Ln(CH_{2}SiMe_{3})_{2}(THF)_{n}$ (Ln = Sc, n = 0 (205); Y, n = 1 (206); Cxema 1.56). Комплексы 205 и 206 продемонстрировали высокую термическую стабильность – при нагревании в растворе бензола в течение 3 дней не было обнаружено продуктов распада.



Схема 1.56.

Молекулярное строение комплекса Sc 205 было однозначно подтверждено методом PCA, который показал, что дифенилметанидный лиганд в Sc 205 является тридентатным и связан с ионом Sc³⁺ ковалентной связью Sc-C_{sp3} и двумя координационными связями Sc-N, образуя пинцерную [NC_{sp3}N] структуру. Дифенилметанидный лиганд в комплексе 205 является не плоским – фенильные колца повернуты относительно друг друга, образуя между собой двугранный угол 57.21(6)°. Имидазолильные фрагменты также некопланарны плоскостям фенильных колец и повернуты относительно них на 43.76(5) и 46.11(5)°. Сумма углов С_{ірso}–С_а–С_{ірso} и С_{ірso}–С_а–Н вокруг центрального метанидного атома углерода $(351.0(2)^{\circ})$ свидетельствует о его промежуточном состоянии между sp² и sp³гибридизацией. Длины связей Sc-C в 205 существенно различаются, так расстояния Sc-CH₂SiMe₃ составляют 2.211(3) и 2.242(4) Å, тогда как расстояния Sc-CH значительно больше (2.387(4) Å).

Представленный в литературном обзоре материал исследований алкильных комплексов редко и щелочноземельных в степени окисления +2 и +3 убедительно демонстрирует, что арилметанидные системы зарекомендовали себя в качетсве эффективного координационного окружения для синтеза высокореакционных комплексов редко- и щелочноземельных металлов.

71

Глава 2. Обсуждение результатов

Как было показано в литературном обзоре, одним из способов достижения термической кинетической стабильности И алкильных производных шелочноземельных двухвалентных лантаноидов И металлов. а также редкоземельных металлов в степени окисления +3 является модификация стерических и донорных свойств самого σ-связанного алкильного лиганда. В связи с этим в нашем исследовании для синтеза металлоорганических соединений редкои щелочноземельных металлов было предложено использовать потенциально тридентатные дифенилметаны: 2,2'-метиленбис(N,N,4-триметиланилин) 2,2'-(4- $MeC_6H_3NMe_2_2CH_2$ (1) и бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенил)метан (3,5- tBu_2 -2-MeO-C₆H₂)₂CH₂ (2), содержащие в *орто*-положениях фенильных колец донорные диметиламино- и метокси- группы соответственно (Рис. 2.1). Наличие донорных групп, способных координироваться на ион металла с образованием пинцерной структуры, обеспечит жесткое связывание лиганда с металлоцентром, повысив, тем самым, стабильность металлокомплекса.

2.1 Синтез дифенилметанидных комплексов щелочных металлов

Дифенилметаны 1 и 2 были синтезированы по известным ранее методикам [130, 131].



Рис. 2.1.

Согласно литературным данным [1, 3, 132-135] дифенилметанидные комплексы редко- и щелочноземельных металлов могут быть получены по обменным реакциям галогенидов MI_2 (M = Ca, Yb, Sm) или LnCl₃ (Ln = Y, Sc, Yb, Sm) с дифенилметанидами щелочных металлов. В связи с этим на первом этапе исследований для *орто*-замещенных дифенилметанов **1** и **2** были разработаны
методы металлирования и были получены соответствующие дифенилметаниды щелочных металлов (Li, Na, K).

По реакции металлирования 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ (1) *n*-BuLi или супероснованием Шлоссера (n-BuLi/t-BuOM, M = Na, K) были получены соответсвующие производные щелочных металлов [{2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH}M] (M = Li (3), Na (4), K (5), Схема 2.1; [136]). При добавлении *n*-BuLi или *n*-BuLi/*t*-BuOM (M = Na, K; Li:M = 1:1, гексан, 20 °C) к раствору 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ в гексане при комнатной температуре происходило образование комплексов 3–5 в виде желтых (Li) или оранжевых (Na или K) аморфных осадков. Дифенилметаниды 3-5 нерастворимы в алифатических и ароматических углеводородах, а также в Et₂O, что, по-видимому, связано с их полимерной структурой. Обработка основаниями Льиюса, такими как ТГФ или ТМЭДА, позволяет получить дифенилметаниды 3–5 В виде соответствующих аддуктов [2,2'-(4- $(3^{\text{TMEDA}}).$ [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]Na(THF)₃ MeC₆H₃NMe₂)₂CH]Li(TMEDA) $\{[2,2],(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]K(THF)\}_2$ (5^{THF}). Монокристаллические (4^{THF}) и образцы дифенилметанидов Li 3^{тмера}, Na 4^{тнF} и K 5^{тнF}, пригодные для проведения рентгеноструктурного аналлиза, были получены при перекристаллизации из смеси гексан/ТМЭДА (для 3^{тмера}), либо при охлаждении концентрированных растворов в ТГФ до −30 °С (для соединений 4^{THF} и 5^{THF}). Комплексы 3^{TMEDA} (ярко желтые кристаллы), 4^{THF} (оранжевые кристаллы) и 5^{THF} (темно-оранжевые кристаллы) были выделены с выходами 72, 75 и 86% соответственно.



Схема 2.1.

С целью исследования влияние объема дифенилметанидного лиганда и повышения растворимости соответствующих производых в некоординирующих растворителях, дифенилметан 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ был модифицирован путем введения SiMe₃ группы к центральному атому углерода. Реакция **5**^{THF} с эквимольным количеством ClSiMe₃ в TГФ при 20 °C сопровождается образованием 2,2'-((триметилсилил)метилен)бис(N,N,4-триметиланилин) 2,2'-(4-MeC₆H₃-NMe₂)₂CH(SiMe₃) (**6**) (Схема 2.2). После отделения осадка KCl и дальнейшей перекристаллизации из гексана соединение **6** было выделено в виде бесцветных кристаллов с выходом 70% и идентифицировано методами ЯМР, ИК, ГХ-МС.



Схема 2.2.

Обнаружено, что результат металлирования 6 зависит от используемых реагентов и от способа проведения реакции. При использовании супероснования Шлоссера (nBuLi/tBuOK) в гексане или Et_2O металлирование 6 протекает неселективно и приводит к образованию смеси силилированного [2,2'-(4- $MeC_6H_4NMe_2_2C(SiMe_3)]K$ (7) и несилилированного 5 дифенилметанидов калия примерно в эквимолярном соотношении. Металлирование протекает аналогичным образом и при добавлении *n*BuLi к эквимолярной смеси 6 и *t*BuOK в гексане или Et₂O. Неселективное образование соединения 7, по всей вероятности, связано с протеканием двух конкурирующих реакций: металлирования 6 по центральному атому углерода с образованием целевого соединения 7, а также метатезиса σ-связи C-Si в 6 под действием tBuOK с образованием 5 и *трет*-бутокситриметилсилана *t*BuOSiMe₃ (Схема 2.3). Ранее метатезис σ-связи C-SiMe₃ под действием алкоксидов тяжелых щелочных металлов RO-M был успешно использован в качестве метода синтеза бензильных комплексов Ph_2CHM (M = Na, K, Rb, Cs) [137]. Стоит отметить, что взаимодействие 6 с КСН₂Ph в растворе ТНF при комнатной температуре также сопровождается метатезисом σ-связей C-SiMe₃ и K-C и приводит к образованию 5^{THF} и PhCH₂SiMe₃ (схема 2.3). Насколько нам известно, это первый пример разрыва связи C-SiMe₃ алкильным комплексом щелочного металла. Образование продуктов метатезиса σ-связи tBuOSiMe₃ и PhCH₂SiMe₃ было подтверждено методами ЯМР и ГХ-МС спектроскопии [138, 139].



Схема 2.3.

Для того чтобы преодолеть эту синтетическую трудность, был изменен порядок добавления реагентов. Депротонирование **6** эквимолярным количеством *n*BuLi (Et₂O, 20 °C, 6 ч) сопровождалось выпадением соответствующего дифенилметанида лития $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2C(SiMe_3)]$ Li в виде желтого аморфного порошка. Последующее добавление эквимолярного количества *t*BuOK

к [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂C(SiMe₃)]Li (Et₂O, 20 °C, 12 ч) и перекристаллизация полученного продукта из смеси $T\Gamma\Phi$ /гексан позволило выделить {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂C(SiMe₃)]K}_∞ (7, схема 2.4) в виде кристаллического твердого вещества с выходом 62%.



Схема 2.4.

Было обнаружено, что строение дифенилметанидов щелочных металлов 3^{TMEDA} , 4^{THF} , 5^{THF} и 7 и тип координации лиганда $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^-$ зависит от ряда факторов, таких как природа щелочного металла, дентатность координированного основания Льюиса и объём бензгидрильного лиганда ($[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^-$ против $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2C(SiMe_3)]^-$). Комплексы лития 3^{TMEDA} и натрия 4^{THF} являются мономерами (рис. 2.2 и рис. 2.3), в то время как производные калия 5^{THF} (рис. 2.4 и 2.5) и SiMe₃-замещенный аналог 7 (рис. 2.6) представляют собой димерные и 1-D-полимерные структуры соответственно.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям ионы металлов в комплексах 3^{TMEDA} , 4^{THF} , 5^{THF} и 7 расположены выше или ниже плоскостей лигандов. В мономерных комплексах 3^{TMEDA} и 4^{THF} ионы металлов связаны с лигандом [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ нессиметрично за счет ковалентной σ -связи M–C и координациой связи M–N с одной из NMe₂ групп. Атом азота второй аминогруппы не координируется на металлоцентр. Центральный бензгидрильный фрагмент Ar–CH–Ar в 3^{TMEDA} и 4^{THF} не плоский, одно из двух Ph-колец, которое не взаимодействует с металлоцентром повернуто вдоль оси C_α–C_{ipso} на 17.6° (3^{TMEDA}) и 21.4° (4^{THF}). Формальное координационное число катионов Li и Na в 3^{TMEDA} и 4^{THF} равно 4 и 5 соответственно в связи с координацией одной бидентатной молекулы TMEDA (3^{TMEDA}) или трех монодентатных молекул TГФ (4^{THF}).

Длина связи М-С_а в **3^{тмера}** (2.253(2) Å) и **4^{тнг}** (2.596(2) Å) сравнима со обнаруженных мономерных алкильных значениями, В комплексах 4-x координационого лития (Li-C_a: 2.202–2.315(8) Å) [55, 140-144] и 5-ти координационого натрия (Na-C_a: 2.556(1)-2.568(2) Å) [41, 145, 146]. В комплексах 3^{тмеда} и 4^{тнF} также обнаружены невалентные взаимодействия металлоцентра с ипсо- и орто-атомами углерода фенильных колец, о чем свидетельствует наличие коротких контактов М…С (Li…C_{ipso} 2.461(2) Å и Li…C_{ortho} 2.406(2) Å; Na…C_{ipso} 2.906(2) Å и Na…Cortho 2.933(2) Å). Благодаря наличию коротких контактов ионы металлов смещаются под плоскость одной из половин лиганда и в целом координация лиганда [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ в **3**^{тмеDA} и **4**^{тнг} может быть Аналогичный классифицирована как η⁴-CCCN тип. координации ТИП наблюдался карбанионного лиганда α-силилзамещенного ДЛЯ 0диметиламинобензильного комплекса лития [2-Me₂NC₆H₄CH(SiMe₃)]Li(TMEDA) [55].



Рис. 2.2. Молекулярная структура комплекса [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]Li(TMEDA) (**3**^{TMEDA}). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода, кроме LiCH не изображены для ясности. Длины связей (Å) и углы (°): Li1–C7 2.253(2), Li1–N2 2.090(2), Li1–N3 2.115(2), Li1–N4 2.072(2), Li1–C8 2.461(2), Li1–C13 2.406(2); C7–Li1–N2 81.25(7), C7–Li1–N3 118.15(8), C7–Li1–N4 125.69(9), N3–Li1–N4 88.38(7), C8–C7–C6 130.92(8).



Рис. 2.3. Молекулярная структура комплекса [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]Na(THF)₃ (4^{THF}). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода, кроме NaCH не изображены для ясности. Длины связей (Å) и углы (°): Na1–C7 2.596(2), Na1–N1 2.578(2), Na1–O1 2.329(2), Na1–O2 2.278(2), Na1–O3 2.313(2), Na1–C6 2.906(2), Na1–C1 2.933(2); N1–Na1–C7 66.87(4), O1–Na1–O2 109.70(5), O1–Na1–O3 95.92(5), O2–Na1–O3 89.03(5), C6–C7–C8 129.6(2).

Согласно РСА соединение 5^{тнг} в кристаллическом состоянии существует в виде двух различных центросимметричных димерных молекул 5^{THF}A и 5^{THF}B. В элементарной ячейке содержится по две молекулы каждого типа 5^{THF}A и 5^{THF}B. Обе молекулы 5^{тнF}А и 5^{тнF}В содержат два катиона калия, находящиехся между двумя лигандами [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻, однако тип связывания металлмолекулах 5^{THF} А и 5^{THF} В отличается. В 5^{тнг}А каждый из лиганд в дифенилметанидных [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ лигандов связан с одним ионом К за счет центрального бензгидрильного атома углерода (K1A-C1A 3.044(3) Å), а также с *ипсо-* и *орто-* атомами углерода обоих фенильных колец (К1А-С_{ірьо} 3.059(3) и 3.086(2) Å; К2А-Сотно 3.041(2) и 3.098(2) Å), что приводит к η⁵координации пентадиенильного типа. Взаимодействие иона К с ипсо- и ортоатомами углерода фенильных колец влияет на планарность бензгидрильного фрагмента, который слегка изогнут вдоль оси С_а-Н. Двугранный угол между двумя Рh-кольцами составляет 7.1°, а максимальное отклонение атомов углерода фенильных колец от плоскости С_{ірso}-С_а-С_{ірso} составляет 0.3 Å. Второй ион калия

связан с центральным бензгидрильным атомом углерода (K2A-C1A 3.198(3) Å) и двумя NMe₂ группами (K2A-N 2.894(2) и 2.985 (2) Å) по к³-CNN-типу. В молекуле 5^{тнF}В ионы К связаны с бензгидрильным атомом углерода (К1В-С1В 3.134(3) Å и К2В-С20В 3.086(3) Å) и двумя группами NMe₂ (К1В-N 2.979(2) и 3.003(2) Å; K2B-N 2.993(2) и 3.009(2) Å), а наличие η^6 -координации одного из фенильных колец второго лиганда на ион К (К1B-CAr 2.935(2)-3.455(3) Å; К2B-CAr 2.915(3)-3.308(3) Å) приводит к образованию димерой структуры. Таким образом, тип координации лиганда с ионом металла можно классифицировать как μ - κ^3 -CNN: η^6 арен. В отличие от 5^{THF}A, в котором бензгидрильные фрагменты лигандов [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ практически плоские, несимметричная координация ионов К в **5**^{ТНF}**В** приводит к вращению η⁶-координированного с ионом К фенильного кольца вдоль оси C_α-C_{ipso} на 19.1°. Похожий тип координации дифенилметанидных карбанионов на ионы щелочных металлов за счет невалентных взаимодействий $M \cdots C_{Ar}$ В кристаллическом состоянии был обнаружен ранее для дифенилметанидных комплексов калия [K(η^5 -CHPh₂(THF)_{0.5}] [71] и рубидия (η^6 -CHPh₂)Rb(18-crown-6)(THF) [147].



Рис. 2.4. Молекулярная структура комплекса $\{[2,2'-(4-MeC_6H_4NMe_2)_2CH]K(THF)\}_2$ (5^{THF}A). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода (кроме K–CH), Ме группы NMe₂ фрагмента, и метиленовые атому углерода молекулы THF не изображены для ясности. Длины связей (Å) и углы (°): K1A–C1A 3.044(3), K1A–C20A 3.157(3), K2A–C20A

3.029(3), K2A-C1A 3.198(3), K1A-C2A 3.059(3), K1A-C7A 3.116(3), K1A-C11A 3.086(2), K1A-C16A 3.184(3), K2A-C21A 3.098(2), K2A-C26A 3.181(3), K2A-C30A 3.041(2), K2A-C35A 3.095(3), K1A-N3A 2.910(2), K1A-N4A 2.912(2), K2A-N1A 2.985(2), K2A-N2A 2.894(2), K1A-O1A 2.633(2), K2A-O2A 2.651(2); K1A-C1A-K2A 80.03(6), K1A-C20A-K2A 80.93(6), C1A-K1A-C20A 99.80(7), C1A-K2A-C20A 99.21(7), N1A-K2A-N2A 95.81(6), N3A-K1A-N4A 95.516), C2A-C1A-C11A 133.8(2), C21A-C20A-C30A 134.4(2).



Рис. 2.5. Молекулярная структура комплекса {[2,2'-(4-MeC₆H₄NMe₂)₂CH]K(THF)}₂ (**5**^{THF}**B**). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода (кроме K–CH), Ме группы NMe₂ фрагмента, и метиленовые атому углерода молекулы THF не изображены для ясности. Длины связей (Å) и углы (°): K1B–C1B 3.134(3), K1B–C20B 3.419(3), K1B–N1B 2.979(2), K1B–N2B 3.003(2), K1B–O1B 2.691(2), K1B–C21B 2.935(2), K1B–C22B 3.193(3), K1B–C23B 3.374(3), K1B–C24B 3.455(3), K1B–C25B 3.403(3), K1B–C26B 3.112(3), K2B–C20B 3.086(3), K2B–C1B 3.494(3), K2B–N3B 2.993(2), K2B–N4B 3.009(2), K2B–O2B 2.651(2), K2B–C11B 2.915(2), K2B–C12B 3.119(3), K2B–C13B 3.266(3), K2B–C14B 3.308(3), K2B–C15B 3.235(4), K2B–C16B 3.029(3); K1B–C1B–K2B 76.91(6), K1B–C20B–K2B 78.68(6), C1B–K1B–C20B 102.51(7), C1B–K2B–C20B 101.82(7), N1B–K1B–N2B 95.07(6), N3B–K2B–N4B 97.67(6), C2B–C1B–C11B 133.0(2), C21B–C20B–C30B 131.4(2).

В отличие от димерного 5^{THF}, дифенилметанид калия 7, содержащий силилированный $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2C(SiMe_3)]^-$ лиганд, в кристаллическом состоянии имеет 1D-полимерную структуру (рис. 2.6). Катион калия связан с одним из $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2C(SiMe_3)]^-$ лигандов по η^3 -типу за счет центрального бензгидрильного атома углерода (K1–C1A 3.139(2) Å) и *ипсо-* и *орто-*атомов углерода одного из фенильных колец (K1–C5A_{ipso} 2.979(2) и K1–C10A_{ortho}

3.136(2) Å). η⁶-Координация этого иона К фенильным кольцом (К1-С_{Ar} 3.052(2)-3.251(2) Å) и одной из NMe2 групп (К1-N2 2.889(2) Å) второго [2,2'-(4- $MeC_6H_3NMe_2_2C(SiMe_3)^-$ лиганда приводит к образованию 1D координационного полимера. Аналогичный тип связывания металл-лиганд за счет µ-η³:η⁶-мостиковой координации карбанионного лиганда с ионами калия ранее был обнаружен в дисилилзамещенном бензильном комплексе $\{[(Me_3Si)_2CPh]K\}_{\infty}$ [48]. В отличие от комплексов 3^{тмеда}, 4^{тнF}, 5^{тнF}, в комплексе 7 только одна группа NMe₂ участвует во взаимодействии металл-лиганд. Примечательно, что в 7 бензгидрильный фрагмент является плоским – фенильное кольцо, NMe₂ группа которого координирована на катион калия, практически ортогонально плоскости второго фенильного кольца (двугранный угол между плоскостями составляет 88.3°). Несмотря на такое искажение бензгидрильного фрагмента, центральный атом углерода сохраняет почти плоскую sp²-конфигурацию (сумма валентных углов составляет 359.5°). Также в комплексе 7 были обнаружены короткие контакты между ионом калия и метильной группой SiMe₃ фрагмента и NMe₂ (K1-C4A_{Si} 3.223(2) и K1–C12_N 3.331(2) Å), однако какого-либо искажения валентных углов вокруг атомов Si и N не наблюдалось.



Рис. 2.6. Молекулярная структура комплекса $\{[2,2'-(4-MeC_6H_4NMe_2)_2C(SiMe_3)]K\}_{\infty}$ (7). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода (кроме K–CH) и Ме группы NMe₂ и SiMe₃ фрагментов не изображены для ясности. Длины связей (Å) и углы (°): K1B–C1A 3.139(2), K1B–C5A 2.979(2), K1B–C10A 3.136(2), K1A–C5A 3.052(2), K1A–C6A 3.071(2), K1A–C7A 3.157(2), K1A–C8A 3.251(2), K1A–C9A 3.208(2), K1A–C10A 3.064(2),

K1A-N2A 2.889(2); C5A-C1A-C14A 115.3(2), C5A-C1A-Si1A 126.19(9), C14A-C1A-Si1A 118.01(9).

В ¹Н и ¹³С{¹H} ЯМР спектрах комплексов 3^{TMEDA} (C₆D₆), 4^{THF} и 5^{THF} (THF d_8), записанных при комнатной температуре, лиганду $[2,2] - (4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^{-1}$ соответсвует единственный набор сигналов, что свидетельствует о его симметричной координации на катион щелочного металла в растворе в C₆D₆ или ТНF-d₈. Однако это противоречит картине, наблюдаемой в кристаллическом состоянии для 3^{тмера} и 4^{тнF}, когда на ион металла связан только с одной NMe₂ группой. Скорее всего, это обусловлено наличием быстрого в шкале времени ЯМР внутримолекулярного динамического процесса, заключающегося в координациидекоординации NMe₂ группы на металлоцентр в растворе. Проведение ЯМР мониторинга комплекса **3^{ТМЕДА}** при различных температурах (Толуол-d₈, 223– 293 K) обнаружить позволило сохранение симметричной координации карбанионного лиганда на ион лития даже при низкой температуре (рис. 2.7).



Рис. 2.7. ¹Н ЯМР спектр комплекса $[2,2]{-}(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]Li(TMEDA)$ 3^{TMEDA}. ЯМР мониторинг проводили при различных температурах (400 MHz, C₆D₆, 293 K)

Охлаждение ЯМР образца **3^{тмера}** приводило только к уширению сигнала NMe₂ групп [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ лиганда и его декоалесценции на два широких сигнала при температуре ниже 233 К, что вероятнее всего обусловлено их замедленным вращением относительно плоскости карбанионного лиганда (Рис. 2.8). При этом ароматические протоны и Ме-группы фенильных колец остаются эквивалентными даже при 223 К.



Рис. 2.8. ¹Н ЯМР спектр комплекса $[2,2]{-}(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]Li(TMEDA)$ **3**^{ТМЕDA}. ЯМР мониторинг проводили при различных температурах (400 MHz, C₆D₆, 293 K).

В ¹Н ЯМР спектрах комплексов **3**^{ТМЕDA}, **4**^{ТНF} и **5**^{ТНF} центральные бензгидрильные атомы водорода проявляются в виде узких сигналов в виде синглетов при 3.91, 3.95 и 4.12 м.д. соответственно, а бензгидрильные атомы углерода в ¹³С{¹H} ЯМР спектрах дают сигналы при 59.4, 63.1 и 69.2 м.д. соответственно. Природа центрального щелочного металла влияет на химические сдвиги МСН-фрагментов в спектрах ¹H и ¹³C{¹H}, которые увеличиваются при переходе от лития к калию. Химические сдвиги атомов центрального метанидного фрагмента в ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР спектрах комплексов **3**^{ТМЕDA}, **4**^{THF} и **5**^{THF} существенно смещены в сильное поле по сравнению с аналогичными значениями центрального метанидного фрагмента в незамещенных дифенилметанидных

аналогах (5.23 и 81.5 м.д. для КСН₂Ph [71]; 4.31 и 79.19 м.д. для [K[18]crown-6(THF)₂][HCPh₂] [148]), что может быть связано с электронодонорным эффектом Me и NMe₂ групп. Стоит отметить, что для бензгидрильного протона Li–CH в ¹H ЯMP спектре комплекса **3^{TMEDA}** обнаруживается очень слабое взаимодействие ⁷Li–¹H (${}^{2}J_{LiH} = 1.4 \Gamma \mu$), в то время как соответствующий атом углерода проявляется в ¹³C{¹H} спектре в виде хорошо разрешенного квадруплета (${}^{1}J_{LiC} = 4.9 \Gamma \mu$, Рис. 2.9) за счет расщепления на изотопе ⁷Li (спин = 3/2, 92,41%), при этом расщепление ⁶Li–¹³C не наблюдается.





Факт расщепления Li–C указывает на наличие значительной ковалентной составляющей, а мультиплетность сигнала (квадруплет), наблюдаемая для углерода C–Li, указывает на сохранение мономерной структуры **3^{TMEDA}** в растворе. Мультиплетность сигнала Li–C возникает вследствие контактного взаимодействия Ферми, включающего s-орбитальные вклады от обоих атомов, однако обычно подобная мультиплетность связи Li–C наблюдается при низких температурах [149, 150].

Согласно рентгеноструктурному анализу геометрия центрального бензгидрильного атома углерода в 3^{TMEDA} , 4^{THF} и 5^{THF} и 7 указывает на его sp²-

гибридизацию в кристаллическом состоянии, поскольку сумма валентных углов вокруг этого атома углерода очень близка к 360° (359.6° для 3^{тмеда}; 359.8° для 4^{тн}; 359.9° для 5^{THF}; 359.5° для 7). Также известно, что значение константы связи ${}^{1}J_{\rm CH}$ коррелирует с типом гибридизации связывающей С-Н орбитали [41, 151 - 153]. Значения пропорциональны проценту s-вклада и могут быть оценены по эмпирической формуле ${}^{1}J_{CH} = 500 \cdot \% s$ (%s = 0.25 для sp³, 0.33 для sp²) [154, 155]. Константы ${}^{1}J_{CH}$, измеренные для 3^{TMEDA} (141 Гц), 4^{THF} (146 Гц) и 5^{THF} (149 Гц), существенно больше значений, характерных для sp^3 -гибридных CH связей (${}^1J_{CH} =$ 125 Гц), но меньше, чем те, которые могут быть отнесены к sp²-гибридным CH связям (${}^{1}J_{CH} = 167 \Gamma_{II}$) [152]. Значения %s, рассчитанные для 3^{TMEDA} , 4^{THF} и 5^{THF} лежат в интервале 0.28–0.30, что свидетельствует о промежуточной гибридизации центрального СН-фрагмента между sp²-И sp^3 -типами. метанидного Примечательно, что эта величина увеличивается в ряду Li-Na-K вследствии увеличения полярности связи металл-углерод. Аналогичные комплексы Li и K с Me₃Si-замещенным о-диметиламинобензильным карбанионом [2- $Me_2NC_6H_4CH(SiMe_3)$] имеют более низкие значения констант ¹ J_{CH} (123.2 и 131.8 Гц для Li и K соответственно) [55], тогда как значение ${}^{1}J_{CH}$ для исходного 2,2'-(4-МеС₆H₃NMe₂)₂CH₂ составляет 126 Гц.

Для бензильных комплексов щелочных металлов известно, что степень делокализации внутри бензильного фрагмента сильно зависит от природы металла. Так, небольшой катион Li, отличающийся высокой плотностью заряда, поляризует отрицательный заряд на бензильном атоме углерода. Более слабые кислоты Льюиса, но при этом более крупные ионы щелочных металлов Na и K приводят к обширной делокализации заряда по всему лиганду. Степень делокализации заряда можно оценить по расстояниям C_{α} - C_{ipso} и эндоциклическому углу C_{ortho} - C_{ipso} - C_{ortho} в кристаллическом состоянии [34, 151,156], в то время как химические сдвиги *пара*-СН протонов и атомов углерода указывают на делокализацию отрицательного заряда в растворе [34, 156, 157]. Расстояния C_{α} - C_{ipso} (1.435(1) Å для **3**^{TMEDA}; 1.427(2) Å для **4**^{THF}; 1.409(4)–1.430 (4) Å для **5**^{THF}) и углы C_{ortho} - C_{ipso} - C_{ortho} (114.0(1)° для **3**^{TMEDA}; 114.6(2)° для **4**^{THF}; 114.2(2)–114.9(2)° для **5**^{THF}) в бензгидрильных

комплексах очень близки. С другой стороны, в растворе химические сдвиги *пара*-СН протонов и атомов углеродов заметно сдвигаются в область более сильного поля при переходе от комплекса Li **3^{TMEDA}** ($\delta_{\rm H} = 6.40$ м.д., $\delta_{\rm C} = 111.7$ м.д.) к производным Na **4**^{THF} ($\delta_{\rm H} = 5.72$ м.д., $\delta_{\rm C} = 108.6$ м.д.) и K **5**^{THF} ($\delta_{\rm H} = 5.65$ м.д., $\delta_{\rm C} = 108.0$ м.д.), что свидетельлствует об увеличении делкоализации отрицательного заряда по ароматической системе лиганда при переходе от Li **3**^{TMEDA} к K **5**^{THF}.

Производные щелочных металлов, содержащие [2,2'-(2,4-tBuC₆H₃OMe)₂CH]⁻ анион, были получены путем металлирования бис(3,5-ди-трет-бутил-2метоксифенил)метана $(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH_2$ (2) *n*-BuLi. либо супер-Лохмана-Шлоссера (*n*-BuLi/*t*BuOK) [158]. основанием Установлено, что дифенилметан 2 не реагирует с n-BuLi в гексане, однако легко металлируется n-BuLi в растворе Et₂O с образованием дифенилметанида лития [(3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]Li (8) (Схема 2.5). Соединение 8 было выделено в виде жёлтого мелкокристаллического осадка при перекристаллизации продуктов реакции из смеси Et₂O/пентан в соотношении 1:3. Металлирование 2 супер-основанием Лохмана-Шлоссера n-BuLi/tBuOK легко протекает и в гексане при комнатной температуре и приводит к образованию дифенилметанида калия $[(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]K(9)$ (Схема 2.5) в виде нерастворимого в гексане мелкокристаллического желтого порошка. Состав и строение дифенилметанидов 8 и 9 было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии и данными элементного анализа.



Схема 2.5.

Дифенилметаниды щелочных металлов 8 и 9 хорошо растворимы в эфирных растворителях (ТГФ, Et₂O), ограниченно растворимы в ароматических углеводородах (толуол, бензол) и практически нерастворимы в гексане. Комплексы 8 и 9 стабильны при комнатной температуре в инертной атмосфере или вакууме и могут храниться в течение нескольких недель, как в кристаллическом состоянии, так и в растворе без каких-либо видимых признаков разложения.

В ¹Н спектрах ЯМР комплексов **8** и **9** сигналы протонов центральной CH группы дифенилметанидного лиганда проявляются в виде синглетов при 3.68 м.д., а соответствующие атомы углерода дают в спектрах ¹³C {¹H} ЯМР синглеты при 54.6 и 63.4 м.д. соответственно. Значения химических сдвигов в спектрах комплексов **8** и **9** хорошо согласуются с таковыми, наблюдаемыми для NMe₂ замещенных аналогов [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]M(Solv) (M = Li (**3**^{TMEDA}), Solv = TMEDA, Li-CH: $\delta_{\rm H}$ = 3.91 м.д., $\delta_{\rm C}$ = 59.4 м.д.; M = K (**5**^{THF}), Solv = THF, K–CH: $\delta_{\rm H}$ = 4.12 м.д., $\delta_{\rm C}$ = 69.2 м.д.). Оба арильных кольца дифенилметанидного фрагмента в комплексах **8** и **9** эквивалентны и проявляются в виде единственного набора сигналов: двух синглетов метильных протонов tBu групп (1.39 и 1.52 м.д. для **8**; 1.43 и 1.52 м.д. для **9**), одного синглета, соответствующего метокси группам (3.71 м.д. для **8**; 3.65 м.д. для **9**), и двух сигналов ароматических протонов фенильных колец (6.41 и 7.93 м.д. для **8**; 6.39 и 7.96 м.д. для **9**).

2.2. Дифенилметанидные комплексы [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂M²⁺ и [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂M²⁺(THF)_n (M = Ca, Yb, Sm).

Для синтеза двухвалентных дифенилметанидных производных Ca, Yb и Sm был использован потенциально тридентатный дифенилметанидный лиганд [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ [159]. Возможность образования прочной пинцерной структуры, реализующаяся за счет координации NMe₂ групп на ион металлоцентра, а также возможность делокализации отрицательного заряда в сопряженной π -системе, позволяет рассчитывать на жесткую геометрию и высокую термическую стабильность его производных.

Дифенилметанидные комплексы $[2,2] - (4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln$ (Ln = Yb (10), Sm содержащие дифенилметанидные лиганды [2,2'-(4-(11))[159], $MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^-$ лиганды были получены по обменным реакциям $MI_2(THF)_2$ (Ln = Yb, Sm) с эквимольным количеством димерного бис(2-(диметиламино)-5метилфенил)метанида калия {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]K(THF)}₂ (5^{THF}) в толуоле при комнатной температуре (Схема 2.6). Несмотря на близкие ионные радиусы Yb(II) и Ca(II) (Ca²⁺ 1.00 Å; Yb²⁺ 1.02 Å, KЧ = 6) [28], проведение аналогичной обменной реакции CaI₂(THF)₂ с 5^{THF} приводит к образованию ТГФ-аддукта [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ca(THF)₂ (**12**^{THF}, Схема 2.6). После отделения осадка КІ и последующей перекристаллизации из чистого гексана соединения 10, 11 и 12^{THF} были получены в виде темно-коричневых (10), черных (11) и желтых (12^{THF}) кристаллов с выходами 73, 84 и 65% соответственно. Было обнаружено, что при концентрировании горячего раствора соединения 12^{тнг} в бензоле в вакууме молекулы ТГФ могут быть удалены из координационной сферы кальция с безсольватного гомолептического комплекса $[2,2]{-}(4$ образованием MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ca (12), который был выделен при перекристаллизации из гексана в виде жёлтых кристаллов с выходом 58% [159].



Схема 2.6.

Согласно рентгеноструктурному анализу безсольватные комплексы 10, 11 и 12 в кристаллическом состоянии являются мономерами, в которых ион металла M(II) бис(2-(диметиламино)-5координирован двумя моноанионными метилфенил)метанидными лигандами (Рис. 2.10). Координация двух [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ лигандов на ионы M(II) в **10–12** происходит одинаково. Лиганды являются тридентатными и координированы на металлоцентр за счет центрального бензгидрильного атома углерода и атомов азота двух NMe₂ групп, формируя таким образом NC_{sp3}N-пинцерную структуру с двумя пятичеленными МСССИ металлациклами. В отличие от исходного комплекса калия {[2,2'-(4- $MeC_6H_3NMe_2_2CH]K(THF)$ (5^{THF}), в котором дифенилметанидные лиганды плоские, в комплексах 10-12 фенильные кольца повернуты друг относительно друга. Углы между плоскостями двух Ph-колец в обоих дифенилметанидных лигандах составляют 71.0(2) и 83.1(2)° (для 10), 66.94(6) и 75.94(5)° (для 11), 71.1(2) и 83.8(2)° (для 12) соответственно. Необходимо отметить, что геометрия вокруг центрального метанидного атома углерода в 10-12 отличается от геометрии центральных метанидных фрагментов в дифенилметанидах щелочных металлов Li 3^{тмеда}, Na 4^{тнғ} и К 5^{тнғ} и бис(дифенилметанидных) комплексах Ln(II) и Ca(II) [(4 $tBuC_6H_4)_2CH]_2M(Solv)_n$ c объемным *t*Ви-замещенным дифенилметанидным

карбанионом [72, 77], в которых центральные дифенилметанидные атомы углерода плоские (сумма углов вокруг СН-метанидного фрагмента близка к 360°), что указывает на sp²- гибридизацию в кристаллическом состоянии. Для комплексов **10**– **12** суммы углов вокруг центрального дифенилметанидного атома углерода находятся в пределах $345-355^{\circ}$, что свидетельствует о промежуточном состоянии между sp²- и sp³-гибридизацией. Аналогичная неплоская геометрия пинцерных [PC_{sp3}P]-дифенилметанидных лигандов, содержащих тетраэдрический sp³-атом углерода, характерна для комплексов поздних d-переходных металлов (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir) [160-177]

Обнаружено, что тип координации и геометрия двух пятичленных металлоциклов MCCCN [NC_{sp3}N]-пинцерных лигандов различны. Один из пятичленных MCCCN металлоциклов не является плоским (Рис. 2.10). Наличие невалентных взаимодействий между ионами M(II) с ипсо- и орто-атомами углерода одного из фенильных колец пинцерного лиганда NC_{sp3}N (M-C_{Ar} 2.730(4)-2.864(4) Å для 10; 2.779(2)-2.883(2) Å для 11; 2.719(3)-2.881(3) Å для 12) приводит к искажению геометрии одного из пятичленных МСССИ металлоциклов и в MCN плоскости CCCN И этого металлоцикла результате практически ортогональны (96.0(2) и 99.4(2)° для 10; 91.1(6) и 93.78(5)° для 11; 97.2(2) и 100.3(2)° для 12). Необходимо отметить, что, несмотря на больший ионный радиус ионов Sm(II), расстояния Sm····CAr в 11 очень близки к таковым в Yb(II) и Ca(II) аналогах. Второй пятичленный металлацикл МСССИ лиганда характеризуется отсутствием коротких контактов М····С_{Ar} и практически плоской геометрией с большими двугранными углами между плоскостями СССN и MCN (159.7(2) и 171.7 (2)° для 10; 163.4(2) и 169.5(2)° для 11; 158.8(2) и 172.0(2)° для 12). Таким образом, тип координации NC_{sp3}N пинцерных [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ лигандов в 10–12 можно классифицировать как κ^1 -N- η^4 -CCCN. Наличие коротких контактов М \cdots C_{Ar} скорее всего связано с ярко выраженной тенденцией ионов Ln(II) и Ca(II) к насыщению своей координационной сферы за счет взаимодействий металл-арен, [40, 46], 48, 178; 179] наблюдалось В бис(бензильных) что ранее И бис(дифенилметанидных) [72, 77] комплексах. Следует отметить, что В

аналогичных *о*-диметиламинобензильных комплексах $Ln[CH(SiMe_3)C_6H_4NMe_2 <math>o]_2(THF)_2$ (Ln = Yb, Sm, Ca) короткие контакты $M \cdots C_{Ar}$ обнаружены только в комплексе Sm(II) с наибольшим ионным радиусом металла [30, 54]. В случае комплексов поздних d-переходных металлов (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir) с фосфорзамещенными PC_{sp3}P пинцерными лигандами взаимодействия $M \cdots C_{Ar}$ не реализуются [158-175].

Длины связей М–С_а в бис(дифенилметанидных) комплексах **10**, **11**, **12** (2.576(4) и 2.585(4) Å для **10**; 2.710(2) и 2.728(2) Å для **11**; 2.538(3) и 2.546(3) Å для **12**) короче, чем в 6-ти координационных *o*-диметиламинобензильных производных М[CH(SiMe₃)C₆H₄NMe₂-o]₂(THF)₂ (2.640(3) и 2.661(3) Å для Yb(II); 2.768(3) и 2.789(3) Å для Sm(II); 2.618(3) и 2.638(3) Å для Ca(II)) [30, 54], однако близки к аналогичным значениям М–С в ранее опубликованных бис(дифенилметанидах) [(4-*t*BuC₆H₄)₂CH]₂M(TMEDA) (2.555(2) Å для Yb(II); 2.662(2) Å для Sm(II); 2.545(2) Å для Ca(II)) [72]. Кроме того, различный тип координации пятичленных металлациклов МСССN (η⁴-СССN *vs* κ^1 -N) в **10–12** также влияет на распределение длин связей Ln–N. Так, κ^1 -N атомы расположены ближе к металлоцентрам (М–(κ -N): 2.651(3) и 2.669(3) Å для **10**; 2.728(2) и 2.773(2) Å для **11**; 2.637(3) и 2.669(2) Å **12**), в то время как расстояния от металлоцентров до атомов азота η⁴-СССN фрагментов несколько больше (М–(η-N): 2.699(3) и 2.742(3) Å для **10**; 2.828(2) и 2.829(2) Å для **11**; 2.708(3) и 2.749(2) Å для **12**).



Рис 2.10. Молекулярная структура комплексов $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2M$ (M = Yb (10), Sm (11), Ca (12)). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода, кроме Ln-CH не изображены для ясности.

	10 (Yb)	11 (Sm)	12 (Ca)	12 ^{THF} (Ca)
M–C M–N-κ ¹ M–N-η ⁴ M–C _{Ar} ipso	2.576(4)	2.710(2)	2.583(3)	2.637(2)
IVI C	2.585(4)	2.728(2)	2.546(3)	2.618(2)
M_N_x^1	2.651(3)	2.728(2)	2.637(3)	2.543(2)
IVITIN-K	2.669(3)	2.773(2)	2.669(2)	2.568(2)
M–N-η ⁴	2.699(3)	2.828(2)	2.708(3)	_
MI-IN-II	2.742(3)	2.829(2)	2.749(2)	
M_C_ inco	2.730(4)	2.779(2)	2.740(3)	3.044(2)
$M C_{Ar} lpso$	2.742(4)	2.804(2)	2.719(3)	3.086(2)
M-C. ortho	2.852(3)	2.854(2)	2.862(3)	3.023(2)
M–C _{Ar} ortho	2.864(4)	2.883(2)	2.881(3)	3.078(2)
M-0	_	_	_	2.358(2)
WI ⁻ U				2.369(2)

Таблица 2.1. Длины связей (Å) в комплексах 10–12 и 12^{тнF}

В случае **12^{THF}** только одна NMe₂-группа каждого лиганда участвует в связывании металл-лиганд, а лиганды $[2,2^{\circ}-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^-$ являются бидентатными (κ^2 -CN). При этом второй фрагмент NMe₂ обоих карбанионов развернут в сторону от металлоцентра, а вакантные координационные места заняты атомами кислорода двух молекул TГФ (Рис. 2.11). По сравнению с безсольватным комплексм Ca(II) **12**, в **12^{THF}** наблюдается увеличение длины связи Ca–C_a (2.637(2) и 2.618(2) Å для **12^{THF}**) и отсутствие коротких контактов между металлоцентром и *unco-* и *орто-*атомами углерода фенильных колец (Ca···C_{Ar} 3.026(2)–3.086(2) Å). С другой стороны, расстояния между Ca(II) и атомом H центральной CH группы в **12^{THF}** значительно меньше, по сравнению с **12** (2.65(2)–2.66(2) Å для **12^{THF}**; 2.95(3)–2.96(3) Å для **12**), что свидетельствует о наличии Ca···H взаимодействий в **12^{THF}**. При этом расстояния Ca–N (2.543(2) и 2.568(2) Å) и Ca–O (2.358(2) и 2.369(2) Å) в **12^{THF}** практически идентичны значениям длин связей в шестикоординационном *о*-диметиламинобензильном комплексе Ca[CH(SiMe₃)C₆H₄NMe₂-*o*]₂(THF)₂ (Ca–N 2.567(2) и 2.632(2) Å; Ca–O 2.441(2) и 2.373(2) Å) [54].



Рис. 2.11. Молекулярная структура комплекса [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ca(THF)₂ (**12**^{THF}). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода, кроме Ca-CH не изображены для ясности.

В ¹Н и ¹³С {¹H} ЯМР спектрах диамагнитных комплексов 8, 10 в растворе C_6D_6 наблюдается набор сигналов бис(2-(диметиламино)-5один метилфенил)метанидных лигандов, что говорит о симметричной координации лигандов на металлоцентр в растворе. Протоны СН метанидной группы, связанной с ионом металла появляются в ¹Н спектре ЯМР в виде синглетов при 3.01 м.д. для 8 и 3.00 м.д. для 10. Углеродам метанидной группы в ¹³С{¹H} спектре ЯМР соответсвуют синглеты при 59.9 м.д. для 8 и 57.0 м.д. для 10. Константы спинспинового взаимодействия ¹³С-¹Н центрального дифенилметанидного фрагмента в **10** и **12** (¹*J*_{CH}: 142.4 Гц для **10** и 142.8 Гц для **12**; Рис. 2.12, 2.13) существенно больше значений, характерных для протонов, связанных с sp³-гибридными атомами углерода (${}^{1}J_{CH} = 125 \,\Gamma\mu$), но меньше, чем для sp²-гибридных атомов углерода (${}^{1}J_{CH}$ = 167 Гц) [41, 154, 155]. Этот факт указывает на то, что в 10 и 12 центральные дифенилметанидные атомы углерода обладают промежуточным состоянием между sp^2 - и sp^3 -гибридизацией в растворе.



Рис. 2.12. ¹³C⁻¹H HSQC без ¹H декаплинга ЯМР спектр [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Yb (**10**) (400 МГц, C₆D₆, 293 K)



Рис. 2.13. ¹³C⁻¹H HSQC без ¹H декаплинга ЯМР спектр [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ca (**12**) (400 МГц, C₆D₆, 293 K)

Несмотря на парамагнитный характер иона Sm(II), комплекс 11 демонстрирует $^{1}\mathrm{H}$ $^{1}\mathrm{H}-^{1}\mathrm{H}$ спектр ЯМР (C_6D_6) довольно разрешенный с видимыми взаимодействиями (Рис. 2.14). ЯМР спектры безсольватных комплексов 10-12, температурах различных (233 - 343)K, толуол-d₈), записанные при не продемонстрировали каких-либо температурных зависимостей их спектров.



Рис. 2.14. ¹Н ЯМР спектр [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Sm (11) (400 МГц, C₆D₆, 293 K).

В спектрах 12^{THF} координация двух молекул ТГФ приводит к сдвигу сигналов протона и углерода центральной дифенилметанидной СН группы ($\delta_{\rm H} = 3.31 \ vs$ 3.00 м.д.; $\delta_{\rm C} = 58.9 \ vs$ 57.0 м.д.). Также было обнаружено динамическиое поведение комплекса 12^{THF} в растворе в зависимости от температуры. При повышенной температуре (343 K) наблюдалась декоординация молекул ТГФ и спектр становился идентичен спектру безсольватного комплекса 12. С другой стороны, при низких температурах наблюдался сдвиг сигналов центральных метанидных СН протонов в более низкопольную область ($\delta_{\rm H} = 3.48 \ m.g.$ при 233 K). Такое поведение, скорее всего, отражает быстрое равновесие в шкале времени ЯМР между сольватным 12^{THF} и безсольватным 12 комплексами (Схема 2.7).

Yb(II) аналог 10 демонстрирует похожее поведение в присутствии THF-D₈ $(C_6D_6/THF-D_8)$ 5/1). В присутствии которого ожидаемо образуется = $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Yb(THF)_n$ $(10^{\text{THF}}).$ сольватированный комплекс Аналогично комлпексам Ca(II) 12 и 12^{THF} в сольватированном комплексе 10^{THF} происходит смещение сигналов центральной дифенилметанидной СН группы в низкопольную область ($\delta_{\rm H}$ = 3.63 *vs* 3.01 м.д., $\delta_{\rm C}$ = 62.7 *vs* 59.9 м.д.) по сравнению с

безсольватным комплексом 12. Присутствие молекул ТГФ в координационной сфере ионов М(II) в 10^{THF} и 12^{THF} приводит к небольшому увеличению sp³характера центрального дифенилметанидного атома углерода, что подтверждается уменьшением констант спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}^{-1}\text{H}$ (135.6 vs 142.4 Гц для $8^{\text{THF}}/8$ и 136.0 vs 142.8 Гц для $10^{\text{THF}}/10$).



Схема 2.7.

Двухвалентный иттербий является диамагнитным; при этом один из его изотопов имеет ядерный спин $\frac{1}{2}$ (¹⁷¹Yb, 14%), благодаря чему использование ЯМР спектрскопии дает возможность получить дополнительную информацию о строении исследуемого соединения в растворе [53, 72, 77, 180]. Исследование комплексов Yb 10 и 10^{THF} методами двумерной ЯМР спектроскопии (¹⁷¹Yb–¹H HSQC без ¹H декаплинга) показало наличие отчетливых кросс-пиков ¹⁷¹Yb с CH протонами метанидного фрагмента (Рис. 2.15, 2.16). Как и следовало ожидать, наличие молекул ТГФ в координационной сфере иона Yb(II) приводит к значительной разнице химических сдвигов для ядер ¹⁷¹Yb (δ_{Yb} : 731 м.д. для 10 vs 419 м.д. для 10^{THF}) и констант спин-спинового взаимодействия ¹⁷¹Yb–¹H в Yb–CH фрагментах (²J_{YbH}: 9.2 Гц для 10 vs 14.8 Гц для 10^{THF}).



Рис. 2.15. ¹⁷⁹Yb-¹H HSQC без ¹H декаплинга ЯМР спектр комплекса [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Yb (**10**) (400 МГц, C₆D₆, 293 K).



Рис. 2.16. ¹⁷⁹Yb⁻¹H HSQC без ¹H декаплинга ЯМР спектр соединения [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Yb(THF)_n (**10**^{THF}) (400 МГц, C₆D₆/THF-d₈ 5/1, 293 K), * – сигналы остаточных протонов THF-d₈.

В ¹³С{¹H} ЯМР спектрах соединений **10** и **10**^{THF} константы спин-спинового расщепления ¹⁷¹Yb–¹³C сигнала метанидого фрагмента Yb–CH заметно различаются (¹ J_{YbC} : 110.9 Гц для **10** vs 135.6 Гц для **10**^{THF}). Кроме того, расщепление ¹⁷¹Yb–¹³C также наблюдалось для *unco*-атомов углерода дифенилметанидного фрагмента (² J_{YbC} : 7.6 Гц для **10** vs 13.5 Гц для **10**^{THF}; Рис. 2.17, 2.18). Увеличение констант спин-спинового взаимодействия ¹⁷¹Yb–¹H и ¹⁷¹Yb–¹³C указывает на увеличение степени sp³-гибридизации центрального дифенилметанидного атома углерода в **10**^{THF} и на более высокий ковалентный характер Yb–C связи по сравнению с **10**.



Рис. 2.17. ¹³C{¹H} ЯМР спектр соединения [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Yb (**10**) (100 МГц, C₆D₆, 293 K).



Рис. 2.18. ¹³C{¹H} ЯМР спектр соединения [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Yb(THF)_n (**10**^{THF}) (100 МГц, C₆D₆/THF-d₈ 5/1, 293 K).

Необходимо отметить, что полученные бис(дифенилметанидные) комплексы **10-12** и **12**^{THF} демонстрируют необычайно высокую термическую стабильность по сравнению с алкильными аналогами Ln(II) и Ca(II). При нагревании в растворе бензола-d₆ или толуола-d₈ при 80 °C в течении 5 дней не было обнаружено никаких следов их разложения. Несмотря на высокую термическую устойчивость, комплексы **10-12** и **12**^{THF} сохраняют высокую реакционную способность, характерную для связей M–C [56, 62, 63, 181-191].

Каталитическая активность комплексов 10–12, 12^{тнг} в образовании связи С-С.

Комплексы 10–12 и 12^{тнг} были исследованы в качестве катализаторов межмолекулярной реакции гидробензилирования стирола 2-метилпиридином и 2,6-диметилпиридином. Данная каталитическая реакция включает в себя селективную активацию С-Н связей замещенных пиридинов с последующим внедрением стирола по образованной связи М–С. Каталитические тесты

гидробензилирования стирола с 2,6-диметил и 2-метилпиридинами были 12^{THF} 2% присутсвии мольн. прекатализатора 10–12 И выполнены В ([St]:[Me_nPyr]:[Cat] = 50:50:1) при 70 °С без растворителя. Было обнаружено, что 10, 12 и 12^{тнг} являются эффективными катализаторами данной реакции, однако комплекс Sm(II) 11 оказался инертным в данных превращениях. Реакция присоединения 2-метилпиридина по связи C=C стирола в присутствии 10, 12 и 12^{THF} проходит c образованием исключительно линейных продуктов присоединения против правила Марковникова 2-(PhCH₂CH₂CH₂)C₅H₃N (Таблица 2.2). Соединение 10 позволяет получать продукты данной реакции с конверсией субстратов до 80% в течении 24 часов при 70 °С. Соединения 12 и 12^{тнF} оказались менее активны и позволяют получать продукты присоединения 2-метилпиридина к стиролу с выходами 60 и 64% соответственно. Недавно было показано, что алкильные комплексы Са, содержащие β-дикетоиминатный лиганд являются эффективными катализаторами гидроарилирования терминальных алкенов (этилен, бутен, гексен) [192]. Однако в случае 10, 12 и 12^{тнF} не было обнаружено продуктов присоединения sp²-гибридной CH-связи 2-метилпиридина по связи C=C стирола даже в присутствии двухкратного избытка последнего ([St]:[MePyr] = 2:1).

Соединения **10**, **12** и **12**^{THF} также позволяют реализовать гидробензилирование стирола 2,6-диметилпиридином (Таблица 2.2). Соединения Yb(II) и Ca(II) исключительную продемонстрировали региоселективность В образовании линейных продуктов исключительно присоединения против правила Марковникова. Проведение каталитической реакции эквимолярных количеств 2,6диметилпиридина и стирола ([St]:[Me₂Pyr]:[Cat] = 50:50:1) в присутствии 10 позволяет достич 69% конверсии субстратов за 24 часа, в то время как в случае комплексов Са 12 и 12^{THF} в аналогичных условия достигались конверсии 55 и 50% соответственно. Кроме того, комплекс Yb(II) 10 продемонстрировал высокую хемоселективность, позволяя получать продукт моноприсоединения 2-Ме-6-(PhCH₂CH₂CH₂)C₅H₃N с 95% селективностью. В присутствии избытка стирола $([St]:[2,6-Me_2Pyr] = 2.5:1)$ комплекс 10 позволяет получать продукт двойного присоединения 2,6-(PhCH₂CH₂CH₂)₂C₅H₃N с селективностью 92% (Таблица 2.2,

опыт 9) и выходом 73%. Селективность 12, 12^{тнг} оказалась ниже и независимо от соотношения субстратов было обнаружено образование смеси продуктов однократного и двойного присоединения (Таблица 2.2; опыты 3, 4 и 7, 8). Несмотря на различное строение комплексов 12 и 12^{тнг}, активность и селективность в реакции гидробензилирования стирола метилпиридинами оказались схожими, что может быть связано с декоординацией молекулы THF в условиях реакции.

Таблица 2.2. Гидробензилирование стирола 2-метил и 2,6-диметилпиридинами, катализируемое комплексами **10–12** и **12**^{THF}

$Ph + R N CH_3$								
R = H neat substrates 2% Cat. Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph								
			mono additi	on	double addition			
Опыт ^[а]	СН- субстрат	[St]:[R _n Pyr]	[Кат.]	Конв. (%) ^[b,c]	Моно/ди- селективность, % ^[с]			
1		1:1	10	80				
2			11	—	_			
3	[∼] N [≁] CH ₃		12	60				
4			12 ^{THF}	64				
5			10	69	95 : 5			
6	H ₃ C ^N CH ₃	1.1	11	_	_			
7		1.1	12	55	75 : 25			
8			12^{THF}	50	65 : 35			
9			10	73	8 : 92			
10		2.5: 1	11	—	_			
11	H₃C ^ℳ N ^ℳ CH₃		12	58	31 : 69			
12			12 ^{THF}	55	28 : 72			

[а] Условия реакции: без раствориетелей; 10 ммоль катализатора (2% моль); [MePyr]:[Cat] = 50 : 1; 70 °C, 24 часа; [b] Рассчиатно для 2,6-Me₂Pyr; [c]. Определено методами ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР спектроскопии в CDCl₃ и GC-MS и соответствует ранее опубликованным данным [193, 194].

При использовании в качестве субстрата пиридина или 2-фенилпиридина, комплексы **10**, **12** и **12**^{THF} оказались неактивны в образовании связи С–С. ЯМРмониторинг реакций (бензол- d_6 , 70°С) свидетельствовал, что в ходе реакции протекает активация СН связи и элиминирование 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂, однако внедрение стирола по связи М–С комплексов **10**, **12** и **12**^{THF} не происходило.

Каталитическая активность катионных алкильных комплексов трехвалентных лантаноидов в реакциях межмолекулярного гидробензилирования олефинов была недавно описана Нои [193]. Однако полусэндвичивые комплексы Ln(III) $(C_5Me_5)Ln(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ (Ln = Sc, Y) способны катализировать эту реакцию только в присутствии сильных кислот Льюиса ($B(C_6F_5)_3$ или [Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]), которые выступают катионизирующих В В роли агентов. случае дифенилметанидных комплексов Yb(II) 10 и Са 12, 12^{THF} добавление боратов $(B(C_6F_5)_3)$ или $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4])$ В качестве сокатализаторов полностью дезактивирует их.

Исследование каталитической активности комплексов 10-12 и 12^{THF} в образовании связи C-Si

Из литературных данных известно, что алкильные комплексы редкоземельных металлов Ln(III) являются эффективными катализаторами гидросилилирования кратных С-С связей [79, 195-198]. Однако реакции каталитическая активность алкильных комплексов Ln(II) и Ca(II) в реакциях гидросилилирования на сегодняшний день остается малоизученной [199, 200]. Соединения 10–12 и 12^{тнг} были исследованы в качестве катализаторов реакций PhSiH₃ гидросилилирования нон-1-ена, стирола с И α-метилстирола ([Alkene]:[PhSiH₃]:[Cat] = 50:50:1, C₆D₆, 20 °C; Таблица 2.3). Было обнаружено, что комплексы **10–12** и **12^{THF}** обеспечивают высокую конверсию субстратов даже при комнатной температуре. При этом было обнаружено, что региоселективность реакции образования связи C-Si, катализируемой 10-12 и 12^{THF}, зависит от природы субстата и природы металлоцентра. При использовании нон-1-ена в качестве субстрата комплексы 10–12 и 12^{THF} позволяют получать исключительно продукт присоединения против правила Марковникова n-C₉H₁₇SiH₂Ph. Тогда как в случае стирола во всех случаях происходит образование только продукта Марковникова PhCH(Me)SiH₂Ph. присоединения по правилу Различие региоселективности присоединения связи Si-H по кратным C=C связям редкотерминальных алкенов И стирола довольно характерно для И

щелочноземельных металлов и определяется структурой комплекса переходного состояния [201].

 12^{THF} 10–12 И обладают аналогичной Комплексы каталитической активностью как в гидросилилировании нонена-1, так и в гидросилилировании стирола и позволяют проводить реакции с количественной конверсией за 1.5-2.5 часа. В случае α,α-дизамещенного алкена α-Ме-стирола гидросилилирование протекает медленнее и высокие конверсии (65–75%) достигаются за 40 часов при 20 °C. Необходимо также отметить, что комплексы Ln(II) 10 И 11 продемонстрировали высокую региоселективность в гидросилилировании α-Местирола и позволили получить продукт присоединения по правилу Марковникова PhC(Me)₂SiH₂Ph с выходами 99 и 96% соответственно. Комплексы Са 12 и 12^{THF} продемонстрировали более низкую селективность и позволяют получать продукт присоединения по правилу Марковникова с выходом 75%. При повышении температуры реакции до 70 °С удается добиться количественного образование продуктов гидросилилирования α-Ме-стирола за 16 (10), 18 (11), 10 (12) и 11 (12^{THF}) часов. Однако при этом происходит снижение региоселективности (таблица 2.3, опыты 13-16). При 70 °С комплексы 10 и 11 дают смесь разветвленных и линейных продуктов в соотношении 80:20 (для 10) и 85:15 (для 11) соответственно, тогда как в случае комплексов Са 12 и 12^{THF} продукты присоединения по и против правила Марковникова образовывались в примерно равных количествах (58:42 для 12; 53:47 для 12^{тнF}).

Таблица 2.3. Межмолекулярное гтдросилилирование алкенов и ацетиленов с PhSiH₃, катализируемое комплексами 10–12 и 12^{THF}.^[a]

	R∕	PhSiH ₃	2% C	o Cat. GD ₆		SiH ₂ Ph +	R Si	H ₂ Ph
					Marko add	ovnikov lition	anti-Marko additio	vnikov on
Опыт ^[а]	Алкен	[Кат.]	T, ℃	t, h	Конв. (%) ^[b]	(Селективност	ь (%) ^[b]
1 2 3	n-C ₇ H ₁₅	10 11 12	20	2.5 2.5 2.0	>99	n-C ₇ H ₁₅	SiH ₂ Ph	100

4		12 ^{THF}		2.0			
5		10		2.5			
6		11	20	2.2	> 00		100
7	Ph´ 🚿	12	20	1.5	>99	Ph∕──SiH₂Ph	100
8		12 ^{THF}		1.5		2	
9		10			74	\/	99 :1
10		11	• •		65	Ph SiH ₂ Ph	96 :4
11		12	20	40	70		75 :25
12		12 ^{THF}			75	Ph SiH ₂ Ph	71:29
13		10		16		\/	80 :20
14	4	11	70	18	>00	Ph SiH ₂ Ph	85 :15
15	Ph	12	70	10	~99	Cill Dh	58 :42
16		12 ^{THF}		11		Ph SIH ₂ Ph	53 :47
17	Ц	10			88		-
18	п г	11	70	72	76	SiH ₂ Ph	-
19	Ph Ph	12	70	12	0	Ph Ph	-
20		12 ^{THF}			0		-
21		10			92	∕SiH₂Ph	80(E): 20(Z)
22	Ph	11			80	Ph Ph	69 (<i>E</i>) : 31 (<i>Z</i>)
23		12	70	72	0	ت Ph	-
24	Ph	12 ^{THF}			0	PhSiH ₂ Ph	-

[а] Условия реакций: C₆D₆ (0.6 мл); 10 µмоль 2-4 (2% мольн.); [алкен]:[Cat.] = 50:1; [PhSiH₃]:[Cat.] = 50:1; [b] Определено методами ¹Н и ¹³C{¹H} NMR и ГХ-МС спектроскопии и соответствует ранее опубликованным данным [79, 202-204].

Комплексы 10 и 11 оказались эффективными катализаторами обычно труднореализуемой реакции присоединения фенилсилана по интернальной C=C связи. Гидросилилирование *цис*- и *транс*-стильбенов PhSiH₃ требует более жестких условий по сравнению с терминальными алкенами ([Стильбен]:[PhSiH₃]:[Cat] = 50:50:1, C₆D₆, 70 °C,72 ч; Таблица 2.3, Опыты 17, 18). В результате образуется PhCH₂CH(Ph)SiH₂Ph с выходом 88 и 76% соответственно (Таблица 2.3, Опыты 13 и 14). Комплексы 10 и 11 также позволяют проводить каталитическое присоедининие PhSiH₃ по интернальной C=C толана ([Толан]:[PhSiH₃]:[Cat] = 50:50:1, C₆D₆, 70 °C, 72 часа; Таблица 2.3, Опыты 21, 22) с образованием продуктов присоединения в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров с выходом 92 и 80% соответственно с преимущественным содержанием *E*-изомера (80 и 69% соответственно).

Удивительно, но комплексы Ca 12 и 12^{THF} не катализируют реакцию гидросилилирования стильбенов, либо толана PhSiH₃ в аналогичных условиях (C₆D₆, 70 °C, 72 часа). Однако было обнаружено, что данных условиях происходит

диспропорционирование PhSiH₃ с образованием эквимолярной смеси SiH₄ и Ph₂SiH₂.

Согласно литературным данным в реакциях гидросилилирования С=С и С=N связей и гидрировании алкенов ключевую роль играют гидридные комплексы Yb(II) и Ca [39, 46, 49, 50, 53, 60, 205-211]. По этой причине для четкого понимания природы истинных каталитических частиц был проведен ЯМР мониторинг реакций комплексов 10, 12 и 12^{THF} с двумя эквивалентами PhSiH₃. Соединения 10, 12 и 12^{THF} быстро реагируют с PhSiH₃ при комнатной температуре. Реакция комплекса 10 с PhSiH₃ (C₆D₆, 20 °C) приводит к образованию ожидаемого продукта метатезиса σсвязи 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₂Ph с количественным выходом (*SiH*₂: $\delta_{\rm H} = 4.93$ ррт; $\delta_{Si} = -27.5$ ppm), однако нам не удалось зафиксировать образование гидридных производных Yb(II). В случае комплексов Са 12 и 12^{THF} реакция с PhSiH₃ протекает более сложно, давая, наряду с ожидаемым продуктом 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₂Ph, также SiH₄, Ph₂SiH₂ и 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₃. В ¹Н $u^{29}Si{}^{1}H{}$ NMR спектрах реакционной смеси наблюдался характеристичный набор сигналов, относящихся к SiH₄ ($\delta_{\rm H}$ = 3.10 ppm; $\delta_{\rm Si}$ = -95.9 ppm) [212], Ph₂SiH₂ (SiH₂: $\delta_{\rm H} = 5.07$ ppm; $\delta_{\rm Si} = -33.7$ ppm) [213] и 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₃ (*SiH*₃: $\delta_{\rm H} = 4.33$ ррт; $\delta_{Si} = -56.2$ ppm). Образование SiH₄. Ph₂SiH₂ и 2.2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₃ также было подтверждено методами ГХ-МС. Соединения Ph₂SiH₂ и SiH₄ образуются в результате реакции диспропорционирования PhSiH₃, при этом соединение 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₃ является продуктом метатезиса σ-связи Са-С при взаимодействии 12 и 12^{тнг} с SiH₄.

Ранее было показано, что диспропорционирование PhSiH₃ и образование Ph₂SiH₂ и SiH₄ протекает в присутствии гидридного комплекса Sm(III) [Cp*₂Sm(μ -H)]₂ [214, 215]. Кроме того, при использовании моноаклильных комплексов Yb(II), содержащих тетрадентатный β -дикетоминатный лиганд, было реализовано каталитическое образование ArAr'SiH₂ за счет диспропорционирования первичных силанов ArSiH₃ и Ar'SiH₃ [64]. Аналогичным образом PhSiH₃ в присутствии **12** (50:1) в C₆D₆ диспропорционирует, давая SiH₄ и Ph₂SiH₂ с 65% конверсией (70 °C,

72 часа). Необходимо отметить, что в отличии от **12**, соединения Ln(II) **10** и **11** не катализируют реакцию диспропорционирования PhSiH₃.

Исследование каталитической активности комплексов 10-12 и 12^{THF} в образовании связей С-Р.

Из литературных данных известно, что алкильные и амидные комплексы редко- и щелочноземельных металлов являются эффективными катализаторами межмолекулярных реакций гидрофосфинирования алкенов и ацетиленов, являющихся эффективным и атом-экономным методом синтеза фосфорорганических производных [24, 72, 77, 216-221].

Соединения 10–12 и 12^{THF} были использованы в качестве прекатализаторов межмолекулярных реакций гидрофосфинирования кратных С-С связей. Каталитические тесты проводились в присутствии 2 мольных % прекатализатора при 70 °С без растворителя. Оказалось, что комплексы 10–12 и 12^{THF} позволяют проводить присоединение первичных и вторичных фосфинов по терминальным, α,α -дизамещенным и интернальным двойным С=С связям (без растворителя, [алкен]:[фосфин]:[прекатализатор] = 50:50:1, 70 °C, 72 часа; Таблица 2.4).

12^{THF} Комплексы 10–12 И проявили высокую активность В гидрофосфинировании стирола вторичными R_2PH (R = Ph, Cy) и первичными PhPH₂ фосфинами, позволяя получать продукты реакции с высокими выходами. Оказалось, что реакция протекает с высокой региоселективностью с образованием исключительно продукта присоединения против правила Марковникова $R_2PCH_2CH_2Ph$ (R = Ph, Cy; Таблица 2.4, Опыты 1–8) или PhP(H)CH₂CH₂Ph (Таблица 2.4, Опыты 9–12). В случае использования арилфосфинов Ph₂PH и PhPH₂ реакция гидрофосфинирования протекает практически с количественной конверсией в течении 72 часов при 70 °С (время реакции не оптимизировано). Однако при использовании Су₂РН в аналогичных условиях выходы продукта реакции Cy₂PCH₂CH₂Ph оказались несколько ниже 59–70% (Таблица 2.4, Опыты 5– 8).

Соединения 10–12 и 12^{THF} демонстрируют высокую катилитическую активность в присоединении Ph₂PH и PhPH₂ к α, α -дизамещенным C=C связям α -Me-стирола (Таблица 2.4, Опыты 17–24). Количественная конверсия гидрофосфинирования α -Me-стирола, катализируемого комплексами 10–12 и 12^{THF} достигается за 72 часа при 70 °C (время реакции не оптимизировано). При этом происходит образование исключительно продукта присоединения против правила Маррковникова PhP(R)CH₂CH(Me)Ph (R = Ph, H).

Реакции первичного фосфина PhPH₂ с эквимольными количествами стирола или α -Ме-стирола ([алкен]:[PhPH₂] = 1:1), катализируемые комплексом 11, протекают с высокой степенью хемоселективности и позволяют получить соответствующие вторичные фосфины PhP(H)CH₂CH₂Ph или PhP(H)CH₂CH(Me)Ph с выходами 96 и 98% соответственно (Таблица 2.4, опыт 10). Наряду с высокой 12^{THF} активностью комплексы 10–12 И продемонстрировали высокую хемоселективность и при соотношении субстратов [алкен]: [PhPH₂] = 1:1 вторичные фосфины образовывались с выходами 90-93% (для стирола) и 84-89% (для α-Местирола). Проведение реакции с избытком стирола [стирол]:[PhPH₂] = 2.5:1 в 12^{THF} И присутствии 10-12 позволило получить третичный фосфин PhP(CH₂CH₂Ph)₂ с высоким выходом (75–92%; Таблица 2.4, опыты 13–16).

Комплексы 10–12 и 12^{THF} позволяют осуществить сложную трансформацию - гидрофосфинирование интернальной двойной связи C=C [72, 77, 222-224]. Комплексы 10-12 и 12^{THF} делают возможным присоединение Ph₂PH и PhPH₂ к цисстильбену (Таблица 2.4, опыты 25–32), однако при использовании *транс*-изомера реакция не идет. Гидрофосфинирование *цис*-стильбена вторичным Ph₂PH фосфином в присутствии 10-12 и 12^{тнг} дает продукт гидрофосфирования с выходом 50-65%. Увеличение времени реакции до 120 часов и повышение температуры до 100 °С позволило увеличить выход продукта гидрофосфирования Ph₂PCH(Ph)CH₂Ph 89-94%. Было ЛО обнаружено, что результат гидрофосфинирования *цис*-стильбена первичным PhPH₂ зависит от природы металла. В присутствии комплексов Ln(II) 10 и 11 гидрофосфирование цисстильбена с PhPH₂ приводит к образованию смеси продукта присоединения
PhP(H)CH(Ph)CH₂Ph и продукта дегидро-сочетания PhPH–PHPh [225] В соотошениях 1:1 (для 10) и 2:1 (для 11) (Таблица 2.4, опыты 33 и 34). Комплексы 12^{THF} Ca 12 И продемонстрировали исключительную активность В гидрофосфинировании *цис*-стильбена первичным PhPH₂ (без растворителя, [*цис*стильбен]:[PhPH₂]:[прекат.] = 50:50:1, 70 °С, 72 часа) и позволяют получить продукт присоединения PhP(H)CH(Ph)CH₂Ph с выходом 51-53%. При этом комплексы Са оказались наиболее селективными: в отличие от аналогов Ln(II), в присутствии 12 и 12^{THF} наблюдалось образование продукта дегидро-сочетания PhPH–PHPh лишь в незначительных количествах (<1-2%; Таблица 2.4, опыты 35 и 36).

Таблица 2.4.	Межмолекулярное	гидрофосфинирование	алкенов,	катализируемое	комплексами
10-12 и 12 ^{тнг}	[a]				

				2% Cat.								
	Ph	=_ 	PhP(R)H	72 h, 70 °C		า						
		R = Ph	η, Η		Ŕ							
Опыт ^[а]	Субстра	ты	[Кат.]	Конв., (%) ^[b]	$Продукты^{[f]}$	Селективность (%) ^[b,c]						
1			10									
2		DhaDH	11	>00	-1 \sim PPh_2	100						
3	Ph ¹	1	12	~))	Ph ² V ² V ²	100						
4			12 ^{THF}									
5			10	59								
6		`v₂PH	11	70		100						
7	Pn S	Cy2111	Cy2111	0 921 11	0 921 11	092111	092111	12	12	60	Ph Y	100
8			12 ^{THF}	66								
9			10		Ph	93 :7						
10	~		11		Ph	96 :4						
11	Ph ^P	PhPH ₂	12	>99	Ph	93 :7						
12					Ph Ph double alkylation	90 : 10						
13	Dh		10	88		12 : 88						
14		PhPH ₂	11	92		8 : 92						
15	2.5 644.		12	75		25 : 75						

16			12 ^{THF}	79	Ph Ph Ph Mono alkylation Ph Ph Ph double alkylation	21 : 79
17			10			
18		Ph ₂ PH	11	>99	DDh	100
19	Ph	1 11/21 11	12	~))	Ph Ph	100
20			12 ^{THF}			
21			10		Ph _	84 : 16
22	1		11		Ph	98 :2
23	Ph	PhPH ₂	12	>99	mono alkylation	88 : 12
24			12 ^{THF}		Ph Ph double alkylation	89 :11
25			10	56		
26	Ph	DhaDU	11	65	PPh ₂	
27	Ph	F 112F 1 1	12	58	Ph Ph	
28			12 ^{THF}	50		
29 ^[d]			10	89		
30 ^[d]	Ph		11	93	PPh ₂	
31 ^[d]	Ph	Ph ₂ PH	12	94	Ph Ph	
32 ^[d]			12 ^{THF}	90		
33			10	36	P(H)Ph	53 : 47 ^e
34	Ph	DLDII	11	40		68 : 32 ^e
35	Ph	riirH ₂	12	53	Ph Ph	99 :1
36			12 ^{THF}	51	PhP(H)P(H)Ph	98 :2

[а] Реакции проводились без растворителей [фосфин]:[алкен]:[Cat] = 50:50:1, T [°C] = 70, 72 ч; [b] Конверсия определена по ³¹P{¹H} ЯМР спектрам. [c] Хемо и региоселективность определенапри помощи ¹H и ³¹P{¹H} ЯМР спектроскопии; [d] Т [°C] = 100, 120 ч; [e] для **8** и **9** наблюдалось значительное образование продукта дегидрокаплига [PhP(H)]₂. [f] Определено методом ¹H и ³¹P{¹H} ЯМР спектроскопии и соответствует ранее опубликованным данным. [72, 77, 222-225].

Гидрофосфирование терминальных (фенилацетилен) и интернальных (толан) связей С≡С происходит намного легче, чем гидрофосфирование связей С=С. Количественные конверсии субстратов достигаются менее чем за 20 ч (без растворителя, [фосфин]:[ацетилен]:[прекат.] = 50:50:1, 70 °C; время реакции не

оптимизировано; Таблица 2.5). Комплексы 10–12 и 12^{THF} продемонстрировали 100% региоселективность в гидрофосфинировании фенилацетилена Ph₂PH и позволили получить только продукты антимарковниковского присоединения. Стереоселективность присоединения Ph₂PH к PhC=CH в присутствии 10–12 и 12^{THF} была довольно высокой: *Z*-изомер образовывался преимущественно с выходами 73 и 78% для 10 и 11 (таблица 2.5, отыпы 1 и 2), в то время как для комплексов Ca 12 и 12^{THF} оно достигало 86–90% (Таблица 2.5, записи 3 и 4).

Обнаружено, что интернальная связь С=С толана может также подвергаться присоединению Ph₂PH и PhPH₂ в присутствии комплексов 10-12 и 12^{THF} ([фосфин]:[ацетилен]:[прекатал.] = 50:50:1, без растворителя, 70 °С, 20 ч). Во всех образование случаях количественное продуктов гидрофосфирования PhCH=C(Ph)P(R)Ph (R = H, Ph) проходило за 20 ч (время реакции не оптимизировано). Природа металла решающее влияние на *E*,*Z*имеет селективность: комплексы кальция 12 и 12^{THF} продемонстрировали превосходную селективность в образовании Е-изомера с выходом 99% (Таблица 2.5, опыты 11, 12). Аналоги Ln(II) оказались менее стереоселективны, давая смесь *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 76:24 (для 11) и 52:48 (для 10). Гидрофосфинирование толана с PhPH₂ ([фосфин]: [ацетилен]: [прекат] = 50: 50: 1, без растворителей, 70 $^{\circ}$ C, 20 ч) протекает с аналогичной стереоселективностью (Таблица 2.5, записи 9–12).

Таблица 2.5. Межмолекулярное гидрофосфинирование ацетиленов, катализируемое комплексами **10-12** и **12**^{THF}.^[a]

			2%	o Cat.		
	R		neat si	ubstrates		
	// +	PhP(R)H	20 h	, 70 °C	P(R)Ph	Ph R
	Ph	()		-	Ph R	P(R)Ph
	R = Ph	, H			Z- and E-is	somers
	Cucom	0.777.7	[Lam]	Конв.,		Селективность
Опытч	ыт. Суостраты		[Kar.]	(%) ^[b]	продукты	(%) ^[b,c]
1			10		Dh	27 : 73
2	DPC=CU	Dh.DU	11	>00	E	22 : 78
3	PhC=CH Ph ₂ PH	F 112F 1 1	12	>99	$\mathbf{z} = \mathbf{P} \mathbf{h} \mathbf{P} \mathbf{P} \mathbf{h}_2$	10 : 90
4			12 ^{THF}			14 : 86
5	PhC≡CPh	Ph ₂ PH	10	>99		52:48

6			11		Ph Ph	76 :24
7			12		PPh ₂	97 :3
8			12 ^{THF}		$\mathbf{z} \stackrel{Ph}{\longleftarrow} \stackrel{PPh_2}{\underset{Ph}{\longleftarrow}}$	99 : 1
9			10		_ Ph、 Ph	54:46
10			11	> 00	E ∖ <u></u> −(H)Ph	87 :13
11	PnC=CPn	PhPH ₂	12	>99	Ph P(̀H)́Ph Z	86 : 14
12			12 ^{THF}		Ph	70 :30

[а] Реакции проводились без растворителей [фосфин]:[ацетилен]:[Cat] = 50:50:1, T [°C] = 70; [b] Конверсия определена по ³¹P{¹H} ЯМР спектрам. [c] Хемо и региоселективность определена при помощи ¹H и ³¹P{¹H} ЯМР спектроскопии; [d] [f] Определено методом ¹H и ³¹P{¹H} ЯМР спектроскопии; [d] [f] Определено методом ¹H и ³¹P{¹H} ЯМР спектроскопии и соответствует ранее опубликованным данным [223, 226].

Гидрофосфинирование PhC=CH первичным фенилфосфином PhPH₂ в присутствии комплексов **10–12** и **12**^{ТНF} протекает с образованием смеси вторичных PhP(H)CH=CHPh и третичных фосфинов PhP(CH=CHPh)₂ (Таблица 2.6) против правила Марковникова со 100% региоселективностью. Хемоселективность присоединения PhPH₂ к PhC=CH в присутствии комплексов 10-12 была аналогичной, и втор- и трет-фосфины образовывались в соотношениях 40:60, 55:45 и 49:51 для 10, 11 и 12 соответственно. Хемоселективность 12^{тнг} была несколько выше и в аналогичных условиях и приводила к образованию смеси вторичных и фосфинов В соотношении 29:71. Недавно сообщалось. третичных ЧТО присоединение PH₃ к тройной связи C=C фенилацетилена, катализируемое бис(амидными) комплексами $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_2$ (M = Yb(II), Sm(II), Ca), независимо от мольного соотношения субстратов дает исключительно третичный трис-(*Z*-стирил)-фосфин [227]. Несмотря на низкую хемоселективность в гидрофосфинировании фенилацетилена фенилфосфином PhPH₂, комплексы 10-12 и 12^{тнг} продемонстрировали высокую стереоселективность в образовании Zстереоизомеров как для вторичных Z-PhP(H)CH=CHPh, так и для третичных Z,Z-PhP(CH=CHPh)₂ фосфинов. Использование избытка фенилацетилена $([PhC=CH]:[PhPH_2] = 2.5:1)$ приводит к количественному образованию третичных фосфинов (таблица 2.6, опыты 5-8). Комплексы Са 12 и 12^{тнF} оказались наиболее

активными и селективными в двукратном присоединении PhC=CH по P–H связям PhPH₂. Они позволяют получать третичные фенилди(стирил)фосфины с выходами 96–97% и селективностью в образовании *Z*,*Z*-изомера 73 и 80% соответственно (таблица 2.6, опыты 7 и 8). В случае Ln(II) каталитическая активность заметно ниже. Даже несмотря на избыток фенилацетилена ([PhC=CH]:[PhPH₂] = 2.5:1), выходы третичных фенилди(стирил)фосфинов составляля 57 и 43% соответственно (Таблица 2.6, опыты 5 и 6).

Таблица 2.6. Межмолекулярное гидрофосфирование PhC≡CH с PhPH₂, катализируемое 10–12 и 12^{THF}.

Ph	neat sub [Cat], 29 /// 70 °C, + PhPH ₂	strates % mol 72 h ┣	PhPHPh PhPHP	E Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph	Ph E,E Ph E,Z Ph E,Z Ph Ph Ph	
			sec-P	Ph	P Z,Z Ph Ph Ph	
				te	ert-P	
			Voun [b]	Селективность ^[b,f]		
Опыт	[FIIC=CH].[FIIFH2]	[Kal.]	KOHB	sec-P <i>E</i> / <i>Z</i>	tert-P E,E:E,Z:Z,Z	
1		10		6:34	1:10: 49	
2	1.1	11	>00[c]	7:48	1:9:35	
3	1.1	12	~ 99 E	1:48	5 : 13 : 33	
4		12 ^{THF}		1:28	12 : 29 : 30	
5		10		9:34	0:9: 48	
6	25.1	11	>00[d]	9:48	0:7: 36	
7	2.3.1	12	~777	1:3	5 : 18 : 73	
8		12 ^{THF}		1:2	2 : 15 : 80	

[а] Реакции проводились без растворителей [фосфин]:[PhCCH]:[Kar.] = 50:50:1, T [°C] = 70, 20 ч; [b] Конверсия и региоселективность определена по ¹H и ³¹P{¹H} [d] Расчитано по исходному PhPH₂ [f] Определено методом ¹H и ³¹P{¹H} ЯМР спектроскопии и соответствует ранее опубликованным данным [228].

Исследование каталитической активности комплексов 10-12, 12^{THF} в образовании связи C–N.

Бисалкильные комплексы Ca и Sr M[CH(SiMe₃)₂]₂(THF)₂ обладают высокой каталитической активностью в гидроаминировании стирола, изопрена И дифенилацетилена первичным бензиламином и вторичным пиперидином [229]. С целью расширить область применения бисалкильных комплексов Ca(II) и Ln(II) в катализаторов практически важных процессов была исследована качестве 12^{THF} комплексов каталитическая активность 10 - 12И В реакциях межмолекулярного гидроаминирования кратных связей С-С.

Несмотря на высокую активность 10-12 и 12^{THF} в межмолекулярном гидрофосфинировании, их активность в каталитическом образовании связи C-N оказалась существенно ниже. Комплексы 10-12 и 12^{тнг} активны в случае присоединения пирролидина к стиролу, давая исключительно линейный продукт (без растворителя, [стирол]:[пирролидин]:[прекат.] = 50:50:1). Количественная конверсия достигалась за 72 часа при 70 °С (время реакции не оптимизировано). Более того. все комплексы обеспечивают гидроаминирование стирола пирролидином комнатной температуре (без растворителя, даже при [стирол]:[пирролидин]:[прекат.] = 50:50:1, 20 °C) с количественным образованием продукта гидроаминирования за 5 дней. В то же время 10–12 и 12^{тнг} неактивны при использовании в качестве субстратов нон-1-ена, α-метилстирола, *иис*-или *транс*-стильбенов, фенилацетилена и дифенилацетилена. Комплексы 10–12 и 12^{THF} также неактивны в гидроаминировании алкенов (стирол, α-метилстирол, нонен-1) и ацетиленов (фенилацетилен, толан) анилином и дифениламином.

Исследование каталитической активности комплексов 10-12, 12^{THF} в образовании связей C-S.

К настоящему времени опубликован ряд примеров гидротиолирования ненасыщенных субстратов, реализуемого на комплексах d- и f-переходных металлов, либо за счет радикального инициирования реакции [25-27, 230-233]. На сегодняшний день нет примеров использования комплексов редко- и

114

металлов щелочноземельных межмолекулярном гидротиолировании В ненасыщенных субстратов [234]. Комплексы 10–12 и 12^{THF} промотируют присоединение фенилтиола, бензилтиола и циклогексилтиола к стиролу (без растворителя, [тиол]:[стирол]:[прекат] = 50:50:1, 70 °С, 20-40 часов). Во всех случаях гидротиолирование протекает с образованием продуктов присоединения против правила Марковникова $RSCH_2CH_2Ph$ (R = Ph, CH_2Ph , Cy). Как и следовало ожидать, природа заместителя в тиольном субстрате сильно влияет на скорость гидротиолирования. Наиболее активным оказался PhSH, при гидротиолировании стирола количественное образование продуктов в присутствии 10-12 и 12^{THF} протисходит за 20 часов при 70 °С (время не оптимизировано; Таблица 2.7, опыты 1– 4). Гидротиолирование стирола с PhCH₂SH и CySH, катализируемое 10–12 и 12^{тнF}, протекает медленнее, и высокие конверсии субстратов удалось достичь только за 40 часов при 70 °С (95–99% для PhCH₂SH; Таблица 2.7, опыты 5–8; и 63– 90% для CySH; Таблица 2.7, опыты 9–12). Гидротиолирование α,α-дизамещенного алкена Ph(Me)C=CH₂ с PhSH в присутствии комплексов **10–12** и **12**^{THF} приводит к образованию продукта антимарковниковского присоединения с выходами 56-74% (Таблица 2.7, опыты 13 –16). Необходимо отметить, что комплексы 10–12 и 12^{THF} не проявляют каталитической активности в реакциях гидротиолирования цис- и *транс*-стильбенов, содержащих интернальные С=С связи, различными тиолами (PhSH, PhCH₂Sh, CySH).

	R' Ph R' = H, Me	+ RS R = Ph, 0	SH CH ₂ Ph, Cy	2% Cat. neat substrates 20-40 h, 70 °C	→ R'SR Ph	
Опыт [[] а]	Субстраты	[Кат.]	t,ч	Конв., (%) ^[a]	Продукты ^[а]	Селективность (%) ^[a]
1 2 3 4	Ph PhSH	10 11 12 12 ^{THF}	20	>99	Ph ^S .Ph	100
5 6 7 8	Ph PhCH ₂ SH	10 11 12 12 ^{THF}	40	95 98 99 99	Ph S Ph	100

Таблица 2.7. Межмолекулярное гидротиолирование алкенов, катализируемое комплексами 10–12 и 12^{THF}.

9 10 11 12	Ph	CySH	10 11 12 12 ^{THF}	40	63 72 90 83	Ph ^S `Cy	100
13 14 15 16	Ph	PhSH	10 11 12 12 ^{THF}	40	56 50 70 74	Ph S.Ph	100

Условия реакций: без растворителей [SH]:[Алкен]:[Кат.] = 50:50:1, Т [°C] = 70, время реакции не оптимизировано. а) Рассчитано по ¹Н и ¹³C{¹H} ЯМР спектроскопии и соответствует ранее опубликованным данным [235, 236].

Комплексы 10-12 и 12^{THF} продемонстрировали высокую каталитическую терминальной тройной активность В гидротиолировании C≡C связи фенилацетилена с PhSH, PhCH₂SH и CySH, однако оказались абсолютно неактивными в случае интернальноый С≡С связи толана. Комплексы 10–12 и 12^{THF} позволяют получать продукты присоединения против правила Марковникова PhCH=CHSR (без растворителя, [тиол]:[стирол]:[прекат] = 50:50:1, 70 °С, 20 ч; Таблица 2.8) с количественной конверсией. Стереоселективность во всех случаях была умеренной, преимущественно образовывались Е-изомеры И С селективностями 62-81%.

Таблица 2.8. Межмолекулярное гидротиолирование фенилацетилена, катализируемое 10–12 и 12^{THF}.

Ph	+ RSH -	2% Cal. neat substrates 20-40 h, 70 °C	►SH	+ Ph SR
	R = Ph, CH ₂ Ph, Cy	,	Pń <i>E</i>	Z
Опыт ^[а]	Субстраты	[Кат.]	Конв., (%) ^[a]	Селективность (%) ^[a]
1		10		69 : 31
2	DECII	11	>00	79 : 21
3	РП5П	12	<i>~</i> 99	62 : 38
4		12 ^{THF}		74 : 26
5		10		64 : 36
6	DECUCII	11	> 00	80 : 20
7	PhCH ₂ SH	12	>99	72 : 28
8		12 ^{THF}		76 : 25
9		10		68 : 32
10	C-SII	11	>00	75 : 25
11	Сузп	12	~99	81 : 19
12		12 ^{THF}		78 : 22

Условаия реакций: без растворителей [SH]:[PhCCH]:[Kat.] = 50:50:1, Т [°C] = 70, Время реакций не оптимизировано. [а] Расчитано при помощи ¹Н и ¹³C{¹H} ЯМР спектроскопии и соответствует ранее опубликованным данным [237]

2.4 Дифенилметанидные комплексы Ln(III), содержищие OMe и NMe₂ замещенные дифенилметанидные лиганды.

С целью исследования влияния степени окисления и ионного радиуса металлоцентра на особенности координации дифенилметанидных лигандов на основе 2,2'-метилен-бис(N,N,4-триметиланилина) 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ (**1**) и бис(3,5-ди-трет-бутил-2-метоксифенил)метана (3,5-tBu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH₂ (**2**), на ионы Ln(III) были осуществлены попытки синтеза соответствующих соединений.

В ряде работ было показано, что дифенилметанидный лиганд может быть введен в координационную сферу атома редкоземельного металла как по реакции элиминирования алкана за счет селективной активации центральной метиленовой группы дифенилметана CH₂Ar₂ трис(алкильными) производными (Me₃SiCH₂)₃Ln(THF)₂ [129], так и по обменным реакциям безводных галогенидов с дифенилметанидами калия [71, 72] (Схема 2.8).



Было установлено, что дифенилметаны 1 и 2 инертны по отношению к трис(алкильным) комплексам $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Y) даже при повышенной температуре (80 °C). Согласно данным ЯМР-спектроскопии при нагревании реакционных смесей при 80 °C в течение 10 часов наблюдался распад $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ комплексов с элиминированием SiMe₄. однако дифенилметаны 1 и 2 оставались в растворе в неизменном виде. Аналогично трис(о-диметиламинобензильные) $Ln(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_3$ комплексы также оказались инертны по отношению к дифенилметанам 1 и 2 даже в жестких условиях (C₆D₆, 100 °C, 12 часов) (Схема 2.9).



Схема 2.9.

В связи с этим были проведены обменные реакции LnCl₃ (Ln = Sc, Y, Yb, Sm) с дифенилметанидами калия {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]K(THF)}₂ (5^{THF}) и [2,2'-(2,4-tBuC₆H₃OMe)₂CH]M (M = Li (8); K (9)) [158, 238]. Было установлено, что направление реакции определяется как природой донорных групп в дифенилметанидном лиганде (NMe₂, либо OMe), так и природой и ионным радиусом самого редкоземельного металла.

В случае дифенилметанида калия **5**^{THF} обменные реакции ScCl₃ и YCl₃ протекают с образованием димерных гетеролептических хлоробис(дифенилметанидных) комплексов { $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln^{III}(\mu-Cl)$ }₂ (Ln = Sc (**13**), Y (**14**); Схема 2.10) [238]. После отделения осадка KCl и перекристаллизации продуктов реакции из смеси TГФ/гексан комплексы **13** и **14** были выделены в виде ярко-желтых кристаллических порошков с выходами 88 и 75% соответственно. Следует отметить, что использование избытка **5**^{THF} (**1**.5 экв.) в реакциях с ScCl₃ и YCl₃ не позволило заменить третий хлоридный лиганд, что вероятнее всего обусловлено стерическими факторами.



Схема 2.10.

Согласно РСА комплексы 13 и 14 являются димерами (Рис. 2.19), в которых два металлоцентра связаны за счёт двух мостиковых атомов хлора (Ln-Cl: 2.585(2)-2.674(2) Å для 13; 2.696(2)-2.736(2) Å для 14). В отличие от полученных бис(дифенилметанидов) двухвалентных ранее лантаноидов $[2,2]{-}(4$ нами $MeC_6H_3NMe_2_2CH_2Ln^{II}$ (Ln = Yb (10), Sm (11)), в которых дифенилметанидные лиганды являются тридентатными, образуя [NC_{sp3}N]-пинценрую структуру, в комплексах Ln(III) 13 и 14 только одна из NMe₂ групп каждого лиганда координируется на ион редкоземельного металла, в то время, как вторая NMe₂ группа развернута в сторону от металлоцентра. Бидентатная координация карбаниона [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH] на ионы редкоземельных металлов в 13 и 14 реализуется за счет ковалентной связи Ln-C и координационной связи Ln-N. Длины связей Sc-C в 13 (2.304(3) и 2.316(4) Å) превышают соответствующие длины в шестикоординационных комплексах Sc с о-диметиламинобензильными лигандами (Sc-C: 2.261(3)-2.287(3) Å), тогда как расстояния Sc-N в 7 (2.395(3) и 2.481(8) Å) соответствуют таковым в известных о-диметиламинобензильных производных (Sc-N: 2.384(3)-2.492(4) Å). В комплексе У 14 расстояния Y-C (2.435(6)–2.463(6) Å) и Y–N (2.501(5)–2.527(5) Å) находятся в пределах диапазона, обычного для шестикоординированных о-диметиламинобензильных производных (Y-C: 2.413(4)-2.487(3) Å; Y-N: 2.497(2)-2.610(4) Å).



Рис. 2.19. Молекулярная структура комплекса $\{[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Sc(\mu-Cl)\}_2$ (13). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью (T = 100 K). Все атомы водорода, кроме дифенилметанидной CH группы, не изображены для ясности. Длины связей (Å) для 13: Sc(1)–C(20) 2.304(3), Sc(1)–C(1) 2.316(4), Sc(1)–N(1) 2.395(3), Sc(1)–N(3) 2.481(8), Sc(1)–Cl(2) 2.585(2), Sc(1)–Cl(1) 2.674(2), Sc(1)–Sc(1A) 4.090(2).



Рис. 2.20. Молекулярная структура комплекса $\{[2,2],(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Y(\mu-Cl)\}_2$ (14). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью (T = 100 K). Все атомы водорода, кроме дифенилметанидной CH группы, не изображены для ясности. Длины связей (Å) для 14: Y(1)-C(10) 2.446(6), Y(1)-C(29) 2.457(6), Y(2)-C(48) 2.435(6), Y(2)-C(67) 2.463(6), Y(1)-N(3) 2.506(5), Y(1)-N(1) 2.527(4), Y(1)-Cl(1) 2.696(2), Y(1)-Cl(2) 2.736(2), Y(2)-N(7) 2.501(5), Y(2)-N(5) 2.519(5), Y(2)-Cl(1) 2.714(2), Y(2)-Cl(2) 2.715(2).

Согласно ЯМР спектроскопии комплексы 13 и 14 оказались стабильными в растворе C₆D₆ при 20 °C и могут храниться в течение нескольких недель без какихлибо следов разложения или симметризации. В спектрах ЯМР ¹Н соединений 13 и 14 $(C_6D_6,$ 293 K) комнатной температуре, $[2,2]{-}(4$ записанных при MeC₆H₃NMe₂)₂CH] метанидный протон дифенилметанидного лиганда проявляется в виде широких синглетов при 3.60 и 3.35 м.д. соответственно, тогда как соответствующие атомы углерода в спектрах ¹³С{¹H} дают широкие сигналы при 70.4 и 63.8м.д. Необходимо отметить, что при записи ¹Н ЯМР спектров комплексов 13 и 14 при комнатной температуре лиганду [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH] соответствует единственный набор сигналов. Однако при понижении температуры до 233 К (d⁸-толуол) нам удалось зафиксировать наличие уширенного удвоенного

набора относящихся NMe₂-заместителям, Ме-группам сигналов, К И ароматическим протонам фенильным колец с координированной И Ln³⁺ группой некоординированной с ионом NMe₂. Подобная картина свидетельствует о существовании в растворе динамики, заключающейся в координации/декоординации групп NMe₂ на ион металла.

Установлено, что природа оснований в дифенилметанидном лиганде также оказывает влияние на возможность получения соответствующих дифенилметанидов редкоземельных металлов. С целью синтеза комплексов редкоземельных металлов, содержащих дифенилметанидный анион $[(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]^-$, были проведены обменные реакции безводных трихлоридов LnCl₃ (Ln = Sc, Y) с двумя эквивалентами дифенилметанидов **8**, либо **9**.

Обменные реакции ScCl₃(THF)₃ с двумя эквивалентами дифенилметанидов лития **8**, либо калия **9** в TГФ приводят к образованию соответствующего бис(дифенилметанидного) комплекса $[(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]_2ScCl$ (**15**) [158]. После отделения осадков хлоридов щелочных металлов MCl (M = Li, K) при экстракции продуктов реакций толуолом и последующей перекристаллизации из смеси Et₂O/пентан (1/2), комплекс **15** был выделен в виде бледно-желтых кристаллов с выходом 54 и 67% соответственно (Схема 2.11). В случае реакции эквимольных количеств комплекс **15** был выделен с невысоким выходом (31% в расчете на количество ScCl₃(THF)₃, взятого в реакцию). С другой стороны, замещение трех атомов хлора в исходном ScCl₃(THF)₃ на дифенилметанидные лиганды не реализуется, скорее всего, вследствие стерических факторов.



Схема 2.11.

Комплекс **15** хорошо растворим в эфирных и ароматических растворителях, плохо растворим в гексане и пентане; чувствителен к кислороду и влаге воздуха, однако стабилен в инертной атмосфере и вакууме.

Согласно РСА, комплекс 15 кристаллизуется в моноклинной группе симметрии С/2с, элементарная ячейка содержит 4 молекулы комплекса 15. В отличие от бис(дифенилметанидных) комплексов {[2,2'-(4- $MeC_6H_3NMe_2_2CH_2Ln(\mu-Cl)$ (Ln = Sc (13), Y(14)), имеющих димерное строение за счет двух мостиковых хлоридных лигандов, комплекс 15 является мономерном (Рис. 2.21). В 15 ион скандия связан с двумя бидентатными карбанионными лигандами и одним терминальным атомом хлора. Таким образом, в комплексе 15 наблюдается уменьшение координационного числа до пяти по сравнению с его NMe₂-замещенным аналогом $\{[2,2]{-}(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Sc(\mu-Cl)\}_2$ (13), что, с наличием объемных *t*Ви-заместителей вероятнее всего, связано В дифенилметанидном лиганде, препятствующих образованию димеров. Геометрия координационного окружения иона Sc^{3+} в комплексе 15 может быть описана как тетрагональная пирамида, образованная терминальным хлоридным лигандом, расположенным в вершине, и атомами кислорода и углерода двух к²-С,О бидентатных дифенилметанидных лигандов в основании. При этом ион Sc³⁺ расположен внутри координационного полиэдра на расстоянии 0.848 Å от его основания. Длины ковалентных связей Sc-C (2.285(2) Å) в 15 близки к значениям, обнаруженным в бензильном Sc(CH₂Ph)₃(THF)₂ (Sc-C: 2.281(2)-2.299(2) Å) [86], *о*-(Sc-C: диметиламинобензильном $(C_5Me_5)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ 2.296(2) -2.309(2) Å) ${[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me-$ [96] И дифенилметанидном $1)C_6H_3]_2CH Sc(CH_2SiMe_3)_2$ (Sc-C: 2.387(4) Å) [129], {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Sc(µ-Cl)}₂ (Sc-C: 2.304(3)–2.316(4) Å) [238] комплексах скандия. Длины координационных связей Sc-O (обе 2.191(8) Å) в комплексе 15 также хорошо согласуются с соответствующими значениями в ранее описанных бензильных комплексах Sc(III) с координированными основаниями Льюиса: $(Sc-O^{THF})$: 2.187(2) Å) [86], Sc(CH₂Ph)₃(THF)₂ (PhCH₂)Sc[N(SiMe₃)₂]₂(THF) (Sc-O^{THF}: 2.151(2) Å) [239]. Дифенилметанидные лиганды в комплексе 15 являются

122

неплоскими – арильные фрагменты повернуты друг относительно друга на 72.9 и 73.1° соответственно. Сумма валентных углов $C_{ipso}-C_{\alpha}-C_{ipso}$ и $C_{ipso}-C_{\alpha}-H$ вокруг центрального метанидного атома углерода составляет 337.4°, что близко к значению, найденному в гетероалкильном комплексе [Ph₂CH]Lu(CH₂SiMe₃)₂(THF)₂ (338.5°) [71].



Рис 2.21. Молекулярная структура комплекса $[(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]_2ScCl (15)$. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью (T = 100 K). Метильные группы *трет*-бутильных заместителей и все атомы водорода, кроме H(7A), не изображены для ясности. Длины связей (Å): Sc(1)–C(7) 2.285(2), Sc(1)–O(1) 2.191(2), Sc(1)–Cl(1) 2.362(2).

В ¹Н и ¹³С 1 H спектрах ЯМР комплекса 15, записанных при комнатной температуре в C₆D₆, метанидному протону дифенилметанидного лиганда соответствует уширенный синглет при 3.33 м.д., а соответствующие атомы углерода проявляются в виде немного уширенного синглета при 63.9 м.д. Необходимо отметить, что несимметричная к²-СО координация лигандов [(3,5 $tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]^-$, обнаруженная для комплекса 15 в кристаллическом состоянии, сохраняется и в растворе С₆D₆. Об этом свидетельствует наличие удвоенного набора сигналов tBu-заместителей, MeO-групп и ароматических протонов, относящихся К фенильным кольцам с координированной И некоординированной с ионом Sc³⁺ метокси-группой.

Проведение аналогичной обменной реакции YCl₃ с дифенилметанидом калия 9 в мольном соотношение 1:2 в ТГФ сопровождается выпадением осадка KCl, однако выделить какие-либо металлсодержащие продукты в индивидуальном виде не удалось. При этом в случае YCl₃, имеющего больший ионный радиус металлоцентра (Y³⁺ [0.90 Å]; KЧ = 6) [28] по сравнению со скандием (Sc³⁺ [0.75 Å]; KЧ = 6) [28], среди органических продуктов обменной реакции был обнаружен новый дифенилметан (3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CHMe (**16**, Cxema 2.12), содержащий при центральном атоме углерода наряду с двумя арильными заместителями метильную группу.



Схема 2.12.

Вероятно, в ходе обменной реакции с участием YCl₃ образующееся дифенилметанидное производное, содержащее высоко реакционноспособные связи Y–C, нестабильно и подвергается распаду за счет разрыва связи C–O метокси-группы и миграции метильного заместителя от атома кислорода к метанидному углероду дифенилметанидного фрагмента (Схема 12). Разрыв связи C–O эфирных растворителей типичен для алкильных комплексов редкоземельных металлов и наблюдался для TГФ, ДМЭ и диэтилового эфира [75, 76, 240-243]. Соединение **16** было выделено при перекристаллизации растворимых в гексане продуктов реакции с выходом 40% и охарактеризовано методом PCA (Рис. 2.22), ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.



Рис. 2.22. Молекулярная структура $(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2$ СНМе (16). Тепловые эллипсоиды приведены с 10% вероятностью (T = 298 K). Метильные группы *трет*-бутильных заместителей и все атомы водорода, кроме H(7A), не изображены для ясности.

При использовании Yb(III) и Sm(III), для которых существует стабильное двухвалентное состояние (Yb³⁺/Yb²⁺ $E_{\frac{1}{2}} = -1.15$ V; Sm³⁺/Sm²⁺ $E_{\frac{1}{2}} = -1.55$ V) [244], обменные реакций LnCl₃ (Ln = Yb, Sm) с дифенилметанидом калия 5^{THF} сопровождаются самопроизвольным восстановлением Ln(III) до Ln(II) и приводят к образованию гомолептических бис(дифенилметанидных) комплексов [2,2'-(4- $MeC_6H_3NMe_2_2CH_2Ln$ (Ln = Yb (10), Sm (11); Схема 2.13), которые были выделены из реакционных смесей с выходами 28 и 25%. При этом в качестве побочного реакционных смесей был выделен продукта ИЗ продукт окислительной дифенилметанидных тетра(арил)этан [2,2'-(4димеразации лигандов $MeC_{6}H_{3}NMe_{2}CH_{2}(17).$



Схема 2.13

Аналогичная окислительная димеризация дифенилметанидных карбанионов наблюдается и при проведении обменных реакций LnCl₃ (Ln = Yb(III), Sm(III)) с дифенилметанидом [(3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]K (**9**). Среди продуктов реакции

был обнаружен тетра-(арил)этан [(3,5-tBu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]₂ (**18**) (Схема 2.14), однако выделить какие-либо металл-содержащие продукты в данном случае не удалось.



Схема 2.14

Вероятнее всего, в случае обменных реакций с участием YbCl₃ или SmCl₃ происходит спонтанное восстановление Ln(III) до Ln(II) за счет окисления дифенилметанидного карбаниона с элиминированием дифенилметанидных $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]'$, либо радикалов $[(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]^{-1}$ И рекомбинация последних, приводящая к образованию тетра-(арил)этанов 17 и 18 соответственно. Стоит отметить, что в литературе описано несколько аналогичных примеров окислительной димеризации с участием σ-связанных метильных [245], бензильных [36, 88], гидридных [180, 246], а также силиламидных [N(SiMe₃)₂]⁻ лигандов [247] и восстановлением ионов Ln(III) до Ln(II) (Ln = Yb, Sm). Соединения 17 и 18 были выделены в виде бесцветных кристаллов с выходами 23% и 31% (в случае Yb) и 16% и 22% (в случае Sm) соответственно при перекристаллизации продуктов реакции из гексана и охарактеризованы методами РСА (Рис. 2.23, 2.24), ЯМР-спектроскопии, и хромато-масс-спектрометрии.



Рис. 2.23. Молекулярная структура $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2$ (17) (T = 293 K). Тепловые эллипсоиды приведены с 10% вероятностью (T = 298 K). Атомы водорода, кроме H(1) и H(2), не изображены для ясности.



Рис. 2.24. Молекулярная структура $[(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]_2$ (18). Тепловые эллипсоиды приведены с 10% вероятностью (T = 298 K). Метильные группы *трет*-бутильных заместителей и все атомы водорода, кроме H(7A) и H(38A), не изображены для ясности.

Таким образом, было установлено, что обменные реакции $\{[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]K(THF)\}_2$ (5^{THF}) с LnCl₃ протекают с образованием димерных бис(дифенилметанид)-хлоридных производных Sc 13 и Y 14. Тогда как в случае более объемного дифенилметанидного аниона $[(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]^-$ результат обменных реакций $[(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]M$ (M = Li (8), K(9)) с

LnCl₃ (Ln = Sc, Y) определяется природой редкоземельного металла. Так, при реакций В 2:1 проведении этих мольном соотношении выделить металлсодержащий комплекс $[(3,5-tBu_2-2-MeO-C_6H_2)_2CH]_2ScCl(15)$ удается только В случае скандия. случае YCl₃ наблюдался O-Me В разрыв связи дифенилметанидного лиганда и образование нового дифенилметана (3,5-tBu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CHMe (16). Реакции SmCl₃ и YbCl₃ с дифенилметанидами щелочных $\{[2,2'-(4- MeC_6H_3NMe_2)_2CH]K(THF)\}_2$ (5^{THF}) И металлов $[(3,5-tBu_2-2-MeO C_{6}H_{2}CHM$ (M = Li (8), K(9)) протекают с окислительной димеризацией дифенилметанидных анионов и образованием тетра(арил)этанов $[2,2]{-}(4-$ MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂ (17) и [(3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]₂ (18).

На следующем этапе исследований хлоро-бис(дифенилметанидные) комплексы редкоземельных металлов Sc 13 и Y 14 были использованы в качестве исходных соединений для получения гетероалкильных производных, содержащих одновременно две различные связи Ln–C.

Установлено, что взаимодействие комплексов Sc 13 и Y 14 с эквимольными количествами алкиллитиевых реагентов RLi (R = Me, tBu, CH₂SiMe₃) при 0 °C в диэтиловом эфире протекает с образованием соответствующих гетероалкильных комплексов [2,2]- $(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln(R)(THF)_n$ (Ln = Sc, n = 0, R = Me (19), tBu (20), CH₂SiMe₃ (21); Ln = Y, n = 1, R = CH₂SiMe₃ (22); Схема 2.15). Соединения 19-21 были выделены из смеси ТГФ/Гексан в виде желтых кристаллических продуктов с хорошими выходами. К сожалению, получить кристаллические образцы комплекса У 22, пригодные для РСА, не удалось. Проведение аналогичной обменной реакции комплекса У 14 с РhCH₂К в ТГФ позволило получить соответствующее бензильное [2,2'-(4производное MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Y(CH₂Ph)(THF) (**23**; Схема 2.15), которое было выделено при перекритсаллизации из смеси ТГФ/гексан в виде оранжевых кристаллов с выходом 72%.



Схема 2.15.

Согласно РСА гетероалкильные комплесы скандия 19–21 содержат одновременно две различные связи Ln-C; в каждом из них ион Sc³⁺ ковалентно связан с ДВУМЯ метанидными атомами углерода лигандов [2,2'-(4- $MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^-$ и одним атомом углерода алкильной группы (Me, tBu, CH₂SiMe₃ соответственно) (Рис. 2.25–2.27). В соединениях 19–21 лиганд [2,2'-(4- $MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^-$ является бидентатным и связан с ионом Sc^{3+} по κ^2 -CN типу за счет центрального бензгидрильного атома углерода и атома азота одной из NMe₂групп. Второй атом азота каждого из дифенилметанидных лигандов, как и в случае исходного хлоридного комплекса 13, не связан с металлоцентром. Таким образом, геометрия координационного окружения иона Sc^{3+} в комплексах **19–21** может быть описана как тетрагональная пирамида (КЧ = 5), образованная биденатными дифенилметанидными $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^-$ лигандами в основании, и атомом углерода алкильной группы в апикальном положении. Во всех гетероалкильных комплексах 19–21 расстояния Sc-CH₂ значительно меньше расстояний Sc-CHAr₂ (Таблица 2.9). Длина σ-связи Sc-CHAr₂ в метильном производном **19** (2.275(3) и 2.276(3) Å) хорошо согласуется с таковыми значениями шестикоординационных комплексах Sc с *о*-диметиламинобензильными в лигандами (Sc-C: 2.261(3)-2.287(3) Å) [106, 108]. В случае комплексов 20 и 21, содержащих объемные *t*Ви- и Me₃SiCH₂- алкильные группы, длины о-связи Sc-CHAr₂ существенно больше (2.306(4)–2.358(2) Å), однако близки к значениям Sc-CH₂Ar В исходном хлоридном ЛЛИН связей комплексе 13 (Sc-C: 2.304(3) – 2.316(4) Å) [238]. Расстояния Sc-C_{Alkvl} сущственно меньше и составляют

2.225(3), 2.188(4) и 2.255(3) Å для метильного **19**, *трет*-бутильного **20** и триметилсилилметильного **21** комплексов соответственно.

	Sc19	Sc20	Sc21	Y23
Тип координации	κ ² -CN	κ ² -CN	κ ² -CN	κ ² -CN
KY Ln ³⁺	5	5	5	6
Ln-С(алкил), Å	2.225(3)	2.188(4)	2.255(3)	2.473(3)
Ln–CHAr ₂ , Å	2.275(3) 2.276(3)	2.306(4) 2.336(3)	2.322(2) 2.358(2)	2.474(2) 2.482(2)
Ln–N-κ ¹ , Å	2.358(2) 2.378(2)	2.366(3) 2.377(3)	2.363(2) 2.392(2)	2.595(2) 2.651(2)

Таблица 2.9. Длины связей (Å) в комплексах 19–21 и 23.



Рис. 2.25. Молекулярная структура комплекса [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂ScMe (**19**). Тепловые соиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода (кроме Sc–CH) не изображены для ясности. Длины связей (Å): Sc(1)-C(39) 2.225(3), Sc(1)-C(26) 2.275(3), Sc(1)-C(7) 2.276(3), Sc(1)-N(2) 2.358(2), Sc(1)-N(4) 2.378(3).



Рис. 2.26. Молекулярная структура комплекса [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Sc(tBu) (**20**). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода (кроме Sc–CH) не изображены для ясности. Длины связей (Å): Sc(1)-C(39) 2.255(3), Sc(1)-C(26) 2.322(2), Sc(1)-C(7) 2.358(2), Sc(1)-N(2) 2.363(2), Sc(1)-N(4) 2.392(2).



Рис. 2.27. Молекулярная структура комплекса $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Sc(CH_2SiMe_3)$ (21). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода (кроме Sc-CH) не изображены для ясности не изображены для ясности. Длины связей (Å):Sc(1)-C(39) 2.188(4), Sc(1)-C(26) 2.306(4), Sc(1)-C(7) 2.336(3), Sc(1)-N(1) 2.366(3), Sc(1)-N(3) 2.377(3).

В отличие от комплексов **19–21**, в которых расстояния Sc–C_{Alkyl} и Sc–C_{Ar2} существенно различаются, в бензильном комплексе иттрия **23** длины связей Y–C сопоставимы: Y–C_{Bn} 2.473(3) Å; Y–C_{Ar2} 2.465(3) и 2.482(3) Å, что может быть вызвано большей загруженностью координационной сферы металлоцентра в **23** за счет дополнительной координации атома кислорода молекулы $T\Gamma\Phi$ (Puc. 2.28).



Рис. 2.28. Молекулярная структура [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Y(CH₂Ph)(THF) (**23**). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода (кроме Y–CH) и метанидные атомы углерода молекулы THF не изображены для ясности. Длины связей (Å): Y(1)-O(1) 2.3743(16), Y(1)-C(39) 2.473(3), Y(1)-C(20) 2.474(2), Y(1)-C(1) 2.482(2), Y(1)-N(3) 2.5954(19), Y(1)-N(1) 2.6519(19).

В ¹Н и ${}^{13}C{}^{1}H$ спектрах ЯМР комплексов **19–23**, записанных при комнатной температуре в C₆D₆, метанидным протонам дифенилметанидных [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ лигандов соответствуют уширенные синглеты (3.44 м.д. для Sc 19; 3.34 м.д. для Sc 20: 3.28 м.д. для Sc 21; 3.74 м.д. для Y 22; 3.40 м.д для Y 23). В комплексах скандия 19-21 соответствующие метанидные атомы углерода в спектрах ¹³С{¹H} дают широкие сигналы в виде синглетов (67.5 м.д. для Sc 19; 65.8 м.д. для Sc 20; 67.3 м.д. для Sc 21). В случае иттриевого аналога Y 22, содержащего группу CH₂SiMe₃, не удалось записать ${}^{13}C{}^{1}H{}$ спектр, поскольку комплекс быстро распадается даже при комнатной температуре. В ${}^{13}C{}^{1}H{}$ спектре ЯМР бензильного 23 соответствующим комплекса иттрия метанидным атомам углерода

соответствует сигнал в виде дублета с химическим сдвигом 65.7 м.д. (${}^{1}J_{\rm YC} = 21.3$ Гц). Необходимо отметить, что при записи ¹Н ЯМР спектров при низких температурах (233 K) в d⁸-толуоле для комплексов Sc 19, 21 и Y 22, 23 было обнаружено наличие удвоенного набора уширенных сигналов, соответствующих лигандам [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]. Это свидетельствует о наличии в растворе динамики, заключающейся в координации и декоординации NMe₂ групп на ион металла. Подобное динамическое поведение также наблюдалась в исходных хлоридных комплексах 13 и 14. При этом в случае комплекса скандия 20, содержащего наиболее объемный tВи-лиганд, несимметричная κ^2 -CN координация $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^{-}$, лигандов обнаруженная В кристаллическом состоянии, сохраняется и в растворе C_6D_6 даже при комнатной температуре, о чем свидетельсутует наличие чётко разрешенного удвоенного набора сигналов NMe₂и пара-Ме заместителей и ароматических протонов, относящихся к фенильным кольцам с координированной и некоординированной с ионом Sc³⁺ NMe₂-группой.

Таким образом было показано, что обменные реакции алкильных соединений щелочных металлов (LiMe, LitBu, LiCH₂SiMe₃, KCH₂Ph) с хлоробис(дифенилметанидными) комплексами Sc **13** и Y **14** являются удобным методом синтеза соответствующих гетероалкильных производных.

Для исследования возможности генерирования метилиденовых производных редкоземельных металлов за счет внутримолекулярной активации связи CH дифенилметанидного лиганда CHAr₂ была исследована термостабильность смешано-алкильных комплексов **19–23** под контролем ЯМР спектроскопии (Схема 2.16). Было установлено, что ионный радиус центрального атома металла (Sc *vs* Y), а также природа алкильного лиганда (Me *vs t*Bu, либо CH₂SiMe₃ *vs* CH₂Ph) влияют на стабильность гетероалкильных производных. Наибольшую стабильность продемонстрировал бензильный комплекс Y **23**, который оказался стабилен в растворе C₆D₆ при комнатной температуре в течение 14 дней, а его заметный распад начинался только при нагревании до 60 °C. При данной температуре комплекс **23** полностью распадался за 10 часов. Алкильные комплексы скандия **19**, **20** также оказались достаточно стабильны при комнатной температуре в течение нескольких

133

месяцев, однако при температуре 60 °С распадаются в течении трех часов. В случае скандиевого комплекса 21, содержащего CH₂SiMe₃-группу, полный распад наблюдался за 12 дней в растворе C₆D₆ при комнатной температуре. При этом иттриевый аналог 22, содержащий CH₂SiMe₃ группу, еще менее стабилен и в аналогичных условиях (C₆D₆, 293 K) полностью распадается всего за 2 часа (Схема 2.16). Во всех случаях распад комплексов 19-23 сопровождался количественным элиминированием CH₄, HCMe₃, SiMe₄ либо PhCH₃. При этом выделить какие-либо металлсодержащие продукты из реакционных смесей не удалось, более того, не CH было получено И каких-либо свидетельств активации группы дифенилметанидных лигандов.





19–23 Синтезированные комплексы являются редкими примерами производных редкоземельных металлов, содержащих одновременно две различные связи Ln-C [117, 124, 126, 129 248]. На примере их реакций с фенилсиланом PhSiH₃ было показано, что связи Ln-R (R = Me, tBu, CH₂SiMe₃, CH₂Ph) и Ln-CHAr₂ демонстрируют различную реакционную способность. Обработка комплексов 19-23 PhSiH₃ образованию бис(дифенилметанидо)-гидридных приводила К производных { $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Ln(\mu-H)$ } (Ln = Sc (24), Y (25); Схема 2.17), которые были выделены из реакционных смесей при перекристаллизации в виде темно-желтых кристаллов с выходами 69 и 60% соответственно. Мониторинг реакций под контролем ЯМР спектроскопии свидетельствовал о протекании метатезиса σ-связей Ln-C (алкил, либо бензил), в то время как связи Ln-CHAr₂ оказались абсолютно инертны по отношению к фенилсилану.



Схема 2.17

Согласно данным РСА комплекс 24 является димером (Рис. 2.29), в котором два металлоцентра связаны за счёт двух мостиковых гидридных лигандов (Sc-H: 1.95(2) Å). Необходимо отметить, что комплекс 24 изоморфен хлоридному аналогу 13. Дифенилметанидные лиганды связаны с атомом металла за счет метанидного атома углерода и одного из атомов азота одной из NMe₂ групп. Необходимо что комплекс 24 является первым примером алкил-гидридного отметить. комплекса скандия. Значения длин связей Sc-CHAr₂ в 24 близки к значениям в исходных комплексах 20 и 21 (Sc-C: 2.346(2) Å для 24; 2.322(2) и 2.358(2) Å для **20**; 2.304(3) и 2.316(4) Å для **21**). Длины связей и валентные углы в четырехчленном металлоцикле Sc₂H₂ в комплекса 24 очень близки к значениям в ранее известных мостиковых гидридных комплексах скандия { $[PhC(NSiMe_3)_2]_2Sc(\mu-H)$ } [249], $\{Cp(CH_2CH_2NMe_2)(SiMe_2NtBu)Sc(\mu-H)\}_2$ [250], $\{(Cp*SiMe_2NtBu)Sc(PMe_3)](\mu-H)\}_2$ [251]. Все четыре атома металлоцикла Sc₂H₂ лежат в одной плоскости, длина связи Sc-H равна 1.95(2) Å, угол H-Sc-H равен 59.5(5)°, расстояние между двумя металлоцентрами Sc…Sc равно 3.394(1) Å, что ожидаемо меньше, чем в исходном хлоридном комплексе **13** (Sc[…]Sc: 4.090(3) Å).



Рис. 29. Молекулярная структура комплекса $\{[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]_2Sc(\mu-H)\}_2$ (24). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Все атомы водорода (кроме Sc-CH) не изображены для ясности не изображены для ясности. Длины связей (Å): Sc(1)-C(1) 2.346(2), Sc(1)-N(1) 2.366(2), Sc(1)-N(1) 2.366(2), Sc(1)-Sc(1) 3.394(1), Sc(1)-H(2) 1.95(2).

В ¹Н ЯМР спектре комплекса скандия 24 гидридным лигандам соответствует синглет с химическим сдвигом 4.96 м.д. (Рис. 2.30). В случае комплекса иттрия 25 гидридным лигандам соответствует триплет при 5.56 м.д. (${}^{1}J_{\rm YH}$ = 30.2 Hz) за счет расщепления на двух эквивалентных ядрах ⁸⁹Y (I = $\frac{1}{2}$, 100%), что однозначно свидетельствует о сохранении димерной структуры в растворе (Рис. 2.31). Дифенилметанидные протоны проявляются в ¹Н спектрах комплексов 24 и 25 в виде немного уширенных синглетов при 3.51 и 3.23 м.д. соответственно. В ¹Н и $^{13}C{^{1}H}$ ЯМР спектрах комплексов 24 и 25, записанных при комнатной температуре, ароматическим фрагментам лиганда [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ соответсвует два набора сигналов, что говорит о несимметричной координации лиганда на катион редкоземельного металла в растворе C₆D₆ или смеси C₆D₆/Толуол-d₈. Это хорошо согласуется с наблюдаемые ланными. в кристаллическом состоянии для 24, когда на ион металла координирована только одна NMe₂ группа [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻ лиганда. Необходимо отметить, что для исходных монохлоридных комплексов 13 и 14 подобная нессиметричная

координация $[2,2'-(4-MeC_6H_3NMe_2)_2CH]^-$ лигандов наблюдалась в спектрах ¹Н ЯМР только при низких температурах (233 K). Вероятнее всего, при переходе от хлоридных **13**, **14** к гидридным димерным комплексам **24**, **25** более близкое расположение металлоцентров (Sc^{···}Sc: 4.090(1) Å для **13**; 3.394(1) Å для Sc **24**) препятствует процессу координации и декоординации 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]лиганда с ионом редкоземельного металла.



Рис. 2.30. ¹Н ЯМР спектр гидридного комплекса {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Sc(µ-H)}₂ (**24**) (400 MHz, C₆D₆/Tолуол-d₈, 293 K).



Рис. 2.31. ¹Н ЯМР спектр гидридного комплекса {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Y(µ-H)}₂ (**25**) (400 МHz, C6D6, 293 K).

Для алкил-гидридных комплексов 22 и 23 также был исследован термораспад в растворе под контролем ЯМР спектроскопии. Согласно данным ЯМР спектроскопии соединения 22 и 23 стабильны при комнатной температуре в течение 7 дней, а заметный распад наблюдается при нагревании их растворов в C_6D_6 до 60 °C. При данной температуре гидридные комплексы полностью распадаются за 11 и 8 часов соответственно с образованием смеси металлсодержащих продуктов, установить строение которых, к сожалению, не удалось.

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1 Физико-химические методы исследования.

Элементный анализ. C,H,N-анализ выполнен на приборе «Perkin-ElmerSeriesIICHNS/OAnalyser 2400». Образцы соединений (5–10 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 [252].

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

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

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные для монокристаллов синтезированных соединений были получены на дифрактометре SMARTAPEX (графитовый монохроматор, ϕ - ω -сканирование, МоК α излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). В большинстве случаев программа SADABS [253] использована для введения поправок на поглощение. Структуры были расшифрованы прямыми методами с использованием SAINTPlus [254], с последующим уточнением полноматричным МНК по F_2 , используя программы SHELXTL [255]. Все неводородные атомы были уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода были помещены в идеализированные положения (U_{jso} = 0.08 Å³) Программа PLATON использовалась для анализа геометрических параметров структур комплексов. Графические изображения молекул, отражающие параметры тепловых колебаний атомов, получены с использованием программы ZORTER [256]. Кристаллографические

139

данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для большинства полученных соединений приведены в приложении.

3.2 Исходные вещества и реагенты.

Синтез органических лигандов 2,2'-метиленбис(N,N,4-триметиланилина) 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ (1) [130] и бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенил)метана (3,5-tBu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH₂ (2) [131] проводился по известным методикам. Синтезы металлорганических соединений щелочных, а также редко- и щелочноземельных металлов проводились в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка в вакууме, или атмосфере сухого аргона. Толуол, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран кипятились над бензофенонкетилом натрия и затем перегонялись. Гексан кипятился над металлическим натрием и перегонялся.

3.3. Методики синтеза.

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]Li(TMEDA) (3^{тмеDA}). К раствору 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ (1) (0.750 г, 2.66 ммоль) в гексане (30 мл) при температуре 20 °С добавили гексановый раствор *n*BuLi (2.7 мл, 1.0 М, 2.70 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 часов при комнатной температуре. В результате происходит образование аморфного осадка соединения 3. После добавления к реакционной смеси ТМЭДА (5 мл) происходило медленное растворение суспензии. При концентрировании реакционной смеси при комнатной температуре образуются ярко-желтые кристаллы З^{тмеда}. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы промыты холодным гексаном и сушились в вакууме 30 мин. Соединение З^{тмеда} было выделено с выходом 72% (0.792 г, 1.91 ммоль). С₂₅Н₄₁LiN₄ (404.56 г/моль). Найдено (%): С, 74.43; Н, 10.35; N, 13.60. Вычислено (%): C, 74.22; H, 10.21; N, 13.85. ¹Н ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 1.41 (уш с, 4H, CH₂ TMEDA), 1.68 (ym c, 12H, CH₃ TMEDA), 2.40 (c, 6H, C₆H₃CH₃), 2.58 (c, 12H, $C_6H_3N(CH_3)_2$), 3.91 (уш кв, ²J_{LiH} = 1.4 Гц, 1H, LiCH; ¹J_{CH} = 141 Гц), 6.40 (дд, ³J_{HH} = 7.7 Γ_{II} , ${}^{4}J_{\text{HH}} = 1.5 \Gamma_{\text{II}}$, 2H, H⁴), 6.88 (g, ${}^{3}J_{\text{HH}} = 7.7 \Gamma_{\text{II}}$, 2H, H³), 8.01 (g, ${}^{4}J_{\text{HH}} = 1.5 \Gamma_{\text{II}}$, 2H, H⁶) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР (100 МΓц, C₆D₆, 293 K): 21.9 (c, C₆H₃CH₃), 44.0 (c,



C₆H₃*N*(*CH*₃)₂), 44.7 (c, CH₃ TMEDA), 55.6 (уш c, CH₂ TMEDA), 59.4 (кв, ¹J_{LiC} = 4.9 Гц, Li*CH*), 111.7 (c, CH, C⁴), 117.3 (c, CH, C³), 117.4 (c, CH, C⁶), 132.6 (c, C⁵), 138.3 (c, C¹), 139.7 (c, C²) м.д. ⁷Li{¹H} ЯМР (155.54 МГц, C₆D₆, 293 K): -0.22 (c) м.д. ИК

(вазелиновое масло, KBr): 2880 (ср), 2775 (с), 1610 (ср), 1575 (сл), 1400 (ср), 1300 (с), 1265 (ср), 1225 (сл), 1190 (ср), 1160 (с), 1090 (с), 1045 (ср), 1030 (с), 950 (с), 930 (ср), 870 (сл), 815 (с), 720 (ср), 690 (ср), 570 (ср).

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]Na(THF)₃ (4^{THF}). К раствору 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ (1) (0.630 г, 2.23 ммоль) в гексане (15 мл) при 20 °С сперва добавили tBuONa (0.215 г, 2.23 ммоль), а затем гексановый раствор nBuLi (2.3 мл, 1.0 М, 2.30 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 часов при комнатной температуре. В результате происходило образование оран жевого аморфного осадка комплекса 4, который затем был промыт гексаном (30 мл) и растворен в ТГФ (10 мл). При охлаждении концентрированного раствора соединения 4 в ТГФ при -30 °С происходило образование оражевых кристаллов 4^{тнF}. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы промыты холодным ТГФ и сушились в вакууме 30 мин. Соединение 4^{тнг} было выделено с выходом 75% (0.871 г, 1.67 ммоль). С₃₁Н₄₉N₂NaO₃ (520.72 г/моль). Найдено (%): С, 71.82; Н, 9.76; N, 5.20. Вычислено (%): С, 71.50; Н, 9.48; N, 5.38. ¹Н ЯМР (400 МГц, THF-d₈, 293 K): 1.78 (M, 12H, β-CH₂ THF), 2.07 (c, 6H, C₆H₃CH₃), 2.60 (c, 12H, NMe₂), 3.62 (M, 12H, α-CH₂) THF), 3.95 (c, 1H, Na*CH*; ${}^{1}J_{CH} = 146 \Gamma_{II}$), 5.72 (дд, ${}^{3}J_{HH} = 7.7 \Gamma_{II}$, ${}^{4}J_{HH} = 2.0 \Gamma_{II}$, 2H, H⁴), 6.48 (д, ³J_{HH} = 7.7 Гц, 2Н, Н³), 7.39 (д, ⁴J_{HH} = 2.0 Гц, 2Н, Н₆) м.д. ¹³С{¹H} ЯМР (100 MΓ_I, THF-d₈, 293 K): 21.1 (c, C₆H₃CH₃), 43.7 (c, NMe₂), 63.1 (c, NaCH), 108.6 (c, CH, C⁴), 115.5 (с, CH, C³), 116.1 (с, CH, C⁶), 131.2 (с, C⁵), 139.1 (с, C¹), 139.4 (с, C²) м.д. ИК (вазелиновое масло, КВг): 2820 (ср), 2780 (с), 1610 (ср), 1595 (сл), 1570 (ср), 1500 (с), 1450 (с), 1405 (сл), 1305 (с), 1280 (ср), 1260 (сл), 1190 (с), 1160 (с), 1145 (cp), 1090 (c), 1070 (c), 1070 (c), 1045 (c), 950 (c), 915 (c), 820 (c), 785 (сл), 765 (с), 725 (с), 695 (ср), 675 (сл), 655 (ср), 630 (сл), 595 (с), 575 (с), 535 (с), 520 (ср).

Синтез {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]K(THF)}₂ (5^{THF}). К раствору 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ (1) (0.685 г, 2.43 ммоль) в гексане (25 мл) при температуре 20 °C

сперва добавили tBuOK (0.272 г, 2.43 ммоль), а затем гексановый раствор nBuLi (2.5 мл, 1.0 М, 2.50 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 часов при комнатной температуре. В результате происходило образование оранжевого аморфного осадка комплекса 5, который затем был промыт гексаном (30 мл) и растворен в ТГФ (10 мл). При охлаждении черно-красного концентрированного раствора соединения 5 в ТГФ при -30 °С в течение 12 часов происходило образование оражевых кристаллов 5^{тнF}. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы промыты холодным ТГФ и сушились в вакууме 30 мин. Соединение 5^{тнг} было выделено с выходом 86% (0.819 г, 1.04 ммоль). С₄₆Н₆₆К₂N₄O₂ (785.24 г/моль). Найдено (%): С, 70.59; Н, 8.25; N, 6.96. Вычислено (%): C, 70.36; H, 8.47; N, 7.14. ¹Н ЯМР (400 МГц, THF-d₈, 293 K): 1.78 (м, 8Н, β-CH₂ THF), 2.05 (с, 12H, C₆H₃*CH*₃), 2.60 (с, 24H, NMe₂), 3.62 (м, 8H, α-CH₂ THF), 4.12 (с, 2H, К*СН*; ¹J_{CH} = 149 Гц), 5.65 (дд, ³J_{HH} = 7.5 Гц, ⁴J_{HH} = 1.5 Гц, 4H, H⁴), 6.73 (д, ³J_{HH} = 7.5 Γ u, 4H, H³), 7.30 (д, ⁴J_{HH} = 1.5 Γ u, 4H, H⁶) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР (100 М Γ u, THF-d₈, 293 K): 21.2 (c, C₆H₃CH₃),43.4 (c, NMe₂), 69.2 (c, KCH), 108.0 (c, CH, C⁴), 114.7 (c, CH, C³), 116.2 (с, CH, C⁶), 131.1 (с, C⁵), 138.8 (с, C¹), 139.2 (с, C²) м.д. ИК (вазелиновое масло, KBr): 2820 (ср), 2780 (с), 1570 (с), 1550 (ср), 1490 (с), 1405 (ср), 1400 (ср), 1340 (сл), 1330 (ср), 1310 (сл), 1280 (с), 1270 (с), 1190 (сл), 1175 (сл), 1170 (сл), 1150 (с), 1135 (ср), 1090 (с), 1040 (с), 970 (с), 950 (сл), 920 (с), 815 (с), 770 (с), 730 (с), 690 (сл), 595 (ср), 570 (сл), 530 (ср), 505 (ср).

Синтез 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH(SiMe₃) (6). К раствору 5^{THF} (0.550 г, 1.72 ммоль) в ТГФ (20 мл) при интенсивном перемешивании прикапывали ClSiMe₃ (0.190 г, 1.72 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре. Затем ТГФ удалили в вакууме, а продукт был экстрагирован гексаном. При охлаждении концентрированного гексанового раствора 6 при -30 °C были получены бесцветные кристаллы 6. Соединение 6 было выделено с выходом 70% (0.425 г, 1.20 ммоль). C₂₂H₃₄N₂Si (354.60 г/моль). Найдено (%): C, 74.70; H, 9.88; N, 7.86. Вычислено (%): C, 74.52; H, 9.66; N, 7.90. ¹H ЯМР (200 МГц, CDCl₃, 293 K): 0.00 (с, 9H, Si*Me*₃), 2.30 (с, 6H, C₆H₃CH₃), 2.63 (с, 12H, NMe₂), 5.08 (с, 1H, CH(SiMe₃)), 6.93 (дд, ³J_{HH} = 8.0 Гц, ⁴J_{HH}

= 1.2 Гц, 2H, H⁴), 7.06 (д, ³J_{HH} = 8.0 Гц, 2H, H³), 7.20 (д, ⁴J_{HH} = 1.2 Гц, 2H, H⁶) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР (50 МГц, CDCl₃, 293 K): -0.4 (с, Si*Me*₃), 21.2 (с, C₆H₃CH₃), 30.3 (с, *C*H(SiMe₃)), 45.7 (с, N*Me*₂), 120.4 (с, CH, C³), 126.0 (с, CH, C⁴), 131.1 (с, CH, C⁶), 132.5 (с, C⁵), 138.9 (с, C¹), 150.4 (с, C²). ИК (вазелиновое масло, KBr): 3020 (с), 2980 (с), 2930 (с), 2860 (с), 2820 (с), 2780 (с), 1995 (ср), 1930 (сл), 1875 (ср), 1745 (сл), 1720 (сл), 1605 (с), 1570 (сл), 1495 (с), 1475 (сл), 1455 (ср), 1440 (сл), 1405 (сл), 1375 (сл), 1300 (с), 1260 (ср), 1245 (с), 1190 (ср), 1160 (с), 1135 (сл), 1095 (с), 1075 (ср), 1045 (с), 1005 (ср), 950 (с), 925 (ср), 885 (с), 855 (с), 840 (с), 820 (с), 780 (с), 745 (с), 690 (с), 620 (с), 570 (с), 535 (с), 525 (ср), 500 (сл).

Синтез {[2,2'-(4-MeC6H3NMe2)2C(SiMe3)K}∞ (7). К раствору 6 (0.286 г, 0.81 ммоль) в Et₂O (20 мл) при перемешивании добавили гексановый раствор *n*BuLi (0.8 мл, 1.0 М, 0.8 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали 6 часов, в течение которых наблюдалось постепенное образование желтого аморфного осадка. Затем к реакционной смеси добавили tBuOK (0.091 г, 0.81 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре еще 12 часов, что привело к образованию оранжевого аморфного осадка комплекса 7. Для отделения продукта реакции от tBuOLi, оранжевый осадок промывали гексаном 3 раза (30 мл), а затем растворяли в смеси ТГФ/гексан ¹/₂ (5 мл / 10 мл). При медленном концентрировании раствора при комнатной температуре происходило образоваие оранжевых кристаллов 7. Маточный раствор декантировали, кристаллы промывали гексаном и высушили в вакууме в течение 30 мин. Комплекс 7 выделен с выходом 62%. (0.819 г, 0.50 ммоль). С₂₂H₃₃KN₂Si (392.69 г/моль). Найдено (%): С, 67.40; Н, 8.54; N, 6.87. Вычислено (%): C, 67.29; H, 8.47; N, 7.13. ¹Н ЯМР (200 МГц, THF-d₈, 293 K): -0.18 (c, 9H, SiMe₃), 1.96 (c, 6H, C₆H₃CH₃), 2.56 (c, 12H, NMe₂), 5.87 (дд, ${}^{3}J_{HH} = 7.6 \ \Gamma \mu$, ${}^{4}J_{HH}$ = 2.0 Γц, 2H, H⁴), 6.19 (д, ${}^{4}J_{HH}$ = 2.0 Γц, 2H, H⁶), 6.58 (д, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.6 Γц, 2H, H³) м.д. ¹³C{¹H} SMP (50 MFu, THF-d₈, 293 K): 3.0 (c, SiMe₃), 20.6 (c, C₆H₃CH₃), 44.7 (c, NMe₂), 71.1 (c, KC(SiMe₃)), 111.2 (c, CH, C⁴), 117.5 (c, CH, C³), 125.6 (c, CH, C⁶), 131.4 (с, С⁵), 145.1 (с, С¹), 147.2 (с, С²) м.д. ИК (вазелиновое масло, КВг): 2825 (ср), 2780 (с), 1640 (сл), 1605 (с), 1570 (ср), 1500 (с), 1410 (ср), 1300 (ср), 1250 (с), 1185

(c) 1160 (c), 1130 (сл), 1090 (ср), 1045 (ср), 1020 (ср), 950 (с), 885 (сл), 855 (сл), 840
(c), 820 (с), 770 (ср), 740 (с), 690 (ср), 660 (ср), 630 (ср), 575 (сл), 540 (ср).

Синтез [(3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]Li (8). К раствору (3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH₂ (2) (1.520 г, 3.36 ммоль) в Et₂O (30 мл) при комнатной температуре добавили гексановый раствор *n*BuLi (2 мл, 1.75 М, 3.50 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре, при этом цвет раствора постепенно становился желтым. Реакционная смесь была сконцентрирована до 5 МЛ И добавлено 15 ΜЛ пентана. Медленное концентрирование полученного раствора (Et₂O/пентан 1:3) при комнатной температуре привело к образованию мелкокристаллического ярко-желтого порошка комплекса 8. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы промывались холодным пентаном и сушились в вакууме 30 мин. Соединение 8 было выделено с выходом 73% (1.12 г, 2.45 ммоль). C₃₁H₄₇LiO₂ (458.64 г/моль). Найдено (%): С, 81.21; Н, 10.32. Вычислено (%): С, 81.48; Н, 10.53. ¹H ЯМР (300 МГц, C₆D₆/THF-d₈ (10/1), 293 K): 1.39 (c, 18H, tBu), 1.52 (c, 18H, tBu), 3.68 (c, 1H, LiC*H*), 3.71 (c, 6H, O*Me*), 6.41 (c, 2H, C*H* Ar), 7.93 (c, 2H, C*H* Ar). ${}^{13}C{}^{1}H{}$ ЯМР (75 МГц, THF-d₈, 293 K): 31.6 (с, *C*H3 tBu), 31.9 (с, *C*H3 tBu), 34.5 (с, *C* tBu), 34.9 (c, C tBu), 54.6 (ym c, LiCH), 59.0 (c, OMe), 106.3 (c, CH Ar), 113.6 (c, CH Ar), 139.4 (c, *C*H Ar), 140.0 (c, *C* Ar), 145.1 (c, *C* Ar), 146.8 (c, *C* Ar).

Синтез [(3,5-tBu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]K (9). К раствору (3,5-tBu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH₂ (2) (1.710 г, 3.48 ммоль) в гексане (40 мл) при комнатной температуре добавили *t*BuOK (0.390 г, 3.48 ммоль) и к полученной суспензии прилили гексановый раствор *n*BuLi (2 mL, 1.75 M, 3.50 ммоль) при этом наблюдалось мгновенное выпадение ярко-желтого мелкокристаллического осадка комплекса 9. Реакционную смесь перемешивали 12 часов при комнатной температуре. Раствор отфильтровали, осадок промыли гексаном и растворили в смеси ТГФ/гексан (1:3). Концентрирование полученного раствора при комнатной температуре позволило выделить комплекс 9 в виде мелкокристаллического порошка с выходом 81% (1.38 г, 2.81 ммоль). С₃₁H₄₇KO₂ (490.80 г/моль). Найдено (%): С, 75.61; H, 10.11. Вычислено (%): С, 75.86; H, 9.95. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 1.43 (с, 18H, ^{tBu}),
1.52 (с, 18H, ^{tBu}), 3.65 (с, 6H, OMe), 3.68 (уш с, ¹J_{CH} = 148.5 Гц, 1H, К*CH*), 6.39 (д, ⁴J_{HH} = 1.4 Гц, 2H, CH Ar), 7.96 (д, ⁴J_{HH} = 1.4 Гц, 2H, CH Ar). ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 293 K): 31.7 (с, CH₃ tBu), 31.9 (с, CH₃ tBu), 34.6 (с, C tBu), 35.0 (с, C tBu), 58.6 (с, OMe), 63.4 (уш с, К*CH*), 105.2 (с, CH Ar), 112.5 (с, CH Ar), 138.7 (с, C Ar), 140.4 (с, C Ar), 145.4 (с, C Ar), 146.1 (с, C Ar).

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Yb (10): Суспензию YbI₂(THF)₂ (0.300 г, 0.53 ммоль) и 5^{тнг} (0.415 г, 0.53 ммоль) в толуоле (20 мл) перемешивали при комнатной 12 ΚI температуре В течении часов. Осадок отделили центрифугированием, остатки растворителя были удалены на вакуум. Твердый остаток был проэкстрагирован свежей порцией толуола (20мл). Затем толуол был удален на вакуум и добавлен гексан (5 мл), что приводит к образованию чернокоричневого масла, из которого в течение 30 минут при комнатной температуре соединение 10 начало кристаллизоваться в виде черных кристаллов. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы промыты холодным гексаном и сушились в вакууме 30 мин. Соединение 10 было выделено с выходом 73% (0.282 г, 0.38 ммоль). С₃₈Н₅₀N₄Yb (735.88 г/моль). Найдено (%): С, 62.22; Н, 7.03; N, 7.50; Yb, 23.25%. Вычислено (%): C, 62.02; H, 6.85; N, 7.61; Yb, 23.52%. ¹Н ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 2.12 (с, 12H, 4-*Me*C₆H₃NMe₂), 2.32 (с, 24H, 4-MeC₆H₃*NMe*₂), 3.01 (с, ¹⁷¹Yb сателлиты не наблюдаются, 2H, Yb*CH*), 6.49 (д, ${}^{3}J_{HH} = 7.8 \Gamma \mu$, 4H, H⁴), 6.80 $(д, {}^{3}J_{HH} = 7.8 \ \Gamma u, 4H, H^{3}), 7.09 \ (уш c, 4H, H^{6})$ м.д. ${}^{13}C\{{}^{1}H\}$ ЯМР (100 МГи, C₆D₆, 293 К): 21.0 (с, *CH*₃C₆H₃), 45.2 (уш с, NMe₂), 59.9 (с, ¹⁷¹Yb сателлиты, ¹J_{YbC} = 110.9 Гц, Yb*CH*), 117.7 (c, CH, C⁴), 120.1 (c, CH, C³), 125.9 (ym c, CH, C⁶), 135.3 (c, C⁵), 140.3 (уш с, C^2), 141.9 (с, ¹⁷¹Yb сателлиты, ²J_{YbC} = 7.6 Гц, C^1) м.д. ИК (вазелиновое масло, KBr): 1603 (c), 1570 (c), 1495 (c), 1445 (cp), 1300 (c), 1270 (c), 1190 (cp), 1160 (c), 1010 (сл), 955 (ср), 815 (с), 725 (ср), 690 (ср), 595 (сл), 565 (сл), 540 (ср).

Генерирование [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Yb(THF)_n (10^{THF}) в растворе C₆D₆. Комплекс 10 был растворен в смеси C₆D₆/THF-d₈ (соотн. 5/1). ¹H ЯМР (200 МГц, C₆D₆/THF-d₈, 293 K): 2.23 (с, 12H, 4-*Me*C₆H₃NMe₂), 2.55 (с, 24H, 4-MeC₆H₃NMe₂), 3.63 (с, ¹⁷¹Yb сателлиты, ²J_{YbH} = 14.8 Гц, 2H, Yb*CH*), 6.41 (уш д, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 4H, H⁴), 6.85 (д, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 4H, H³), 7.72 (уш с, 4H, H⁶) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР

(50 МГц, C₆D₆/THF-d₈, 293 K): 21.4 (с, *CH*₃C₆H₃), 44.1 (уш с, NMe₂), 62.7 (с, ¹⁷¹Yb сателлиты, ¹J_{YbC} = 135.8 Гц, Yb*CH*), 115.2 (с, CH, C⁴), 118.2 (с, CH, C³), 120.8 (уш с, CH, C⁶), 132.9 (с, C⁵), 140.0 (с, C²), 141.4 (с, ¹⁷¹Yb сателлиты, ²J_{YbC} = 13.5 Гц, C¹) м.д.

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Sm (11): Комплекс 11 был получен по аналагичной методике, что и соединение 10. SmI₂(THF)₂ (0.280 г, 0.51 ммоль) и 5^{THF} (0.400 г, 0.51 ммоль). Комплекс 11 был выделен в виде черных кристаллов из раствора толуола при -30 °C. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы промыты холодным гексаном и сушились в вакууме в течение 60 мин. C₃₈H₅₀N₄Sm (713.19 г/моль). Найдено (%): C, 64.18; H, 7.31; N, 7.67; Sm, 20.84%. Вычислено (%): C, 64.00; H, 7.07; N, 7.07; Sm, 21.08%. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): -37.8 (уш с, Sm*CH*), -5.9 (с, H⁶), 4.1 (с, 4-*Me*C₆H₃NMe₂), 10.4 (с, H^{3.4}), 11.3 (уш с, H^{3.4}), 24.1 (уш с, NMe₂) м.д. ¹³C {¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 293 K): 16.2 (с, 4-*Me*C₆H₃NMe₂), 85.3 (с, CH, C⁶), 104.9 (с, CH, C^{3.4}), 140.1 (с, CH, C^{3.4}), 145.0 (с, C⁵), 162.2 (уш с, C¹) м.д., сигналы SmCH и NMe₂ групп обнаружить не удалось. ИК (вазелиновое масло, KBr): 1605 (с), 1565 (с), 1490 (с), 1440 (ср), 1300 (с), 1265 (с), 1190 (с), 1160 (ср), 1095 (с), 1035 (сл), 945 (ср), 815 (сл), 725 (с), 690 (ср), 595 (ср), 565 (сл), 535 (ср).

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ca(THF)₂ (12^{THF}). Суспензия CaI₂(THF)₂ (0.380 г, 0.87 ммоль) и 5^{THF} (0.680 г, 0.87 ммоль) в толуоле (20 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Осадок KI отделили центрифугированием, остатки растворителя были удалены на вакуум. Твердый остаток был проэкстрагирован свежей порцией гексана (15 мл). Охлаждение концентрированного раствора гексана при -30 °C в течение ночи привело к образованию 12^{THF} в виде ярко-желтых кристаллов. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы промыты холодным гексаном и сушились в вакууме 30 мин. Соединение 12^{THF} было выделено с выходом 65% (0.420 г, 0.56 ммоль). С4₆H₆₆CaN₄O₂ (747.12 г/моль). Найдено (%): С, 74.20; H, 8.73; N, 7.54. Вычислено (%): С, 73.95; H, 8.90; N, 7.50. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 1.24 (м, 8H, β -CH₂ THF), 2.22 (с, 12H, 4-*Me*C₆H₃NMe₂), 2.47 (с, 24H, 4-MeC₆H₃*NMe₂*), 3.19 (м, 8H, α -CH₂ THF), 3.33 (с, 2H, Ca*CH*), 6.45 (уш д, ³J_{HH} = 8.0 Гц, 4H, H⁴), 6.84 (д,

³J_{HH} = 8.0 Гц, 4H, H³), 7.55 (уш с, 4H, H⁶) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 293 K): 21.3 (с, *CH*₃C₆H₃), 25.1 (с, β -CH₂ THF), 44.5 (с, NMe₂), 58.9 (с, Ca*CH*), 68.0 (с, α -CH₂ THF), 116.1 (с, CH, C⁴), 118.7 (с, CH, C³), 122.4 (с, CH, C⁶), 133.6 (с, C⁵), 140.7 (с, C²), 142.0 (с, C¹) м.д. ИК (вазелиновое масло, KBr): 1605 (ср), 1500 (с), 1380 (с), 1300 (с), 1190 (ср), 1160 (с), 1095 (ср), 1160 (с), 1095 (ср), 1075 (сл), 1045 (ср), 945 (ср), 930 (сл), 890 (сл), 820 (с), 770 (сл), 750 (сл), 725 (сл), 690 (сл), 645 (сл), 630 (сл), 595 (сл), 570 (ср), 540 (сл), 490 (сл), 470 (сл).

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ca (12). Комплекс 12^{THF} (0.380 г, 0.51 ммоль) растворили в бензоле (15 мл) с получением желтого раствора. Раствор бензола нагревали до 70°С и упаривали в вакууме, а твердый остаток сушили при 80°С в течение 2 ч. Желтый твердый остаток растворяли в минимальном количестве гексана и хранили при -30 °C в течение ночи. В результате были получены желтые кристаллы соединения 12. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы сушились в вакууме 30 мин. Соединение 12 было выделено с выходом 58% (0.180 г, 0.30 ммоль). С₃₈Н₅₀СаN₄ (602.91 г/моль). Найдено (%): С, 75.93; Н, 8.31; N, 9.11. Вычислено (%): С, 75.70; Н, 8.36; N, 9.29. ¹Н ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 2.15 (с, 12H, 4-*Me*C₆H₃NMe₂), 2.30 (с, 24H, 4-МеС₆H₃*NMe*₂), 3.00 (с, 2H, Ca*CH*), 6.50 (дд, ³J_{HH} = 7.9 Гц, ⁴J_{HH} = 1.4 Гц, 4H, H⁴), 6.82 $(д, {}^{3}J_{HH} = 7.9 \Gamma \mu, 4H, H^{3}), 7.18 (д, {}^{4}J_{HH} = 1.4 \Gamma \mu, 4H, H^{6}) м.д. {}^{13}C \{{}^{1}H\}$ ЯМР (100 МГ μ , C₆D₆, 293 K): 21.1 (c, *CH*₃C₆H₃), 45.2 (c, NMe₂), 57.0 (c, Ca*CH*), 117.8 (c, CH, C⁴), 119.9 (с, CH, C³), 125.7 (с, CH, C⁶), 135.2 (с, C⁵), 140.8 (с, C²), 142.3 (с, C¹) м.д. ИК (вазелиновое масло, KBr): 1590 (с), 1545 (с), 1490 (с), 1405 (с), 1370 (с), 1340 (ср), 1300 (с), 1285 (с), 1270 (с), 1230 (ср), 1190 (сл), 1555 (с), 1105 (с), 1090 (с), 1020 (с), 960 (с), 910 (с), 915 (с), 880 (сл), 860 (сл), 815 (ср), 770 (ср), 740 (ср), 720 (ср), 690 (сл), 650 (ср), 615 (сл), 600 (ср), 575 (ср), 550 (ср), 510 (ср).

Общая методика проведения каталитических реакций гидробензилирования. Прекатализатор (10–12 и 12^{THF}; 0.010 ммоль) загружали в пробирку в главбоксе, затем добавляли стирол (0.50 ммоль; 50 экв.) и 2,6диметилпиридин или 2-метилпиридин (0.50 ммоль, 50 экв.). Полученную реакционную смесь выдерживали при 70 °C в течение 24 часов на предварительно

нагретой масляной бане. По истечении необходимого времени реакции к реакционной смеси добавляли CDCl₃ и записывали ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР спектры. Конверсию определяли путем интегрирования сигналов исходных субстратов и сигналов продукта реакций гидробензилирования в ¹H ЯМР спектрах. Сигналы продукта присоединения в ¹H ЯМР спектрах были сопоставлены с ранее опубликованными данными. Образование продуктов было подтверждено ГХ-МС анализом реакционных смесей.

Общая методика проведения реакций каталитических гидросилилирования. К раствору комплексов 10–12 и 12^{THF} (0.010 ммоль) в C₆D₆ (0.6 мл) добавляли PhSiH₃ (0.50 ммоль) и алкен (0.50 ммоль). Мониторинг реакции проводили с помощью ¹Н ЯМР спектроскопии. Конверсия и селективность были определены путем интегрирования сигналов исходных субстратов и сигналов продуктов реакции гидросилилирования в ¹Н и ²⁹Si{¹H} ЯМР спектрах. Сигналы продуктов реакции гидросилилирования в ¹Н и ²⁹Si{¹H} ЯМР спектрах были сопоставлены с ранее опубликованными данными. Внимание: SiH₄ – бесцветный пирофорный газ, который взрывается при контакте с воздухом! Для предотвращения возгорания реакционные сосуды вскрывали в инертной атмосфере (аргон), все газообразные и летучие продукты конденсировались в вакуумной ловушке при температуре жидкого азота. Затем собранный конденсат медленно нагревали до комнатной температуры в атмосфере аргона.

Реакция 10 PhSiH₃, 2,2'-(4комплекса c образование **MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₂Ph.** В главбоксе к раствору 10 (0.050 г, 0.068 ммоль) в бензоле-d₆ (0.7 мл) добавили PhSiH₃ (0.015 г, 0.136 ммоль). Мониторинг реакции проводили при помощи ЯМР-спектроскопии. В течение 2-х часов происходило полное превращение 10 в 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₂Ph. Реакционную смесь очищали колоночной хроматографией (силикагель, бензол), получая 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₂Ph в виде бледно-желтого масла с выходом 75% (0.040 г, 0.103 ммоль). С₂₅H₃₂N₂Si (388.62 г/моль). Найдено (%): С, 77.35; Н, 8.39; N, 7.06. Вычислено (%): C, 77.26; H, 8.30; N, 7.21. ГХ-МС: [M⁺] 387.52. ¹Н ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 293 K): 2.05 (с, 6H, 4-*Me*C₆H₃), 2.39 (с, 12H, NMe₂), 4.94 (д, ³J_{HH} = 2.8 Гц, ²⁹Si

сателлиты ${}^{1}J_{SiH} = 206$ Гц, 2H, SiH₂), 5.02 (т, ${}^{3}J_{HH} = 2.8$ Гц, 1H, *CH*SiH₂Ph), 6.85 (дд, ${}^{3}J_{HH} = 8.0$ Гц, ${}^{4}J_{HH} = 2.0$ Гц, 2H, *CH* C₆H₃), 6.93 (д, ${}^{3}J_{HH} = 8.0$ Гц, 2H, *CH* C₆H₃), 7.02 (д, ${}^{4}J_{HH} = 2.0$ Гц, 2H, *CH* C₆H₃), 7.11 (м, 3H, *napa-* и *mema-CH* SiPh), 7.49 (м, 2H, *opmo-*CH SiPh) м.д. ${}^{13}C{}^{1}H{}$ ЯМР (50 МГц, C₆D₆, 293 K): 20.6 (с, 4-*Me*C₆H₃NMe₂), 28.6 (с, *CH*Si), 44.9 (с, 4-MeC₆H₃*NMe₂*), 120.4 (с, *CH* C₆H₃), 126.9 (с, *CH* C₆H₃), 127.1 (с, *mema-CH* SiPh), 131.2 (с, *CH* C₆H₃), 131.4 (с, *napa-CH* SiPh), 134.0 (с, *unco-*C SiPh), 134.6 (с, C C₆H₃), 136.8 (с, *opmo-CH* SiPh), 139.7 (с, *C* C₆H₃), 150.0 (с, C C₆H₃) м.д. 2D HSQC ${}^{29}Si^{-1}H$ (400 МГц, C₆D₆, 293 K): $\delta H = 4.94 / \delta Si = -27.2$ м.д.

12 Реакция комплекса PhSiH₃, образование 2,2'-(4-С **MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₂Ph и 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₃.** В главбоксе к раствору 12 (0.064 г, 0.086 ммоль) в бензоле-d₆ (0.7 мл) добавили PhSiH₃ (0.019 г, 0.175 ммоль). Согласно ЯМР мониторингу реакции, полное превращение комплекса 12 происходило в течение 2-х часов, при этом происходило образование 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₂Ph и 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₃ смеси (в соотношении 65/35). Реакционную смесь очищали колоночной хроматографией (силикагель, бензол), получая 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₂Ph в виде бледножелтого масла с выходом 49% (0.032 г, 85 ммоль). Выделение 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₃ в виде индивидуального аналитически чистого соединения не удалось вследствие его разложения BO время очистки колоночной хроматографией.

Общая проведения реакций методика каталитических гидрофосфинирования, гидроаминирования гидротиолирования. И Прекатализатор (10–12 и 12^{THF}; 0.010 ммоль) загружали в пробирку в главбоксе. Затем при комнатной температуре добавляли ЕН субстрат (0.5 ммоль, 50 экв.), алкен или ацетилен (0.50 ммоль; 50 экв.). Полученную реакционную смесь выдерживали при 70°С в течение определенного времени на предварительно нагретой масляной бане. Затем реакционную смесь остужали до комнатной температуры, добавляли CDCl₃ и записывали ¹Н и ³¹P{¹H} (для реакций гидрофосфинирования) либо ¹³С{¹H} (для реакций гидроаминирования и гидротиолирования) ЯМР спектры. Конверсию определяли путем интегрирования

сигналов исходных субстратов и сигналов продуктов реакций присоединения в ¹Н ЯМР спектрах. В случае реакций гидрофосфинирования конверсию определяли по ${}^{31}P{}^{1}H{}$ ЯМР спектрам. Сигналы продуктов реакций присоединения в ¹H, ${}^{13}C{}^{1}H{}$ и ${}^{31}P{}^{1}H{}$ ЯМР спектрах также были сопоставлены с ранее опубликованными данными.

Синтез {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Sc(µ-Cl)}₂ (13). Суспензию безводного ScCl₃ (0.250 г, 1.65 ммоль) в ТГФ (15 мл) перемешивали при 60 °С в течение 2 часов, после чего к реакционной массе по каплям добавляли раствор 5^{THF} (1.295 г, 1.65 ммоль) в ТГФ (15 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов, получая светло-желтый раствор. Затем растворитель удалили в вакууме. Твердый остаток растворяли в толуоле (15 мл) и отделили от KCl центрифугированием. Толуол удалили в вакууме, а твердый остаток растворили В смеси ТГФ/гексан (1:4) (15 мл.). Охлаждение концентрированного раствора при -30 °C в течение 12 часов привело к образованию 13 в виде желтых кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промывали холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 15 мин. Соединение **13** было выделено с выходом 75% (0.795 г, 0.62 ммоль). С₇₆H₁₀₀C₁₂N₈Sc₂ (1286.48 г/моль). Найдено (%): C, 71.12; H, 8.01; N, 8.55; Sc, 6.80. Вычислено (%): С, 70.95; H, 7.83; N, 8.71; Sc, 6.99. ¹Н ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 2.04 (уш с, 24H, $C_{6}H_{3}CH_{3}$, 2.57 (ym c, 48H, NMe₂), 3.60 (ym c, 4H, Sc*CH*), 6.69 (ym д, 8H, ³J_{HH} = 6.9 Гц, 8H, *CH* Ar), 6.77 (м, 8H, *CH* Ar), 6.87 (м, 8H, H⁶) м.д. ¹³С{¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 293 K): 21.2 (c, C₆H₃CH₃), 43.7 (c, C₆H₃N(CH₃)₂)), 70.4 (ym c, ScCH), 118.9 (c, *CH* Ar), 121.2 (c, *CH* Ar), 123.4 (c, *CH* Ar), 134.9 (c, *C* Ar), 139.3 (c, *C* Ar), 146.9 (y) с, *C* Ar) м.д.

Синтез {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Y(μ -Cl)}₂ (14). Комплекс 14 был получен по аналагичной методике, что и соединение 13. YCl₃ (0.200 г, 1.02 ммоль) и 5^{THF} (0.803 г, 1.02 ммоль). Комплекс 14 был выделен в виде желтых кристаллов из смеси ТГФ/гексан (1:4) (15 мл.) при -30 °C. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы промыты холодным гексаном и сушились в вакууме в течение 15 мин. Соединение 14 было выделено с выходом 88% (0.650 г, 0.45 ммоль). $C_{76}H_{100}C_{12}N_8Y_2(C_4H_8O)$ (1446.48 г/моль). Найдено (%): C, 66.63; H, 7.77; N, 7.61; Y, 12.15. Вычислено (%): C, 66.43; H, 7.53; N, 7.75; Y, 12.29. ¹Н ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 293 K): 2.13 (c, 24H, $C_6H_3CH_3$), 2.54 (c, 48H, NMe₂), 3.36 (уш с, 4H, Y*CH*), 6.63 (уш д, ³J_{HH} = 7.6 Гц, 8H, *CH* Ar), 6.83 (д, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 8H, *CH* Ar), 7.11 (уш с, перекрыт C_6D_6 , 8H, *CH* Ar) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , 293 K): 21.0 (с, $C_6H_3CH_3$), 46.0 (уш с, NMe₂), 63.9 (уш с, Y*CH*), 119.7 (с, *CH* Ar), 121.5 (уш с, *CH* Ar), 126.5 (с, *CH* Ar, перекрывается с C_6D_6), 135.2 (с, *C* Ar), 139.8 (с, *C* Ar), 141.4 (уш с, *C* Ar) м.д.

Синтез [(3,5-tBu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]₂ScCl (15). К суспензии ScCl₃(THF)₃ (0.480 г, 1.31 ммоль) в ТГФ (15 мл) при постоянном перемешивании добавили при комнатной температуре раствор 8 (1.200 г, 2.61 ммоль) в ТГФ (10 мл). Смесь перемешивали в течение 12 часов, при этом цвет раствора менялся от насыщеннодо бледно-желтого. ТГФ удалялили в вакууме, а твердый осадок экстрагировали толуолом и отделяли осадок LiCl центрифугированием. Растворитель удалялся в вакууме, а твердый остаток растворен в смеси Et₂O/пексан (1:2). Комплекс 15 был выделен в виде бледно-желтых кристаллов при охлаждении раствора при -30 °С. Маточный раствор декантировали, кристаллы промывали холодным пентаном и сушили в вакууме при комнатной температуре 30 мин. Выход 15 составил 67% (0.860 г, 0.87 ммоль). С₆₂Н₉₄СlO₄Sc (983.82 г/моль). Найдено (%): С, 75.70; Н, 9.53. Вычислено (%): C, 75.69; H, 9.63. ¹Н ЯМР (300 МГц, C₆D₆, 293 K): 1.15 (с, 18H, *CH*₃ tBu), 1.32 (c, 18H, CH₃ tBu), 1.43 (c, 18H, CH₃ tBu), 1.56 (c, 18H, CH₃ tBu), 3.33 (c, 2H, ScCH), 3.61 (c, 6H, OMe), 4.00 (c, 6H, OMe), 7.18 (c, 2H, CH Ar), 7.23 (c, 2H, CH Ar), 7.35 (c, 2H, *CH* Ar), 7.42 (c, 2H, *CH* Ar) м.д. ¹³C {¹H} ЯМР (75 МГц, C₆D₆, 293 K): 31.1 (c, CH₃ tBu), 31.2 (c, CH₃ tBu), 31.3 (c, CH₃ tBu), 31.9 (c, CH₃ tBu), 34.6 (c, C tBu), 34.7 (c, C tBu), 35.2 (c, C tBu), 35.5 (c, C tBu), 59.9 (c, OMe), 63.9 (c, ScCH), 65.9 (c, *OMe*), 117.9 (c, *CH* Ar), 120.7 (c, *CH* Ar), 123.0 (c, *CH* Ar), 124.9 (c, *CH* Ar), 133.5 (c, C Ar), 138.2 (c, C Ar), 140.2 (c, C Ar), 141.7 (c, C Ar), 144.4 (c, C Ar), 147.7 (с, *C* Ar), 151.0 (с, *C* Ar), 153.6 (с, *C* Ar) м.д.

Взаимодействие YCl₃ с 9, образование (3,5-tBu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CHMe (16). К суспензии YCl₃ (0.480 г, 2.46 ммоль) в ТГФ (25 мл) при постоянном перемешивании

добавили раствор 9 (2.410 г, 4.91 ммоль) в 10 мл ТГФ при комнатной температуре. Смесь перемешивали в течение 12 часов, при этом постепенно изменялся цвет реакционной смеси от ярко-желтого (характерного для исходного 9) до практически бесцветного. Растворитель удаляли в вакууме, а твердый остаток экстрагировали толуолом и отделяли от осадка КСІ центрифугированием. Толуол удаляли в вакууме, а маслянистый остаток был растворен в гексане. Медленное концентрирование полученного раствора при комнатной температуре привело к образованию 16 в виде бесцветных кристаллов. Маточный раствор сливали, а кристаллы сушили в вакууме 30 минут. Соединение 16 было выделено с выходом 40% (0.917 г, 1.96 ммоль) в расчете на количество 9, взятого в реакцию. С₃₂H₅₀O₂ (466.74 г/моль). Найдено (%): С, 82.10; Н, 10.73. Вычислено (%): С, 82.35; Н, 10.80. ¹H ЯМР (300 МГц, C₆D₆, 293 K): 1.29 (c, 18H, *CH*₃ tBu), 1.45 (c, 18H, *CH*₃ tBu), 1.68 $(д, {}^{3}J_{HH} = 7.2 \Gamma ц, 3H, CH-Me), 3.60 (с, 6H, OMe), 5.11 (кв, {}^{3}J_{HH} = 7.2 \Gamma ц, 1H, Me-CH),$ 7.40 (д, ⁴J_{HH} = 2.5 Гц, 2H, *CH* Ar), 7.51 (д, ⁴J_{HH} = 2.5 Гц, 2H, *CH* Ar) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР (75 МГц, C₆D₆, 293 K): 23.2 (с, CH-*Me*), 31.2 (с, *CH*₃ tBu), 31.4 (с, *CH*₃ tBu), 32.0 (с, Me-CH), 34.5 (c, C tBu), 35.3 (c, C tBu), 61.6 (c, OMe), 122.0 (c, CH Ar), 124.3 (c, CH Ar), 139.3 (c, *C* Ar), 141.9 (c, *C* Ar), 145.1 (c, *C* Ar), 155.8 (c, *C* Ar). GC-MS [MH⁺] = 467.80 m/z.

Взаимодействие YbCl₃ с 5^{THF}, образование [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Yb (10) и [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂ (17). К суспензии YbCl₃ (0.235 г, 0.84 ммоль) в $T\Gamma\Phi$ (15 мл) по каплям добавляли раствор 5^{THF} (0.660 г, 0.84 ммоль) в $T\Gamma\Phi$ (15 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. $T\Gamma\Phi$ удалили в вакууме, а темно-коричневый остаток экстрагировали толуолом (20 мл). Затем все летучие компоненты удалили в вакууме и добавили гексан (5 мл), в результате чего получили темно-коричневое масло, из которого происходило образование черных кристаллов 10 в течении 30 мин. Комплекс 10 был выделен с выходом 28% (0.170 г, 0.236 ммоль). Маточный раствор декантировали, дополнительно разбавив гексаном (15 мл) и провели гидролиз водой. Полученный гексановый раствор отделили от воды, сушили над MgSO₄ и концентрировали до ¼ его объема. При хранении концентрированного раствора в течение 12 ч при

-30 °С происходило образование бесцветных кристаллов 17, которые были выделены с выходом 30% (0.146 г, 0.26 ммоль), в расчете на количество 5^{THF} , взятого в реакцию. С₃₈H₅₀N₄ (562.83 г/моль). Найдено (%): С, 81.04; Н, 9.08; N, 9.88. Вычислено (%): С, 81.10; Н, 8.95; N, 9.95. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 293 K): 2.23 (с, 12H, C₆H₃*CH*₃), 2.30 (уш с, 24H, NMe₂), 6.11 (с, 2H, *CH*-*CH*), 6.81 (д, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 4H, *CH* Ar), 6.90 (д, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 4H, *CH* Ar), 7.33 (уш с, 4H, *CH* Ar) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, CDCl₃, 293 K): 21.4 (с, C₆H₃*CH*₃), 43.0 (уш с, *CH*-*CH*), 45.8 (с, NMe₂), 120.8 (уш с, *CH* Ar), 126.6 (уш с, *CH* Ar), 132.4 (уш с, *CH* Ar), 132.6 (уш с, *C* Ar), 141.1 (уш с, *C* Ar), 150.9 (уш с, *C* Ar) м.д. GC-MS: [MH⁺] 536.56 m/z.

Взаимодействие SmCl₃ с 5^{THF}, образование [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Sm (11) и [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂ (17). Реакция и выделение продуктов проводились по аналогичной методике, описанной для Yb, исходя из SmCl₃ (0.286 г, 1.11 ммоль) и 5^{THF} (0.803 г, 1.02 ммоль). Комплекс 11 был выделен в виде черных кристаллов с выходом 25% (0.197 г, 0.28 ммоль). Соединение 17 было выделено с выходом 35% (0.218 г, 0.39 ммоль) в расчете на количество 5^{THF}, взятого в реакцию.

Взаимодействие YbCl₃ с 9, образование [(3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]₂ (18). К суспензии YbCl₃ (0.450 г, 1.61 ммоль) в ТГФ (20 мл) добавили раствор 9 (1.580 г, 3.22 ммоль) в ТГФ (10 мл). Смесь перемешивали в течение 12 часов, при этом цвет раствора становился бесцветным. Растворитель удаляли в вакууме, а твердые продукты реакции эктрагировали толуолом и KC1 отделяли от осадка центрифугированием. Толуол удаляли в вакууме и получившийся маслообразный остаток сушили в вакууме при 50 °С в течение 1 часа. Затем маслообразные продукты реакции были растворены в гексане. Концентрирование полученного раствора и его последующее охлаждение от комнатной температуры до -30 °C привело к образованию желтоватых кристаллов 18. Маточный раствор сливали, а кристаллы сушили в вакууме в течение 30 мин. Соединение 18 было выделено с выходом 23% (0.670, 0.74 ммоль) в расчете на количество 9, взятого в реакцию. С₆₂Н₉₄О₄ (903.41 г/моль). Найдено: С, 82.02; Н, 10.22. Вычислено: С, 82.43; Н, 10.49. ¹H ЯМР (300 МГц, C₆D₆, 293 K): 1.32 (c, 36H, CH₃ tBu), 1.34 (c, 36H, CH₃ tBu), 3.55 (c, 12H, OMe), 5.92 (c, 2H, CH–CH), 7.26 (α , ${}^{4}J_{HH} = 1.8 \Gamma \mu$, 4H, CH Ar), 7.80 (α , ${}^{4}J_{HH}$

= 1.8 Γu, 4H, *CH* Ar). ¹³C{¹H} *SIMP* (75 MΓu, C₆D₆, 293 K): 31.5 (c, *C*H₃ *t*Bu), 31.6 (c, *C*H₃ *t*Bu), 34.4 (c, *C t*Bu), 35.4 (c, *C t*Bu), 45.0 (c, *C*H–*C*H), 61.8 (c, O*Me*), 122.5 (c, *C*H Ar), 127.1 (c, *C*H Ar), 137.5 (c, *C* Ar), 141.3 (c, *C* Ar), 143.9 (c, *C* Ar), 156.0 (c, *C* Ar). GC-MS [MH⁺] = 904.32.

Взаимодействие SmCl₃ с 9, образование [2,2'-(2,4-*t***Bu₂C₆H₃OMe)₂CH]₂ (18). Реакция и выделение продуктов проводились по аналогичной методике, описанной для Yb, исходя из SmCl₃ (0.450 г, 1.75 ммоль) и 9 (1.722 г, 3.51 ммоль). Соединение 18 было выделено с выходом 16% (0.507 г, 0.56 ммоль) в расчете на количество 9, взятого в реакцию.**

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂ScMe (19). К раствору 13 (0.570 г, 0.44 ммоль) в Et₂O (30 мл) при постоянном перемешивании добавили при комнатной температуре раствор MeLi (0.7 mL, 1.15 M, 0.88 ммоль) в Et₂O. Смесь перемешивали в течение 12 часов, при этом цвет раствора менялся от насыщеннобледно-желтый. Осадок LiCl отделили центрифугированием. желтого на Растворитель удалялся в вакууме, а твердый остаток был растворен в смеси ТГФ/гексан (1/4). Комплекс 19 был выделен в виде бледно-желтых кристаллов из концентрированного маточного раствора при комнатной температуре. Маточный раствор декантировали, кристаллы промывали холодным пентаном и сушили в вакууме при комнатной температуре 15 мин. Выход 19 составил 77% (0.425 г, 0.68 ммоль). С₃₉Н₅₃N₄Sc (622.82 г/моль). Найдено (%): С, 75.01; Н, 8.79; N, 8.89; Sc, 7.15. Вычислено (%): C, 75.21; H, 8.58; N, 9.00; Sc, 7.22. ¹Н ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): -0.22 (с, 3H, Sc-*Me*), 1.39 (т, 2H, THF) 2.11 (с, 12H, *CH*₃ C₆H₃), 2.46 (с, 24H, NMe₂), 3.44 (c, 2H, ScC*H*Ar₂), 6.72 (μ , ${}^{3}J_{HH} = 8.0 \Gamma \mu 4H$, H³), 6.86 (μ , ${}^{3}J_{HH} = 8.0 Hz 4H$, H⁴), 7.25 (уш с, 2Н, Н⁶), 7.41 (уш. с, 2Н, Н⁶) м.д. ¹³С{¹H} ЯМР (100 МГц, С₆D₆, 293 К): 21.1 (с, *CH*₃C₆H₃), 25.5 (с, THF), 28.4 (уш с, Sc-*Me*), 44.5 (уш с, NMe₂), 67.5 (уш с, Sc*CH*), 67.6 (уш с, THF), 118.8 (с, C⁴), 122.6 (с, C³), 127.2 (уш с, C⁶), 134.2 (уш с, C²), 144.4 (уш с, С⁵), 148.0 (уш с, С¹) м.д.

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂SctBu (20). Комплекс 20 был получен по аналагичной методике, описанной для 19. К раствору 13 (0.450 г, 0.35 ммоль) в Et₂O (25 мл) при постоянном перемешивании добавили при комнатной температуре

раствор *t*BuLi (1.00 мл, 0.65 М, 0.70 ммоль) в пентане. Комплекс **20** был выделен в виде желтых кристаллов из концентрированной смеси ТГФ/гексан (1:4) при комнатной температуре. Маточный раствор был декантирован, а полученные кристаллы были промыты холодным пентаном и сушились в вакууме в течении 15 мин. Выход **20** составил 81% (0.377 г, 0.57 ммоль). $C_{42}H_{59}N_4Sc$ (664.90 г/моль). Найдено (%): C, 76.10; H, 9.12; N, 8.24; Sc, 6.59. Вычислено (%): C, 75.87; H, 8.94; N, 8.43; Sc, 6.76. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 0.80 (с, 9H, *CH*₃ ^{tBu}), 2.02 (с, 6H, *CH*₃C₆H₃^(a)), 2.30 (с, 12H, NMe₂^(a)), 2.32 (с, 12H, NMe₂^(b)), 2.81 (уш с, 6H, *CH*₃C₆H₃^(b)), 3.34 (с, 2H, Sc-*CH*Ar₂), 6.64 (д, ³J_{HH} = 7.9 Гц 2H, H^{4(a)}), 6.64 (дд, ³J_{HH} = 8.0 Гц, ⁴J_{HH} = 2.1 Гц 2H, H^{4(b)}), 6.89 (д, ³J_{HH} = 8.2 Гц 2H, H^{3(a)}), 6.95 (д, ³J_{HH} = 8.1 Гц 2H, H^{3(b)}), 7.51 (с, 2H, H^{6(a)}), 7.55 (с, 2H, H^{6(b)}) м.д. ¹³C (¹H) ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 293 K): 20.9 (с, *CH*₃C₆H₃^(a)), 21.0 (с, NMe₂^(a)), 30.4 (с, *C* ^{tBu}), 31.5 (с, *CH*₃ ^{tBu}), 42.6 (с, NMe₂^(b)), 46.8 (с, *CH*₃C₆H₃^(b)), 65.8 (с, Sc-*CH*Ar₂), 118.2 (с, C^{3(a)}), 118.4 (с, C^{3(b)}), 122.1 (с, C^{4(a)}), 122.7 (с, C^{4(b)}), 124.2 (с, C^{6(b)}), 131.3 (с, C^{6(a)}), 131.6 (с, C^{2(a)}), 137.0 (с, C^{2(b)}), 142.0 (с, C⁵), 143.9 (с, C^{1(a)}), 148.2 (с, C^{1(a)}) м.д.

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂ScCH₂SiMe₃ (21). К раствору 13 (0.650 г, 0.50 ммоль) в Et₂O (30 мл) при постоянном перемешивании добавили при комнатной температуре раствор LiCH₂SiMe₃ (0.095 г, 1.01 ммоль) в Et₂O. Смесь перемешивали в течение 12 часов, при этом цвет раствора менялся с насыщеннобледно-желтый. Осадок LiCl отделили центрифугированием. желтого на Растворитель удалялся в вакууме, а твердый остаток растворен в смеси ТГФ/гексан (1:4). Комплекс 21 был выделен в виде бледно-желтых кристаллов из концентрированного маточного раствора при комнатной температуре. Маточный раствор декантировали, кристаллы промывали холодным пентаном и сушили в вакууме при комнатной температуре 15 мин. Выход 21 составил 64% (0.449 г, 0.65 ммоль). С₄₂H₆₁N₄ScSi (695.00 г/моль). Найдено (%): С, 72.88; Н, 9.25; N, 7.97; Sc, 6.35. Вычислено (%): С, 72.58; Н, 8.85; N, 8.06; Sc, 6.47. ¹Н ЯМР (400 МГц, С₆D₆, 293 K): -0.10 (c, 9H, CH₂Si Me_3), -0.03 (c, 2H, CH₂SiMe₃), 2.04 (ym c, 6H, CH₃C₆H₃^(a)), 2.34 (уш с, 6H, *CH*₃C₆H₃^(b)), 2.48 (уш с, 24H, NMe₂), 3.28 (с, 2H, Sc-*CH*Ar₂), 6.79 (уш с, 4H, H³), 6.92 (уш д, ${}^{3}J_{HH} = 7.8$ Гц 4H, H⁴), 7.38 (уш с, 2H, H⁶) м.д. ${}^{13}C{}^{1}H{}$ ЯМР

(100 МГц, C₆D₆, 293 K): 2.8 (с, CH₂Si*Me*₃), 20.8 (с, *CH*₃C₆H₃), 43.7 (уш с, NMe₂), 46.6 (уш с, *CH*₂SiMe₃), 67.3 (с, Sc-*CH*Ar₂), 118.2 (уш с, C⁴), 122.8 (уш с, C³), 131.0 (уш с, C⁶), 142.1 (уш с, C²), 143.2 (уш с, C⁵), 147.9 (уш с, C¹) м.д.

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂YCH₂SiMe₃(THF) (22). Комплекс 22 был получен по аналагичной методике, описанной для Sc (21), исходя из 14 (0.520 г, 0.38 ммоль) и LiCH₂SiMe₃ (0.071 г, 0.76 ммоль). Комплекса 22 был выделен в виде бледно-желтого мелкокристаллического порошка с выходом 56% (0.313 г, 0.42 ммоль). C₄₂H₆₁N₄OSiY(C₄H₈O) (811.06 г/моль): C, 68.12; H, 8.57; N, 6.91; Y, 10.96. Найдено (%): C, 68.01; H, 8.55; N, 6.72; Y, 10.89. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 0.82 (c, 9H, CH₂Si*Me₃*), 1.21 (кв, 2H, *CH*₂SiMe₃), 1.41 (м, 4H, β-CH₂ THF), 2.25 (c, 12H, *CH*₃C₆H₃), 2.50 (c,24H, NMe₂), 3.56 (м, 4H, α-CH₂ THF), 3.74 (c, 2H, Y-*CH*Ar₂), 6.23 (дд, ³J_{HH} = 7.8 Гц, ⁴J_{HH} = 2.0 Гц, 4H, H⁴), 6.78 (д, ³J_{HH} = 7.7 Гц, 4H, H³), 7.86 (д, ⁴J_{HH} = 2.0 Гц 4H, H⁶) м.д.

Синтез [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Y(CH₂Ph)(THF) (23). К раствору 14 (0.500 г, 0.36 ммоль) в THF (30 мл) при постоянном перемешивании добавили при комнатной температуре раствор КСН₂Ph (0.095 г, 0.72 ммоль) в ТНF (10 мл). Смесь перемешивали в течение 2 часов, при этом цвет раствора менялся от насыщеннокрасного на светло-оранжевый. Затем ТГФ удалили на вакуум, твердый остаток KC1 экстрагировали толуолом, осадок отделили центрифугированием. Растворитель удалили в вакууме, а твердый остаток был растворен в смеси ТГФ/гексан (1:2). Комплекс 23 был выделен в виде оранжевых кристаллов из концентрированного маточного раствора при -30 °C. Маточный раствор декантировали, кристаллы промывали холодным гексаном и сушили в вакууме при комнатной температуре 15 мин. Выход 23 составил 72% (0.427 г, 0.52 ммоль). С₄₅H₅₇N₄Y(C₄H₈O) (814.97 г/моль). Найдено (%): С, 72.62; Н, 8.57; N, 6.68; Y, 10.84. Вычислено (%): C, 72.21; H, 8.04; N, 6.87; Y, 10.91. ¹Н ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 0.86 (c, 2H, CH₂Ph), 2.19 (c, 12H, CH₃C₆H₃), 2.31 (c, 24H, NMe₂), 3.40 (c, 2H, Y-*CH*Ar₂), 6.10 (μ , ³J_{HH} = 7.5 Γ µ 2H, CH₂*Ph*), 6.57 (μ , ³J_{HH} = 7.4 Γ µ, ⁴J_{HH} = 1.3 Γ µ, 1H, CH₂*Ph*), 6.69 (дд, ${}^{3}J_{HH} = 8.2 \Gamma \mu$, ${}^{4}J_{HH} = 2.0 \Gamma \mu$, 4H, H⁴), 6.69 (д, ${}^{3}J_{HH} = 8.1 \Gamma \mu$, 4H, H³), 6.95 (д, ${}^{3}J_{HH} = 7.8 \Gamma \mu 2H$, CH₂*Ph*), 7.47 (с, 4H, H⁶) м.д. ${}^{13}C{}^{1}H{}$ ЯМР (100 МГ μ , C₆D₆,

293 К): 14.0 (с, *CH*₂Ph), 21.0 (с, *CH*₃C₆H₃), 44.0 (с, NMe₂), 65.7 (д, ¹J_{YC} = 21.3 Гц, Y-*CH*Ar₂), 118.0 (с, CH₂*Ph*), 119.3 (с, C³), 121.4 (с, C⁴), 122.3 (с, CH₂*Ph*), 127.2 (с, 4H, H⁶), 130.5 (с, CH₂*Ph*), 131.5 (с, C²), 132.4 (с, C⁵), 134.3 (с, CH₂*Ph*), 140.1 (с, C¹) м.д.

Синтез {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂ScH}₂ (24). К раствору 19 (0.450 г, 0.72) ммоль) в Et₂O (30 мл) при постоянном перемешивании добавили при комнатной температуре раствор PhSiH₃ (0.086 г, 0.79 ммоль). Смесь перемешивали в течение 12 часов, визуально цвет раствора практически не менялся. Растворитель удалили в вакууме, а твердый остаток растворен в смеси ТГФ/гексан (1:4). Комплекс 24 был выделен в виде бледно-желтых кристаллов из концентрированного маточного раствора при комнатной температуре. Маточный раствор декантировали, кристаллы промывали холодным пентаном и сушили в вакууме при комнатной температуре 15 мин. Выход 24 составил 69% (0.302 г, 0.25 ммоль). С₇₆H₁₀₂N₈Sc₂ (1217.59 г/моль). Найдено (%): С, 74.99; Н, 8.43; N, 9.22; Sc, 7.40. Вычислено (%): С, 74.97; Н, 8.44; N, 9.20; Sc, 7.38. ¹Н ЯМР (400 МГц, d₈-Толуол, 293 К): 1.64 (с, 12H, CH₃C₆H₃), 2.43 (c,24H, NMe₂), 2.48 (c,24H, NMe₂), 2.61 (c, 12H, CH₃C₆H₃), 3.51 (c, 4H, Sc-*CH*Ar₂), 4.97 (c, 2H, {Sc-*H*}₂), 6.58 (μ , ³J_{HH} = 8.0 $\Gamma\mu$ 4H, H⁴), 6.85 (μ , ³J_{HH} = 8.0 Γ_{H} , ${}^{4}J_{\text{HH}} = 1.6 \Gamma_{\text{H}} 4\text{H}$, H^{4}), 6.91 (c, 4H, H³), 6.93 (c, 4H, H³), 7.22 (c, 4H, H⁶), 7.38 $(д, {}^{4}J_{HH} = 2.2 \ \Gamma \mu \ 4H, H^{6})$ м.д. ${}^{13}C\{{}^{1}H\}$ ЯМР (100 МГ μ , d₈-Толуол, 293 К): 20.5 (с, *CH*₃C₆H₃), 40.4 (c, *CH*₃C₆H₃), 43.8 (c, NMe₂), 47.7 (c, NMe₂), 70.8 (c, Sc-*CH*Ar₂), 118.3 (c, C^3), 119.7 (c, C^3), 120.8 (c, C^4), 121.2 (c, C^6), 123.5 (c, C^4), 130.6 (c, C^2), 134.1 (c, С⁶), 136.7 (с, С²), 139.9 (с, С⁵), 141.5 (с, С⁵), 144.9 (с, С¹), 148.7 (с, С¹) м.д.

Синтез {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂YH}₂ (25). Комплекс 25 был получен по аналагичной методике, описанной для Sc (24), исходя из 22 (0.420 г, 0.57 ммоль) и PhSiH₃ (0.068 г, 0.627 ммоль). Комплекс 25 был выделен в виде бледно-желтого мелкокристаллического порошка с выходом 60% (0.223 г, 0.17 ммоль). C₇₆H₁₀₂N₈Y₂ (1305.49 г/моль). Найдено (%): C, 69.85; H, 7.92; N, 8.50; Y, 13.13. Вычислено (%): C, 69.92; H, 7.88; N, 8.58; Y, 13.62. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 293 K): 1.64 (c, 12H, NMe₂), 2.08 (c, 12H, *CH*₃C₆H₃), 2.39 (c, 12H, NMe₂), 2.42 (c, 24H, NMe₂), 2.59 (c, 12H, *CH*₃C₆H₃), 3.23 (c, 4H, Y-*CH*Ar₂), 5.59 (т, ¹J_{YH} = 30.2 Гц 2H, {Y-*H*}₂), 6.53 (д, ³J_{HH} = 8.0 Гц 4H, H⁴), 6.80 (д, ³J_{HH} = 8.2 Гц 4H, H⁴), 6.91 (c, 4H, H³), 6.93 (c, 4H, H³), 7.38 (c, 4H, H⁶), 7.58 (c, 4H, H⁶) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 293 K): 21.1 (c, 12H, *CH*₃C₆H₃), 21.2 (c, 12H, *CH*₃C₆H₃), 40.1 (c, 12H, NMe₂), 43.6 (c,24H, NMe₂), 45.8 (c, 12H, NMe₂), 68.1 (д, ¹J_{YC} = 21.6 Гц, Y-*CH*Ar₂), 118.1 (c, C³), 120.0 (c, C⁴), 121.1 (c, C⁶), 121.6 (c, C³), 121.9 (c, C⁴), 130.8 (c, C²), 131.6 (c, C⁶), 134.0 (c, C²), 137.2 (c, C⁵), 140.2 (c, C⁵), 141.7 (c, C¹), 147.8 (c, C¹) м.д.

Выводы

1. Исследованы особенности координации тридентатных дифенилметанидных анионов с донорными NMe₂ и OMe-группами на ионы редкоземельных металлов Yb(II), Sm(II), Sc(III), Y(III) и Ca(II).

2. Синтезированы новые типы стабильных дифенилметанидных комплексов: бис(дифенилметанидные) комплексы Yb(II), Sm(II) и Ca(II), а также бис(дифенилметанидо)-хлоридные, -алкильные и -гидридные производные Sc(III) и Y(III), содержащие потенциально тридентатные дифенилметанидные лиганды с донорными NMe₂ и OMe-группами. Исследовано их строение в кристаллическом состоянии и в растворе, а также оценена термостабильность.

3. Показано, что тип координации дифенилметанидных лигандов определяется радиусом иона металла. Для ионов Yb(II), Sm(II) и Ca(II), имеющих большой радиус, реализуется пинцерная NCN-координация, тогда как в комплексах Sc(III) и Y(III), которые обладают меньшими ионными радиусами, дифенилметанидные лиганды являются бидентатными И связаны с металлоцентрами по κ^2 -CN типу.

4. Показано, что бис(дифенилметанидные) комплексы Ln(II) и Ca(II) являются эффективными и селективными катализаторами межмолекулярных гидробензилирования, реакций гидроаминирования, гидросилилирования, гидрофосфинирования И гидротиолирования алкенов И алкинов. Бис(дифенилметанидные) комплексы Ln(II) и Ca(II) позволяют проводить каталитические реакции без растворителя с количественной конверсией и высокой селективностью, в том числе и в ряде труднореализуемых превращений, таких как гидросилилирование и гидрофосфинирование интернальных связей С=СиС≡С.

5. Показано, что бис(дифенилметаниды) Ln(II) и бис(дифенилметанидо)алкильные соединения Ln(III) различно реагируют с PhSiH₃. Комплексы Ln(II) легко подвергаются метатезису σ-связи Ln–CHAr₂ при действии PhSiH₃ с образованием силилированного дифенилметана 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CHSiH₂Ph. В случае соединений Ln(III) связь Ln–CHAr₂ инертна

по отношению к PhSiH₃, а взаимодействие гетеро-алкильных комплексов [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂LnR с PhSiH₃ приводит к образованию бис(дифенилметанид)-гидридных производных {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ln(μ -H)}₂ (Ln = Sc, Y).

Контала	2 TMEDA	⊿THF	~ THF	7	10	11
	J C. H. J.M.	4 C. H. N. NoO	5 C. H. K.N.O.		<u> </u>	II C. H. N.Sm
Бругю-формула	C25H41LIN4	C31H49IN2INaO3	785.22	202 (0	C38H50IN4 I D	C38П50IN4SIII
Молекулярная масса	404.30	520.71	/85.22	<u> </u>	/35.80	/13.1/
Размер кристалла, мм ³	0.80×0.60×0.30	0.26×0.20×0.10	0.50×0.40×0.30	0.33×0.26×0.08	0.30×0.20×0.03	0.40×0.40×0.10
Температура, К	100(2)	100(2) 100(2)		100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_{1}/c$	$P2_1/n$	$P2_{1}/n$	Pbca	<i>P-1</i>	$P2_{I}/c$
a. Å	8.70598(15)	8.5540(2)	18.2629(19)	18.2940(10)	8.9354(4)	12.20130(10)
b. Å	17.5783(3)	18.1454(4)	14.1034(15)	11.6553(6)	10.2031(5)	14.20510(10)
c. Å	16.3895(3)	19.7635(5)	51.255(5)	20.2153(10)	19.6163(8)	20.2786(2)
а. град	90	90	90	90	97.942(4)	90
В. град	95.3973(16)	101.3320(10)	95.090(2)	90	99.558(4)	98.9410(10)
у, град	90	90	90	90	99.523(4)	90
Объем ячейки. Å ³	2497.08(7)	3007.80(12)	13150(2)	4310.3	1713.85(14)	3471.99(5)
Z	4	4	12	8	2	4
$d_{abuven} \Gamma/cM^3$	1.073	1.150	1.190	1.210	1.426	1.364
μ , MM ⁻¹	0.063	0.085	0.257	0.310	2,759	1.772
Food	888	1136	5088	1696	752	1472
Область измерений, θ /град	3.00-28.70	2.10-28.80	2.20-26.00	2.30-27.00	2.86-30.03	3.04-30.03
Интервалы индексов отражений	-11≤h≤11	-11 ≤h≤ 11	-22 ≤h≤ 22	-23 ≤h≤ 23	-12 ≤h≤ 12	-17 ≤h≤ 17
	$-23 \le k \le 23$	$-24 \le k \le 24$	$-17 \leq k \leq 17$	$-14 \le k \le 14$	$-14 \le k \le 14$	$-20 \le k \le 20$
	$-22 \le 1 \le 22$	$-26 \le l \le 26$	$-62 \le 1 \le 63$	$-25 \le 1 \le 25$	$-27 \le 1 \le 27$	$-28 \le l \le 28$
Число наблюдаемых отражений	47635	33547	122605	46002	36918	84557
Число независимых отражений (<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>))	6451	7822	25621	4694	10025	10133
Rint	0.0296	0.0518	0.0399	0.0384	0.0793	0.0346
$S(F^2)$	1.039	1.022	1.032	1.038	1.014	1.060
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0.0406,$	$R_1 = 0.0543,$	$R_1 = 0.0645,$	$R_1 = 0.0323,$	$R_1 = 0.0454$	$R_1 = 0.0198$
	$wR_2 = 0.1103$	$wR_2 = 0.1209$	$wR_2 = 0.1395$	$wR_2 = 0.0808$	$wR_2 = 0.0832$	$wR_2 = 0.0468$
R_1 / wR_2 (по всем	$R_1 = 0.0491,$	$R_1 = 0.0773,$	$R_1 = 0.0792,$	$R_1 = 0.0400,$	$R_1 = 0.0623$	$R_1 = 0.0242$
параметрам)	$wR_2 = 0.1145$	$wR_2 = 0.1313$	$wR_2 = 0.1470$	$wR_2 = 0.0841$	$wR_2 = 0.0879$	$wR_2 = 0.0491$
Остаточная электронная плотность, е/Å ³	0.324 / -0.280	0.375 / -0.292	0.585 / -0.473	0.388 / -0.203	1.86 / -1.50	0.99 / -0.44

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов 3^{тмеда}, 4^{тнF}, 5^{тнF}, 7, 10, 11.

Комплекс	12	12 ^{THF}	13	14	15	16
Бругто-формула	$C_{38}H_{50}CaN_4$	$C_{46}H_{66}CaN_4O_2$	$C_{76}H_{100}Cl_2N_8Sc_2$	$C_{76}H_{100}Cl_2N_8Y_2, C_4H_8O$	C ₆₂ H ₉₄ ClO ₄ Sc	$C_{32}H_{50}O_2$
Молекулярная масса	602.90	747.10	1286.48	1446.46 983.78		466.72
Размер кристалла, мм ³	0.29×0.23×0.20	0.58×0.36×0.18	0.26×0.21×0.14	0.40×0.20×0.15	0.27×0.23×0.15	0.140×0.130×0.100
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	298(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P-1	P-1	C2/c	Pn	C2/c	P-1
a, Å	8.9015(3)	12.3169(6)	13.8079(6)	16.5565(8)	14.6795(5)	10.5421(5)
b, Å	10.2113(4)	17.7302(9)	24.4696(12)	12.9744(6)	15.3118(5)	10.6098(5)
$c, \mathrm{\AA}$	19.5830(8)	21.2620(11)	21.6657(9)	17.9722(8)	25.9410(8)	13.9946(7)
α, град	97.879(3)	107.8160(10)	90	90	90	82.432(2)
β , град	99.594(3)	99.7490(10)	92.397(4)	100.3570(10)	98.2210(10)	74.083(2)
у, град	99.571(3)	90.3430(10)	90	90	90	88.813(2)
Объем ячейки, Å ³	1705.65(11)	4348.4(4)	7155.0(6)	3797.7(3)	5770.8(3)	1491.97(13)
Z	2	4	4	2	4	2
$d_{выч.}$, г/см ³	1.174	1.141	1.194	1.265	1.132	1.039
μ , mm $^{-1}$	0.215	0.184	0.311	1.640	0.218	0.062
F000	652	1624	2752	1528	2144	516
Область измерений, $ heta$ /град	2.97-27.56	2.31-28.67	2.92-25.03	1.54-28.70	2.63–29.66	2.62-25.09
Uumon po uu uuumouo op	–11 ≤h≤ 11	-16 ≤h≤ 16	$-16 \le h \le 16$	$-22 \le h \le 22$	$-20 \le h \le 20$	-11 ≤h≤ 12
интервалы индексов отражений	$-13 \le k \le 13$	$-23 \le k \le 23$	$-29 \le k \le 29$	$-17 \le k \le 17$	$-21 \le k \le 21$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-25 \le l \le 25$	$-28 \le l \le 28$	$-25 \le l \le 25$	$-24 \le l \le 24$	$-36 \le l \le 35$	$0 \le l \le 16$
Число наблюдаемых отражений	26185	55120	49325	39798	47820	27045
Число независимых отражений (<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>))	7880	22189	6318	19206	6741	5027
Rint	0.0811	0.0338	0.0818	0.0397	0.0305	0.1304
$S(F^2)$	1.041	1.025	1.022	1.027	1.059	1.057
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0.0722$	$R_1 = 0.0459$	$R_1 = 0.0620$	$R_1 = 0.0527$	$R_1 = 0.0386$	$R_1 = 0.1189,$
	$wR_2 = 0.1609$	$wR_2 = 0.1063$	$wR_2 = 0.1397$	$wR_2 = 0.1129$	$wR_2 = 0.0937$	$wR_2 = 0.2084$
R_1 / wR_2 (по всем	$R_1 = 0.1194$	$R_1 = 0.0700$	$R_1 = 0.0984$	$R_1 = 0.0728$	$R_1 = 0.0519$	$\overline{R_1 = 0.1748},$
параметрам)	$wR_2 = 0.1863$	$wR_2 = 0.1170$	$wR_2 = 0.1593$	$wR_2 = 0.1224$	$wR_2 = 0.1009$	$wR_2 = 0.2270$
Остаточная электронная плотность, е/Å ³	1.07 / -0.46	0.76 / -0.41	0.61 / -0.80	1.18/-0.34	0.39 / -0.40	0.270 / -0.279

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для соединений 12, 12^{THF}, 13-16.

Комплекс	17	18	19	20	21	23	24
Бругто-формула	$C_{38}H_{50}N_4$	$C_{62}H_{94}O_4$	$C_{45}H_{67}N_4Sc$	$C_{87}H_{125}N_8Sc_2$	C ₄₈ H ₇₅ N ₄ ScSi	C ₄₉ H ₆₅ N ₄ OY, 1.5(C ₄ H ₈ O)	$C_{88}H_{130}N_8Sc_2$
Молекулярная масса	562.82	903.37	708.98	1372.86	781.17	814.96	1389.91
Размер кристалла, мм ³	0.160×0.140×0.050	0.290×0.210×0.140	0.39×0.34×0.13	0.24×0.22×0.08	0.31×0.26×0.03	0.29×0.27×0.21	0.56×0.30×0.24
Температура, К	298(2)	298(2)	100(2)	100(2)	200(2)	100(2)	225(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Орторомбическая	Триклинная	Моноклинная	Тетрагональная	Орторомбическая
Пространственная группа	P-1	$P2_{1}/c$	Pbca	P-1	$P2_1/n$	$I4_1/a$	Fddd
a, Å	9.7599(5)	26.1391(13)	20.4287(10)	12.2827(5)	10.5826(4)	24.3929(7)	12.5493(2)
b, Å	9.8086(5)	10.3800(5)	14.3588(7)	15.9217(6)	13.3023(5)	24.3929(7)	21.8922(3)
<i>c</i> , Å	19.7235(10)	21.3391(11)	28.1825(13)	20.5562(8)	34.4869(13)	36.3961(11)	60.9858(12)
α, град	99.649(2)	90	90	101.6890(10)	90	90	90
β , град	96.827(2)	96.5489(17)	90	90.9990(10)	96.3978(14)	90	90
у, град	107.339(2)	90	90	90.4690(10)	90	90	90
Объем ячейки, Å ³	1748.02(16)	5752.0(5)	8266.8(7)	3935.8(3)	4824.6(3)	21656.2(14)	16754.7(5)
Z	2	4	8	2	4	16	8
$d_{\scriptscriptstyle BbI4}, \Gamma/\mathrm{CM}^3$	1.069	1.043	1.139	1.158	1.075	1.000	1.102
μ , mm ⁻¹	0.063	0.063	0.213	0.221	0.211	1.109	0.209
F000	612	1992	3088	1490	1704	6944	6048
Область измерений, $ heta$ /град	2.22–25.11	2.16-26.02	2.26-25.99	2.12-26.00	2.38-25.03	2.01-26.07	3.00-27.00
H	-11≤h≤11	-32 ≤h≤ 32	$-25 \le h \le 25$	-15 ≤h≤ 15	-12 ≤h≤ 12	$-30 \le h \le 30$	$-16 \le h \le 16$
интервалы индексов	$-11 \le k \le 11$	$-12 \le k \le 12$	$-17 \le k \le 17$	$-19 \le k \le 19$	$-15 \le k \le 15$	$-26 \le k \le 30$	$-27 \le k \le 27$
огражении	$-23 \le l \le 23$	$-26 \le l \le 26$	$-34 \le l \le 34$	$-25 \le l \le 25$	$-41 \le l \le 41$	$-44 \le l \le 44$	$-77 \le l \le 77$
Число наблюдаемых отражений	20099	81427	82464	48370	56717	112000	56969
Число независимых отражений ($I > 2\sigma(I)$)	5871	11329	8066	15294	8440	10702	4560
Rint	0.0533	0.0476	0.0751	0.0328	0.0992	0.0665	0.0393
$S(F^2)$	1.084	1.043	1.046	1.020	1.050	1.001	1.064
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0.0846,$	$R_1 = 0.0972,$	$R_1 = 0.0691$	$R_1 = 0.0555$	$R_1 = 0.0792$	$R_1 = 0.0429$	$R_1 = 0.0497$
	$wR_2 = 0.1410$	$wR_2 = 0.2145$	$wR_2 = 0.1455$	$wR_2 = 0.1352$	$wR_2 = 0.1396$	$wR_2 = 0.1039$	$wR_2 = 0.1423$
R_1 / wR_2 (по всем	$R_1 = 0.1487,$	$R_1 = 0.1230,$	$R_1 = 0.0977$	$R_1 = 0.0743$	$R_1 = 0.1320$	$R_1 = 0.0591$	$R_1 = 0.0608$
параметрам)	$wR_2 = 0.1617$	$wR_2 = 0.2293$	$wR_2 = 0.1562$	$wR_2 = 0.1432$	$wR_2 = 0.1608$	$wR_2 = 0.1111$	$wR_2 = 0.1485$
Остаточная электронная плотность, е/Å ³	0.170 / -0.156	0.314 / -0.320	0.59 / -0.39	1.42 / -0.78	1.08 / -0.65	0.45 / -0.36	0.50 / -0.34

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для соединений 17 - 24.

Список литературы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

10) Arnold P. L., Kühn F. E., McMullon M. W., Rieb J. C–H bond activation by fblock complexes. // Angew. Chem. Int. Ed. -2015. -54. P. 82-100. 11) Hou Z., Nishiura M. Novel polymerization catalysts and hydride clusters from rare-earth metal dialkyls. // Nat. Chem. -2010. -2. P. 257-268.

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

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

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

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

16) Jeske G., Lauke H., Mauermann H., Swepston P.N., Schumann H., Marks T.J. Highly reactive organolanthanides. Systematic routes to and olefin chemistry of early and late bis(pentamethylcyclopentadienyl) 4f hydrocarbyl and hydride complexes. // J. Am. Chem. Soc. -1985. -107. P. 8091-8103.

17) Jeske G., Schock L.E., Swepston P.N., Schumann H., Marks T.J. Highly reactive organolanthanides. Synthesis, chemistry, and structures of 4f hydrocarbyls and hydrides with chelating bis(polymethylcyclopentadienyl) ligands. // J. Am. Chem. Soc. -1985. - 107. P. 8103-8110.

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

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

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

21) Hannedouche J., Collin J., Trifonov A., Schulz. E. Intramolecular enantioselective hydroamination catalyzed by rare earth binaphthylamides // Journal of Organometallic Chemistry. -2011. -696. P. 255-262.

22) Douglass M.R., Stern C.L., Marks T.J. Intramolecular Hydrophosphination/Cyclization of Phosphinoalkenes and Phosphinoalkynes Catalyzed by Organolanthanides: Scope, Selectivity, and Mechanism. // J. Am. Chem. Soc. -2001. -123. P. 10221-10238.

23) Douglass M.R., Marks T.J. Organolanthanide-Catalyzed Intramolecular Hydrophosphination/Cyclization of Phosphinoalkenes and Phosphinoalkynes. // J. Am. Chem. Soc. -2000. -122. P. 1824-1825.

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

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

26) Weiss C.J., Wobser S.D., Marks T.J. Organoactinide-Mediated Hydrothiolation of Terminal Alkynes with Aliphatic, Aromatic, and Benzylic Thiols. // J. Am. Chem. Soc. -2009. -131. P. 2062–2063.

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

28) Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Cryst. -1976. -A32. P. 751-767.

29) Jia Y.Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. // Journal of Solid State Chemistry. -1991. -95. P. 184-187.

30) Harder S. The Chemistry of Ca^{II} and Yb^{II}: Astoundingly Similar But Not Equal! // Angew.Chem. Int. Ed. -2004. -43. P. 2714–2718.

31) Evans W.J., Brady J.C., Ziller J.W. Double Deprotonation of a Cyclopentadienyl Alkene to Form a Polydentate Trianionic Cyclopentadienyl Allyl Ligand System. // J. Am. Chem. Soc. -2001. -123. P. 7711-7712.

32) Lukesova L., Ward B.D., Bellemin-Laponnaz S., Wadepohl H., Gade L.H. C_3 -Symmetric Chiral Organolanthanide Complexes: Synthesis, Characterization, and Stereospecific Polymerization of α -Olefins. // Organometallics. -2007. -26. P. 4652-4657.

33) Avent A.G., Caro C.F., Hitchcock P.B., Lappert M.F., Li Z., Wei X.-H. Synthetic and structural experiments on yttrium, cerium and magnesium trimethylsilylmethyls and their reaction products with nitriles; with a note on two cerium β -diketiminates. // Dalton Trans. -2004. P. 1567-1577.

34) Harder S., Ruspic C., Bhriain N.N., Berkermann F., Schürmann M. Benzyl Complexes of Lanthanide(II) and Lanthanide(III) Metals: Trends and Comparisons // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. -2008. -63. P. 267-274.

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

36) Ruspic C., Moss J.R., Schürmann M., Harder S. Remarkable Stability of Metallocenes with Superbulky Ligands: Spontaneous Reduction of Sm^{III} to Sm^{II.} // Angew. Chem. Int. Ed. -2008. -47. P. 2121-2126.

37) Jian Z., Cui D., Hou Z. Rare-Earth-Metal–Hydrocarbyl Complexes Bearing Linked Cyclopentadienyl or Fluorenyl Ligands: Synthesis, Catalyzed Styrene Polymerization, and Structure–Reactivity Relationship. // Chem. Eur. J. -2012. -18. P. 2674-2684. 38) Huang W., Upton B.M., Khan S.I., Diaconescu P.L. Synthesis and Characterization of Paramagnetic Lanthanide Benzyl Complexes. // Organometallics. - 2013. -32. P. 1379-1386.

39) Schuhknecht D., Truong K.-N., Spaniol T.P., Maron L., Okuda J. Molecular hydrides of divalent ytterbium supported by a macrocyclic ligand: synthesis, structure and olefin hydrofunctionalization catalysis. // Chem. Commun. -2018. -54. P. 11280-11283.

40) Wolf B.M., Stuhl C., Anwander R. Synthesis of homometallic divalent lanthanide organoimides from benzyl complexes. // Chem. Commun. -2018. -54. P. 8826–8829.

41) Davidson M.G., Garcia-Vivo D., Kennedy A.R., Mulvey R.E., Robertson S.D. Exploiting σ/π Coordination Isomerism to Prepare Homologous Organoalkali Metal (Li, Na, K) Monomers with Identical Ligand Sets. // Chemistry - A European Journal. -2011. -17. P. 3364–3369.

42) Tondreau A.M., Scott B.L., Boncella J.M. A Tertiary Carbon–Iron Bond as an Fe^ICl Synthon and the Reductive Alkylation of Diphosphine-Supported Iron(II) Chloride Complexes to Low-Valent Iron. // Organometallics. -2016. -35. P. 1643–1651.

43) Lennartson A., Sundberg J., Wiklund T., Hilmersson G., Hakansson M.. Spontaneous Resolution and Carbonation of Chiral Benzyllithium Complexes // European Journal of Inorganic Chemistry. -2010. -19. P. 3029–3039.

44) Takahashi K., Kondo Y., Asami R. Nuclear magnetic resonance spectra of carbanions. Part 10. Dibenzyl-barium, -strontium, and -calcium. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -1978. P. 577–580.

45) Harder S., Müller S., Hübner E.. Syntheses and Crystal Structures of Simple Dibenzylcalcium Complexes: Useful Reagents in the Preparation of Calcium Compounds // Organometallics. -2004. -23. P. 178–183.

46) Schuhknecht D., Lhotzky C., Spaniol T.P., Maron L., Okuda J. Calcium Hydride Cation [CaH]⁺ Stabilized by an NNNN-type Macrocyclic Ligand: A Selective Catalyst for Olefin Hydrogenation. // Angew. Chem. Int. Ed. -2017. -56. P. 12367–12371.

47) Izod K., Waddell P.G. Dibenzylstrontium and -barium: Simple Molecules with Complex Structures. // Organometallics. -2015. -34. P. 2726–2730.

48) Feil F., Harder S. α,α -Bis(trimethylsilyl)-Substituted Benzyl Complexes of Potassium and Calcium.// Organometallics. -2000. -19. P. 5010–5015.

49) Jochmann P., Davin J.P., Spaniol T.P., Maron L., Okuda J. A Cationic Calcium Hydride Cluster Stabilized by Cyclen-Derived Macrocyclic N,N,N,N Ligands. // Angew. Chem. Int. Ed. -2012. -51. P. 4452-4455.

50) Wilson A.S.S., Hill M.S., Mahon M.F. Calcium Hydride Insertion Reactions with Unsaturated C–C Bonds. // Organometallics. -2019. -38. P. 351–360.

51) Shi X., Hou C., Zhao L., Deng P., Cheng J. Mononuclear calcium complex as effective catalyst for alkenes hydrogenation. // Chem. Commun. -2020. -56. P. 5162–5165.

52) Causero A., Elsen H., Ballmann G., Escalona A., Harder S. Calcium stilbene complexes: structures and dual reactivity. // Chem. Commun. -2017. -53. P. 10386–10389.

53) Basalov I.V., Lyubov D.M., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Trifonov A.A. A Double Addition of Ln-H to a Carbon–Carbon Triple Bond and Competitive Oxidation of Ytterbium(II) and Hydrido Centers. // Angew. Chem. Int. Ed. -2012. -51. P. 3444–3447.

54) Harder S., Feil F., Weeber A. Structure of a Benzylcalcium Diastereomer: An Initiator for the Anionic Polymerization of Styrene. // Organometallics. -2001. -20. P. 1044–1046.

55) Feil F., Harder S. Benzyl Complexes of the Heavier Alkaline-Earth Metals: The First Crystal Structure of a Dibenzylstrontium Complex. // Organometallics. -2001. -20.P. 4616–4622.

56) Feil F., Müller C., Harder S. α-Methyl-benzylcalcium complexes: syntheses, structures and reactivity. // Journal of Organometallic Chemistry. -2003. -683. P. 56–63.

57) Harder S., Feil F. Dimeric Benzylcalcium Complexes: Influence of THF in Stereoselective Styrene Polymerization. // Organometallics. -2002. -21. P. 2268–2274.

58) Harder S., Feil F., Knoll K. Novel Calcium Half-Sandwich Complexes for the Living and Stereoselective Polymerization of Styrene. // Angew. Chem. Int. Ed. -2001. 40. P. 4261–4264.

59) Piesik D.F.-J., Häbe K., Harder S. Ca-Mediated Styrene Polymerization: Tacticity Control by Ligand Design. // Eur. J. Inorg. Chem. -2007. -36. P. 5652–5661.

60) Harder S., Brettar J. Rational Design of a Well-Defined Soluble Calcium Hydride Complex. // Angew. Chem. Int. Ed. -2006. -45. P. 3474-3478.

61) Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Maron L., Trifonov A.A. Half-Sandwich Alkyl, Amido, and Iodo Samarium(II) Complexes: Non-Conventional Sterically Governed Oxidation of (tBu₄Carb)₂Sm. // Chem. Eur. J. -2017. - 23. P. 1436-1443.

62) Harder S. Intramolecular C–H Activation in Alkaline-Earth Metal Complexes. // Angew. Chem. Int. Ed. -2003. -42. P. 3430-3434.

63) Crimmin M.R., Barrett A.G.M., Hill M.S., MacDougall D.J., Mahona M.F., Procopiou P.A. β -Diketiminate C–H activation with heavier group 2 alkyls. // Dalton Trans. -2009. P. 9715-9717.

64) Liu X., Xiang L., Louyriac E., Maron L., Leng X., Chen Y. Divalent Ytterbium Complex-Catalyzed Homo- and Cross-Coupling of Primary Arylsilanes. // J. Am. Chem. Soc. -2019. -141. P. 138–142.

65) Shi X., Liua Z., Cheng J. Barium tetraalkylaluminate complexes supported by the super-bulky hydrotris(pyrazolyl)borate ligand. // Dalton Trans. -2019. -48. P. 17919-17924.

66) Weeber A., Harder S., Brintzinger H.H., Knoll K. Homoleptic and Heteroleptic Barium Benzyl Complexes: Synthesis and Reactivity as Initiators for Anionic Styrene Polymerizations. // Organometallics. -2000. -19. P. 1325–1332.

67) Bordwell F.G. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution. // Acc. Chem. Res. -1988. -21. P. 456–463.

68) Alexander J.S., Ruhlandt-Senge K. More Arrows in the Quiver: New Pathways and Old Problems with Heavy Alkaline Earth Metal Diphenylmethanides. // Chem. – Eur. J. -2004. -10. P. 1274–1280.

69) Guino-o M.A., Torvisco A., Teng W., Ruhlandt-Senge K. Alkaline earth metal di- and triphenylmethanides: Analysis of ion association modes. // Inorg. Chim. Acta. - 2012. -389. P. 122–130 (2012)

70) le Coz E., Roueindeji H., Dorcet V., Roisnel T., Carpentier J.-F., Sarazin Y.
Heterobimetallic Ba/Li and Ca/Li amides and diphenylmethanide. // Dalton Trans. -2019.
-48. P. 5500-5504.

71) Schumann H., Freckmann D.M.M., Dechert S. Organometallic Compounds of the Lanthanides. 179.¹ Synthesis and Structural Characterization of a Mixed Alkyl (Benzhydryl, Trimethylsilylmethyl) Lutetium Complex. // Organometallics. -2006. -25. P. 2696-2699.

72) Selikhov A.N., Plankin G.S., Cherkasov A.V., Shavyrin A.S., Louyriac E., Maron L., Trifonov A.A. Thermally Stable Ln(II) and Ca(II) Bis(benzhydryl) Complexes: Excellent Precatalysts for Intermolecular Hydrophosphination of C–C Multiple Bonds. // Inorg. Chem. -2019. -58. P. 5325–5334.

73) Duncalf D. J., Hitchcock P. B., Lawless G. A. Synthesis and characterisation of iodo functionalised ytterbium(II) and ytterbium(II) alkoxides. // Chem. Commun. -1996.P. 269–271.

74) Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Larionova J., Long J., Trifonov A.A. Base-Free Lanthanoidocenes- (II) Coordinated by Bulky Pentabenzylcyclopentadienyl Ligands. // Organometallics. -2015. -34. P. 1991–1999.

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

76) Kissel A. A., Lyubov D. M., Mahrova T.V., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Glukhova T.A., Cui D., Trifonov A.A. Rare-earth dichloro and bis(alkyl) complexes supported by bulky amido–imino ligand. Synthesis, structure, reactivity and catalytic activity in isoprene polymerization. // Dalton Trans. -2013. -42. 9211-9225.

77) Selikhov A.N., Shavyrin A.S., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A. Thermally Stable Half-Sandwich Benzhydryl Ln(II) (Ln = Sm, Yb) Complexes Supported by Sterically Demanding Carbazolyl and Fluorenyl Ligands. // Organometallics. -2019. -38. P. 4615–4624.

78) Shi X., Cheng J. Reversible addition and hydrogenation of 1,1-diphenylethylene with a barium complex. // Dalton Trans. -2019. -48. P. 8565-8568.

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

80) Gagne M. R., Stern C. L., Marks T. J. Organolanthanide-catalyzed hydroamination. A kinetic, mechanistic, and diastereoselectivity study of the cyclization of N-unprotected amino olefins. // J. Am. Chem. Soc. -1992. -114. P. 275-294.

81) Harrison K. N., Marks T.J. Organolanthanide-catalyzed hydroboration of olefins. // J. Am. Chem. Soc. -1992. -114. P. 9220-9221.

82) Schumann H., Freckmann D.M.M., Dechert S. Organometallic Compounds of the Lanthanides. 157 [1] The Molecular Structure of Tris(trimethylsilylmethyl)samarium, -erbium, -ytterbium, and -lutetium. // Z. anorg. allg. Chem. -2002. -628. P. 2422-2426.

83) Atwood J.L., Hunter W.E., Rogers R.D., Holton J., McMeeking J., Pearce R., Lappert M.F. Neutral and anionic silylmethyl complexes of the Group 3a and lanthanoid metals; the X-ray crystal and molecular structure of [Li(thf)₄][Yb{CH(SiMe₃)₂}₃Cl](thf = tetrahydrofuran). // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1978. P. 140-142.

84) Atwood J.L., Lappert M.F., Smith R.G., Zhang H. Four-co-ordinate lanthanide metal(III) chloro(alkyl)s: synthesis and X-ray structure of $[LaR_3(\mu-Cl)Li(pmdeta)][R = CH(SiMe_3)_2$, pmdeta =N,N,N',N",N"-pentamethyldiethylenetriamine]. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1988. P. 1308-1309.

85) Wayda A.L., Evans W.J. Synthesis and thermal decomposition of homoleptic tert-butyl lanthanide complexes. // J. Am. Chem. Soc. -1978. -100. P. 7119–7121.

86) Meyer N., Roesky P.W., Bambirra S., Meetsma A., Hessen B., Saliu K., Takats
J. Synthesis and Structures of Scandium and Lutetium Benzyl Complexes. //
Organometallics. -2008. -27. P. 1501–1505.

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

88) Wooles A.J., Mills D.P., Lewis W., Blakea A.J., Liddle S.T. Lanthanide tribenzyl complexes: structural variations and useful precursors to phosphorus-stabilised lanthanide carbenes. // Dalton Trans. -2010. -39. P. 500–510.

89) Bambirra S., Meetsma A., Hessen B. Lanthanum Tribenzyl Complexes as Convenient Starting Materials for Organolanthanum Chemistry. // Organometallics. -2006. -25. P. 3454–3462. 90) Manzer L.E. Paramagnetic organometallic compounds of the early transition metals stabilized by chelating benzyl and phenyl ligands. // J. Am. Chem. Soc. -1978. - 100. P. 8068–8073.

91) Rad'kova N.Y., Skvortsov G.G., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Kovylina T.A., Ob'edkov A.M., Trifonov A.A. Bis(alkyl) Sc and Y Complexes Supported by Tri- and Tetradentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in α -Olefin and Isoprene Polymerization. // Eur. J. Inorg. Chem. -2021. -2021. P. 2365-2373.

92) Saliu K.O., Takats J., McDonald R. Crystal structure of tribenzylbis(tetrahydrofuran-κ*O*)lutetium(III) // Acta Cryst. -2018. -E74. P. 88-90.

93) Ge S., Meetsma A., Hessen B. Neutral and Cationic Rare Earth Metal Alkyl and Benzyl Compounds with the 1,4,6-Trimethyl-6-pyrrolidin-1-yl-1,4-diazepane Ligand and Their Performance in the Catalytic Hydroamination/Cyclization of Aminoalkenes. // Organometallics. -2008. -27. P. 5339–5346.

94) Bambirra S., Meetsma A., Hessen B. Tris(4-methylbenzyl)(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)lanthanum(III). // Acta Cryst. -2007. -E63. P. m2891.

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

96) Li X., Nishiura M., Mori K., Mashiko T., Hou Z. Cationic scandium aminobenzyl complexes. Synthesis, structure and unprecedented catalysis of copolymerization of 1-hexene and dicyclopentadiene. // Chem. Commun. -2007. P. 4137–4139.

97) Shima T., Nishiura M., Hou Z. Tetra-, Penta-, and Hexanuclear Yttrium Hydride Clusters from Half-Sandwich Bis(aminobenzyl) Complexes Containing Various Cyclopentadienyl Ligands. // Organometallics. -2011. -30. P. 2513–2524.

98) Harder S., Naglav D., Ruspic C., Wickleder C., Adlung M., Hermes W., Eul M., Pöttgen R., Rego D.B., Poineau F., Czerwinski K.R., Herber R.H., Nowik I. Physical Properties of Superbulky Lanthanide Metallocenes: Synthesis and Extraordinary Luminescence of $[Eu^{II}(Cp^{BIG})_2]$ ($Cp^{BIG}=(4-nBu-C_6H_4)_5$ -Cyclopentadienyl). // Chem. Eur. J. -2013. -19. P. 12272–12280.

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

100) Hitzbleck J., Beckerle K., Okuda J. Half-sandwich dibenzyl complexes of scandium: Synthesis, structure, and styrene polymerization activity. // J. Organomet. Chem. -2007. -692. P. 4702–4707.

101) Mandel A., Magull J. Neue Benzylkomplexe der Lanthanoiden. Darstellung und Kristallstrukturen von $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$, $[(C_5Me_5)_2Sm(CH_2C_6H_5)_2K(thf)_2]_{\infty}$ und $[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1996. -622. P. 1913–1919.

102) Nishiura M., Mashiko T., Hou Z. Synthesis and styrene polymerisation catalysis of η^5 - and η^1 -pyrrolyl-ligated cationic rare earth metal aminobenzyl complexes. // Chem. Commun. -2008. P. 2019–2021.

103) Jaroschik F., Shima T., Li X., Mori K., Ricard L., Le Goff X.-F., Nief F., Hou Z. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Mono(phospholyl)lanthanoid(III) Bis(dimethylaminobenzyl) Complexes. // Organometallics. -2007. -26. P. 5654–5660.

104) Edelmann F.T. Lanthanide amidinates and guanidinates in catalysis and materials science: a continuing success story. // Chem. Soc. Rev. -2012. -41. P. 7657–7672.

105) Bambirra S., Perazzolo F., Boot S. J., Sciarone T. J. J., Meetsma A., Hessen B. Strategies for the Synthesis of Lanthanum Dialkyl Complexes with Monoanionic Ancillary Ligands. // Organometallics. -2008. -27. P. 704–712.

106) 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.

107) Zhang L., Nishiura M., Yuki M., Luo Y., Hou Z. Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalysts: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of AlMe₃. // Angew. Chem. Int. Ed. -2008. -47. P. 2642–2645.

108) Hong J., Zhang L., Wang K., Chen Z., Wu L., Zhou X. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of Mono(amidinate) Rare-Earth-Metal Bis(aminobenzyl) Complexes. // Organometallics. -2013. -32. P. 7312–7322.

109) Döring C., Kretschmer W.P., Bauer T., Kempe R. Scandium Aminopyridinates: Synthesis, Structure and Isoprene Polymerization. // Eur. J. Inorg. Chem. -2009. P. 4255–4264.

110) Döring C., Kretschmer W.P., Kempe R. Aminopyridinate-Stabilized Lanthanoid Complexes: Synthesis, Structure and Polymerization of Ethylene and Isoprene. // Eur. J. Inorg. Chem. -2010. P. 2853–2860.

111) Hayes P.G., Piers W.E., Lee L.W.M., Knight L.K., Parvez M., Elsegood M.R.J., Clegg W. Dialkylscandium Complexes Supported by β -Diketiminato Ligands: Synthesis, Characterization, and Thermal Stability of a New Family of Organoscandium Complexes. // Organometallics. -2001. -20. P. 2533–2544.

112) Kenward A.L., Piers W.E., Parvez M. Low-Coordinate Organoyttrium Complexes Supported by β -Diketiminato Ligands. // Organometallics. -2009. -28. P. 3012–3020.

113) Marques N., Sella A., Takats J. Chemistry of the Lanthanides Using Pyrazolylborate Ligands. // Chem. Rev. -2002. -102. P. 2137–2160.

114) Yi W., Zhang J., Zhang F., Zhang Y., Chen Z., Zhou X. Versatile Reactivity of Scorpionate-Anchored Yttrium-Dialkyl Complexes towards Unsaturated Substrates. // Chem. Eur. J. -2013. -19. P. 11975–11983.

115) Yi W., Zhang J., Huang S., Weng L., Zhou X. Reactivity of Tp^{Me2}-Supported Yttrium Alkyl Complexes toward Aromatic N-Heterocycles: Ring-Opening or C-C Bond Formation Directed by C-H Activation. // Chem. Eur. J. -2014. -20. P. 867–876.

116) Wang L., Cui D., Hou Z., Li W., Li Y. Highly Cis-1,4-Selective Living Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes and Copolymerization with ε-Caprolactone by Bis(phosphino)carbazolide Rare-Earth-Metal Complexes. // Organometallics. -2011. -30. P. 760–767.

117) Rad'kov V., Dorcet V., Carpentier J.-F., Trifonov A., Kirillov E. Alkylyttrium Complexes of Amidine–Amidopyridinate Ligands. Intramolecular C(sp³)–H Activation and Reactivity Studies. // Organometallics. -2013. -32. P. 1517–1527.

118) Hou Z., Wakatsuki Y. Recent developments in organolanthanide polymerization catalysts. // Coord. Chem. Rev. -2002. -231. P. 1–22.

119) Nakayama Y., Yasuda H. Developments of rare earth metal catalysts for olefin polymerization. // J. Organomet. Chem. -2004. -689. P. 4489–4498.

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

121) Li X., Hou Z. Organometallic catalysts for copolymerization of cyclic olefins. // Coord. Chem. Rev. -2008. -252. P. 1842–1869.

122) Bambirra S., Bouwkamp M.W., Meetsma A., Hessen B. One Ligand Fits All: Cationic Mono(amidinate) Alkyl Catalysts over the Full Size Range of the Group 3 and Lanthanide Metals. // J. Am. Chem. Soc. -2004. -126. P. 9182–9183.

123) Lee L.W.M., Piers W.E., Elsegood M.R.J., Clegg W., Parvez M. Synthesis of Dialkylscandium Complexes Supported by β -Diketiminato Ligands and Activation with Tris(pentafluorophenyl)borane. // Organometallics. -1999. -18. P. 2947–2949.

124) Lyubov D.M., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Shavyrin A.S., Trifonov A.A., Luconi L., Bianchini C., Meli A., Giambastiani G. Selective σ-Bond Metathesis in Alkyl-Aryl and Alkyl-Benzyl Yttrium Complexes. New Aryl- and Benzyl-Hydrido Yttrium Derivatives Supported by Amidopyridinate Ligands. // Organometallics. -2009. -28. P. 1227–1232.

125) Conroy K.D., Piers W.E., Parvez M. Synthesis and thermal behavior of dimethyl scandium complexes featuring anilido-phosphinimine ancillary ligands. // J. Organomet. Chem. -2008. -693. P. 834–846.

126) Li D., Li S., Cui D., Zhang X. Rich C-H bond activations of yttrium alkyl complexes bearing phosphinimino-amine ligands. // Journal of Organometallic Chemistry. -2010. -695. P. 2781-2788.

127) Torvisco A., Ruhlandt-Senge K. s-Block Organometallics: Analysis of Ion-Association and Noncovalent Interactions on Structure and Function in Benzyl-Based Compounds. // Inorg. Chem. -2011. -50. P. 12223–12240.

128) Selikhov A.N., Boronin E.N., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Trifonov A.A. Tris(benzhydryl) and Cationic Bis(benzhydryl) Ln(III) Complexes: Exceptional Thermostability and Catalytic Activity in Olefin Hydroarylation and Hydrobenzylation with Substituted Pyridines. // Adv. Synth. Catal. -2020. -362. P. 5432-5443.

129) Fayoumi A., Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Shavyrin A.S., Cherkasov A.V., Ob'edkov A.M., Trifonov A.A. Sc and Y Hetero-alkyl Complexes with NC_{sp3}N Pincer Type Diphenylmethanido Ligand: Synthesis, Structure and Reactivity. // Eur. J. Inorg. Chem. -2020. P. 3259-3267.

130) Borkowski W.L., Wagner E.C. Methylation of Aromatic Amines by the Wallach Method. // J. Org. Chem. -1952. P. 1128-1140.

131) Shin T., Kim H., Kim S., Lee A., Seo M.-S., Choi J., Kim H., Kim H. Ligand-Controlled Direct Hydroformylation of Trisubstituted Olefins. // Org. Lett. -2019. -21. P. 5789–5792.

132) Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Trifonov A.A. Alkyl complexes of divalent lanthanides and heavy alkaline earth metals. // RUSS CHEM REV. -2021. – 90. P. 529–565.

133) Westerhausen M. Recent Developments in the Organic Chemistry of Calcium – An Element with Unlimited Possibilities in Organometallic Chemistry? // Z. anorg. allg.
Chem. – 2009. – 635. P. 13-32.

134) Alexander J.S., Ruhlandt-Senge K. Not Just Heavy "Grignards": Recent Advances in the Organometallic Chemistry of the Alkaline Earth Metals Calcium, Strontium and Barium. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2002. P. 2761-2774.

135) Hanusa T.P. Non-cyclopentadienyl organometallic compounds of calcium, strontium and barium. // Coordination Chemistry Reviews. – 2000. – 210. P. 329-367.

136) Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Trifonov A.A. Alkali-Metal Alkyl Complexes with the Tridentate Benzhydryl Ligand [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]⁻. // Organometallics. – 2018. -37. P. 1627-1634.

137) Alexander J. S., Allis D. G., Teng W., Ruhlandt-Senge K. Alkali Metal Diphenylmethanides: Synthetic, Computational and Structural Studies. // Chem. - Eur. J. - 2007. -13. P. 9899–9911.

138) Shaterian H. R., Ghashang M., Hosseinian A. Silica-Supported Ferric Chloride (Silica-FeCl₃): A Reusable, Easily Controllable Catalyst for the Protection of Hydroxyl Groups under Mild and Ambient Conditions. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. - 2008. -183. P. 2108–2118.

139) Tobisu M., Kita Y., Ano Y., Chatani N. Rhodium-Catalyzed Silylation and Intramolecular Arylation of Nitriles via the Silicon-Assisted Cleavage of Carbon–Cyano Bonds. // J. Am. Chem. Soc. -2008. -130. P. 15982–15989. 140) Tatic T., Hermann S., John M., Loquet A., Lange A., Stalke D. Pure α-Metallated Benzyllithium from a Single-Crystal-to-Single-Crystal Transition. // Angew. Chem. Int. Ed. -2011. -50. P. 6666–6669.

141) Shi H.-P., Liu D.-S., Huang S.-P. [Benzylbis(dimethylamino)methylsilyl- κ^2 C,N](N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine- κ^2 N,N)lithium(I). // Acta Cryst. -2004. - C60. P. m107–m109.

142) Wang Z.-X., Qia C.-Y. Synthesis, structures and reactions of lithium complexes of $[(o-RCHC_6H_4)PPh_2=NSiMe_3]^-$ (R = H, SiMe₃) ligands. // Dalton Trans. -2005. P. 996–1001.

143) Jia B., Wei X., Tong H., Zhou M., Liu D. Syntheses, characterization of N-functionalized benzyl zinc, cadmium and manganese (II) compounds. // Inorg. Chim. Acta -2012. -388. P. 127–134.

144) Shi H.-P., Liu D.-S., Huang S.-P. [Benzyldimethyl(dimethylamino)silyl- κ^2 C,N](N,N,N,N-tetramethylenediamine- κ^2 N,N)lithium(I). //Acta Cryst. -2003. -E59. P. m319–m321.

145) Armstrong D.R., Davidson M.G., Garcia-Vivo D., Kennedy A.R., Mulvey R.E., Robertson S.D. Monomerizing Alkali-Metal 3,5-Dimethylbenzyl Salts with Tris(N, N-dimethyl-2-aminoethyl)amine (Me₆TREN): Structural and Bonding Implications. // Inorg. Chem. -2013. -52. P. 12023–12032.

146) Viebrock H., Behrens U., Weiss E. Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 53. Synthese und Struktur von [9,10-Dihydroanthracenylnatrium(tmeda)]n und [9,10-Dihydroanthracenylnatrium(pmdta)] (tmeda = Tetramethylethylendiamin, pmdta = Pentamethyldiethylentriamin). // Chem. Ber. -1994. -127. P. 1399–1400.

147) Rempala P., Kroulík J., King B.T. A Slippery Slope: Mechanistic Analysis of the Intramolecular Scholl Reaction of Hexaphenylbenzene. // J. Am. Chem. Soc. -2003. -125. P. 15002–15003.
148) Alexander J. S., Allis D. G., Teng W., Ruhlandt-Senge K. Alkali Metal Diphenylmethanides: Synthetic, Computational and Structural Studies. // Chem. - Eur. J. – 2007. -13. P. 9899–9911.

149) Knorr R., Menke T., Ferchland K., Mehlstäubl J., Stephenson D.S. Microsolvation and ¹³C–Li NMR Coupling. // J. Am. Chem. Soc. -2008. -130. P. 14179–14188.

150) Fraenkel G., Martin K.V. Benzylic Lithium Compounds: The Missing Link in Carbon-Lithium Covalency. Dynamics of Ion Reorientation, Rotation around the Ring-Benzyl Bond, and Bimolecular C-Li Exchange. // J. Am. Chem. Soc. -1995. -117. P. 10336–10344.

151) Hoffmann D., Bauer W., Hampel F., van Eikema Hommes N.J.R., Schleyer P.v.R., Otto P., Pieper U., Stalke D., Wright D.S., Snaith R. η^3 and η^6 Bridging cations in the N,N,N',N",N"-pentamethyldiethylenetriamine-solvated complexes of benzylpotassium and benzylrubidium: an x-ray, NMR, and MO study. // J. Am. Chem. Soc. -1994. -116. P. 528–536.

152) Zarges W., Marsch M., Harms K., Boche G. η^1 -C₆H₅CH₂Li·THF·TMEDA, Kristallstruktur eines Benzyllithium·THF·TMEDA-Komplexes mit einem pyramidalen Benzyl-C-Atom. // Chem. Ber. -1989. -122. P. 2303–2309.

153) Lambert C., von Ragué Schleyer P. Are Polar Organometallic Compounds "Carbanions"? The Gegenion Effect on Structure and Energies of Alkali-Metal Compounds. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1994. -33. P. 1129–1140.

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

155) Newton M.D., Schulman J.M., Manus M.M. Theoretical studies of benzene and its valence isomers. // J. Am. Chem. Soc. -1974. -96. P. 17–23.

156) Harder S. Benzyllanthanide Chemistry: Revival of Manzer's *ortho*-Me₂N-Benzyl Ligand // Z. Anorg. Allg. Chem. -2010. -636. P. 2205–2211.

157) Arnold J., Knapp V., Schmidt J.A.R., Shafir A. Reactions of N,N',N"-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane with butyllithium reagents. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -2002. P. 3273–3274.

158) Khristolyubov D. O., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A., Synthesis and structures of Sc(III) diphenylmethanido complexes [2,2'-(2,4-tBuC₆H₃OMe)₂CH]₂ScCl. // Russ. Chem. Bull. -2021. -70. P. 2110-2118.

159) Khristolyubov D. O., Lyubov D. M., Shavyrin A. S., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A. A., LnII and CaII NCsp3N pincer type diarylmethanido complexes – promising catalysts for C–C and C–E (E = Si, P, N, S) bond formation. // Inorg. Chem. Front. -2020. -7. P. 2459-2477.

160) Comanescu C.C., Vyushkova M., Iluc V.M. Palladium carbene complexes as persistent radicals. // Chem. Sci. -2015. -6. P. 4570–4579.

161) Logan J.R., Piers W.E., Borau-Garcia J., Spasyuk D.M. Ligand Attachment Chemistry in the Preparation of $PC_{sp3}P$ and $PC_{sp2}P$ Complexes of Rhodium. // Organometallics. -2016. -35. P. 1279–1286.

162) Cui P., Comanescu C.C., Iluc V.M., Frustrated Lewis pair-like reactions of nucleophilic palladium carbenes with $B(C_6F_5)_3$. // Chem. Commun. -2015. -51. P. 6206–620.

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

164) Gutsulyak D.V., Piers W.E., Borau-Garcia J., Parvez M., Activation of Water, Ammonia, and Other Small Molecules by PC_{carbene}P Nickel Pincer Complexes. // J. Am. Chem. Soc. -2013. -135. P. 11776–11779.

165) Comanescu C.C., Iluc V. E–H (E = N, O) bond activation by a nucleophilic palladium carbine. // Polyhedron. -2018. -143. P. 176–183.

166) Hoffbauer M.R., Comanescu C.C., Dymm B.J., Iluc V.M. Influence of the Leaving Group on C–H Activation Pathways in Palladium Pincer Complexes. // Organometallics. -2018. -37. P. 2086–2094.

167) Arras J., Speth H., Mayer H.A., Wesemann L. Different Coordination Modes of the $Ph_2PC_{sp3}PPh_2$ Pincer Ligand in Rhodium Complexes as a Consequence of C_{sp3} –H Metal Interaction. // Organometallics. -2015. -34. P. 3629–3636.

168) LaPierre E.A., Piers W.E., Spasyuk D.M., Bi D.W. Activation of Si–H bonds across the nickel carbene bond in electron rich nickel PC_{carbene}P pincer complexes. // Chem. Commun. -2016. -52. P. 1361–1364.

169) Sung S., Wang Q., Kramer T., Young R.D. Synthesis and reactivity of a $PC_{carbene}P$ cobalt(I) complex: the missing link in the cobalt PXP pincer series (X = B, C, N). // Chem. Sci. -2018. -9. P. 8234–8241.

170) LaPierre E.A., Clapson M.L., Piers W.E., Maron L., Spasyuk D.M., Gendy C. Oxygen Atom Transfer to Cationic PCPNi(II) Complexes Using Amine-N-Oxides. // Inorg. Chem. -2018. -57. P. 495–506.

171) Comanescu C.C., Iluc V.M. E–H (E = B, Si, Ge) bond activation of pinacolborane, silanes, and germanes by nucleophilic palladium carbene complexes. // Chem. Commun. -2016. -52. P. 9048–9051.

172) Sung S., Young R.D. Facile generation of iridium PC_{carbene}P pincer complexes via water elimination from an alcohol proligand. // Dalton Trans. -2017. -46. P. 15407–15414.

173) Chiesi-Villa A., Rizzoli C.A. A Bidentate Bisphosphine Functioning in Intramolecular Aliphatic Metalation and as an NMR Spectroscopic Probe for the Metal Coordination Environment. // Inorg. Chem. -1997. -36. P. 3354–3362.

174) Zhao H., Sun H., Li X. Synthesis and Catalytic Property of Iron Pincer Complexes Generated by C_{sp3} -H Activation. // Organometallics. -2014. -33. P. 3535-3539.

175) Borau-Garcia J., Gutsulyak D.V., Burford R.J., Piers W.E. Selective hydration of nitriles to amides catalysed by PCP pincer supported nickel(II) complexes. // Dalton Trans. -2015. -44. P. 12082–12085.

176) Comanescu C.C., Iluc V.M. C–H Activation Reactions of a Nucleophilic Palladium Carbene. // Organometallics. -2015. -34. P. 4684–4692.

177) Comanescu C.C., Iluc V.M. Synthesis and Reactivity of a Nucleophilic Palladium(II) Carbene. // Organometallics. -2014. -33. P. 6059–6064.

178) Krieck S., Görls H., Westerhausen M. Mechanistic Elucidation of the Formation of the Inverse Ca(I) Sandwich Complex $[(thf)_3Ca(\mu-C_6H_3-1,3,5-Ph_3)Ca(thf)_3]$ and Stability of Aryl-Substituted Phenylcalcium Complexes. // J. Am. Chem. Soc. -2010. -132. P. 12492–12501.

179) Guino-o M.A., Campana C.F., Ruhlandt-Senge R. A unique heterobimetallic benzyl calciate – an organometallic mixed-metal species involving a heavy alkaline-earth metal. // Chem. Commun. -2008. P. 1692–1694.

180) Basalov I.V., Lyubov D.M., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Trifonov A.A. Reactivity of Ytterbium(II) Hydride. Redox Reactions: Ytterbium(II) vs Hydrido Ligand. Metathesis of the Yb–H Bond. // Organometallics. -2013. -32. P. 1507–1516.

181) Eaborn C., Hitchcock P.B., Izod K., Smith J.D. A Monomeric Solvent-Free Bent Lanthanide Dialkyl and a Lanthanide Analogue of a Grignard Reagent. Crystal Structures of Yb{C(SiMe₃)₃}₂ and [Yb{C(SiMe₃)₃}I(Et₂O)]₂. // J. Am. Chem. Soc. -1994. -116. P. 12071–12072.

182) Eaborn C., Hitchcock P.B., Izod K., Lu Z.R., Smith J.D. Alkyl Derivatives of Europium(+2) and Ytterbium(+2). Crystal Structures of Eu[C(SiMe₃)₃]₂, Yb[C(SiMe₃)₂(SiMe₂CH=CH₂)]IOEt₂ and Yb[C(SiMe₃)₂(SiMe₂OMe)]IOEt₂. // Organometallics. -1996. -15. P. 4783–4790.

183) Hitchcock P.B., Holmes S.A., Lappert M F., Tian S. Synthesis, Structures and Reactions of Ytterbium(II) Alkyls. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1994. P. 2691–2692.

184) Pindwal A., Ellern A., Sadow A.D. Homoleptic Divalent Dialkyl Lanthanide-Catalyzed Cross-Dehydrocoupling of Silanes and Amines. // Organometallics. -2016. 35. P. 1674–1683.

185) Orzechowski L., Jansen G., Harder S. Synthesis, Structure, and Reactivity of a Stabilized Calcium Carbene: R₂CCa. // J. Am. Chem. Soc. -2006. -128. P. 14676–14684.

186) Wilson S.S., Hill M.S., Mahon M.F., Dinoi C., Maron L. Organocalciummediated nucleophilic alkylation of benzene. // Science. -2017. -358. P. 1168–1171.

187) Deacon G.B., Forsyth C.M. Linkage isomerism and C-H activation in an ytterbium(II) tetraphenylborate. // Chem. Commun. -2002. P. 2522–2523.

188) Ferrence G.M., Arduengo A.J., Jockisch A., Kim H.-J., McDonald R., Takats J. Reaction of tetramethylimidazol-2-ylidene with $(Tp^{tBu,Me})YbE(thf)$ (E = I, CH₂SiMe₃): simple adduct and a hydrocarbyl tethered carbene ligand. // J. Alloys Compd. -2006. - 418. P. 184–188.

189) Avent A.G., Crimmin M.R., Hill M.S., Hitchcock P.B. Dimerization of β-Diketiminato Calcium Complexes through Dihapto-Acetylide Ligation. // Organometallics. -2005. -24. P. 1184–1188.

190) Spielmann J., Buch F., Harder S. Early Main-Group Metal Catalysts for the Hydrogenation of Alkenes with H₂. // Angew. Chem. Int. Ed. -2008. -47. P. 9434–9438.

191) Buch F., Brettar J., Harder S. Hydrosilylation of Alkenes with Early Main-Group Metal Catalysts. // Angew. Chem. Int. Ed. -2006. -45. P. 2741–2745.

192) Wilson S.S., Hill M.S., Mahon M.F., Dinoi C., Maron L. Organocalciummediated nucleophilic alkylation of benzene. // Science. -2017. -358. P. 1168–1171. 193) Guan B.-T., Wang B., Nishiura M., Hou Z. Yttrium-Catalyzed Addition of Benzylic C-H Bonds of Alkyl Pyridines to Olefins. // Angew. Chem. Int. Ed. -2013. -52. P. 4418–4421.

194) Zhai D.-D., Zhang X.-Y., Liu Y.-F., Zheng L., Guan B.-T. Potassium Amide-Catalyzed Benzylic C–H Bond Addition of Alkylpyridines to Styrenes. // Angew. Chem. Int. Ed. -2018. -57. P. 1650–1653.

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

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

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

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

199) Leich V., Spaniol T.P., Maron L., Okuda J. Hydrosilylation catalysis by an earth alkaline metal silyl: synthesis, characterization, and reactivity of bis(triphenylsilyl)calcium. // Chem. Commun. -2014. -50. P. 2311–2314.

200) Intemann J., Bauer H., Pahl J., Maron L., Harder S. Calcium Hydride Catalyzed Highly 1,2-Selective Pyridine Hydrosilylation. // Chem. Eur. J. -2015. -21. P. 11452–11461.

201) Barros N., Eisenstein O., Maron L. Catalytichydrosilylation of olefins with organolanthanides: a DFT study. Part I: Hydrosilylation of propene by SiH₄. // Dalton Trans. -2010. -39. P. 10749–10756.

202) Li J., Zhao C., Liu J., Huang H., Wang F., Xu X., Cui C. Activation of Ene-Diamido Samarium Methoxide with Hydrosilane for Selectively Catalytic Hydrosilylation of Alkenes and Polymerization of Styrene: an Experimental and Theoretical Mechanistic Study. // Inorg. Chem. -2016. -55. P. 9105–9111.

203) Lyubov D.M., Bubnov A.M., Fukin G.K., Dolgushin F.M., Antipin M.Y., Pelcé O., Schappacher M., Guillaume S.M., Trifonov A.A.Hydrido Complexes of Yttrium and Lutetium Supported by Bulky Guanidinato Ligands $[Ln(\mu-H){(Me_3Si)_2NC(NCy)_2}_2]_2$ (Ln = Y, Lu): Synthesis, Structure, and Reactivity. // Eur. J. Inorg. Chem. -2008. P. 2090–2098.

204) Greenhalgh M.D., Frank D.J., Thomas S.P. Iron-Catalysed Chemo-, Regio-, and Stereoselective Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes using a Bench-Stable Iron(II) Pre-Catalyst. // Adv. Synth. Catal. -2004. -356. P. 584–590.

205) Ferrence G.M., McDonald R., Takats J. Stabilization of a Discrete Lanthanide(II) Hydrido Complex by a Bulky Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligand. // Angew. Chem. Int. Ed. -1999. -38. P. 2233–2237.

206) Leich V., Spaniol T.P., Maron L., Okuda J. Molecular Calcium Hydride: Dicalcium Trihydride Cation Stabilized by a Neutral NNNN-Type Macrocyclic Ligand. // Angew. Chem. Int. Ed. -2016. -55. P. 4794–4797.

207) Ruspic C., Spielmann J., Harder S. Syntheses and Structures of Ytterbium(II) Hydride and Hydroxide Complexes: Similarities and Differences with Their Calcium Analogues. // Inorg. Chem. -2007. -46. P. 5320–5326.

208) Maitland B., Wiesinger M., Langer J., Ballmann G., Pahl J., Elsen H., Färber C., Harder S. A Simple Route to Calcium and Strontium Hydride Clusters. // Angew. Chem. Int. Ed. -2017. -56. P. 11880–11884.

209) Causero A., Ballmann G., Pahl J., Zijlstra H., Färber C., Harder S. Stabilization of Calcium Hydride Complexes by Fine Tuning of Amidinate Ligands. // Organometallics. -2016. -35. P. 3350–3360.

210) Bauer H., Alonso M., Färber C., Elsen H., Pahl J., Causero A., Ballmann G., De Proft F., Harder S. Imine hydrogenation with simple alkaline earth metal catalysts. // Nat. Catal. -2018. -1. P. 40–47.

211) Causero A., Ballmann G., Pahl J., Färber C., Intemanna J., Harder S. β -Diketiminate calcium hydride complexes: the importance of solvent effects. // Dalton Trans. -2017. -46. P. 1822–1831.

212) Wei Y., Han S., Kim J., Soh S., Grzybowski B.A. Photoswitchable Catalysis
Mediated by Dynamic Aggregation of Nanoparticles. // J. Am. Chem. Soc. -2010. -132.
P. 11018–11020.

213) Thorshaug K., Swang O., Dahl I.M., Olafsen A. An Experimental and Theoretical Study of Spin–Spin Coupling in Chlorosilanes. // J. Phys. Chem. A -2006. - 110. P. 9801–9804.

214) Castillo I., Don Tilley T. Synthesis of Sm–SiH₃ Complexes via σ -Bond Metathesis of the Si–C Bond of Phenylsilane. // Organometallics. -2000. -19. P. 4733–4739.

215) Perrin L., Maron L., Eisenstein O., Don Tilley T. Bond Activations of PhSiH₃
by Cp₂SmH: A Mechanistic Investigation by the DFT Method. // Organometallics. -2009.
-28. P. 3767–3775.

216) Basalov I.V., Roşca S.C., Lyubov D.M., Selikhov A.N., Fukin G.K., Sarazin Y., Carpentier J.-F., Trifonov A.A. Divalent Heteroleptic Ytterbium Complexes – Effective Catalysts for Intermolecular Styrene Hydrophosphination and Hydroamination. // Inorg. Chem. -2014. -53. P. 1654–1661.

217) Basalov I.V., Dorcet V., Fukin G.K., Carpentier J.-F., Sarazin Y., Trifonov A.A. Highly Active, Chemo- and Regioselective Yb^{II} and Sm^{II} Catalysts for the

Hydrophosphination of Styrene with Phenylphosphine. // Chem. Eur. J. -2015. -21. P. 6033–6036.

218) Younis F.M., Krieck S., Al-Shboul T.M.A., Görls H., Westerhausen M. Calcium-Mediated Catalytic Synthesis of 1-(Diorganylamino)-1,4-diphenyl-4-(diphenylphosphanyl)buta-1,3-dienes. // Inorg. Chem. -2016. -55. P. 4676–4682.

219) Basalov I.V., Liu B., Roisnel T., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Carpentier J.-F., Sarazin Y., Trifonov A.A. Amino Ether–Phenolato Precatalysts of Divalent Rare Earths and Alkaline Earths for the Single and Double Hydrophosphination of Activated Alkenes. // Organometallics. -2016. -35. P. 3261–3271.

220) 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.

221) 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.

222) Ghebreab M.B., Bange C.A., Waterman R. Intermolecular Zirconium-Catalyzed Hydrophosphination of Alkenes and Dienes with Primary Phosphines. // J. Am. Chem. Soc. -2014. -136. P. 9240–9243.

223) 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.

189

224) Yuan J., Hu H., Cui C. N-Heterocyclic Carbene–Ytterbium Amide as a Recyclable Homogeneous Precatalyst for Hydrophosphination of Alkenes and Alkynes. // Chem. Eur. J. -2016. -22. P. 5778–5785.

225) Albrand J.-P., Robert J.-B. Assignment of *meso* and (±) diastereoisomers of diphosphines using ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy in a chiral solvent. // J.Chem. Soc., Chem. Commun. -1976. P. 876–877.

226) Erickson K.A., Dixon L.S.H., Wright D.S., Waterman R. Exploration of tincatalyzed phosphine dehydrocoupling: Catalyst effects and observation of tin-catalyzed hydrophosphination. // Inorg. Chim. Acta. -2014. -422. P. 141–145.

227) Lapshin I.V., Basalov I.V., Lyssenko K.A., Cherkasov A.V., Trifonov A.A. Ca^{II}, Yb^{II} and Sm^{II} Bis(Amido) Complexes Coordinated by NHC Ligands: Efficient Catalysts for Highly Regio- and Chemoselective Consecutive Hydrophosphinations with PH₃. // Chem. Eur. J. -2019. -25. P. 459–463.

228) Kobayashi E., Obata T., Aoshima S., Furukawa J. Addition Reaction of Phenylphosphines to Ethynylbenzenes as the Model of Polyaddition. Study on the Rate-Determining Step and Substituent Effect. // Polym. J. -1993. -25. P. 1049–1057.

229) Brinkmann C., Barrett A.G.M., Hill M.S., Procopiou P.A. Heavier Alkaline Earth Catalysts for the Intermolecular Hydroamination of Vinylarenes, Dienes, and Alkynes. // J. Am. Chem. Soc. -2012. -134. P. 2193–2207.

230) Beletskaya I.P., Ananikov V.P. Unusual Influence of the Structures of Transition Metal Complexes on Catalytic C–S and C–Se Bond Formation Under Homogeneous and Heterogeneous Conditions. // Eur. J. Org. Chem. -2007. P. 3431–3444.

231) Castarlenas R., Giuseppe A. D., Pérez-Torrente J.J., Oro L.A. The Emergence of Transition-Metal-Mediated Hydrothiolation of Unsaturated Carbon–Carbon Bonds: A Mechanistic Outlook. // Angew. Chem. Int. Ed. -2013. -52. P. 211–222.

232) Dondoni A., Marra A. Metal-Catalyzed and Metal-Free Alkyne Hydrothiolation: Synthetic Aspects and Application Trends. // Eur. J. Org. Chem. -2014. P. 3955–3969.

233) Ogawa A. Transition-Metal-Catalyzed S–H and Se–H Bonds Addition to Unsaturated Molecules. // Top Organomet. Chem. -2013. -43. P. 325–360.

234) Hut'ka M., Tsubogo T., Kobayashi S. Calcium-Catalyzed Bis-hydrothiolation of Unactivated Alkynes Providing Dithioacetals. // Organometallics. -2014. -33. P. 5626–5629.

235) Limnios D., Kokotos C.G. Photoinitiated Thiol-Ene "Click" Reaction: An Organocatalytic Alternative. // Adv. Synth. Catal. -2017. -359. P. 323–328.

236) Kumar R., Saima, Shard A., Andhare N.H., Richa, Sinha A.K. Thiol–Ene "Click" Reaction Triggered by Neutral Ionic Liquid: The "Ambiphilic" Character of [hmim]Br in the Regioselective Nucleophilic Hydrothiolation. // Angew. Chem. Int. Ed. -2015. -54. P. 828–832.

237) Riduan S.N., Ying J.Y., Zhang Y. Carbon Dioxide Mediated Stereoselective Copper-Catalyzed Reductive Coupling of Alkynes and Thiols. // Org. Lett. -2012. -14. P. 1780–1783.

238) Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A. Salt metathesis reactions of $LnCl_3$ (Sc, Y *vs.* Sm, Yb) with potassium diphenylmethanide {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]K(THF)}₂. // Mendeleev Commun. - 2021. -31. P. 54-57.

239) Johnson K.R.D., Hayes P.G. Synthesis, structure and reactivity of scandium bis(trimethylsilyl)amido derivatives. // Polyhedron. -2016. -108. P. 43-49.

240) Liu B., Liu X., Cui D., Liu L. Reactivity of Rare-Earth Metal Complexes Stabilized by an Anilido-Phosphinimine Ligand. // Organometallics. -2009. -28. P. 1453-1460. 241) Trifonov A.A., Spaniol T.P., Okuda J. Hydrosilylation of dienes by yttrium hydrido complexes containing a linked amido-cyclopentadienyl ligand. // Dalton Trans. - 2004. P. 2245-2250.

242) Kissel A.A., Mahrova T.V., Lyubov D.M., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A., Rosald I.D., Marond L. Metallacyclic yttrium alkyl and hydrido complexes: synthesis, structures and catalytic activity in intermolecular olefin hydrophosphination and hydroamination. // Dalton Trans. -2015. -44. P. 12137-12148.

243) Jiang W., Zhang L.-J., Zhang L.-X. Synthesis, Structure, and Reactivity of Monoguanidinate Rare-Earth Metal Aminobenzyl Enolate Complexes. // Eur. J. Inorg. Chem. -2020. P. 2153-2164.

244) Morss L.R. Thermochemical properties of yttrium, lanthanum, and the lanthanide elements and ions. // Chem. Rev. -1976. -76. P. 827-841.

245) Zinnen H.A., Pluth J.J., Evans W.J. X-Ray crystallographic determination of the structure of bis(methyl-cyclopentadienyl)ytterbium tetrahydrofuranate and its ready formation by four new routes. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1980. P. 810-812.

246) Cheng J., Saliu K., Ferguson M.J., McDonald R., Takats J. Variable nuclearity scorpionate-supported lanthanide polyhydrides: $[(Tp^{R,R'})LnH_2]_n$ (n = 3, 4 and 6). // J. Organomet. Chem. -2010. -695. P. 2696-2702.

247) Sheng E., Zhou S., Wang S., Yang G., Wu Y., Feng Y., Mao L., Huang Z. Homolysis of the Ln–N (Ln = Yb, Eu) Bond – Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Ytterbium(II) and Europium(II) Complexes Having (Dimethylamino)propyl- and (Dimethylamino)ethyl-Functionalized Indenyl Ligands. // Eur. J. Inorg. Chem. -2004. P. 2923-2932.

248) Fegler W., Spaniol T.P., Okuda J. Trimethylsilylmethyl complexes of the rareearth metals with sterically hindered N-heterocyclic carbene ligands: adduct formation and C–H bond activation. // Dalton Trans. -2010. -39. P. 6774-6779. 249) Hagadorn J.R., Arnold J. Preparation of Scandium Complexes with Benzamidinate Ligands: Synthesis and Reactivity of Alkyl and Hydrido Derivatives. // Organometallics. -1996. -15. P. 984–991.

250) Mu Y., Piers W.E., MacQuarrie D.C., Zaworotko M.J., Young V.G. Use of Alkane Elimination in the One-Step Synthesis of Organoscandium Complexes Containing a New Multidentate Cyclopentadienyl Ligand. // Organometallics. -1996. - 15. P. 2720–2726.

251) Shapiro P.J., Bunel E., Schaefer W.P., Bercaw J.E. Scandium complex [{ $(\eta^5 - C_5Me_4)Me_2Si(\eta^1-NCMe_3)$ }(PMe_3)ScH]_2: a unique example of a single-component α -olefin polymerization catalyst. // Organometallics. -1990. -9. P. 867–869.

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

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

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

255) Sheldrick G. M., SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite // 1998, Madison, Wisconsin, USA.: Bruker AXS; Sheldrick G. M., SHELXTL v. 6.12, Structure Determination Software Suite // 2000, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS

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