МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РАН

На правах рукописи

ГУРИНА ГАЛИНА АНДРЕЕВНА

Синтез, строение и каталитическая активность комплексов редкоземельных металлов в степени окисления +3 с N-гетероциклическими карбеновыми, амидопиридинатными и феноксидными лигандами

1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, д.х.н.
Трифонов Александр Анатольевич

Нижний Новгород 2023

Оглавление

Список используемых сокращений 4

Введение 5

Глава I. Литературный обзор 13

1.1. Комплексы редкоземельных металлов с нейтральными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами 13

1.2. Комплексы редкоземельных металлов с амидо-карбеновыми лигандами 19

1.3. Комплексы редкоземельных металлов с алкокси- и арилокси-карбеновыми лигандами .. 23

1.3. Комплексы редкоземельных металлов с бис(феноксидными) лигандами, содержащими NHC-линкеры 35

1.4. Комплексы редкоземельных металлов с циклопентадиенил-, инденил- и флуоренил-функционализированными NHC лигандами 39

1.5. Комплексы редкоземельных металлов с другими анионными хемилабильными лигандами, содержащими фрагменты NHC 47

Глава II. Результаты и их обсуждение 54

2.1. Синтез диалкильных комплексов РЗМ с объемным амидопиридинатным лигандом, содержащим бензимидазольный фрагмент {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; M = Y, x = 0, 1) **2.2**–**2.4** 54

2.2. Синтез хлоридных и алкильных комплексов РЗМ с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами 61

2.2.1. Синтез алкильных комплексов Sc с нейтральными монодентатными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC)$Sc(CH_2SiMe_3)_3$ 61

2.2.2. Синтез хлоридных и алкильных комплексов РЗМ с пинцерными бис(фенолятными) лигандами, содержащими различные NHC-линкеры 67

2.3. Синтез моно(алкильных) комплексов Sc с амидофенолятными лигандами {[3,5-Bu^t_2-2-$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX$]$Sc(CH_2SiMe_3)$}$_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) 99

2.4. Ди- и моно(алкильные) комплексы РЗМ в катализе реакций полимеризации изопрена и 1-алкенов 106

2.4.1. Полимеризация изопрена системами на основе диалкильных комплексов Sc, Y {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}-$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; M = Y, x = 0, 1) **2.2**–**2.4** 106

2.4.2. Полимеризация изопрена системами на основе моно(алкильных) комплексов скандия {[3,5-Bu^t_2-2-$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX$]$Sc(CH_2SiMe_3)$}$_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) **2.25**–**2.27** 109

2.4.3. Полимеризация 1-алкенов системами на основе трис(алкильного) комплекса скандия (NHC^{dipp})$Sc(CH_2SiMe_3)_3$ (2.8) 113

2.5. Реакции гидроаминирования, гидрофосфинирования, гидротиолирования стирола и восстановления CO_2 до CH_4, катализируемые диалкильными комплексами Y и Sc {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; M = Y, x = 0, 1) **2.2**–**2.4** 116

2.5.1. Реакции гидрофункционализации стирола, катализируемые диалкильными комплексами Y и Sc {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ **2.2**–**2.4**……116

2.5.2. Каталитическое восстановление диоксида углерода до метана, катализируемое диалкильными комплексами скандия и иттрия {2,6-$Pr^{i}_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; M = Y, x = 0, 1) **2**.**2**–**2**.**4**..... 121

2.6. Реакции гидрофосфинирования стирола, фенил- и дифенилацетилена, катализируемые моно(алкильными) комплексами Sc {[3,5-Bu^{t}_2-2-$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX$]$Sc(CH_2SiMe_3)$}$_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) **2**.**25**–**2**.**27** 127

2.7. Дегидросочетание анизола с силанами, катализируемое моно(алкильными) комплексами Sc {[3,5-Bu^{t}_2-2-$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX$]-$Sc(CH_2SiMe_3)$}$_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) **2**.**25**–**2**.**27** 130

Глава III. Экспериментальная часть 133

3.1. Физико-химические методы исследования..... 133

3.2. Исходные вещества и реагенты..... 134

3.3. Методики синтеза 134

Выводы 156

Приложение 158

Литература 162

Список используемых сокращений

РЗМ – редкоземельный металл

РЗЭ –редкоземельный элемент

Ln – редкоземельный металл / лантаноид

NHC – N-гетероциклический карбен

***er*-NHC** – N-гетероциклический карбен с расширенным циклом

THF, **ТГФ** – тетрагидрофуран

DME, **ДМЭ** – 1,2-диметоксиэтан

dipp – 2,6-диизопропилфенил

Mes – мезитил (2,4,6-триметилфенил)

Bu^{n} – *н*-бутил

Bu^{t} – *трет*-бутил

Bu^{i} – изобутил

Pr^{i} – изопропил

Py – пиридин

РСА – рентгеноструктурный анализ

ГПХ – гельпроникающая хроматография

PDI – индекс полидисперсности

TON – число оборотов (катализатора)

TOF – число оборотов (катализатора)

Введение

Актуальность проблемы. Алкильные производные редкоземельных металлов (РЗМ) являются перспективными объектами исследований в металлокомплексном катализе в силу их высокой активности в ряде промышленно значимых превращений непредельных субстратов (гомо- и сополимеризация алкенов и диенов [1–5], гидрирование [6], гидросилирование [7], гидротиолирование [8], гидроаминирование [9,10], гидрофосфинирование [11,12] и гидроборирование [13]). Важным инструментом стабилизации алкильных комплексов РЗМ, позволяющим при сохранении высокой реакционной способности обеспечивать повышение их термической и кинетической стабильности, а также толерантности к функциональным группам мономеров и субстратов, является молекулярный дизайн и, в частности, разработка новых типов лигандов. Кроме того, рациональный дизайн координационной сферы металлоцентра даёт дополнительные возможности в обеспечении контроля каталитической активности комплексов, а также селективности металл-промотируемых процессов.

Несмотря на то, что N-гетероциклические карбены (NHC) зарекомендовали себя универсальными лигандами для широкого ряда металлов и, благодаря своей способности выступать сильными σ-донорами, нашли разнообразные применения в гомогенном катализе [14,15], химия комплексов РЗМ с NHC лигандами остается малоизученной областью. В ряде недавних работ было показано, что введение NHC-лиганда в координационную сферу иона РЗМ способствует увеличению каталитической активности металлокомплекса в ряде реакций ненасыщенных углеводородов. Стоит отметить, что варьирование экзоциклических заместителей при атомах азота и природы цикла NHC (ароматический или алифатический) открывает дополнительные возможности молекулярного дизайна координационной сферы иона РЗМ [16].

Координационное насыщение центрального иона металла оказывает ключевое влияние на устойчивость комплексов РЗМ. В силу таких особенностей,

как большие величины ионных радиусов, высокая электроположительность и льюисовская кислотность редкоземельных металлов для комплексообразования с ними преимущественно используются полидентатные лиганды, являющиеся жесткими основаниями Льюиса, а также системы, способные к образованию устойчивых анионов. Особое место занимают пинцерные лиганды, для которых характерна тридентатная координация с металлоцентром [17]. Их преимуществом является простота модификации электронных и стерических свойств путем варьирования природы центрального атома, связанного с металлоцентром, и других донорных групп, а также природы и длины линкера между функциональными группами. Сочетание преимуществ пинцерных лигандов и сильно донорного карбенового центра может открыть широкие перспективы для этих лигандов в каталитических реакциях.

В этой связи, дизайн новых лигандных систем, исследование особенностей их комплексообразования с ионами РЗМ, исследование реакционной способности и каталитической активности образующихся комплексов является актуальной фундаментальной задачей. Вместе с тем, поиск новых катализаторов на основе органических производных редкоземельных металлов является актуальной прикладной задачей.

Цель работы: Синтез, исследование строения и каталитической активности комплексов редкоземельных металлов Ln^{3+}, содержащих амидопиридинатные, N-гетероциклические карбеновые и феноксидные лиганды.

В рамках поставленной цели выделяются следующие **задачи**:

1. Синтез и исследование строения алкильных комплексов редкоземельных металлов с пинцерным моноанионным амидопиридинатным лигандом, содержащим бензимидазольный фрагмент;
2. Синтез трис(алкильных) комплексов скандия с монодентатными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами;

3. Синтез серии пинцерных N-гетероциклических карбеновых лигандов с различной σ-донорной способностью и комплексов редкоземельных металлов на их основе;

4. Синтез и исследование строения алкильных комплексов редкоземельных металлов с иминофенолятными лигандами, содержащими дополнительные донорные заместители;

5. Исследование каталитической активности полученных комплексов редкоземельных металлов в реакциях полимеризации изопрена и 1-алкенов, восстановления CO_2, межмолекулярного гидроаминирования, гидрофосфинирования и гидротиолирования олефинов и ацетиленов.

Объекты исследования. Амидинопиридин 2,6-$Pr^i_2C_6H_3NHCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)$-$C_7H_4N_2$; ди-*трет*-бутил-имидазол-2-илиден $C_{11}H_{20}N_2$ (NHC^{tBu}), бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-диметил-имидазол-2-илиден $C_{29}H_{40}N_2$ (NHC^{dipp}); хлорид N,N'-бис(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-4,5-дигидроимидазолия, хлорид N,N'-бис(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-3,4,5,6-тетрагидропиримидиния, хлорид N,N'-бис(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-бензимидазолия; иминофенолятные лиганды 3,5-Bu^t_2-2-$HOC_6H_2CH{=}NX$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$); диалкильные комплексы РЗМ {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; Ln = Y, x = 0, 1); трис(алкильный) комплекс скандия (NHC^{dipp})$Sc(CH_2SiMe_3)_3$; гетеролептический алкильный комплекс скандия (Bu^tIm)$_2Sc(CSiMe_3)$-[(Bu^tIm)$ScCH_2SiMe_3$)]$_2$; хлоридные комплексы РЗМ {[3,5-Bu^t_2-(C_6H_2O)]$_2$(NHC)}$LnClL_2$ (Ln = Sc, Dy; L = THF, Py); алкильные комплексы редкоземельных металлов {[3,5-Bu^t_2-(C_6H_2O)-(*er*-NHC)]$Ln(CH_2SiMe_3)$}$_2$ (Ln = Sc, Dy); тетра(фенолят)хлоридный комплекс La {[Bu^t_2-C_6H_2-$(NCH_2CMe_2CH_2NCH)$-C_6H_2-$Bu^t_2O_2$]$_2$LaCl}; моно(алкильные) комплексы Sc {[3,5-Bu^t_2-2-OC_6H_2CH-$(CH_2SiMe_3)NX$]$Sc(CH_2SiMe_3)$}$_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$).

Методы исследования. Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопия),

рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Выход продуктов полимеризации определялся гравиметрическим методом. Молекулярно-массовое распределение полученных полимеров исследовалось методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Микроструктура полимеров определялась с помощью ЯМР-спектроскопии. Значения M_w/M_n и M_n определены с помощью гельпроникающей хроматографии. Конверсия мономеров и субстратов определялась методом спектроскопии ЯМР.

<u>Научная новизна и практическая ценность работы</u>:

✓ Синтезированы и охарактеризованы диалкильные комплексы Y и Sc {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; Ln = Y, x = 0, 1), содержащие тридентатный N,N,N-амидопиридинатный лиганд с бензимидазольным фрагментом. Показано, что в случае Y в зависимости от условий кристаллизации возможно образование как пяти-, так и шестикоординационного комплексов, тогда как для Sc происходит образование соединения с пятикоординированным ионом Sc^{3+}.

✓ Продемонстрировано, что полученные диалкильные комплексы {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; Ln = Y, x = 0, 1) являются катализаторами реакций межмолекулярного гидроаминирования, гидрофосфинирования и гидротиолирования стирола, полимеризации изопрена и восстановления CO_2 силанами.

✓ Показано, что реакция $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с эквимольным количеством ди-*трет*-бутил-имидазол-2-илидена приводит к образованию трехъядерного комплекса скандия $(Bu^tIm)_2Sc(CSiMe_3)[(Bu^tIm)ScCH_2SiMe_3)]_2$, в котором три металлоцентра связаны μ^3-мостиковой трианионной алкильной группой. Образование комплекса является результатом активации C–H связей метильных групп Bu^t-заместителей и CH_2-фрагментов CH_2SiMe_3-групп, разрыва C–N связи NHC лиганда, сопровождающегося превращением исходных карбеновых лигандов в имидазолильные фрагменты, ковалентно связанные с ионами Sc^{3+} за

счет атомов углерода NCN фрагментов, а также образования координационных связей Sc–N.

✓ По реакции $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с эквимольным количеством 2,6-бис(диизопропилфенил)-4,5-диметил-имидазол-2-илидена NHC^{dipp} синтезирован NHC-комплекс $(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$. Исследована каталитическая активность полученного комплекса в полимеризации 1-алкенов в составе как двух-$(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$/борат, так и трехкомпонентных систем $(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$/борат/$AlR_3$.

✓ Впервые синтезирован и охарактеризован хлорид 1,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-5,5-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидиния – предшественник пинцерного бисфенолятного O,C,O-лиганда с линкером *er*-NHC и изучена возможность его координации на редкоземельные металлы различного ионного радиуса (Sc, Dy, La).

✓ Показано, что реакции хлорида 1,3-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-5,5-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидиния с $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Dy) (мольное соотношение 1:1) приводят к образованию соответствующих хлоридных комплексов $\{[3,5\text{-}Bu^t_2\text{-}(C_6H_2O)]_2(NHC)\}LnClL_2$ (Ln = Sc, Dy; L = THF, Py), тогда как в случае реакции с $La[N(SiMe_3)_2]_3$ был получен тетра(фенолят)хлоридный цвиттер-ионный комплекс лантана $\{[Bu^t_2\text{-}C_6H_2\text{-}(NCH_2CMe_2CH_2NCH)\text{-}C_6H_2\text{-}Bu^t_2O_2]_2LaCl\}$.

✓ Получены редкие примеры алкильных комплексов $\{[3,5\text{-}Bu^t_2\text{-}(C_6H_2O)\text{-}(er\text{-}NHC)]Ln(CH_2SiMe_3)\}_2$ (Ln = Sc, Dy), содержащие пинцерный бис(фенолятный) лиганд с (*er*-NHC)-линкером. Установлено, что соединения имеют димерное строение за счет μ-феноксидных атомов кислорода.

✓ Взаимодействие $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с иминофенолами $3,5\text{-}Bu^t_2\text{-}2\text{-}(OH)C_6H_2CH{=}NR$ (R = 8-C_9H_6N, 2-(MeO)-5-Me-C_6H_3, 2-$(PhO)C_6H_4$) (1:1) приводит к протонированию одной связи Sc–C, присоединению фрагмента $Sc\text{–}CH_2SiMe_3$ к связи C=N, сопровождающемуся миграцией CH_2SiMe_3 группы к иминному атому углерода и образованию новых связей Sc–O, Sc–N и C–C. Полученные моно(алкильные) комплексы скандия $\{3,5\text{-}Bu^t_2\text{-}2\text{-}$

$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX\}Sc(CH_2SiMe_3)_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) продемонстрировали умеренную активность в катализе реакций межмолекулярного гидрофосфинирования стирола, фенил- и дифенилацетилена, а также в реакции полимеризации изопрена.

<u>На защиту выносятся следующие положения</u>:

1. Синтез и исследование строения диалкильных комплексов {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; Ln = Y, x = 0, 1) с амидопиридинатным лигандом, содержащим бензимидазольный фрагмент;
2. Синтез и исследование строения алкильного комплекса скандия $(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$ с нейтральным монодентатным NHC лигандом;
3. Синтез и исследование строения алкильного комплекса скандия $(Bu^tIm)_2Sc(CSiMe_3)[(Bu^tIm)ScCH_2SiMe_3)]_2$, содержащего трианионный мостиковый фрагмент μ^3-$CSiMe_3$;
4. Синтез и исследование строения хлоридных комплексов {[3,5-Bu^t_2-$(C_6H_2O)]_2(NHC)\}LnClL_2$ (Ln = Sc, Dy; L = THF, Py) с пинцерными бис(фенолятными) лигандами, содержащими различные NHC-мостики;
5. Синтез и исследование строения алкильных комплексов {[3,5-Bu^t_2-(C_6H_2O)-(*er*-NHC)]$Ln(CH_2SiMe_3)\}_2$ (Ln = Sc, Dy); с пинцерным бис(фенолятным) лигандом, содержащим (*er*-NHC)-мостик;
6. Синтез и исследование строения алкильных комплексов скандия {[3,5-Bu^t_2-2-$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX]Sc(CH_2SiMe_3)\}_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) с амидофенолятными лигандами;
7. Исследование каталитической активности диалкильных комплексов {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; Ln = Y, x = 0, 1) в реакциях полимеризации изопрена, гидроаминирования, гидрофосфинирования, гидротиолирования стирола, а также восстановления CO_2 до CH_4.

8. Исследование каталитической активности комплекса $(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$ в полимеризации 1-алкенов в составе двух-$(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$/борат и трехкомпонентных систем $(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$/борат/$AlR_3$.

9. Исследование каталитической активности моно(алкильных) комплексов $\{[3,5\text{-}Bu^t_2\text{-}2\text{-}OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX]Sc(CH_2SiMe_3)_\}2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) в реакциях полимеризации изопрена, гидрофосфинирования стирола, фенил- и дифенилацетилена.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач исследования и разработки методов синтеза до выполнения синтетической работы, анализа и публикации результатов, а также представлении докладов по теме работы на конференциях. Обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились лично автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на «XXIV, XXV, XXVI Нижегородских сессиях молодых ученых» (Нижний Новгород, 2019, 2020, 2021 г.), «XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV Всероссийских конференциях молодых учёных-химиков» (Нижний Новгород, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022 г.), «XXVI, XXVII Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020», «Ломоносов-2021» (Москва, 2019, 2020), «II научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2020), Международной конференции «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019» (Москва, 2019), Всероссийской конференции «IV, V, VII Российский день редких земель (с международным участием)» (Москва, 2018 г., Нижний Новгород, 2019 г., Казань 2022 г.), Международной конференции «5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference» (Москва, 2019), международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород, 2019 г.), Международной

конференции «XXVIII Чугаевская конференция по координационной химии» (Туапсе, 2021).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, и 19 тезисов докладов. Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (гранты 20-33-90191, 18-43-520036) и РНФ (гранты 14-13-00742, 20-73-10037, 17-73-20262).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 184 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, приложения и списка литературы. Работа содержит 11 таблиц, 65 схем и 26 рисунков. Библиографический список насчитывает 219 ссылок.

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

Глава I. Литературный обзор

Литературный обзор посвящен синтезу, строению и реакционной способности комплексов редкоземельных металлов в степени окисления +3, содержащих N-гетероциклические карбеновые лиганды (NHC). Объединение преимуществ NHC (высокая σ-донорная способность, синтетическая доступность, возможность модификации стереоэлектронных свойств) и реакционной способности редкоземельных металлов образует перспективное направление в химии элементоорганических соединений с большим потенциалом развития. Широкие возможности по дизайну карбеновых производных РЗМ за счет рационального подбора лигандного окружения способно открыть новые перспективы применения РЗМ в каталитических реакциях.

1.1. Комплексы редкоземельных металлов с нейтральными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами

Пионерскими работами в области исследования карбеновых комплексов лантаноидов являются публикации групп Ардуэнго и Шумана (Schumann) вышедшие в свет в 1994 году, почти сразу после появления работ, посвященных стабильным N-гетероциклическим карбенам. Первая публикация в данной области принадлежит группе Ардуэнго, впервые получившей и охарактеризовавшей циклопентадиенильные комплексы двухвалентного самария **1.2** и **1.3**, содержащие координированные карбеновые лиганды (Схема 1.1) [18]. Эти соединения представляли собой первые примеры комплексов лантаноидов с NHC лигандами.

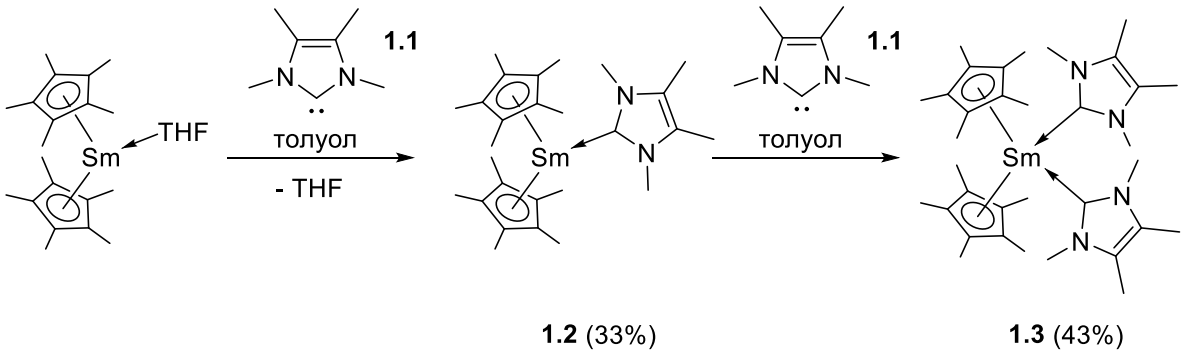


Схема 1.1. Первые примеры комплексов РЗМ с NHC лигандами

В этой же работе была впервые исследована координация карбена **1.1** с трехвалентными лантаноидами. Комплекс **1.4** был получен путем взаимодействия свободного карбена с суспензией трис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионата)европия(III) в пентане с количественным выходом (Схема 1.2).

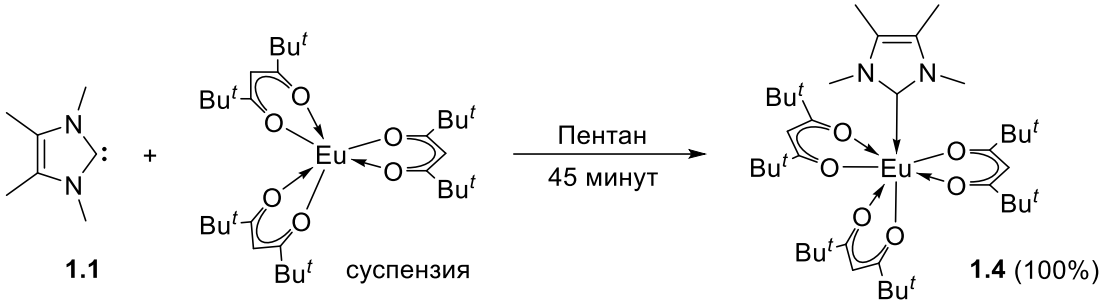


Схема 1.2. Образование карбенового аддукта с комплексом Eu(III) **1.4**

По данным РСА, в соединении **1.4** лигандное окружение европия имеет пентагонально-бипирамидальную геометрию, причем карбен и один из атомов кислорода 3,5-диона занимают аксиальные позиции. Авторы также отмечают, что в ^{13}C ЯМР спектре комплекса **1.4** сигнал координированного карбенового С2-углерода значительно смещен в область слабого поля относительно свободного карбена **1.1** (δ_C =214 м.д.) и наблюдается в области δ_C = 46.5 м.д.

В 1997 году группой Райнера Анвандера было исследовано взаимодействие 1,3-диметилимидазол-2-илидена **1.5** с $ErCl_3(THF)_{3.25}$ и $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ (Ln = Y, La) [19]. В результате реакции тетрагидрофураната трихлорида эрбия с тремя эквивалентами карбенового лиганда **1.5** в растворе ТГФ происходило замещение ТГФ в координационной сфере металла на 3 карбена, что привело к образованию соответствующего аддукта $ErCl_3(NHC)_3$. Полученное соединение **1.6**, умеренно растворимое в ТГФ, было выделено из смеси ТГФ/гексан в виде желтых кристаллов с выходом 70% (Схема 1.3).

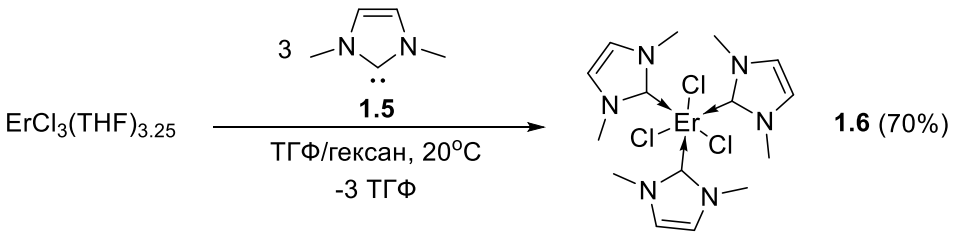


Схема 1.3. Синтез трискарбенового аддукта хлорида эрбия (III) **1.6**

Далее авторы исследовали образование аддуктов карбена **1.5** с различными амидными производными Y(III) и La(III), содержащими объемные триметилсилильные фрагменты при атомах азота. В результате реакций лигандного обмена были получены соответствующие производные редкоземельных металлов **1.7**–**1.10**, содержащие 1 или 2 координированных карбеновых лиганда (Схема 1.4).

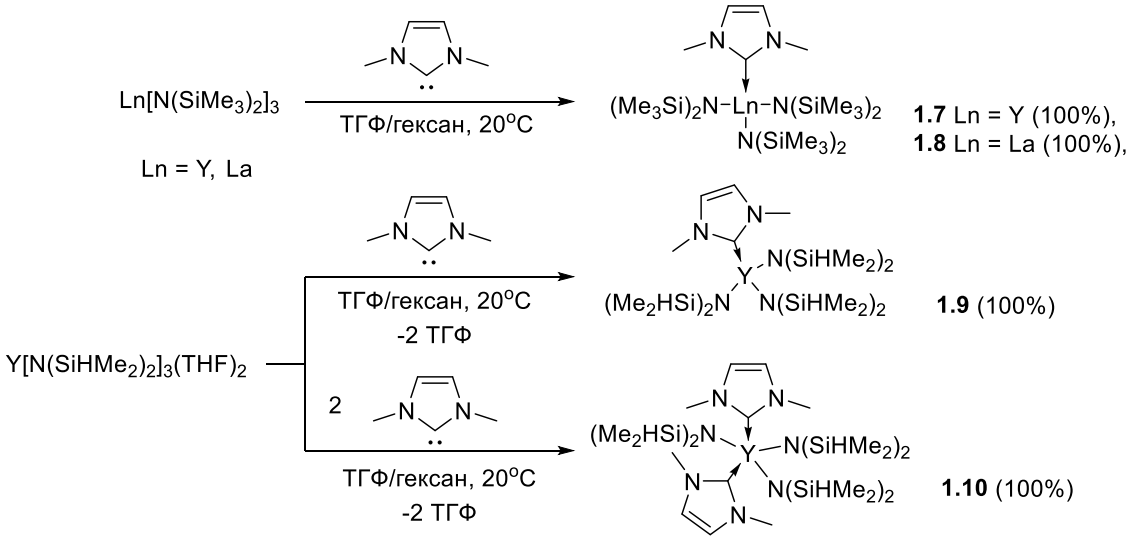


Схема 1.4. Образование карбеновых аддуктов **1.7**–**1.10**

Комплексы **1.7**–**1.10** были получены с количественными выходами. Монокристаллические образцы **1.9** и **1.10** были выделены путем кристаллизации из растворов в гексане при –35 °C. В соединении **1.9** катион иттрия находится в искаженном тетраэдрическом окружении, а в бис(карбеновом) аддукте **1.10** – в менее искаженном тригонально-бипирамидальном окружении. Расстояния Y–C в соединениях **1.9** и **1.10** составляют 2.550(1), 2.560(9) Å и 2.648(8), 2.671(9) Å, соответственно, и сопоставимы с мостиковыми σ-связями Y–C в лантаноидоценовых комплексах с метильным мостиком $[Cp_2Y(\mu\text{-Me})]_2$ (2.553(10), 2.537(9) Å) и $[(CpMe_2)_2Y(\mu\text{-Me})]_2$ (2.60(1), 2.62(2) Å). Как и ожидалось, расстояния Y–N 2.237(6)–2.248(6) в четырехкоординационном комплексе иттрия (**1.9**) немного укорочены по сравнению с $Y[N(SiHMe_2)_2]_3(THF)_2$ (в среднем 2.260(4) Å). Однако в соединении **1.10** длины связей Y–N находятся в диапазоне 2.288(6)–2.322(6) Å и значительно удлинены по сравнению с $Y[N(SiHMe_2)_2]_3(THF)_2$, что отражает повышенное стерическое и электронное насыщение металлоцентра.

Таким образом, авторами было установлено, что нейтральные карбеновые лиганды могут образовывать устойчивые комплексы соединения с $ErCl_3$, трис[бис(диметилсилил)]амидными и трис[бис(триметилсилил)]амидными производными РЗЭ (Y, La) за счет замещения ТГФ в координационной сфере комплексов. Было показано, что количество электронодонорных лигандов в координационной сфере металла зависит как от их основности, так и от объема. Легкость образования бис(карбенового) аддукта $Ln[N(SiHMe_2)_2]_3(NHC)_2$ объясняется меньшим объемом амидного лиганда в $Ln[N(SiHMe_2)_2]_3(THF)_2$ по сравнению с бис(триметилсилил)амидной группой. Замещение тетрагидрофурана в координационной сфере металлоцентра карбеновым лигандом осуществляется легко из-за высокой σ-донорной способности 1,3-диметилимидазол-2-илидена.

В 1998 году опубликована статья с одной из первых оценок применимости карбеновых комплексов самария (III) для полимеризации изопрена [20]. Оказалось, что комплекс $(NHC)SmCl(Cp^*)_2$ не проявляет каталитической активности, а также сильно подвержен процессу перераспределения лигандов в растворе (Схема 1.5). Методом РСА удалось охрактеризовать только продукт перераспределения, комплекс **1.11**, который на момент публикации представлял собой редчайший пример гетеролептического карбенового комплекса трехвалентного самария.

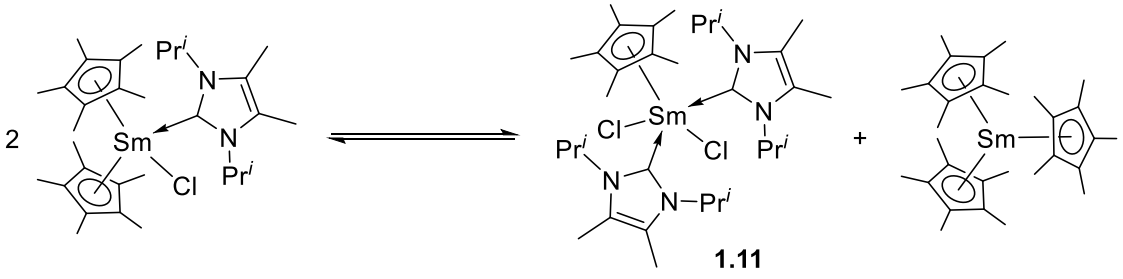


Схема 1.5. Перераспределение лигандов с образованием комплекса **1.11**

В 2000 году в продолжение предыдущих исследований группой Шумана была опубликована статья, посвященная исследованию возможности применения карбеновых комплексов лантаноидов в качестве катализаторов полимеризации метилметакрилата [21]. В качестве катализатора живой полимеризации метилметакрилата был использован карбеновый аддукт самария **1.11**. Было

показано, что присутствие карбенового лиганда оказывает положительное влияние на молекулярно-массовое распределение продуктов полимеризации за счет прочной координации с металлоцентром и большей стерической загруженности координационной сферы по сравнению с другими основаниями Льюиса, такими как ТГФ и ДМЭ.

В 2011 году группой Xiao-Bing Lu была опубликована работа, посвященная синтезу и исследованию алкильных комплексов скандия с классическими «ардуэнговскими» карбенами **1.12**–**1.13** [22]. По реакции хлоридов 1,3-бис(2,6-диметилфенил)имидазолия и 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазолия с 1 экв. $LiCH_2SiMe_3$ и последующим взаимодействием с 1 экв. $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ в растворе толуола были получены соответствующие аддукты **1.14** и **1.15** с выходами 77 и 68% (Схема 1.6).

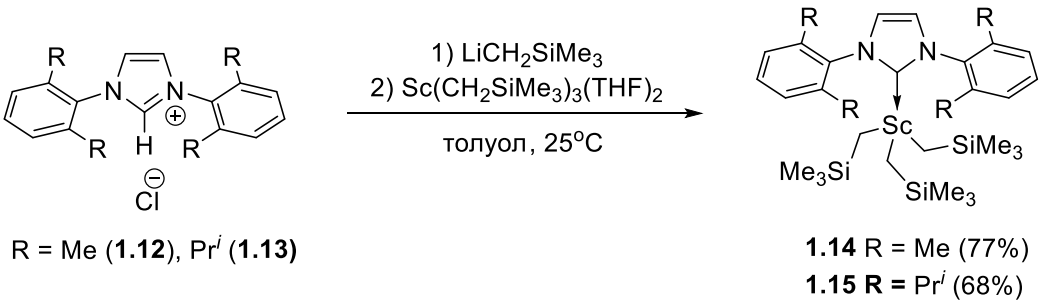


Схема 1.6. Синтез трис(алкильных) комплексов скандия **1.14**–**1.15**

ЯМР-исследование комплексов **1.14** и **1.15** показало, что сигналы карбенового углерода характеризуются химическими сдвигами 185.08 и 187.87 м.д., что находится в стандартном диапазоне для аналогичных соединений. Монокристаллические образцы **1.14** и **1.15** были исследованы методом РСА, который показал, что в обоих случаях катион скандия находится в искаженном тетраэдрическом координационном окружении. Валентные углы между алкильными лигандами составляют 110.60(3)–114.70(3)° в **1.14** и 111.88(9)–114.18(1)° в **1.15**, превышая таковые в симметричном тетраэдре 109.47°, что указывает на стерическое влияние триметилсилильных групп. Расстояния Sc–C составляют 2.266 и 2.196 Å.

При активации двумя эквивалентами $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, комплексы **1.14** и **1.15** проявили высокую активность в полимеризации 1-гексена, позволив при комнатной температуре получить полимеры с умеренной молекулярной массой $(0.8–63.1)\cdot10^4$. Кроме того, комплексы позволили получить поли(октен), поли(децен) и атактические сополимеры 1-гексена с 1,5-гексадиеном. Примечательно, что при использовании 1 эквивалента катионизирующего агента образуются лишь следы полимерных продуктов.

По реакциям эквимолярных количеств $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ и NHC лиганда на базе бис(бензоксазолина) IBiox были синтезированы трис(алкильные) комплексы редкоземельных элементов **1.16**–**1.18** (Схема 1.7) $(IBiox)Ln(CH_2SiMe_3)_3THF_n$ (Ln = Sc (1), n = 0; Y (2) , n = 1, Lu (3), n = 1) [23].

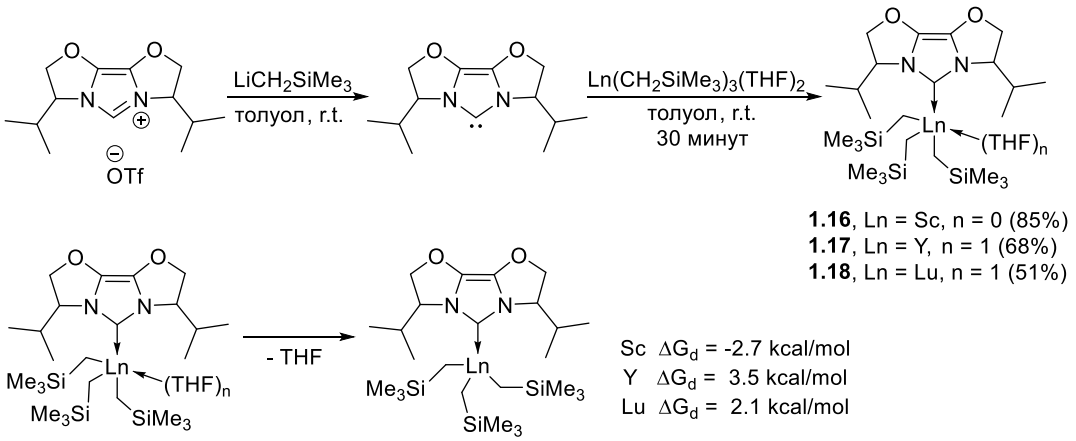


Схема 1.7. Синтез трис(алкильных) комплексов РЗМ с нейтральным NHC лигандом на базе бис(бензоксазолина)

Длины связи $Ln–C_{NHC}$ составляют 2.352, 2.550 и 2.479 Å для **1.16**, **1.17** и **1.18**, соответственно. Была изучена каталитическая активность полученных соединений в гомо- и сополимеризации α-олефинов. Комплекс скандия после активации двумя эквивалентами $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ показал высокую активность в полимеризации 1-гексена. Полученные полимеры имеют преобладающие виниленовые концевые группы (около 95 %). Кроме того, комплекс проявил активность в сополимеризации 1-гексена с 1,7-октадиеном с получением сополимеров, содержащих примерно 20% боковых винильных групп. Дальнейшая модификация винильных групп путем введения карбоксильных групп по тиол-еноловой реакции позволила повысить гидрофильность полученных сополимеров.

1.2. Комплексы редкоземельных металлов с амидо-карбеновыми лигандами

После завершения серии статей Шумана о NHC-производных бис(циклопентадиенильных) комплексов двухвалентных иттербия и самария начался стремительный рост числа публикаций о комплексах трехвалентных лантаноидов с N- и O-функционализированными би- и тридентатными карбеновыми лигандами. В 2003 году группой Полли Арнольд была опубликована первая статья цикла работ, посвященных комплексам трехвалентных лантаноидов (Sm, Ce, Nd) с бидентатным моноанионным амидным лигандом, содержащим в боковой цепи имидазол-2-илиден [24]. Разработанный в рамках исследования прекурсор карбенового лиганда **1.19** (гидробромид 1-(трет-бутил)-3-(2-третбутиламиноэтил)-имидазолия бромида) был использован в качестве платформы для синтеза серии комплексов на его основе (Схема 1.8).

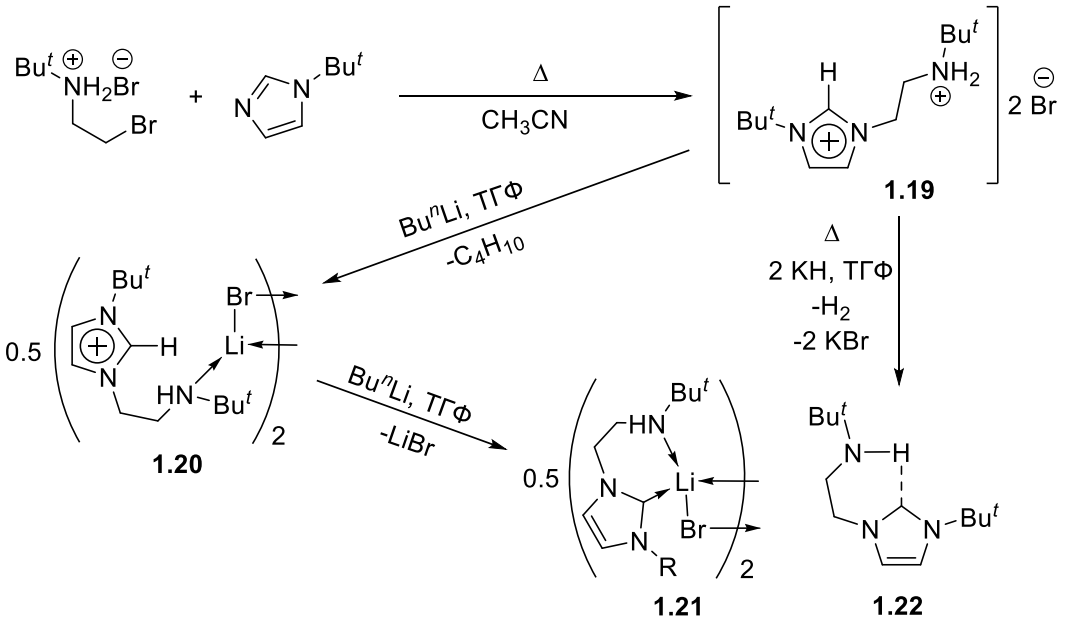
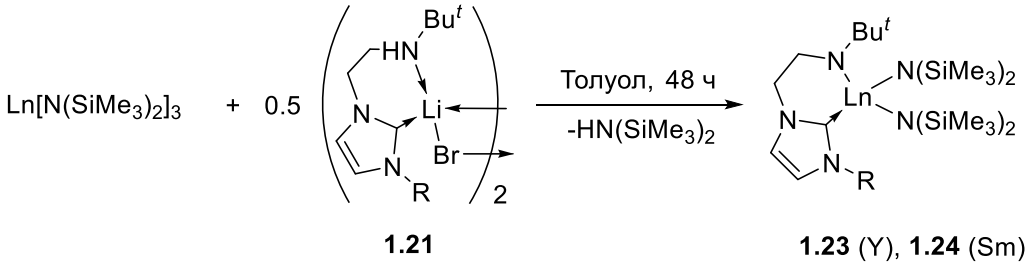


Схема 1.8. Подходы к синтезу амино-карбенового лиганда и его прекурсоров

Карбеновый аддукт бромида лития (**1.20**), являющийся редким примером карбенового комплекса лития [25], был использован в качестве прекурсора для синтеза гетеролептических трис(амидных) комплексов иттрия (**1.23**) и самария (**1.24**). Трансаминирование карбен-аминного комплекса лития **1.21** с $Ln[(NSiMe_3)_2]_3$ в растворе толуола приводило к замене бромида лития на амид иттрия и самария(III) и образованию **1.23** и **1.24** в течение 48 часов с выходом

20% (Схема 1.9). Полученное соединение **1.24** представляет собой темно-желтые кристаллы, очень чувствительные к влаге и кислороду воздуха, и может быть очищено перекристаллизацией из диэтилового эфира или сублимацией в вакууме (140 °C, 3 мбар).



1.21 **1.23** (Y), **1.24** (Sm)

Схема 1.9. Синтез амидных комплексов Y и Sm с бидентатным амидо-карбеновым лигандом

Полученные путем сублимации в вакууме кристаллы **1.24** были проанализированы методом РСА. Согласно данным РСА, ион самария находится в псевдооктаэдрическом окружении. Расстояние Sm–C_{NHC} сопоставимо с таковым в ранее опубликованных циклопентадиенильных комплексах самария (III) [20]. Также авторами была проведена серия конкурентных реакций с координирующими нейтральными донорными лигандами (ТГФ, диэтиловый эфир, трифенилфосфин, триметиламин N-оксид, тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), трифенилфосфиноксид). Показано, что координированный карбеновый фрагмент лиганда в комплексе может быть замещен на тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) или трифенилфосфиноксид, но при этом устойчив по отношению к другим основаниям Льюиса. Авторы указали на то, что подобные комплексы с хемилабильными карбеновыми лигандами потенциально могут найти применение в катализе в качестве бифункциональных катализаторов, сочетающих в себе кислоту Льюиса (металлоцентр) и основание Льюиса (NHC) [26].

В публикациях 2004–2005 гг были также описан синтез и реакционная способность комплексов церия и неодима [27]. Наряду с синтезом амидо-карбеновых комплексов Ce(III) путем трансаминирования соединения с участием $Ce[N(SiMe_3)_2]_3$, были исследованы реакции перераспределения лигандов и полностью охарактеризованы полученные биядерные комплексы церия (III) (Схема 8). Строение биядерных комплесов **1.26** и **1.27** также было исследовано

методом РСА, который показал, что атомы церия находятся в искаженном тригонально-пирамидальном координационном окружении и связаны между собой двумя мостиковыми атомами галогена (μ-Br, μ-I).

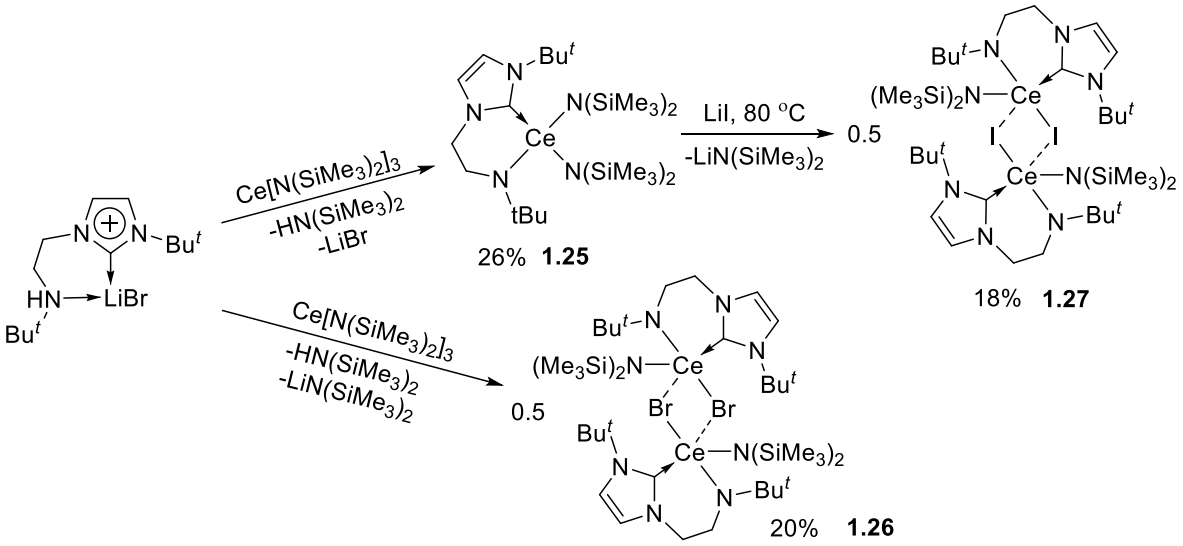


Схема 1.10. Образование комплексов церия (III) с бидентатным амидо-карбеновым лигандом

Попытки авторов синтезировать гетеролептические бис(лигандные) комплексы Ce(III), используя в качестве стартовых реагентов $CeI_3(THF)_4$ и KMe, не удались. В ходе исследования реакционной способности амидо-карбеновых комплексов Nd(III) был разработан подход к региоселективной C–H активации при C4 углеродном атоме имидазол-2-илиденового фрагмента лиганда в составе комплекса неодима [28]. Реакция амидо-карбенового комплекса неодима **1.28** с Me_3SiI в диэтиловом эфире приводила к замене протона в C4-положении на Me_3Si группу и образованию биядерного амидо-карбенового комплекса неодима **1.29**. Авторами была предпринята попытка восстановления Nd(III) в комплексе **1.29** до Nd(II), которая не увенчалась успехом, приведя к образованию **1.30** (Схема 1.11).

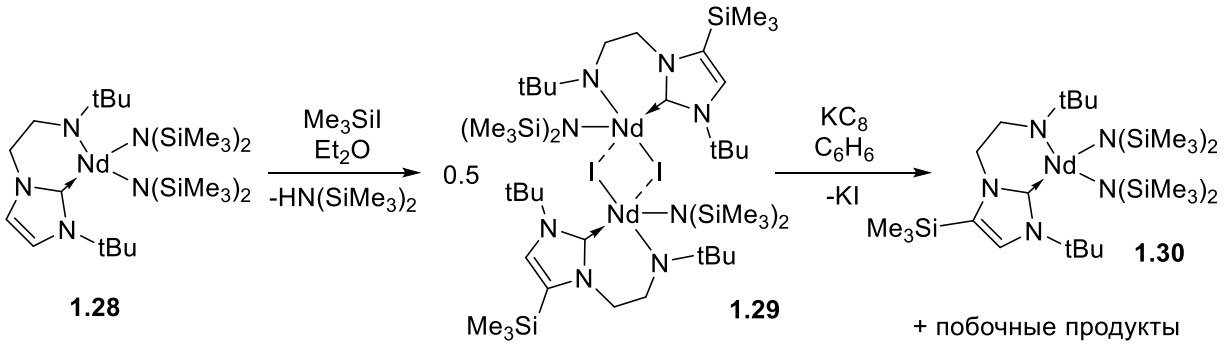
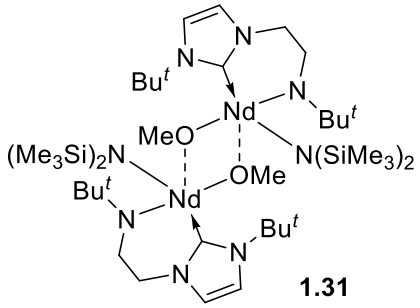


Схема 1.11. Образование амидного комплекса Nd с бидентатным амидо-карбеновым лигандом

Дальнейшие работы авторов были направлены преимущественно на изучение реакционной способности полученных амидо-карбеновых комплексов Y(III), Sm(III) [29] и Nd(III) [30] по отношению к $KC_{10}H_8$ (в растворе ДМЭ) и $K[FeCp(CO)_2]$. В ходе данных работ методом РСА также было охарактеризовано несколько интересных примеров карбеновых комплексов Ln(III) (Схема 1.12).



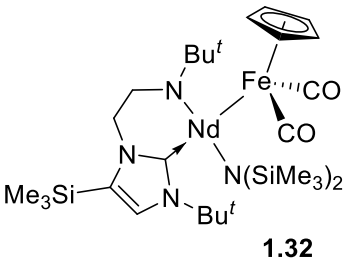


Схема 1.12. Амидо-карбеновые комплексы **1.31** и **1.32**, полученные при изучении реакционной способности комплексов **1.28** и **1.29**

Результаты исследований группы Полли Арнольд и ранние исследования циклопентадиенильных комплексов лантаноидов были обобщены в обзорной статье, посвященной карбеновым комплексам f-элементов, рассматривающей также комплексы актиноидов [31].

1.3. Комплексы редкоземельных металлов с алкокси- и арилокси-карбеновыми лигандами

Параллельно с изучением координационной химии и реакционной способности амидо-карбеновых комплексов Ln(III) развивалось направление, связанное с использованием арил- и алкоксид-карбеновых лигандов. Было показано, что использование О-функционализированных лигандов является предпочтительным по сравнению с алкиламидными, ввиду более прочной связи с металлом первых из-за высокой оксофильности Ln(III) и Ln(II) металлоцентров. Одной из первых в этом направлении стала работа группы Qi Shen, опубликованная в 2006 году и посвященная разработке арилокси-функционализированных лигандов и комплексов Yb(III) на их основе [32]. Для синтеза карбеновых комплексов авторы применили несколько путей, используя соли имидазолия **1.33** и **1.34** в качестве стартовых реагентов. Попытка получить моноарилокси-карбеновый комплекс Yb(III), используя *ate*-комплекс, тетра(диизопропиламид)иттербат лития Li{Yb[N(Pr^i)$_2$]$_4$}, или последовательную реакцию 0.5 эквивалентов Bu^{n}Li и Li{Yb[N(Pr^i)$_2$]$_4$}, привела к образованию бис(арилокси)моно(амидных) комплексов **1.35** и **1.36** (Схема 1.13).

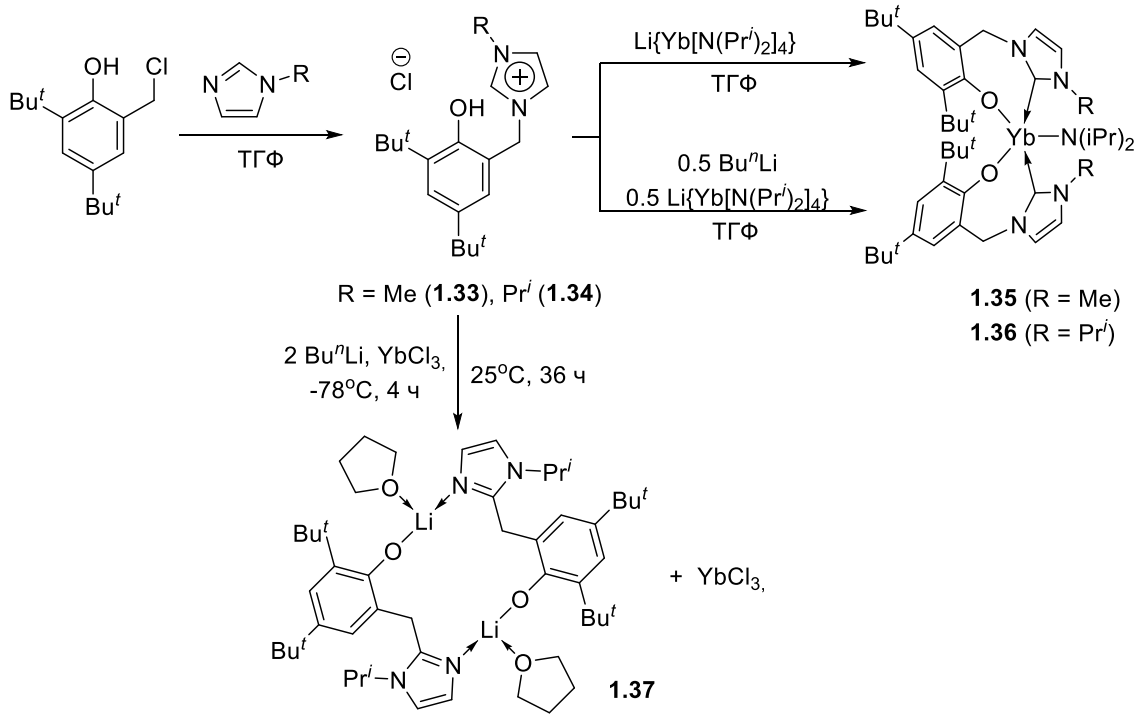


Схема 1.13. Подходы к синтезу арилокси-карбеновых комплексов иттербия (III)

Альтернативный подход, заключающийся в предварительном получении карбенового комплекса лития и трансметаллировании с хлоридом иттербия(III) привел лишь к 1,2-перегруппировке имидазольного фрагмента и образованию димерного фенолята лития **1.37**.

В следующей работе авторами был описан синтез и исследование карбеновых производных иттрия (III) [33]. По реакции $Li\{Y[N(Pr^i)_2]_4\}$ с 2 экв. Bu^nLi и 3 эквивалентами прекурсора карбенового лиганда **1.34** в ТГФ при –78°C в течении 10 часов и 24 часов при комнатной температуре был получен соответствующий трис(фенолятный) комплекс иттрия **1.38**, который был выделен с выходом 58%. ^{13}C ЯМР-исследование подтвердило координацию карбенового фрагмента лиганда на катион иттрия, о чем свидетельствовало наличие сигнала с химическим сдвигом, равным 199.9 м.д. Кроме того, было показано, что проведение реакции при комнатной температуре приводит к перегруппировке карбенового лиганда, аналогичной описанной выше (Схема 1.14).

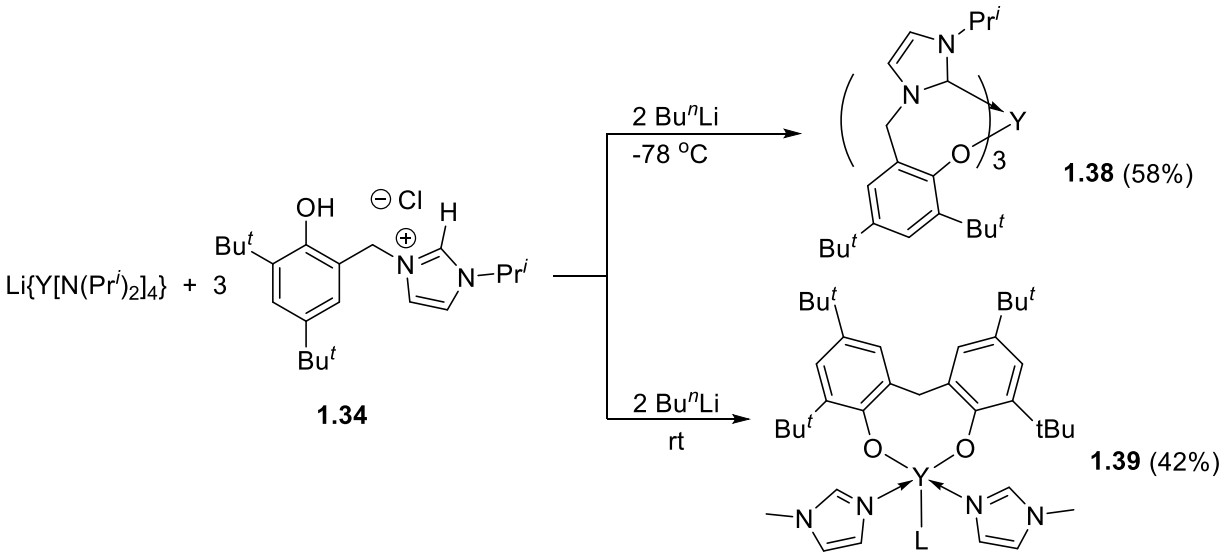


Схема 1.14. Синтез комплексов **1.38** и **1.39**

Монокристаллические образцы комплекса **1.38** были получены после перекристаллизации из гексана и исследованы методом РСА. В соединении **1.38** атом иттрия находится в искаженном октаэдрическом координационном окружении, образованном тремя феноксидными группами и тремя NHC-фрагментами фенолятных лигандов. Расстояния Y–C находятся в диапазоне 2.606(3) до 2.641(3) Å, что близко к ранее описанным в карбеновых производных

иттрия. Данный комплекс являлся первым примером трис(карбенового) производного редкоземельного элемента, содержащего анионный NHC-лиганд.

Успех в синтезе моно(амидных) производных редкоземельных металлов побудил авторов применить аналогичный подход для синтеза карбеновых комплексов Nd(III), Sm(III), Er(III) **1.41**–**1.43** с салицилальдимино-карбеновыми лигандами [34]. Амидные *ate*-комплексы неодима, самария и эрбия были использованы для депротонирования имидазолиевого фрагмента *in situ* и образования соответствующих карбеновых комплексов **1.41**–**1.43** (Схема 1.15).

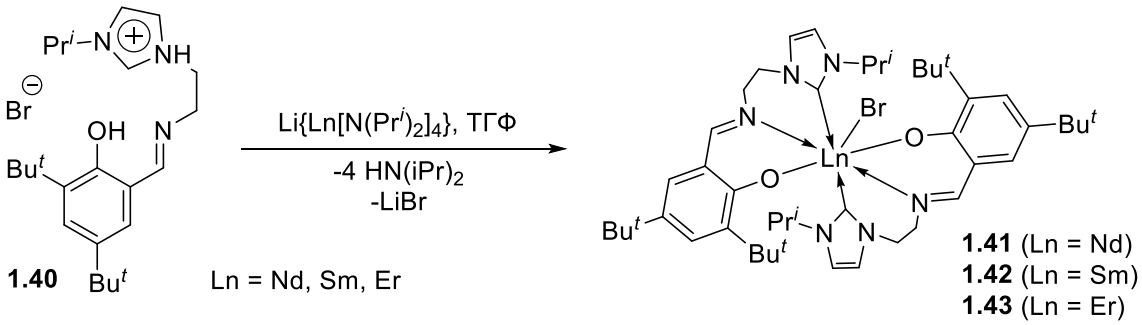


Схема 1.15. Синтез бис(фенолятных) комплексов Ln (Ln = Nd, Sm, Er)

В результате серии реакций была синтезирована и структурно охарактеризована серия бис(фенолят)бромидных комплексов. Согласно данным РСА, координационное окружение атома лантаноида в комплексах **1.41**–**1.43** представляет собой искаженный октаэдр с дополнительной вершиной, при этом наблюдается значительная разница в углах C_{NHC}–Ln–C_{NHC} в зависимости от лантаноида (Nd: 176.5(1)°; Sm: 149.7(3)°; Er: 75.6(3)°). Диапазоны длин связей Ln–C_{NHC} составляют 2.717(3) Å (Nd), 2.685(6) Å (Sm) и 2.568(7) Å (Er), что в случае Nd(III) и Sm(III) немного меньше расстояний в ранее известных четырехкоординационных комплексах (Nd: 2.609(3); Sm: 2.588(2) Å) [24,28]. Полученный в данной работе карбеновый комплекс эрбия(III) является первым примером данного класса соединений.

В следующей публикации группы Qi Shen был представлен синтез и исследование катионных комплексов Lu, Er, Yb с амино-арилоксидными карбеновыми лигандами [35]. По реакции салицилальдиминового лиганда **1.40** с двумя эквивалентами *н*-бутиллития было получено новое соединение,

представляющее собой димерный арилоксидный карбеновый комплекс лития **1.44**, который был использован в качестве прекурсора для синтеза целевых соединений РЗМ (Схема 1.16).

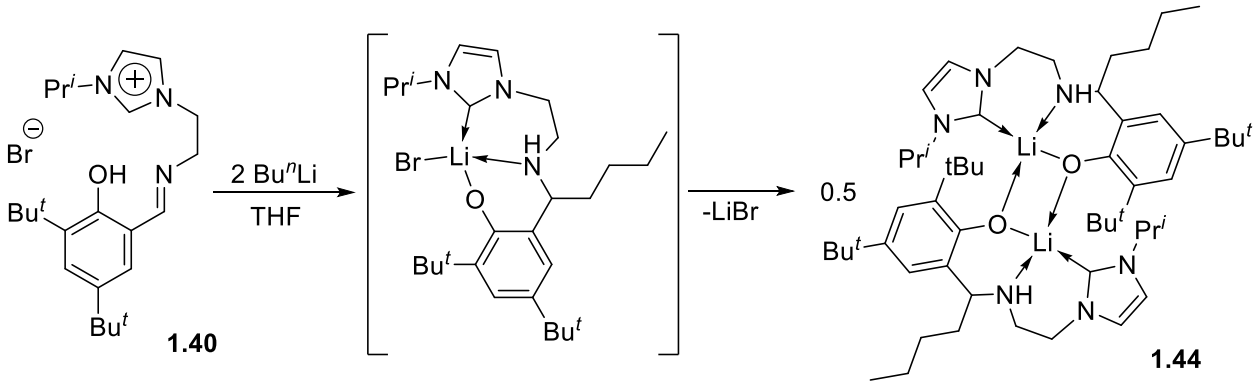


Схема 1.16. Реакция фенола **1.40** с *н*-бутиллитием

Для получения арилоксидных-карбеновых комплексов Lu(III), Er(III) проводились две последовательные стадии, заключающиеся в обработке соли имидазолия **1.40** четырьмя эквивалентами Bu^{n}Li и обменной реакции образовавшегося литиевого производного **1.44** с суспензиями трихлоридов лютеция и эрбия в ТГФ *in situ* (Схема 1.17).

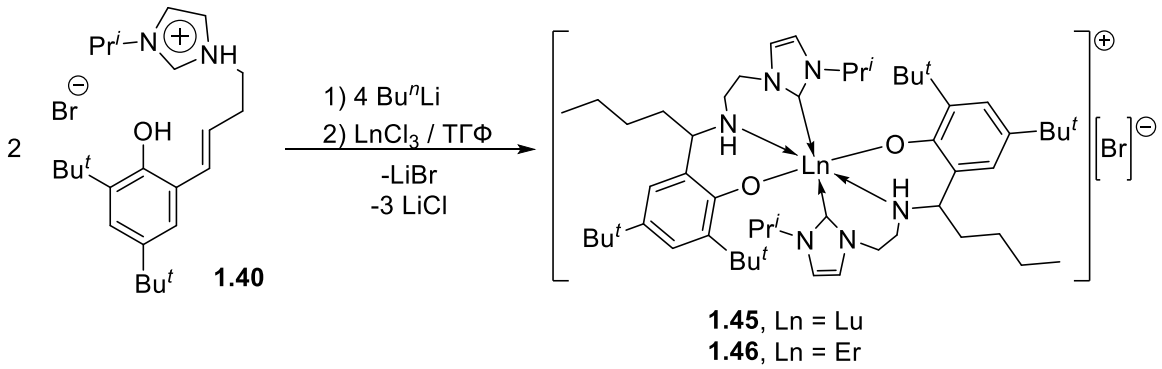


Схема 1.17. Синтез бис(фенолятных) комплексов Lu и Er **1.45**, **1.46**

Попытки авторов синтезировать и исследовать аналогичные катионные комплексы Nd(III) и Sm(III), используя соответствующие трихлориды, оказались неуспешными ввиду низкой растворимости продуктов реакции. Для синтеза бис(арилоксид) карбенового комплекса трехвалентного иттербия, аналогичного соединениям Lu и Er **1.45**–**1.46**, авторы использовали подход, заключающийся в реакции Li{Yb[N(Pr^i)$_2$]$_4$} с двумя эквивалентами соли имидазолия **1.40** [34].

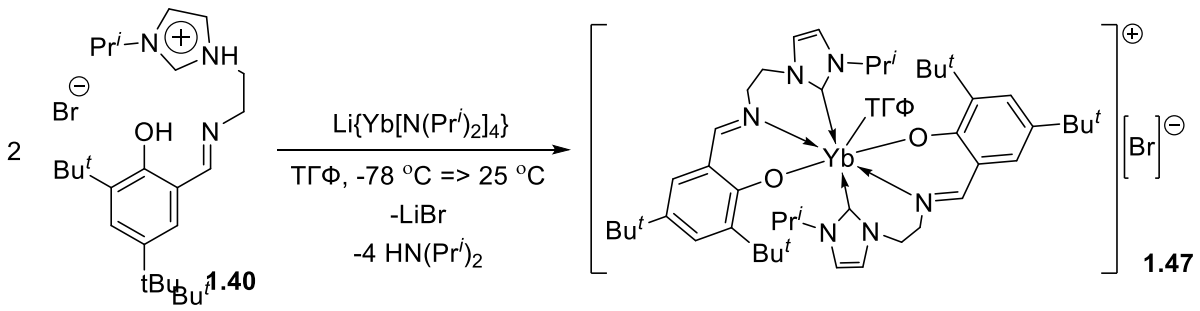
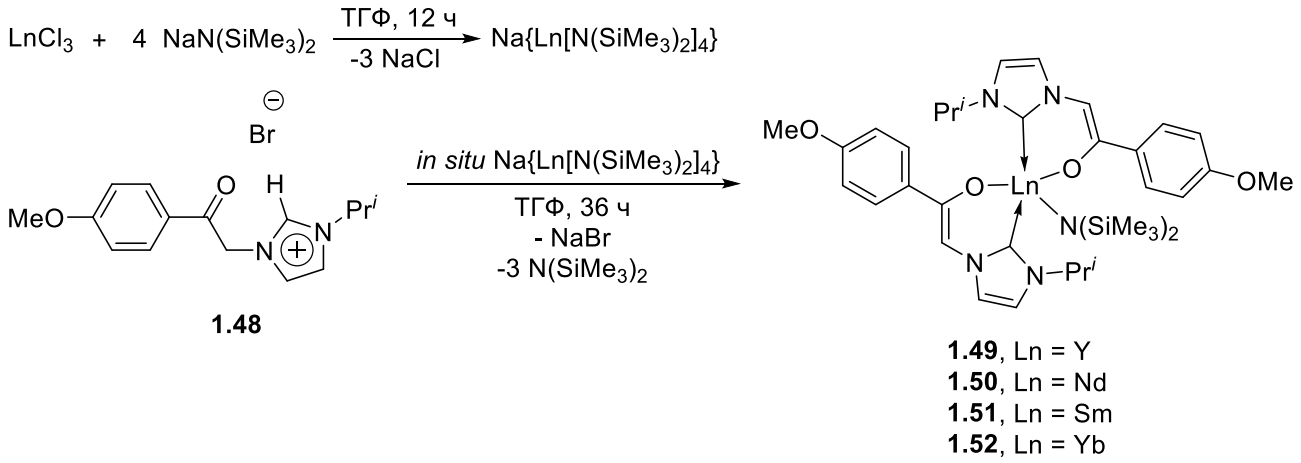


Схема 1.18. Синтез бис(фенолятного) комплекса Yb **1.47**

Согласно данным РСА, комплексы **1.45**–**1.47** изоструктурны. Ионы Lu(III) и Er(III) находятся в искаженно-октаэдрическом окружении, при этом карбеновые фрагменты лигандов занимают аксиальные позиции. Средние расстояния Ln–C_{NHC} для соединений **1.45–1.47** составляют 2.537(6) и 2.538(6) Å для Lu–C; 2.572(7) Å и 2.554(7) Å для Er–C; 2.529(5) Å и 2.536(5) Å для Yb–C. Химический сдвиг сигнала карбенового углерода в ^{13}C ЯМР спектре **1.45** (Lu) равен 190 м.д. при наличии расщепления ^{13}C(карбен) на ядрах ^{175}Lu: $^{1}J_{Lu–C}$ = 7.2 Гц, что аналогично наблюдениям для ранее известных комплексов [36,37]. Сравнительный анализ строения комплексов также показал влияние ионного радиуса лантаноида и природы лиганда на структуру соответствующих соединений. Продемонстрировав возможность получения катионных комплексов **1.45**–**1.47**, авторы сделали предположение о возможности их дальнейшего использования в гомогенном катализе.

Этими же авторами был предложен новый подход к синтезу карбеновых комплексов трехвалентных лантаноидов. Был использован енол-функционализированный карбеновый лиганд вместо стандартных арилоксидных производных [38]. Путем реакции трихлоридов $LnCl_3$ (Ln = Y, Nd, Sm, Yb) с енол-функционализированной имидазолиевой солью **1.48** и $NaN(SiMe_3)_2$ при молярном соотношении 1:4:1 или 1:5:1 в ТГФ при комнатной температуре была получена серия комплексов **1.49**–**1.52** с выходами 37–40% (Схема 1.19).



1.48

1.49, Ln = Y
1.50, Ln = Nd
1.51, Ln = Sm
1.52, Ln = Yb

Схема 1.19. Синтез енолятных комплексов Ln (Ln = Y, Nd, Sm, Yb)

Комплексы **1.49**–**1.52** были исследованы методом рентгеноструктурного анализа, который показал, что во всех случаях катион металла находится в искаженном тригонально-пирамидальном координационном окружении, образованном двумя енолятными и двумя карбеновыми фрагментами лиганда и $N(SiMe_3)_2$-группой. Расстояния Ln–C_{NHC} составляют 2.512(5) Å для Y, 2.621(4) Å для Nd, 2.581(5) Å для Sm, 2.463(4) Å для Yb.

Авторы также исследовали каталитическую активность полученных комплексов в реакциях присоединения первичных и вторичных аминов к карбодиимидам. Было обнаружено, что комплекс иттербия (**1.52**) обладает наибольшей каталитической активностью, позволяя синтезировать ряд производных гуанидина с широким диапазоном субстратов.

Через несколько лет после первой публикации группы Ци Шена о карбеновых комплексах трехвалентных лантаноидов группой Полли Арнольд был опубликован цикл статей с описанием синтеза и исследованием комплексов трехвалентного Ce(III) и Ce(IV) с O-функционализированными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. Однако, в отличие от арилоксидных лигандов, авторы использовали алкоксидные карбеновые лиганды. Первое упоминание о соединениях подобного типа встречается в публикации группы 2001 года, посвященной созданию карбеновых комплексов меди и серебра с алкоксид-функционализированными карбеновыми лигандами [39]. Затем авторами было сообщено о синтезе и исследовании структуры первого

стабильного карбенового комплекса калия **1.53** [40], который впоследствии был использован для получения комплексов церия (Схема 1.20) [41].

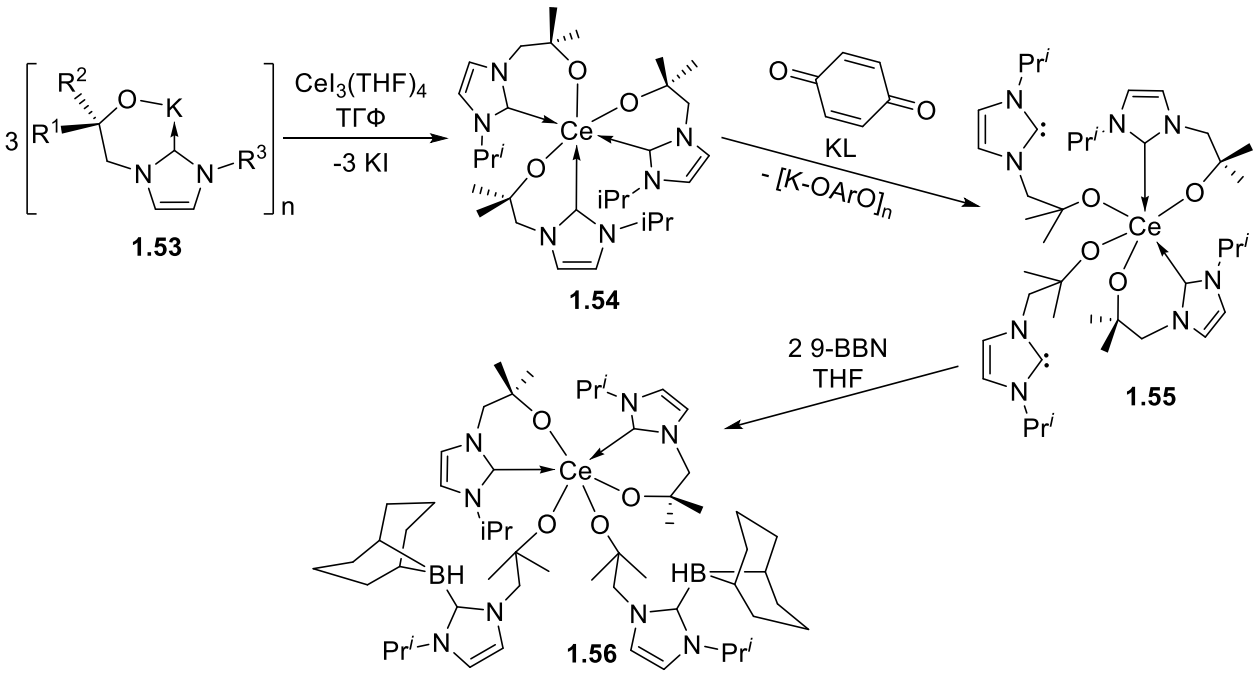


Схема 1.20. Синтез карбеновых комплексов Ce(III) **1.54** и Ce(IV) **1.55**–**1.56**

Рентгеноструктурный анализ комплекса **1.55** позволил установить, что катион церия Ce^{4+} находится в искаженном октаэдрическом координационном окружении и связан с двумя бидентатными алкоксидными NHC лигандами и двумя монодентатными алкоксидными лигандами с некоординированными NHC фрагментами. Расстояния Ce–O находятся в стандартном диапазоне (2.02–2.15 Å) для четырёхвалентного церия (среднее 2.135 Å). Расстояния Ce–C_{NHC} составляют 2.693(6) Å и 2.652(7) Å, при этом кратчайшее расстояние Ce–C_{NHC} в комплексах трехвалентного церия составляет 2.670(2) Å [27]. В комплексе **1.56** ион четырехвалентного церия также находится в искаженном октаэдрическом окружении и обладает аналогичной структурой за исключением борановых фрагментов, связанных с двумя NHC лигандами, при этом расстояния Ce–C_{NHC} составляют 2.705(2) Å и 2.703(2) Å, практически не отличаясь от таковых в комплексе **1.55**. Таким образом, авторами впервые были исследованы и охарактеризованы карбеновые производные четырехвалентного церия.

Эти исследования получили продолжение в 2010 году, когда авторы сообщили о получении моно и бис(амидных) комплексов церия [42].

Применявшаяся для данных целей серия лигандов **1.57** была опубликована ранее [43,44].

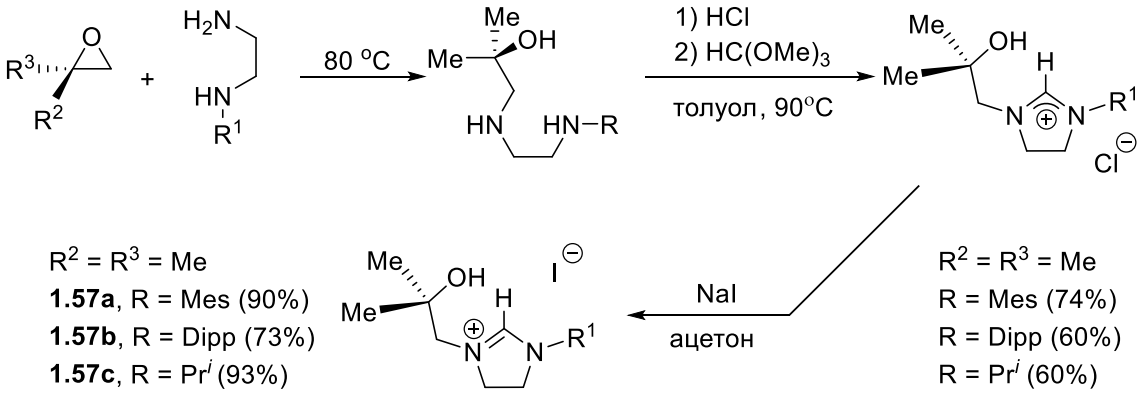


Схема 1.21. Синтез серии прокарбеновых лигандов **1.57**

На этом этапе авторы решили применить NHC-лиганды с насыщенным скелетом. Это связано с возможностью предотвращения нежелательных процессов образования мезоионных карбенов. Ранее в обзоре, посвященном изучению мезоионных карбенов, также продемонстрировали способы предотвращения данных нежелательных процессов [45].

Обработка раствора трис(амидного) производного церия одним или двумя эквивалентами карбена **1.57a** или **1.57b** позволила получить соответствующие моно и бис(карбеновые) комплексы Ce(III) **1.58**–**1.59** (Схема 1.22).

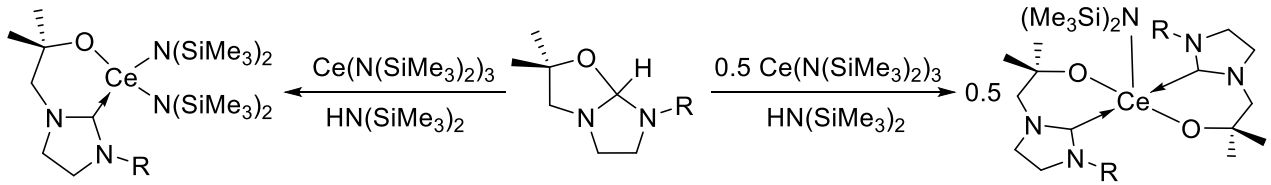


Схема 1.22. Синтез моно- и бис карбеновых комплексов Ce

Согласно данным спектроскопии ^{1}H ЯМР, в отличие от моно(карбеновых) комплексов **1.58**, в случае бис(карбеновых) производных **1.59** наблюдается сильное уширение сигналов, соответствущих протонам в составе координированного NHC лиганда. Авторы предположили, что в случае **1.59** в растворе происходят динамические процессы, связанные с конформационными изменениями в структуре лиганда, однако низкая информативность спектров не позволила провести детальные исследования. Интересно отметить, что

стерическая нагрузка, создаваемая объемным диизопропилфенилзамещенным лигандом в комплексе **1.59a**, приводит к значительному удлинению связей металл-карбеновый лиганд по сравнению с **1.59b**, но при этом расстояние Ce–$(NSiMe_3)_2$ имеет схожие значения для обоих комплексов: 2.442(3)–2.447(2) Å для комплексов с заместителями Mes и Dipp, соответственно.

В одной из недавних работ группы Полли Арнольд, опубликованной в 2018 году, было предложено использовать карбеновые лиганды, функционализированные фенолятным фрагментом, для создания арилоксидных карбеновых комплексов РЗМ [46]. Целью синтеза карбеновых комплексов с арилокси-карбеновыми лигандами являлось объединение низкой гибкости бидентатного карбенового лиганда при сохранении его хемилабильности, что авторы предполагали использовать для активации CO_2 и его каталитического превращения. Комплексы Ce, Sm, Eu с *орто*-арилоксидными NHC лигандами были получены путём реакции прекурсоров лигандов (соли имидазолия) с 6 эквивалентами $KN(SiMe_3)_2$ и $LnCl_3(THF)_n$ (Ln = Ce, Sm, Eu) в 1,2-диметоксиэтане (Схема 1.23).

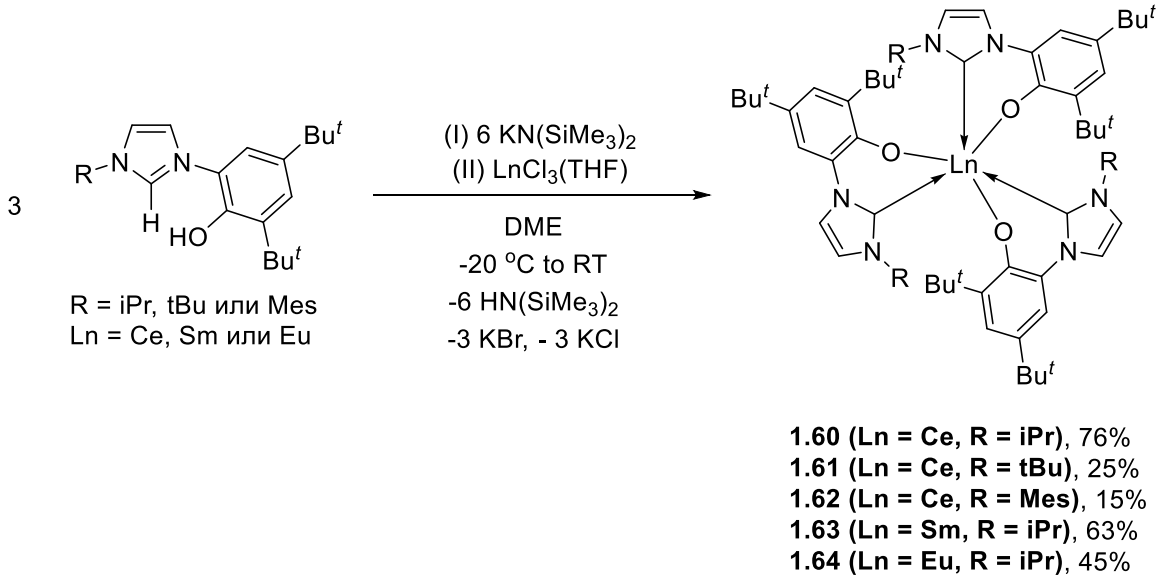


Схема 1.23. Синтез трис(карбеновых) арилоксидных комплексов Ce, Sm, Eu

Из полученных в результате реакций ярко-желтых растворов трис(лигандных) комплексов авторами были выделены кристаллические образцы

карбеновых производных РЗЭ с выходами 15–76% в мультиграммовых количествах (до 8 граммов в случае комплекса церия **1.60**).

В ^{1}H ЯМР спектрах четырех комплексов лантаноидов с лигандами, содержащими Pr^{i}- и Bu^{t}-группы, имеется сложный набор сигналов, указывающий на C1-симметрию и неэквивалентность лигандов. В ^{13}C{^{1}H} ЯМР-спектре комплекса **1.60** присутствует три незначительно уширенных сигнала с химическими сдвигами 174.8 м.д., 187.8 м.д., 192.3 м.д., отвечающих сигналам карбеновых углеродов трех лигандов. Авторы отмечают, что величины химсдвигов карбеновых атомов углерода значительно смещены относительно стандартного диапазона ≈ 200–238 м.д. для комплексов Y(III) и Ce(IV). Однако, напротив, ^{1}H ЯМР спектры **1.62**, содержащего мезитильный заместитель в лиганде, указывают на более высокую симметрию комплекса в растворе (C3), при этом карбеновые атомы углерода трех лигандов в ^{13}C ЯМР-спектре представлены в виде одного сигнала с химсдвигом 184.2 м.д. Различия в ориентации лигандов относительно металлоцентра авторы объясняют строением заместителей при имидалольных фрагментах карбеновых лигандов. Так, плоские мезитильные заместители легче упаковываются в координационной сфере, чем объемные *трет*-бутильные. Кроме того, такое различие объясняет неудачи в синтезе более стерически объёмных трис(лигандных) NHC-арилоксидных производных РЗЭ.

Рентгеноструктурное исследование комплексов церия **1.60** и **1.62** показало, что в обоих случаях ион церия находится в искаженном октаэдрическом окружении образованном тремя бидентатными лигандами. Средние расстояния Ce–C_{NHC} для трех лигандов составляют 2.742(6) Å и 2.814(3) Å для **1.60** и **1.62**, соответственно, что находится в стандартном диапазоне длин связей в аналогичных производных. Авторы отметили, что расстояние Ce–C_{NHC} в **1.62** является самым большим среди известных в карбеновых комплексах церия, что указывает на потенциально высокую хемилабильность комплекса, а близость лигандов в координационной сфере металла способна приводить к π-π-взаимодействиям между имидазольным фрагментом одного лиганда и мезитильным заместителем другого (расстояния между центроидами 4.36 Å).

Попытки авторов синтезировать гетеролептические арилоксидные карбеновые комплексы церия путём реакций арилоксидных солей имидазолия с эквимольными количествами Li(THF){Ce[N(Pr^i_2)$_4$]} привели к образованию полиядерных комплексов церия, содержащих мостиковые атомы брома, с низкими выходами. Максимальные выходы комплексов **1.65** и **1.66** составили 20% и 38%, соответственно, и были достигнуты при добавлении дополнительного источника бромид-иона Bu^n_4NBr (Схема 1.24).

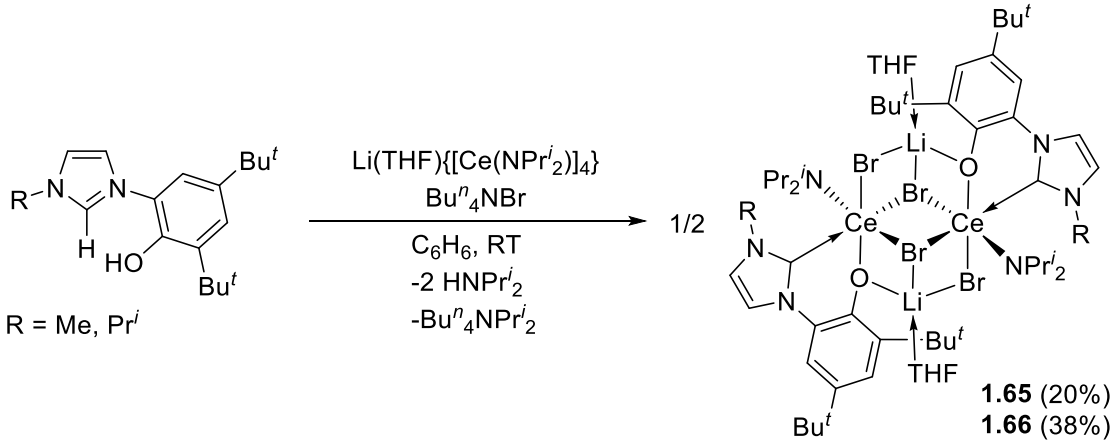
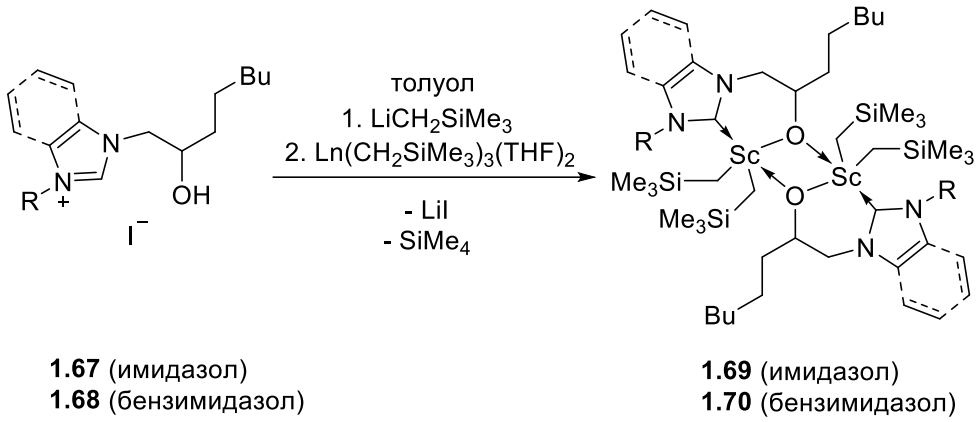


Схема 1.24. Синтез биядерных арилоксидных комплексов Sc, Y, Lu

Еще одной публикацией в области комплексов РЗМ с функционализированными NHC стала работа, посвященная синтезу биядерных тетра(алкильных) комплексов редкоземельных металлов **1.69**–**1.70**, содержащих менее объемные алкоксизамещенные N-гетероциклические карбеновые лиганды (Схема 1.25) [47]. Соединения имеют димерное строение за счет мостиковых алкоксидных атомов кислорода. Димеризация становится возможной за счет меньшей стерической нагрузки, создаваемой алкоксид-карбеновым лигандом в координационной сфере иона металла.



1.67 (имидазол)
1.68 (бензимидазол)

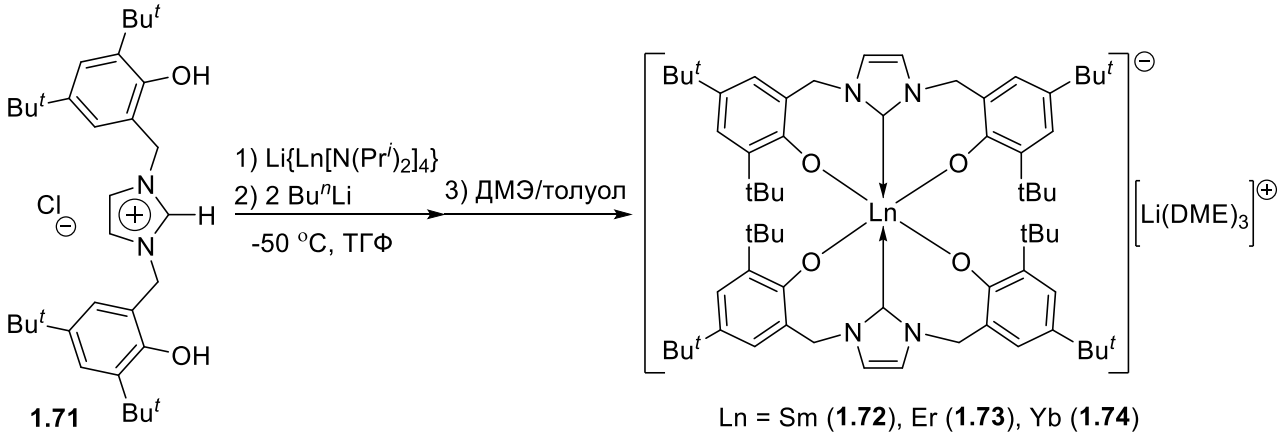
1.69 (имидазол)
1.70 (бензимидазол)

Схема 1.25. Синтез алкильных комплексов скандия **1.69**–**1.70**

Дикатионные алкильные комплексы скандия, образующиеся при обработке комплексов **1.69**–**1.70** двумя эквивалентами бората, способны промотировать полимеризацию изопрена с умеренной *цис*-1,4-селективностью (84.3%). Преимущественное содержание *цис*-1,4-звеньев в образующихся полимерах связано с наличием нескольких вакантных мест в координационной сфере иона металла. Авторы отмечают, что на основе полученных ими данных могут быть разработаны эффективные способы молекулярного дизайна катализаторов полимеризации изопрена.

1.3. Комплексы редкоземельных металлов с бис(феноксидными) лигандами, содержащими NHC-линкеры

Продолжением развития области исследования комплексообразования РЗМ с арилокси-карбеновыми лигандами стал переход к новым гибким бис(фенолятным) лигандам, содержащим имидазольный линкер [48]. Авторами была проведена серия реакций амидных производных Li(THF){Ln[N(Pr^i)$_2$]$_4$} (Ln = Sm, Er, Yb), Sm[N($SiMe_3$)$_2$]$_3$ с *про*-карбеновым лигандом **1.71** с последующим действием различных сильных оснований. В случае проведения реакции Li(THF){Ln[N(Pr^i)$_2$]$_4$} с солью имидазолия **1.71** в ТГФ, обработки реакционной смеси *н*-BuLi и кристаллизации из смеси ДМЭ/толуол изоструктурные производные **1.72**–**1.74** были получены в виде анионных комплексов с общей формулой $[Li(DME)_3]^+[Ln(L)_2]^-$ (Ln = Sm, Er, Yb) (Схема 1.26).



1.71

Схема 1.26. Синтез бис(бисфенолятных) комплексов Ln (Ln = Nd, Sm, Er) **1.72**–**1.74**

Исследование строения комплексов **1.72**–**1.74** методом РСА показало, что координационное окружение металлоцентра обладает искаженной октаэдрической геометрией, при этом два бис(арилоксид)-карбеновых лиганда принимают меридиональную конфигурацию с нахождением двух атомов кислорода (по одному от каждого лиганда) в аксиальных положениях. Диэдральные углы между карбеновыми фрагментами лигандов составляют 76.8° (для **1.72**), 82.6° (для **1.73**) и 95.3° (для **1.74**). Средние расстояния Ln–C_{NHC} составляют 2,608(7) Å (Sm), 2,515(7) Å (Er) и 2,504(8) Å (Yb), что сравнимо с расстояниями в родственных карбеновых комплексах [24,27,28,31,32,34,36].

Авторам также удалось получить два *ate*-комплекса самария, содержащих катион лития или натрия. Синтез комплексов проводили в схожих условиях, в качестве растворителей для перекристаллизации использовали ТГФ и ДМЭ (Схема 1.27). В кристаллическом состоянии атом самария в соединениях **1.75**, **1.76** имеет искаженно-октаэдрическое координационное окружение. Однако, в отличие от конфигурации, реализованной в комплексах **1.72**–**1.74**, два карбеновых лиганда располагаются в аксиальных позициях. Различие в структурах комплексов **1.72**–**1.74** и **1.75**–**1.76** авторы связывают со способностью 1,2-диметоксиэтана смещать равновесие в сторону образования разделенных ионных пар [49].

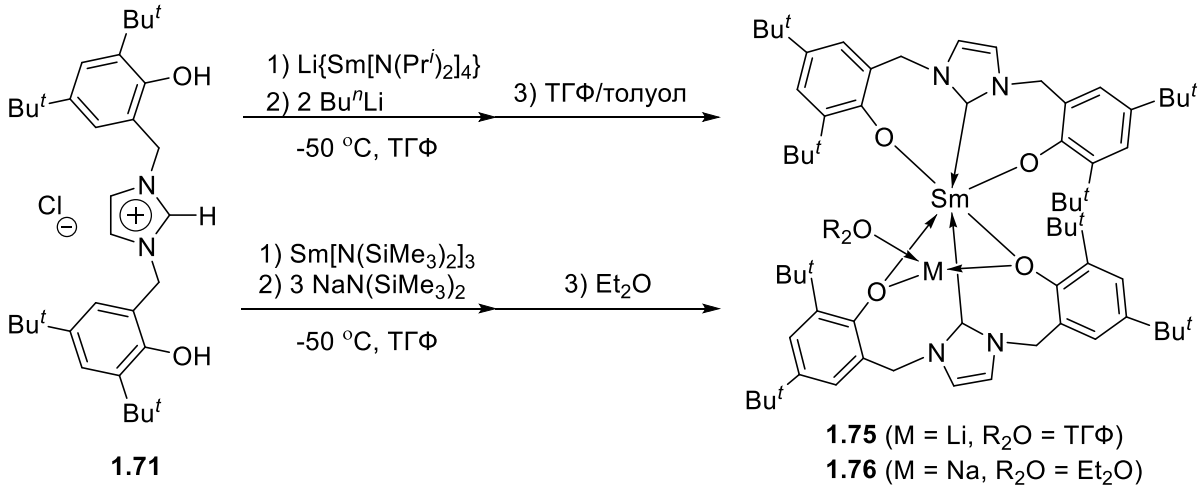


Схема 1.27. Синтез тетра(фенолятных) *ate*-комплексов Sm **1.75**–**1.76**

Таким образом, авторы статьи продемонстрировали возможность образования ионных пар или *ate*-комплексов лантаноидов, в зависимости от состава реакционной смеси.

В 2014 году группой Zhiquan Shen была опубликована статья, посвященная исследованию гетеробиметаллических бис(фенолятных) карбеновых комплексов лантаноидов [50]. Работа направлена на изучение возможности применения карбеновых комплексов лантаноидов в гомогенном катализе. Авторами получена серия комплексов Nd, Sm, La, Y, аналогичных опубликованным группой Qi Shen, [48], однако содержащим дигидроимидазольный мостик в составе бис(арилоксидного) лиганда (Схема 1.28).

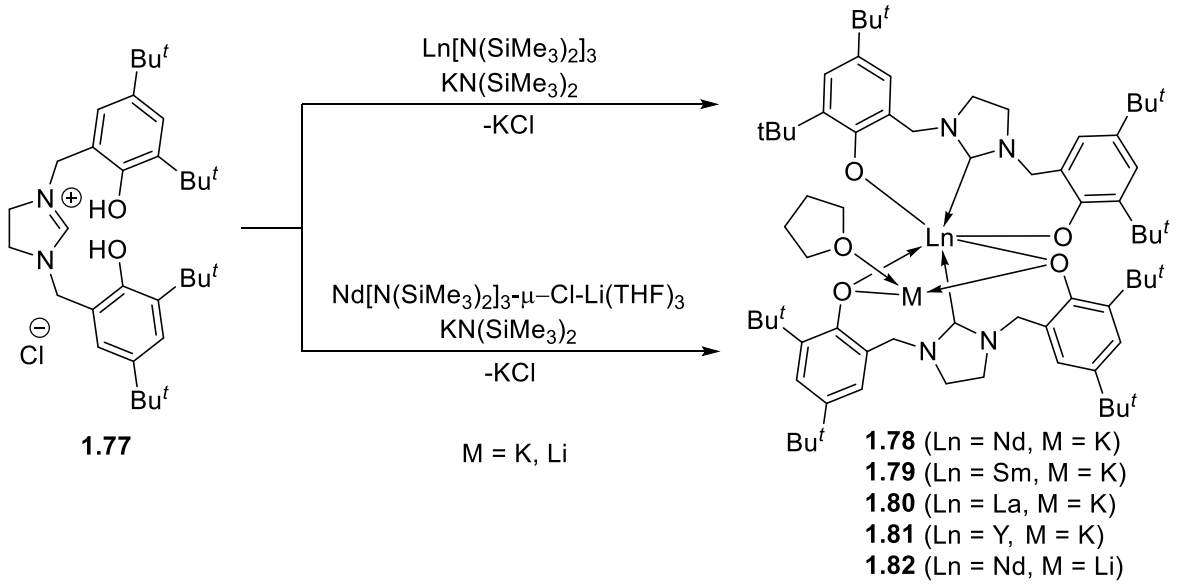


Схема 1.28. Синтез тетра(фенолятных) комплексов Ln (Ln = Nd, Sm, La, Y) **1.78**–**1.82**

В продолжение исследования авторами был разработан новый пинцерный фенолятный лиганд, содержащий карбеновый линкер с расширенным циклом (Схема 1.29) [51]. Лиганд был использован для получения *ate*-комплексов лантаноидов **1.84**–**1.88**, аналогичных по своему строению соединениям **1.78**–**1.82**.

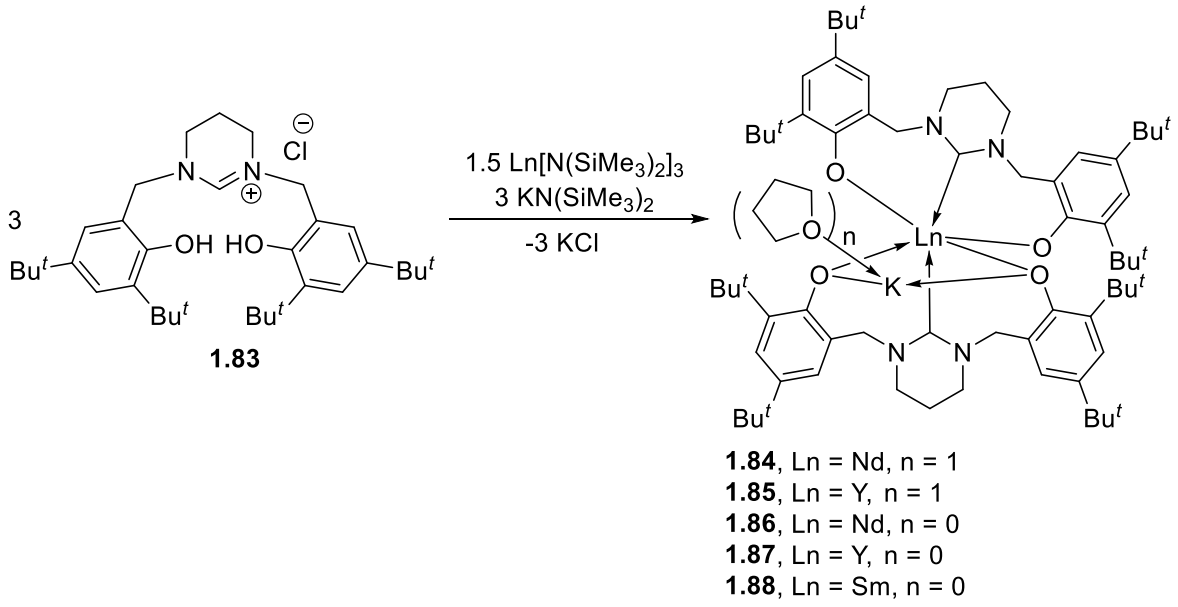
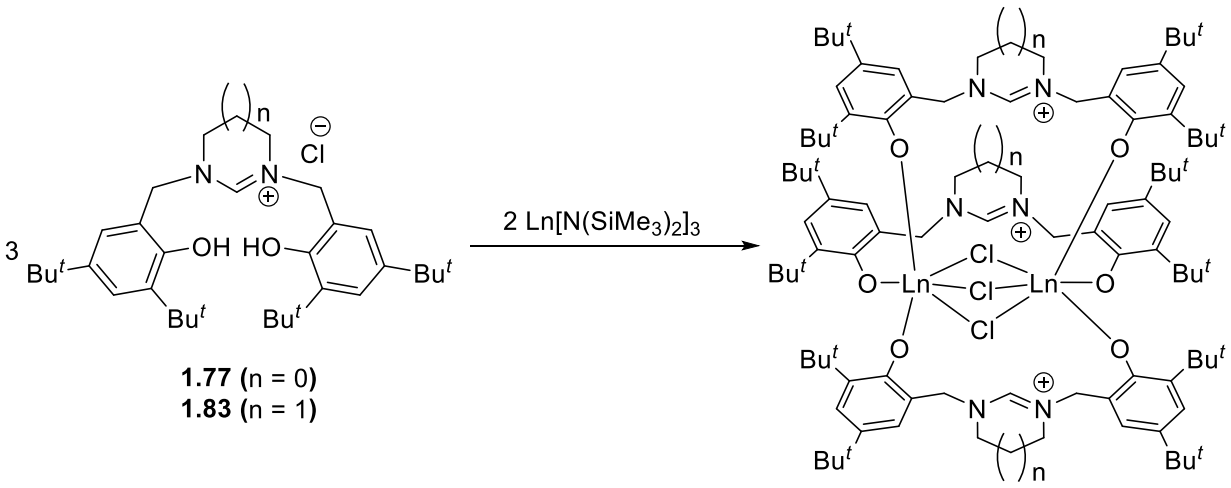


Схема 1.29. Синтез тетра(фенолятных) комплексов Ln (Ln = Nd, Y, Sm) **1.84**–**1.88**

Также авторами была продемонстрирована возможность образования биядерных хлоридных комплексов **1.89**–**1.91** (Схема 1.30).



1.77 (n = 0)
1.83 (n = 1)

1.89, Ln = Sm, n = 1
1.90, Ln = Y, n = 1
1.91, Ln = Sm, n = 0

Схема 1.30. Синтез трис(фенолятных) комплексов Ln (Ln = Y, Sm) **1.89**–**1.91**

1.4. Комплексы редкоземельных металлов с циклопентадиенил-, инденил- и флуоренил-функционализированными NHC лигандами

Одним из значительных направлений в развитии химии карбеновых производных РЗЭ с середины 2000-х годов являлись исследования полусэндвичевых производных РЗЭ. В качестве лигандов использовались различные циклопентадиенильные, инденильные и флуоренильные производные, содержащие дополнительные карбеновые фрагменты, способные координироваться на ионы металлов и приводящие к увеличению стабильности комплексов за счет хелатного эффекта. Пионерскими работами в данном направлении стали публикации группы Dongmei Cui. Для синтеза диалкильных производных Ln авторами были использованы карбензамещенные флуоренильные и инденильные лиганды.

На первом этапе были синтезированы и исследованы комплексы Sc, Y, Lu с карбензамещенным инденильным лигандом [37]. Используемый авторами лиганд был получен по модифицированным литературным методикам с выходом 65.2% [52,53]. Карбеновые производные **1.93**–**1.95** могут быть получены по реакциям бромида имидазолия **1.92** с соответствующими алкильными *ate*-комплексами $[Li(THF)_4][Ln(CH_2SiMe_3)_4]$ или путем последовательной реакции депротонирования прекурсора лиганда $LiCH_2SiMe_3$ и взаимодействия с алкильными производными $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Y, Lu) в толуоле (Схема 1.31).

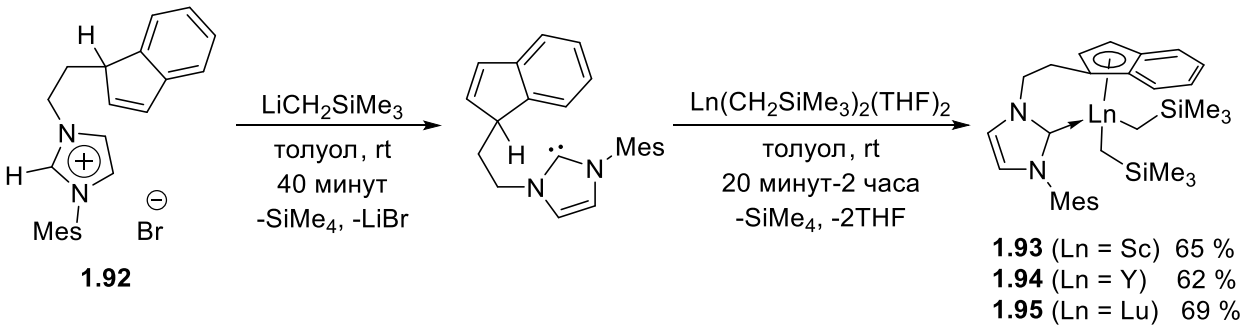


Схема 1.31. Синтез инденильных карбеновых комплексов Sc, Y, Lu

Инденильные комплексы **1.93**–**1.95** были получены с выходами 62–69 % и проанализированы методами ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

ЯМР-исследование подтвердило предполагаемое строение комплексов, кроме того, указав на наличие диастереотопных протонов алкильных групп Me_3SiCH_2–Ln и их дополнительного расщепления на атоме иттрия в Y–CH_2SiMe_3-фрагменте ($^2J_{HH}$ = 10.8 Гц, $^2J_{YH}$ = 2.8 Гц). Характеристические сигналы карбенового углерода в ^{13}C ЯМР спектрах комплексов Sc, Y, Lu обладают химическими сдвигами δ = 188.01 (уш. с, Sc–C), 191.23 (д, J_{YC} = 46.0 Гц, Y–C) и 199.92 (с, Lu–C) соответственно. Величины химсдвигов сопоставимы с ранее известными для аналогичных карбеновых производных [19,24].

Согласно данным рентгеноструктурного исследования, комплексы изоструктурны и не содержат координированных молекул ТГФ, а ионы металлов находятся в тетрагональном координационном окружении, образованном двумя Me_3SiCH_2-группами в *цис*-положениях, k^1–C_{NHC} и инденильным фрагментом, связанным с металлоцентром по η^5-типу. Расстояния Ln–C_{NHC} составляют 2.350(3)–2.501(3) Å и близки к длинам связей в карбеновых производных Ln^{3+} [24].

Серия публикаций продолжилась в 2008 [54], 2009 [55], 2013 [56], 2018 [57] годах. Для получения флуоренильных комплексов **1.96**–**1.101** использовался подход, заключающийся в предварительном депротонировании прекурсора NHC-лиганда и его реакции с трис(алкильными) производными $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Y, Ho, Lu, Dy, Er) (Схема 1.32).

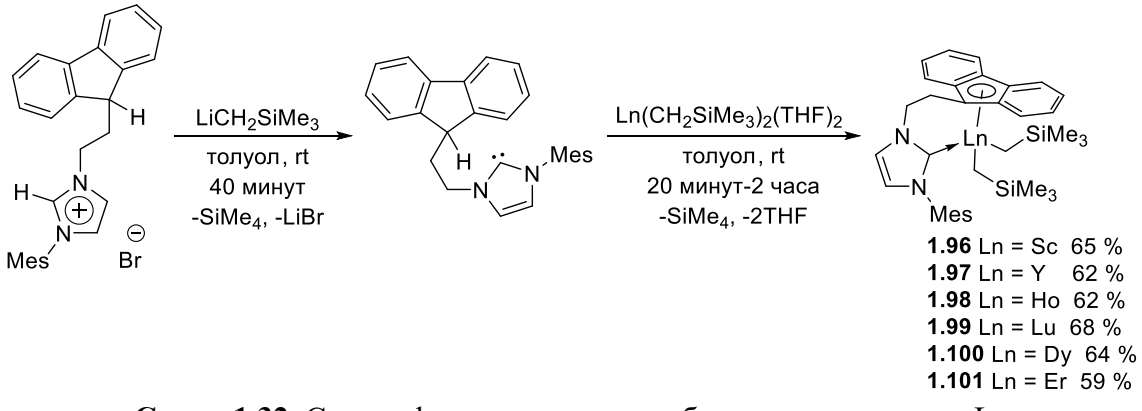


Схема 1.32. Синтез флуоренильных карбеновых комплексов Ln

Рентгеноструктурное исследование комплексов с флуоренильным лигандом **1.96**–**1.101** показало, что, как в случае инденильных производных, соединения мономерны и не содержат координированного ТГФ. Ионы Ln^{3+} находятся в тетраэдрическом координационном окружении, связываясь с лигандом по κ^1- и η^5-типам. Полученные комплексы хиральны; алкильные группы $-CH_2SiMe_3$ располагаются в *цис*-положениях в эндо/экзо конформациях, что также было подтверждено методом ^{1}H ЯМР по наличию диастереотопных протонов ($C\underline{H}_2SiMe_3$). Данные ^{13}C ЯМР также подтвердили сохранение $Ln{\leftarrow}C_{NHC}$ координации карбенового фрагмента лиганда в растворе. Было установлено, что сигналы карбенового углерода в ^{13}C ЯМР спектрах комплексов Sc, Y, Ho, Lu обладают химсдвигами δ = 187.64 м.д. (уш. с, Sc–C), 190.77 м.д. (д, J_{YC} = 45.8 Гц, Y–C) и 199.18 м.д. (с, Lu–C). Величины длин связей $Ln–C_{NHC}$ составляют 2.343(4) Å (Sc–C), 2.484(3) Å (Ho–C), 2.431(3) Å (Lu–C), 2.502(5) Å (Dy–C) и 2.557 Å (Er–C), и лежат в стандартном диапазоне для аналогичных соединений [37].

Кроме того, в данной работе авторами был синтезирован и охарактеризован инденильный карбеновый комплекс гольмия **1.102** (Схема 1.33). Было установлено, что комплекс имеет строение аналогичное ранее исследованным инденильным производным Sc, Y, Lu **1.93**–**1.95**. В инденильном производном **1.102** ион Ho^{3+} менее экранирован лигандом по сравнению с флуоренильным аналогом **1.98**, а длина связи $Ho–C_{NHC}$ составляет 2.490(2) Å.

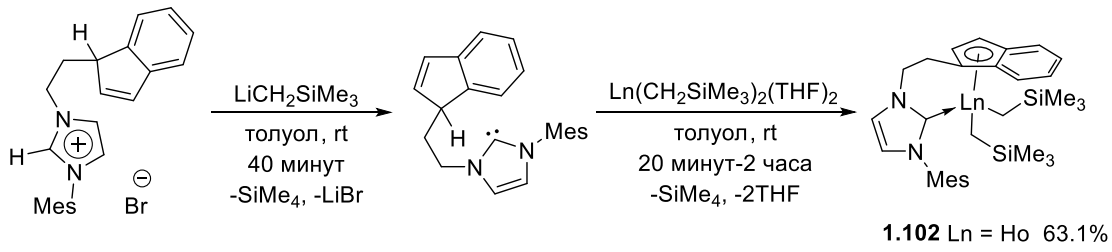


Схема 1.33. Синтез инденильного карбенового комплекса Ho

Было обнаружено, что инденильные комплексы проявляют каталитическую активность в полимеризации изопрена. Трехкомпонентные каталитические системы $[Ln]/2[Ph_3C][(C_6F_5)_4B]/AlEt_3$ продемонстрировали умеренную активность, но высокую селективность. В течение 12 часов достигалась максимальная конверсия 1000 эквивалентов мономера, равная 80%. Полученный полимер

характеризуется средней молекулярной массой (M_n) 37 000, низким индексом полидисперсности (1.44) и преимущественным содержанием 3,4-звеньев (91%).

В 2009 году авторы сообщили о синтезе и исследовании карбеновых производных Sc и Lu с флуоренильным лигандом, модифицированным путем введения *трет*-бутильных групп в положения 2,7 [55]. Комплексы **1.104**–**1.105** были синтезированы по стандартной методике последовательной обработкой соли имидазолия **1.103** эквимолярными количествами $LiCH_2SiMe_3$ и $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Lu) [54] (Схема 1.34).

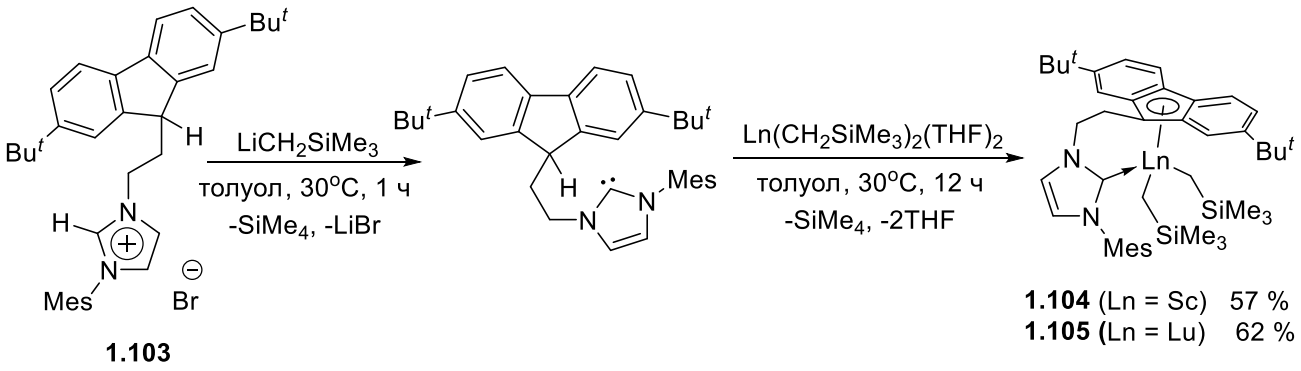


Схема 1.34. Синтез флуоренильных карбеновых комплексов Sc и Lu

Полученные комплексы не содержат ТГФ и мономерны в кристаллическом состоянии. Согласно данным ^{1}H ЯМР, как и в предыдущих публикациях, комплексы сохраняют свое строение в растворе за счёт прочного связывания лиганда с металлоцентром, что проявляется в неэквивалентности *цис*-Me_3SiCH_2 алкильных групп (эндо/экзо) и приводит к хиральности комплексов. В ^{13}C ЯМР спектрах комплексов Sc и Lu представлены сигналы карбеновых атомов углерода, связанных с металлоцентрами, с химсдвигами 187.68 м.д. (Sc–C) и 199.08м.д. (Lu–C). По данным рентгеноструктурного анализа, флуоренильный NHC лиганд связан с металлами по η^5/κ^1-типам координации, а ионы металлов находятся в тетраэдрическом координационном окружении.

В данной работе авторами также было продемонстрировано, что каталитические системы на основе флуоренильных производных скандия и лютеция **1.96** и **1.99** (комплекс/$AlBu^i_3$/$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$) превосходят системы инденильных 2,7-ди-*трет*-бутил-флуоренильных комплексов **1.104**–**1.105** в

реакциях сополимеризации этилена и норборнена. Авторы связывают данные различия с природой металла, а также электронными и стерическими характеристиками вспомогательного лиганда.

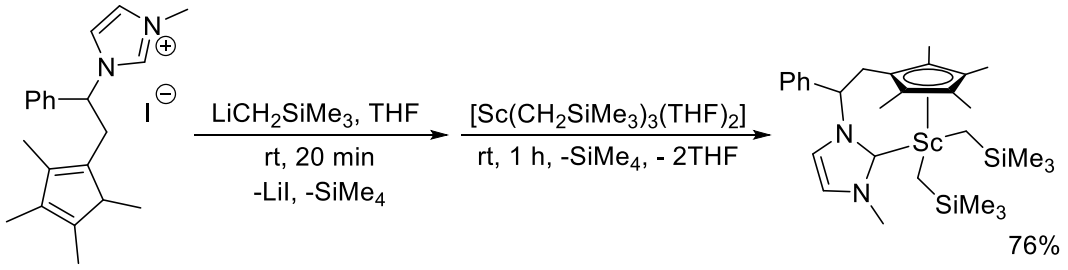
Микроструктуры полученных сополимеров содержат случайные или чередующиеся звенья, в зависимости от соотношения норборнен/этилен. Авторы значительно увеличили структурное разнообразие диалкильных производных РЗЭ с флуоренильными NHC лигандами и изучили каталитическую активность всей библиотеки ранее полученных диалкильных производных. Также авторы оценили взаимосвязь между структурой комплексов и их каталитической активностью в реакциях сополимеризации этилена с норборненом.

Флуоренильный комплекс скандия **1.96** оказался наиболее каталитически активным в реакциях сополимеризации. Совместно с $AlBu^{i}_{3}$ и $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ комплекс **1.96** способен инициировать сополимеризацию этилена и гексена-1 при температуре 40 °C и нормальном давлении этилена. Активность комплекса составила 4120 кг·моль$_{Sc}^{-1}$ч$^{-1}$атм$^{-1}$, а образовавшийся сополимер содержал 20.2% звеньев гексена, при этом аналогичные производные Dy (**1.100**) и Er (**1.101**) оказались инертны.

В реакции сополимеризации этилена с октеном-1 активность составила 3640 кг·моль$_{Sc}^{-1}$ч$^{-1}$атм$^{-1}$ Содержание звеньев октена в продуктах сополимеризации варьировалось от 2.1% в 38.7% в зависимости от исходного соотношения этилен/октен-1. Таким образом, изменение соотношения мономеров позволило варьировать физико-механических свойств сополимеров – были получены как эластомеры, так и кристаллические сополимеры с температурой плавления до 103.6 °C. В данной публикации авторами было наглядно продемонстрировано преимущество карбеновых производных скандия в катализе реакций полимеризации над комплексами других металлов, обладающих большим ионным радиусом, таких как Dy^{3+} и Er^{3+}.

В 2013 году группой Zhaomin Hou было опубликована статья о синтезе, исследовании стояния и каталитической активности полусэндвичевого диалкильного комплекса скандия **1.107** с циклопентадиенильным лигандом

содержащим N-гетероциклический карбеновый фрагмент [58]. Комплекс **1.107** был получен путем депротонирования прекурсора карбенового лиганда $LiCH_2SiMe_3$ и последующей реакции с $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ в растворе ТГФ с выходом 76% (Схема 1.35).



1.106 **1.107**

Схема 1.35. Синтез полусэндвичевого бис(алкильного) карбенового комплекса Sc

Полученный комплекс **1.107** представляет собой бесцветные кристаллы, стабильные при комнатной температуре и растворимые в ТГФ, толуоле, бензоле и гексане. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, ион Sc^{3+} связан с лигандом по η^5- и κ^1- типам за счет анионного циклопентадиенильного и координированного карбенового фрагментов, при этом алкильные группы CH_2SiMe_3 неэквивалентны (эндо-/экзо-) за счет стерического влияния NHC-фрагмента лиганда, прочно связанного с металлоцентром. Расстояние $Sc–C_{NHC}$ составляет 2.355(5) Å и лежит в стандартном диапазоне для аналогичных карбеновых производных [37].

Авторами было установлено, что **1.107** в сочетании с $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ обладает каталитической активностью в реакции полимеризации 1,5-гексадиена с образованием нерастворимого кросс-связанного полимера с 100% конверсией за 1 минуту, а в случае полимеризации 1,6-гептадиена в течение 10 минут происходит количественное образование MCH (*цис*/*транс*) и ECP (*цис*/*транс*) изомеров в соотношении 85 (85/15) и 15 (36/64) с достаточно узким молекулярно-массовым распределением: M_w/M_n = 1.73; $M_n = 2.2 \cdot 10^4$; $T_{стекл}$ = 83 °C (Схема 1.36).

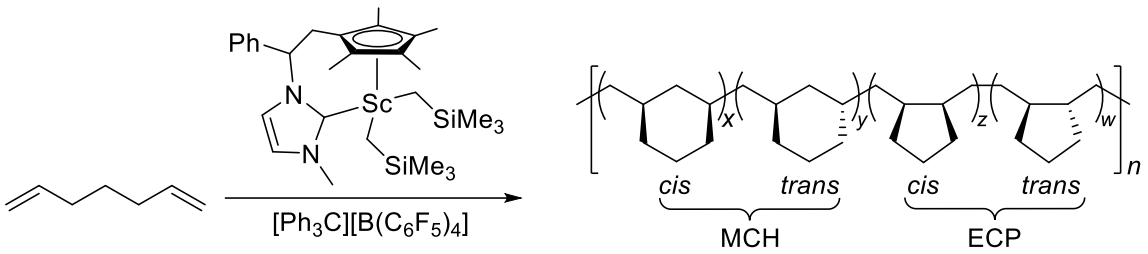


Схема 1.36. Полимеризация 1,6-гептадиена в присутствии комплекса скандия **1.107**

В случае полимеризации изопрена, а также сополимеризации изопрена с 1,5-гексадиеном и 1,6-гептадиеном комплекс не проявил каталитической активности в тех же условиях.

В 2018 году в продолжение предыдущих исследований группой Dongmei Cui была опубликована работа, посвященная синтезу диалкильного комплекса скандия с модифицированным карбензамещенным флуоренильным лигандом [57]. Был получен диалкильный комплекс скандия **1.109** (Схема 1.37) [54].

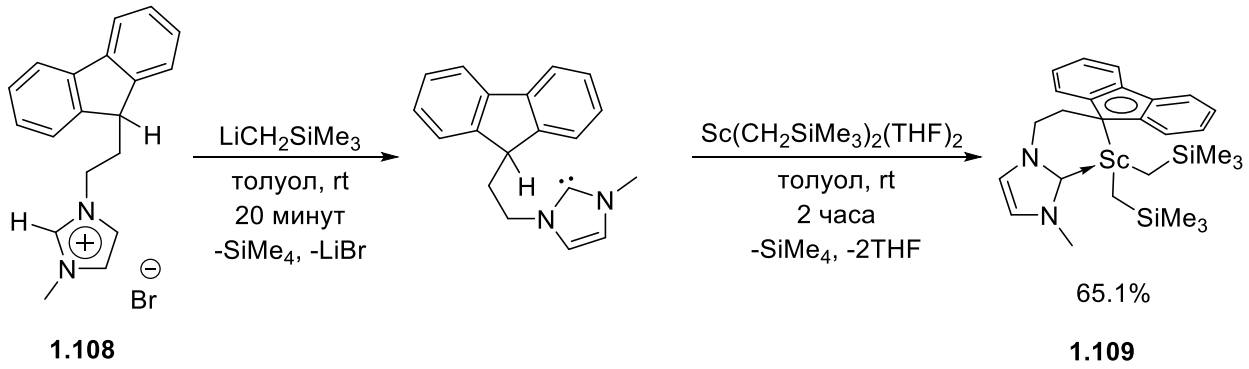


Схема 1.37. Синтез диалкильного комплекса скандия с флуоренильным NHC-лигандом

Согласно данным рентгеноструктурного исследования, полученный комплекс имеет строение, аналогичное ранее описанному флуоренильному комплексу скандия [54]. Расстояние Sc–C(NHC) составляет 2.339(3) Å и практически не отличается такового в родственных комплексах скандия [54,55]. В ^{13}C ЯМР спектре сигнал карбенового углерода, связанного со скандием, представлен в виде уширенного синглета с химическим сдвигом 186.9 м.д. и лежит в стандартном диапазоне для аналогичных комплексов [54].

Авторами была исследована каталитическая активность комплекса в реакциях сополимеризации этилена и стиролов различного строения. Комплекс **1.109** в составе каталитической системы **1.109**/[$PhMe_2NH$][$B(C_6F_5)_4$)]/[$AlBu^i_3$]

(1/1/20) позволяет осуществлять сополимеризацию *пара*-метоксистирола с этиленом с активностью $3.19 \cdot 10^5$ г·моль$_{Sc}^{-1}$ ч$^{-1}$, что в 10 раз превосходит активность комплекса скандия **1.98** с мезитилзамещенным флуореновым лигандом [54]. При этом комплекс **1.109** не способен инициировать гомополимеризацию стиролов с полярными заместителями.

Стоит отметить, что полученные сополимеры почти полностью состоят из чередующихся звеньев (стирол/этилен = 1/1). Увеличение каталитической активности авторы связывают с более открытой для координации мономеров координационной сферой металла за счёт менее объёмного метильного заместителя по сравнению с 2,4,6-триметилфенильным в аналогичном комплексе (углы Ср$_{(флуорен)}$-Sc-C$_{NHC}$ = 100.1° (Me) против 105.5° ($Me_3C_6H_3$)). Применение объемных лигандных систем для комплексов скандия, обладающего наименьшим ионным радиусом среди РЗМ, экранирует металлоцентр, препятствуя подходу молекулы мономера и, как следствие, его координации.

1.5. Комплексы редкоземельных металлов с другими анионными хемилабильными лигандами, содержащими фрагменты NHC

Опубликованная в 2002 году работа Уолтера Зиберта, посвященная борогидридному карбеновому производному скандия **1.111** (Схема 1.38) [59], стала одним из первых исследований комплексов скандия и иттрия, содержащих координированные карбеновые лиганды. Ранее авторами был разработан и успешно применен для синтеза комплексов марганца [60,61] новый карбеновый лиганд на базе 3-боран-1,4,5-триметилимидазола. На основе данного лиганда было получено литиевое производное **1.110**, в результате реакции 4-х эквивалентов которого с трихлоридом скандия в растворе ТГФ в присутствии ДМЭ происходило образование анионного тетра(карбенового) комплекса скандия.

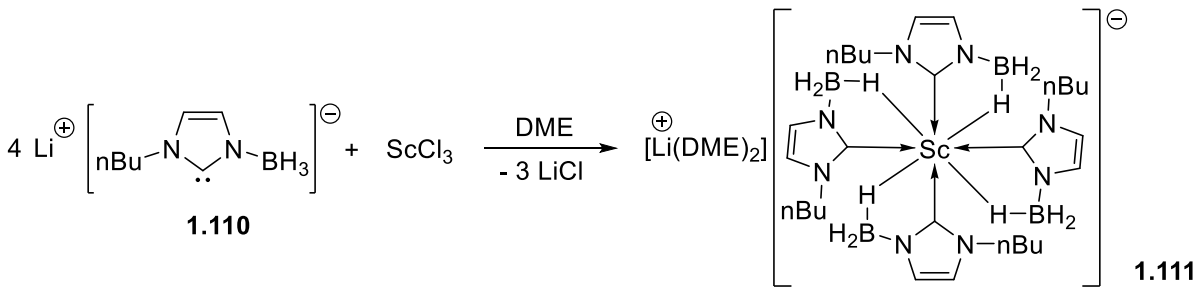


Схема 1.38. Образование комплекса **1.111**

Полученный комплекс **1.111** был исследован методом рентгеноструктурного анализа, который показал, что ион скандия находится в псевдотетраэдрическом координационном окружении, обладая при этом координационным числом, равным 8, за счет наличия Sc···H-BH_2 взаимодействий. Длины связей Sc–C отличаются незначительно и лежат в диапазоне 2.295–2.322(4) Å. Примечательным фактом является то, что данный анионный комплекс Sc формально представляет собой 16-ти электронный комплекс, что является редким примером для производных скандия. Кроме того, эта работа является первым описанием карбеновых производных скандия.

В 2008 году Dongmei Cui был описан синтез прекурсора пинцерного карбенового лиганда **1.112** на базе 2-бром-*мета*-ксилола, содержащего два карбеновых фрагмента (Схема 1.39) [36].

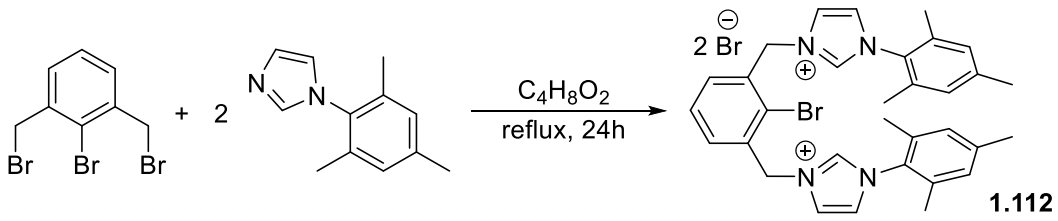


Схема 1.39. Синтез предшественника карбенового лиганда **1.112**

На основе **1.112** были синтезированы комплексы Sc, Lu, Sm, Y, La, Nd, Gd, Dy, Ho, Tm (Схема 1.40). Реакции хлоридов соответствующих металлов с 1 экв. прекурсора лиганда и 3 экв. *н*-BuLi приводили к образованию дибромидных моноанионных пинцерных производных **1.113**–**1.122** [62].

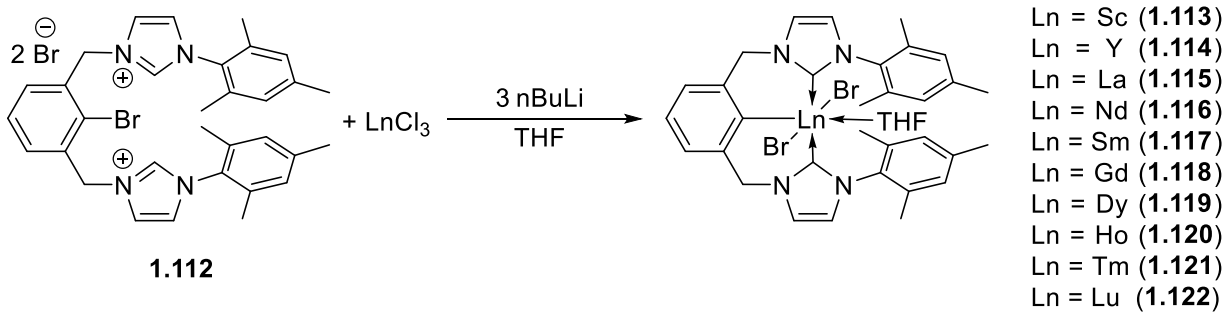


Схема 1.40. Синтез дибромидных комплексов **1.113**–**1.122**

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что все полученные комплексы **1.113**–**1.122** обладают мономерным строением, а тридентатный пинцерный лиганд связан с металлоцентром по типу *к*C:*к*C:*к*C' и принимает псевдомеридиональную конформацию, при этом два N-арильных кольца почти параллельны друг другу и координированному ТГФ. Два атома брома расположены в *транс*-положениях с большими валентными углами (от 166,05(4)° до 171,17(7)°). Таким образом, металлоцентр находится в квадратно-бипирамидальном координационном окружении. Средние длины связей Ln–C_{NHC} составляют 2.390(8)–2.585(7) Å и попадают в стандартный диапазон длин связей Ln–C. Длины связей Ln–C(фенил) составляют 2.341(8)–2.575(8) Å.

Другим важным классом карбеновых лигандов, используемых для синтеза комплексов РЗЭ, стали карбены, функционализированные амидинатными и амидатными фрагментами. Введение данных групп способствовало увеличению прочности связывания лиганда с металлоцентром за счет хелатного эффекта и

повышению стабильности комплексов по отношению к лигандному обмену. Так, в 2014 году группой Dongmei Cui были опубликованы синтез и строение комплексов лютеция с амидин-функционализированными NHC. Была исследована каталитическая активность полученных соединений в полимеризации изопрена и сополимеризации изопрена с *ε*-капролактоном [63]. Для синтеза комплексов лютеция был использован разработанный авторами карбеновый лиганд, полученный с выходом 79% с помощью последовательных реакций гидробромида $Mes(Im)CH_2CH_2NH_2{\cdot}(HBr)$ с триэтиламином и PhC(Cl)N(dipp). Исходный имидазолсодержащий прекурсор был синтезирован с использованием модифицированной методики получения функционализированных NHC лигандов [64]. Для синтеза алкильного производного лютеция **1.123** использовалась реакция депротонирования соли имидазолия при помощи $LiCH_2SiMe_3$ с последующим добавлением трис(алкильного) комплекса лютеция $Lu(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ в толуоле (Схема 1.41).

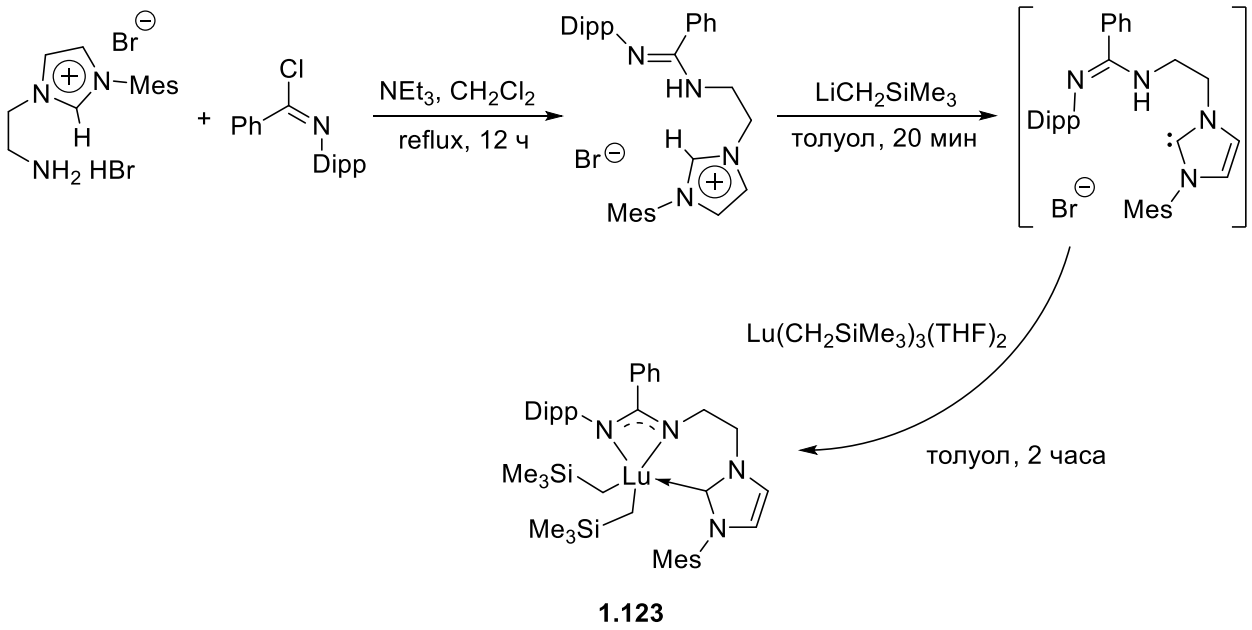


Схема 1.41. Синтез бис(алкильного) комплекса лютеция **1.123**

Комплекс был получен с выходом 62.9% кристаллизацией из насыщенного раствора в толуоле в течение 2 суток при температуре –30 °C. ЯМР-спектр комплекса **1.123** содержит характерный набор сигналов лиганда и Me_3SiCH_2-

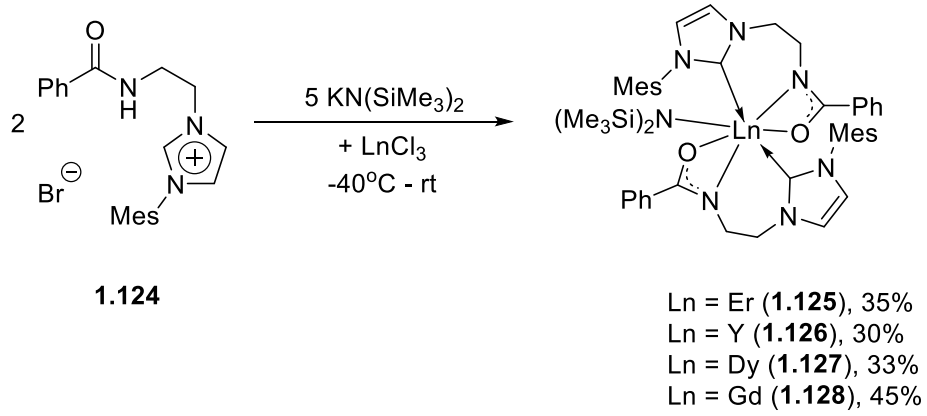
групп. Так, было установлено, что протоны CH_2-фрагментов алкильных групп диастереотопны, а их сигналы в ^{1}H ЯМР спектре проявляются в виде двух дублетов CH_AH_B с химсдвигами δ (м.д.) = −0.62/−0.65 и −0.82/−0.85, $^2J_{HH}$ = 11.2 Гц (в Lu–CH_2SiMe_3). Химический сдвиг сигнала карбенового углерода Lu–C_{NHC} в ^{13}C ЯМР спектре **1.123** составляет 199.66 м.д. и очень близок к значению, наблюдаемому для ранее известного производного лютеция, содержащего карбензамещенный флуоренильный лиганд (Flu-NHC)Lu(CH_2SiMe_3)$_2$ (199.18 м.д.) [54].

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, ион Lu^{3+} связан с тридентатным NNC-лигандом и двумя алкильными Me_3SiCH_2-группами и находится в искаженном тетрагональном координационном окружении. В отличие от родственных бензамидинатных производных РЗЭ [PhC(NAr)$_2$]Y(CH_2SiMe_3)$_2$(THF) [65], комплекс не содержит молекул координированного ТГФ, что авторы связывают связано с сильным электрон-донирующим эффектом и стерической нагрузкой, создаваемой за счет присутствия NHC лиганда. Расстояние Lu−C_{NHC} составляет 2.516(4) Å, что сравнимо с длинами связей Lu−C_{NHC} в карбеновых производных лютеция [37,54].

Комплекс лютеция **1.123** продемонстрировал превосходную активность и высокую 3,4-селективности в «живой» полимеризации изопрена (до 99.3% 3,4-звеньев). Примечательно, что 3,4-селективность практически не зависит от температуры реакции, соотношения мономера и катализатора, а также растворителей и бороорганических соединений, что предполагает образование активных частиц с высокой термической стабильностью. Кроме того, катализатор на основе **1.123** может инициировать сополимеризацию полярного мономера *ε*-капролактона с селективным получением диблок-сополимеров 3,4-PIP- *ε*-PCL.

Продолжением развития данного направления стала публикация 2018 года группы Shaowu Wang, посвященная синтезу, изучению строения четырех комплексов (Er, Y, Dy, Gd) с амидат-функционализированным карбеновым лигандом **1.125**–**1.128**. Была исследована каталитическая активность полученных соединений в реакциях гидроборирования неактивированных иминов и нитрилов

[66]. Прекурсор карбенового лиганда был синтезирован по стандартной методике по реакции N-(2-бромоэтил)-бензамида и 1-мезитилимидазола с выходом 98%. Комплексы Er, Y, Dy, Gd были получены по реакциям прекурсора карбенового лиганда **1.124** с 5 эквивалентами $KN(SiMe_3)_2$ и $LnCl_3$ (Ln = Er, Y, Dy, Gd) в ТГФ при –40 °C с выходами 35, 30, 33, 45%, соответственно (Схема 1.42).



1.124

Ln = Er (**1.125**), 35%
Ln = Y (**1.126**), 30%
Ln = Dy (**1.127**), 33%
Ln = Gd (**1.128**), 45%

Схема 1.42. Синтез амидатных комплексов Er, Y, Dy, Gd

Исследование комплекса Y методом ЯМР-спектроскопии показало, что карбеновый углерод в спектре ^{13}C ЯМР представлен в виде дублета с химсдвигом 197.2 м.д. и КССВ $^1J_{YC}$ = 27.5 Гц. Авторами было отмечено, что химсдвиг C_{NHC} находится в стандартном диапазоне величин, наблюдаемых для аналогичных карбеновых производных иттрия, однако величина КССВ $^1J_{YC}$ меньше, чем в предыдущих работах [37]. Согласно данным РСА, комплексы **104**–**107** изоморфны, не содержат координированных молекул ТГФ, а ионы металлов находятся в семикоординационном окружении, образованном двумя карбеновыми атомами углерода, двумя κ^2-амидатными группами и амидной группой. Величины расстояний Ln–C составляют 2.618(9) и 2.785(10) Å (Er), 2.640(6) и 2.800(7)Å (Y), 2.645(8) и 2.799(9) Å (Dy), 2.678(10) и 2.817(12)Å (Gd) и сопоставимы с наблюдаемыми в родственных карбеновых комплексах [67,68].

Комплексы катализируют гидроборирование иминов и нитрилов, карбонильных соединений и C=C связей, проявляют толерантность к галоген-, алкил-, гидрокси-, N,N-диметиламино- и нитрогруппам. Количественная конверсия достигалась за 6 часов при 110 °C. Полученные соединения представляют собой первые примеры комплексов, способных катализировать

гидроборирование и иминов, и нитрилов. Хемоселективность реакции гидроборирования возрастала в ряду C=O ≫ C=N > C≡N > CO_2Et > C=C.

Gu были опубликованы две работы, описывающие синтез серии комплексов с пинцерным CNC-бис(карбеновым) лигандом на основе дифениламина [67,68]. Было обнаружено, что при получении амидных комплексов редкоземельных металлов с пинцерным CNC-лигандом условия реакции оказывают ключевое влияние на конечные продукты. Так, реакция дихлорида бис[2-(3-бензилимидазолий)-4-метилфенил]амина с $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ (Ln = Yb, Eu, Sm) в ТГФ при комнатной температуре неожиданно привела к образованию 8,9-дибензил-3,14-диметил-8a,9-дигидро-8H-бензо[4,5]имидазо[2',1':2,3]имидазо-[1,2-a]имидазо[2,1-c]хиноксалина **1.130**, содержащего имидазолильное и пиперидильное кольца и образующегося в результате C–C и C–N сочетания (Схема 1.43).

Замена ТГФ на толуол позволила получить целевой амидный комплекс эрбия **1.131**, однако выход целевого продукта был низким, и в результате образовывался преимущественно 8,9-дибензил-3,14-диметил-8a,9-дигидро-8H-бензо[4,5]-имидазо[2',1':2,3]имидазо[1,2-a]имидазо[2,1-c]хиноксалин. При этом реакция с *н*-BuLi и последующая реакция с $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ в ТГФ при –78 °C позволила получить серию целевых комплексов с пинцерными CNC-лигандами **1.131**–**1.135** (Er, Y, Sm, Eu) в качестве основных продуктов. Наиболее эффективный метод получения комплексов заключается в однореакторной реакции бис(имидазолиевой) соли **1.129** с 5 экв. $NaN(SiMe_3)_2$ с последующей обработкой MCl_3 при –78°C (выходы 32–46 %). Комплексы проявляют высокую активность по отношению к присоединению терминальных алкинов к карбодиимидам с образованием пропиолимидинов, что представляет собой первый пример комплексов редкоземельных металлов с пинцерным CNC лигандом, применяемых для каталитических реакций.

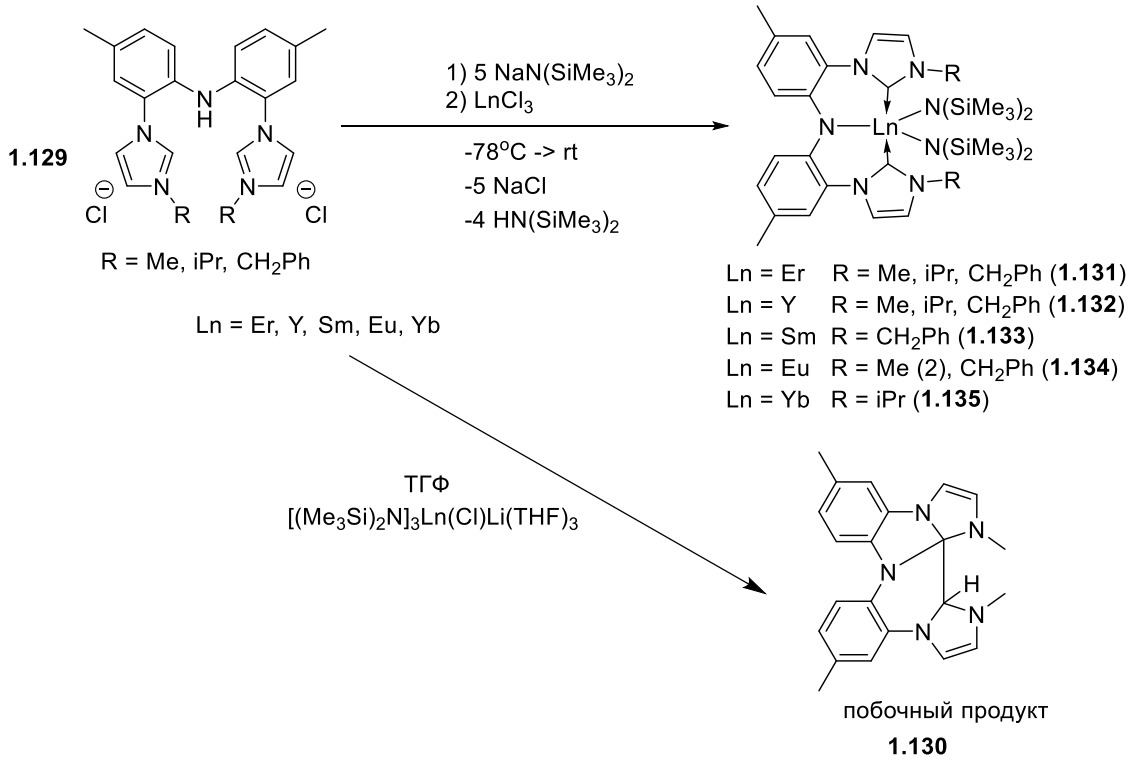


Схема 1.43. Синтез бис(амидных) комплексов РЗМ с пинцерным CNC лигандом

Рассмотренные в литературном обзоре работы в области исследования производных редкоземельных металлов в степени окисления + 3 с нейтральными и анионными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами освещают развитие данного направления в период с 1994 года до настоящего времени. Как было показано выше, введение NHC в комплексы редкоземельных металлов представляет большой интерес для каталитических реакций полимеризации алкеновых и диеновых субстратов, гидроборирования, гидрофосфинирования и других практически значимых превращений.

Глава II. Результаты и их обсуждение

Поиск лигандных систем, пригодных для синтеза стабильных металлокомплексов, находится в центре внимания современной химии органических производных редкоземельных металлов. Благодаря способности к прочному связыванию с металлом, а также широким возможностям настройки стерических и электронных свойств, амидопиридинатные, феноксидные и N-гетероциклические карбеновые лиганды нашли применение в качестве лигандного окружения для комплексов редкоземельных металлов.

2.1. Синтез диалкильных комплексов РЗМ с объемным амидопиридинатным лигандом, содержащим бензимидазольный фрагмент {2,6-$Pr^{i}_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; M = Y, x = 0, 1) 2.2–2.4

В последние десятилетия отмечается большой интерес к получению новых диалкильных комплексов редкоземельных металлов. Благодаря высокой реакционной способности [1,69–76], эти соединения способны активировать относительно инертные C–H связи при sp^3- и sp^2-гибридизованных атомах углерода [77–81]. Современные исследования демонстрируют огромный потенциал использования алкильных производных редкоземельных металлов в качестве прекатализаторов реакций гидрофункционализации кратных связей C–C (гидросилилирование [82–88]; внутри- и межмолекулярное гидроаминирование [82,89–95]; гидрофосфинирование [12]; гидробензилирование и гидроарилирование [96,97]), а также реакции гомо- и сополимеризации алкенов и диенов [98,99].

Диалкильные производные скандия и иттрия {2,6-$Pr^{i}_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, n = 0 (**2.2**); Ln = Y, n = 0 (**2.3**); Ln = Y, n = 1 (**2.4**), содержащие тридентатный моноанионный амидопиридинатный лиганд с типом координации κ^3{N,N,N$^-$}, были получены по реакции соответствующего трис(алкильного) комплекса $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (M

= Sc, Y) с эквимольным количеством аминопиридина **2.1** в толуоле при 0 ºС (Схема 2.1).

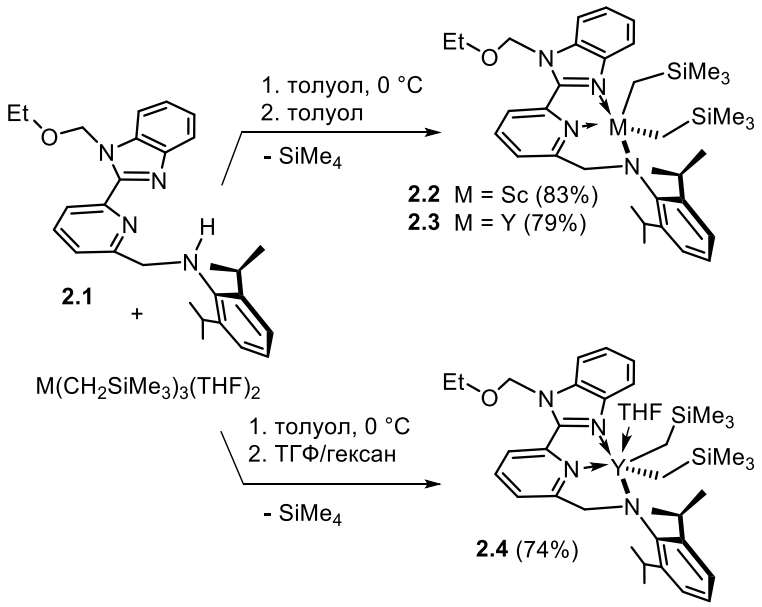


Схема 2.1. Синтез диалкильных комплексов скандия и иттрия **2.2–2.4**

Диалкильные комплексы **2.2–2.4**, чувствительные к влаге и кислороду воздуха, были выделены в виде коричнево-красных (**2.3** и **2.4**) или темно-красных (**2.2**) кристаллов с выходами 74–83 %. Установлено, что в зависимости от используемых для кристаллизации растворителей (толуол *или* ТГФ/гексан), в случае иттрия возможно образование двух различных продуктов. Кристаллизация из толуола позволяет выделить пятикоординационный комплекс иттрия **2.3**, а добавление небольшого количества ТГФ к раствору комплекса иттрия **2.3** в гексане (соотношение ТГФ/гексан = 1/4) приводит к образованию шестикоординационного ТГФ-аддукта **2.4**. В случае скандия удается выделить кристаллы только пятикоординационного комплекса **2.2**, как из толуола, так и из смеси ТГФ/гексан. Вероятно, невозможность увеличения координационного числа с 5 до 6 в комплексе **2.2** обусловлена меньшим ионным радиусом Sc^{3+} по сравнению с Y^{3+}.

Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, соединения **2.2–2.4** демонстрируют высокую стабильность в растворе бензола-d_6. При комнатной температуре признаков распада комплексов не наблюдается на протяжении нескольких недель. Ранее было продемонстрировано, что родственные

диалкильные производные иттрия, содержащие амидопиридинатный κ^3-{N,N,N$^-$} лиганд с бензотиазольным заместителем, при добавлении ТГФ быстро подвергаются активации C–S связи с раскрытием цикла бензотиазола [100]. Примечательно, что, в отличие от бензотиазолсодержащих аналогов, комплексы **2.2–2.4** с лигандом **2.1**, содержащим бензимидазольный фрагмент, не подвергаются раскрытию бензимидазольного цикла даже при достаточно сильном нагревании (60 °C) на протяжении суток. Вероятно, стабильность бензимидазола по сравнению с бензотиазолом обусловлена большей величиной энергии связи C–N (72.9 ккал·моль$^{-1}$, или 305 кДж·моль$^{-1}$) по сравнению с C–S (61.9 ккал·моль$^{-1}$, или 259 кДж·моль$^{-1}$) [101].

В спектрах ЯМР ^{1}H комплексов **2.2–2.4** метиленовые протоны алкильных групп $-CH_2SiMe_3$ являются диастереотопными и проявляются в виде двух дублетов (**2.2**: δ_H = 0.31 и 0.65 м.д., $^2J_{HH}$ = 11.3 Гц; **2.3**: δ_H = −0.10 и 0.13 м.д., $^2J_{HH}$ = 10.7 Гц; **2.4**: δ_H = −0.67 и −0.60 м.д., $^2J_{HH}$ = 10.7 Гц). В спектрах ЯМР ^{13}C{^{1}H} атомы углерода тех же метиленовых фрагментов в случае **2.2** представлены в виде слегка уширенного синглета с химическим сдвигом δ_C = 39.1 м.д., в то время как для комплексов иттрия в обоих случаях наблюдается дублет (для **2.3**: δ_C = 34.0 м.д., $^1J_{YC}$ = 38.5 Гц; для **2.4**: δ_C = 26.7 м.д., $^1J_{YC}$ = 33.7 Гц) вследствие расщепления сигнала на ионе иттрия.

Появление в координационной сфере иона иттрия молекулы ТГФ значительно изменяет химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} комплекса **2.4** по сравнению с **2.3**. Как показано выше, химические сдвиги, соответствующие метиленовым фрагментам алкильных групп, заметно отличаются для пятикоординационного комплекса **2.3** и шестикоординационного ТГФ-аддукта **2.4** (для **2.3**: δ_H = −0.10 и 0.13 м.д., δ_C = 34.0 м.д.; для **2.4**: δ_H = −0.67 и −0.60 м.д., δ_C = 26.7 м.д.). Аналогичная тенденция наблюдается для 2D ^{1}H–^{89}Y MHQC спектров: в шестикоординационном комплексе **2.4** ядро ^{89}Y значительно более экранировано (δ_Y = 801 м.д., синглет) по сравнению с пятикоординационным аналогом **2.3** (δ_Y = 1033 м.д., синглет). Наконец, триметилсилильные фрагменты алкильных лигандов, метиленовые группы, связывающие пиридиновый и амидный

фрагменты, и фрагменты N−CH_2−O наблюдаются в виде синглетов в спектрах ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} ЯМР {[$Si(CH_3)_3$: δ_H = 0.01 м.д. и δ_C = 3.6 м.д. для **2.2**; δ_H = 0.07 м.д. и δ_C = 3.7 м.д. для **2.3**; δ_H = −0.25 м.д. и δ_C = 3.7 м.д. для **2.4**]; [Py–CH_2–N: δ_H = 4.92 м.д. и δ_C = 64.9 м.д. для **2.2**; δ_H = 4.97 м.д. и δ_C = 65.5 м.д. для **2.3**; δ_H = 5.00 м.д. и δ_C = 66.0 м.д. для **2.4**]; [N–CH_2–O: δ_H = 4.82 м.д. и δ_C = 73.1 м.д. для **2.2**; δ_H = 4.79 м.д. и δ_C = 72.9 м.д. для **2.3**; δ_H = 5.10 м.д. и δ_C = 72.8 м.д. для **2.4**]}.

Молекулярные структуры комплексов **2.2–2.4**, установленные методом рентгеноструктурного анализа, приведены на рисунках 2.1–2.3. Пятикоординационные производные **2.2** и **2.3** кристаллизуются в моноклинной группе $P2_1/c$ и C_2/c в виде сольватов с 1 и 1½ молекулами толуола, соответственно. Координационное окружение иона металла – искаженное квадратно-пирамидальное. Шестикоординационный комплекс **2.4** кристаллизуется в триклинной *P-1* пространственной группе в виде сольвата с ½ молекулы гексана, а координационное окружение атома иттрия представляет собой искаженный октаэдр. Во всех трех комплексах моноанионный тридентатный амидопиридинатный лиганд **2.1** координируется на металлоцентр по κ^3{N,N,N$^-$}-типу: металлоцентр ковалентно связан с атомом азота амидной группы, а с атомами азота пиридинового и бензимидазольного заместителей образует координационные связи. Схожее координационное окружение было ранее описано для родственных диалкильных производных редкоземельных элементов [100], а также переходных металлов IV группы [102].

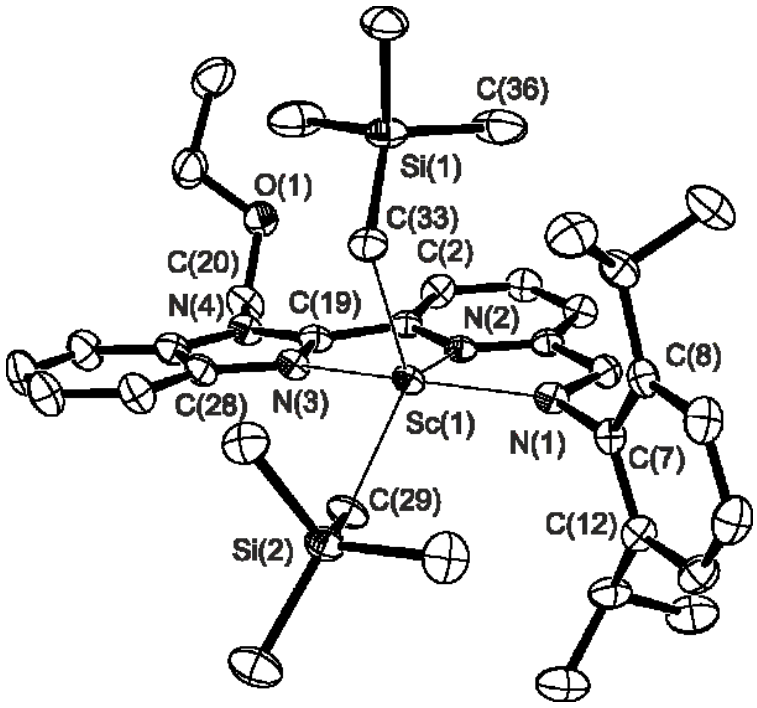


Рисунок 2.1. Молекулярная структура алкильного комплекса **2.2**·MeC_6H_5. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Sc–C(29) 2.250(3), Sc–C(33) 2.226(3), Sc–N(1) 2.081(2), Sc–N(2) 2.284(2), Sc–N(3) 2.303(2), N(1)–C(1) 1.448(3), C(1)–C(2) 1.493(3), N(2)–C(2) 1.331(3), N(2)–C(6) 1.362(3), C(6)–C(7) 1.468(4), N(3)–C(7) 1.328(3), N(3)–C(8) 1.390(3); N(1)–Sc(1)–N(2) 72.79(8), N(2)–Sc(1)–N(3) 68.94(7), N(1)–Sc(1)–C(29) 105.57(9), N(1)–Sc(1)–C(33) 110.35(9), N(2)–Sc(1)–C(29) 132.46(9), N(2)–Sc(1)–C(33) 108.77(9), N(3)–Sc(1)–C(29) 93.47(9), N(3)–Sc(1)–C(33) 90.90(9)

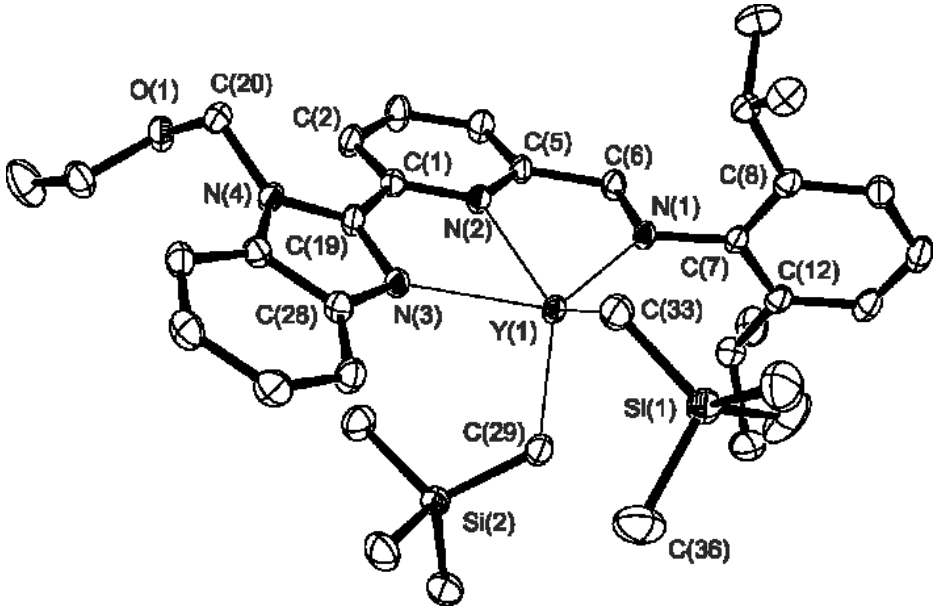


Рисунок 2.2. Молекулярная структура алкильного комплекса **2.3**·(1½MeC_6H_5). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Y–C(29) 2.396(3), Y–C(33) 2.424(3), Y–N(1) 2.240(2), Y–N(2) 2.452(2), Y–N(3) 2.456(2), N(1)–C(1) 1.447(4), C(1)–C(2) 1.506(4), N(2)–C(2) 1.335(4), N(2)–C(6) 1.363(4), C(6)–C(7) 1.477(4), N(3)–C(7) 1.329(4), N(3)–C(8) 1.398(4); N(1)–Y(1)–N(2) 68.18(8), N(2)–Y(1)–N(3) 65.72(8), N(1)–Y(1)–C(29) 106.74(2), N(1)–Y(1)–C(33) 108.9(2), N(2)–Y(1)–C(29) 111.7(2), N(2)–Y(1)–C(33) 132.6(2), N(3)–Y(1)–C(29) 99.9(2), N(3)–Y(1)–C(33) 94.5(2)

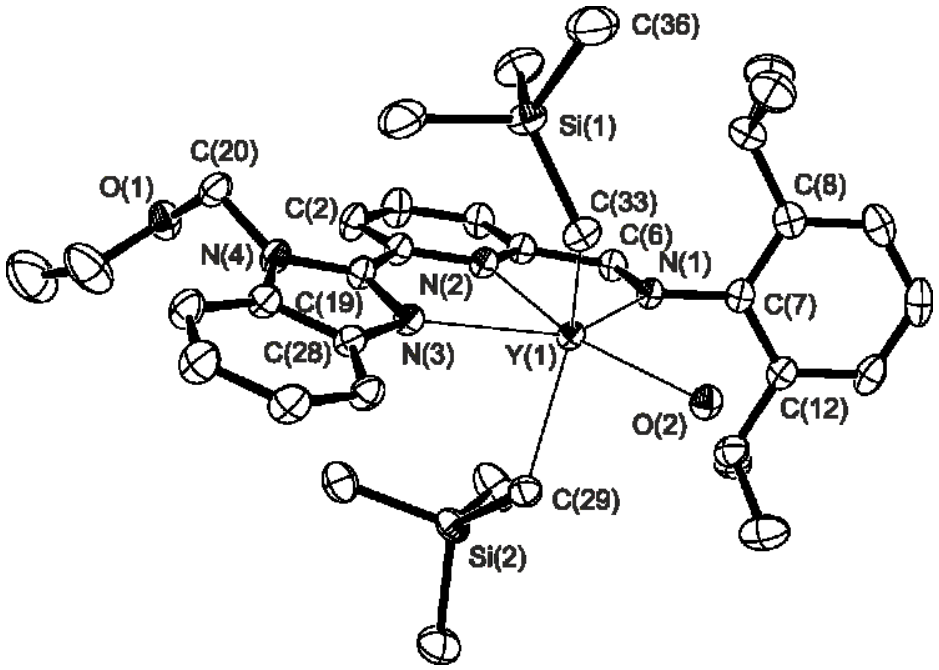


Рисунок 2.3. Молекулярная структура алкильного комплекса **2.4**·(½C_6H_{14}). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Y–C(29) 2.463(2), Y–C(33) 2.475(2), Y–N(1) 2.267(2), Y–N(2) 2.486(2), Y–N(3) 2.485(2), Y–O(1) 2.441(2), N(1)–C(1) 1.443(3), C(1)–C(2) 1.495(3), N(2)–C(2) 1.334(3), N(2)–C(6) 1.362(3), C(6)–C(7) 1.473(3), N(3)–C(7) 1.318(3), N(3)–C(8) 1.388(3); N(1)–Y(1)–N(2) 67.71(6), N(2)–Y(1)–N(3) 64.57(6), N(1)–Y(1)–C(29) 110.99(7), N(1)–Y(1)–C(33) 115.22(7), N(2)–Y(1)–C(29) 102.58(7), N(2)–Y(1)–C(33) 109.19(7), N(3)–Y(1)–C(29) 80.69(7), N(3)–Y(1)–C(33) 80.45(7)

Различие ионных радиусов иттрия и скандия оказывает заметное влияние на геометрию тридентатного лиганда в комплексе. Так, в соединении **2.2** конформация амидопиридинатного лиганда близка к плоской – диэдральный угол между плоскостями бензимидазольного и пиридинового циклов составляет 8.0(2)°, а отклонение атома скандия от плоскости лиганда составляет всего 0.3 Å. Возрастание ионного радиуса металлоцентра при переходе от скандия к иттрию приводит к увеличению диэдрального угла между плоскостями бензимидазольного и пиридинового циклов до 18.6(2)° и 13.5(2)° для **2.3** и **2.4**, соответственно.

В комплексе **2.2** межатомные расстояния Sc−C (2.226(3) и 2.250(3) Å) и Sc−N (Sc−N_{amido} 2.081(2); Sc−N_{py} 2.284(2), Sc−$N_{imidazole}$ 2.303(2) Å) сравнимы с длинами соответствующих связей в родственных диалкильных комплексах скандия с $\kappa^3\{N,N,N^-\}$ тридентатными лигандами [103–108]. В шестикоординационном комплексе **2.4** длины связей Y−C (2.475(2) и 2.463(2) Å) и Y−N (Y−N_{amido} 2.267(2),

Y−N_{py} 2.486(2), Y−$N_{imidazolyl}$ 2.485(2) Å) предсказуемо больше соответствующих расстояний в пятикоординационном аналоге **2.3** (Y−C 2.424(3) и 2.396(3) Å, Y−N_{amido} 2.240(2), Y−N_{py} 2.452(2), Y−$N_{imidazolyl}$ 2.456(2) Å). Остальные межатомные расстояния в комплексах **2.2**–**2.4** также лежат в диапазонах величин длин связей в пяти- и шестикоординационных комплексах с тридентатными $\kappa^3\{N,N,N^-\}$ моноанионными амидопиридинатными лигандами [100].

2.2. Синтез хлоридных и алкильных комплексов РЗМ с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами

В последние два десятилетия N-гетероциклические карбены нашли широчайшее применение в качестве лигандов в химии переходных металлов благодаря своей высокой σ-донорной способности и мощному каталитическому потенциалу комплексов на их основе [109–115]. Высокая σ-донорная способность делает NHC универсальным лигандным окружением не только для переходных металлов, но и для других, в том числе обладающих высокой кислотностью Льюиса (ЩЗЭ, РЗЭ и др.).

В ряде работ последних лет было продемонстрировано, что N-гетероциклические карбены являются превосходными лигандами для создания катализаторов на основе редкоземельных металлов [23,116–118]. В частности, нашим научным коллективом было продемонстрировано, что введение NHC-лигандов в состав бис(амидных) комплексов Ca(II), Yb(II), Sm(II) увеличивает каталитическую активность комплексов в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования алкенов и алкинов, приводя к росту скорости реакций на несколько порядков по сравнению с исходными $M[N(SiMe_3)_2](THF)_2$ (M = Ca, Yb, Sm) [116,117].

2.2.1. Синтез алкильных комплексов Sc с нейтральными монодентатными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC)Sc(CH_2SiMe_3)$_3$

Удобным способом получения комплексов с NHC-лигандами является реакция лигандного обмена. В настоящей работе было исследовано взаимодействие $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ со стабильными карбенами, содержащими при атомах азота ароматические и алифатические заместители. В качестве объектов исследования были выбраны 1,3-ди-трет-бутилимидазол-2-илиден **2.5** (NHC^{tBu}) и 1,3-бис(диизопропилфенил)-4,5-диметилимидазол-2-илиден **2.6** (NHC^{dipp}), полученные по известным методикам (Схема 2.2) [119,120].

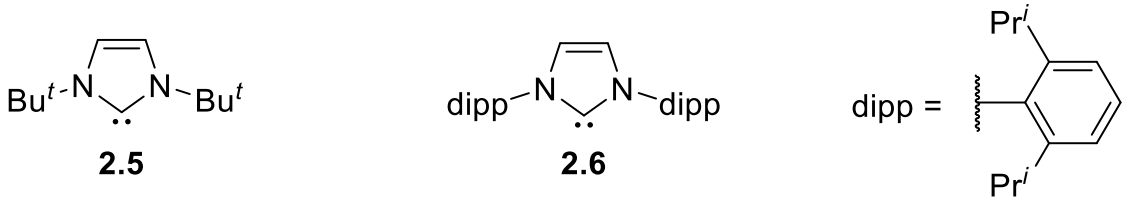


Схема 2.2. Монодентатные NHC лиганды для синтеза алкильных комплексов скандия

При использовании 1,3-ди-трет-бутилимидазол-2-илидена **2.5** вместо ожидаемого трис(алкильного) комплекса скандия, координированного нейтральным NHC-лигандом $(NHC^{tBu})Sc(CH_2SiMe_3)_3$, из реакционной смеси был выделен трехъядерный алкильный комплекс скандия **2.7**, содержащий трианионный μ^3-мостиковый фрагмент Me_3SiC^{3-} (Схема 2.3).

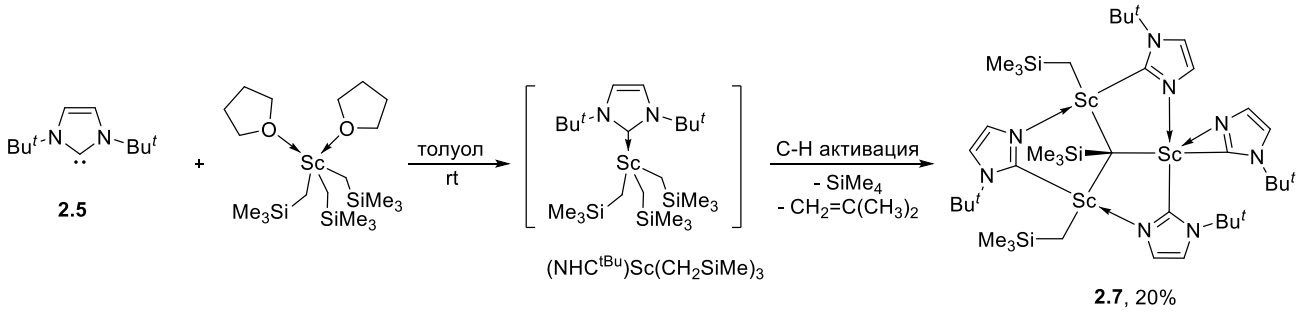


Схема 2.3. Синтез трехъядерного комплекса скандия **2.7**

Реакция образования комплекса сопровождается внутри- и межмолекулярной C–H активацией *трет*-бутильных и $–CH_2SiMe_3$-заместителей и разрывом C–N связи в NHC лигандах. При этом три исходных карбеновых лиганда превращаются в имидазолильные фрагменты, каждый из которых ковалентно связываются с одним из ионов скандия за счет атомов углерода NCN фрагментов, а также дополнительно образует координационные связи металл-азот с соседним металлоцентром. В отличие от этих фрагментов, четвертый карбеновый лиганд, также претерпевающий превращение в имидазолильную группу, ковалентно связанную с одним из металлоцентров за счет атома углерода NCN фрагмента, дополнительно образует координационную связь металл-азот не с соседним, а с тем же металлоцентром. Длины связей Sc–C с имидазолильными фрагментами составляют 2.303(4) и 2.314(4) Å для четырехкоординационных металлоцентров, 2.310(4) и 2.250(7) Å для пятикоординационного.

$CSiMe_3$-группа связана ковалентными связями Sc–C с каждым из трех металлоцентров. Длины связей Sc–C в этом фрагменте составляют 2.169(4), 2.154(4), 2.153(4) Å. Также в комплексе присутствуют две терминальных CH_2SiMe_3-группы, каждая из которых связана с одним из атомов скандия. Для третьего металлоцентра связь с CH_2SiMe_3-группой не сохраняется, так как вместо нее образуется связь Sc–C с дополнительным имидазолильным фрагментом.

Комплекс **2.7**, полученный с выходом 20%, представляет собой микрокристаллический порошок светло-желтого цвета, плохо растворимый в толуоле и гексане. Попытка записи спектра ^{1}H ЯМР соединения **2.7** не увенчалась успехом из-за низкой растворимости комплекса в бензоле-d_6. В тетрагидрофуране-d_8 комплекс распадается с образованием смеси неидентифицируемых продуктов.

Несмотря на то, что охарактеризовать соединение **2.7** методом спектроскопии ЯМР не удалось, из толуольного раствора удалось получить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Молекулярная структура гетеролептического алкильного комплекса скандия **2.7** представлена на рисунке 2.4. Соединение представляет первый пример трехъядерного комплекса скандия, центрированного трианионным атомом углерода.

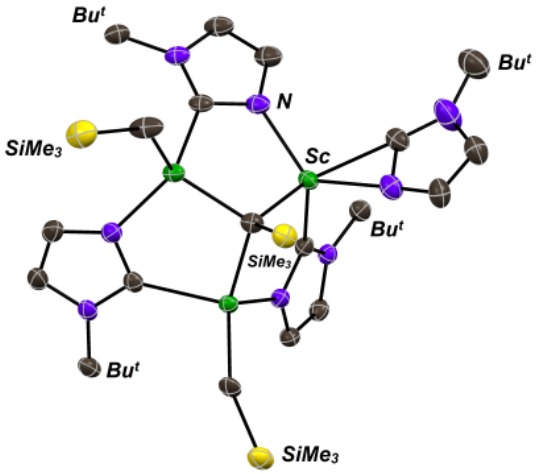


Рисунок 2.4. Молекулярная структура трехъядерного алкильного комплекса скандия **2.7**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных и $SiMe_3$-фрагментов, а также все атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Sc–$\underline{C}SiMe_3$ 2.169(4), 2.154(4), 2.153(4); Sc–$\underline{C}H_2SiMe_3$ 2.220(4), 2.230(7); 2.303(4), Sc–$\underline{C}_{Im}$ 2.175(3), 2.168(5), 2.191(3)

ЯМР-мониторинг реакции 1,3-дитретбутилимидазол-2-илидена **2.5** с $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$, приводящей к образованию трехъядерного комплекса скандия **2.7**, показал, что в течение 6 часов в реакционной смеси происходит накопление тетраметилсилана и изобутилена (Рисунок 2.5). Кривая, описывающая исчезновение алкильных групп, была построена по интегральным интенсивностям сигнала, соответствующего протонам CH_2SiMe_3-фрагментов, связанных с атомом скандия. Накопление тетраметилсилана и изобутилена также определялось с использованием интегральных интенсивностей соответствующих пиков. Первая стадия CH-активации карбенового лиганда происходит за очень короткое время, и к моменту начала записи ЯМР мониторинга в реакционной смеси уже присутствует количество изобутилена и тетраметилсилана, соответствующее однократной активации карбенового лиганда. При этом, как видно из графика, заметное замедление реакции происходит примерно через 1 час после начала реакции. Схожие закономерности активации карбенового лиганда наблюдались ранее в случае комплексов никеля [121].

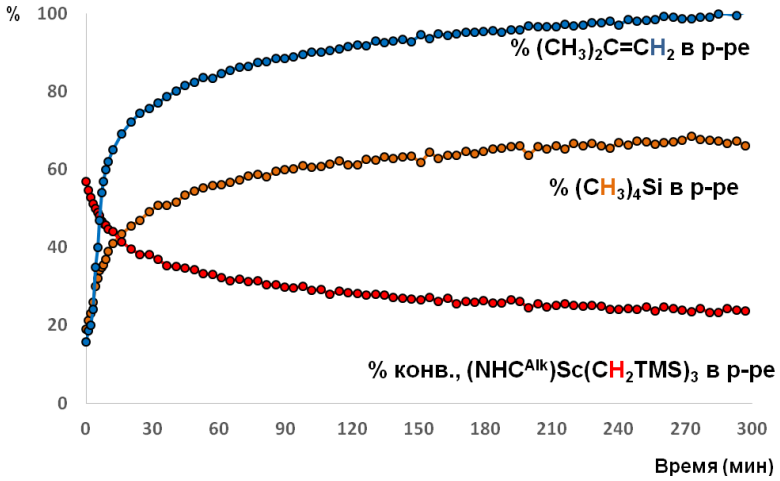


Рисунок 2.5. ЯМР-мониторинг реакции образования трёхядерного комплекса Sc **2.7**

Вероятно, сборка трехъядерного комплекса скандия реализуется через несколько основных стадий, включающих образование трис(алкильного) комплекса скандия $(NHC^{tBu})Sc(CH_2SiMe_3)_3$, координированного нейтральным NHC лигандом, затем активация одной из *трет*-бутильных групп координированного карбенового лиганда с образованием гетеролептического

алкильного комплекса, серия реакций внутри- и межмолекулярной CH-активации алкильных групп, связанных со скандием, которые сопровождаются отщеплением *трет*-бутильных групп карбенового лиганда с разрывом связей C–N (Схема 2.4).

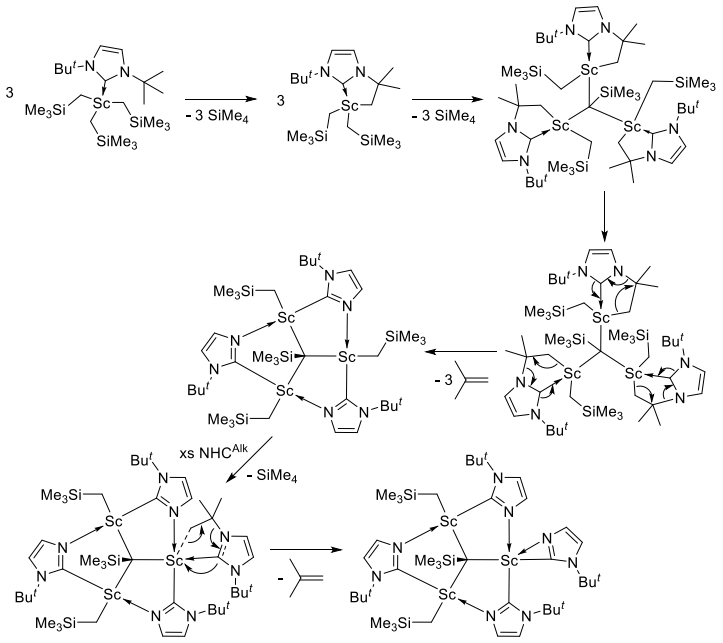
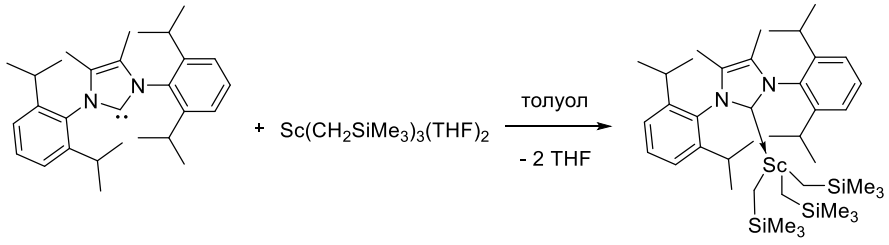


Схема 2.4. Возможный путь образования трёхядерного комплекса Sc **2.7**

В реакции трис(алкильного) комплекса скандия $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с эквимолярным количеством объемного лиганда NHC^{dipp} (**2.6**), содержащего при атомах азота ароматические 2,6-диизопропилфенильные заместители, происходит замещение молекул координированного ТГФ на карбеновый лиганд. Трис(алкильный) комплекс скандия с монодентатным NHC лигандом $(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$ (**2.8**) был получен с выходом 82 % (Схема 2.5).



2.6 **2.8**, 82 %

Схема 2.5. Синтез трис(алкильного) комплекса скандия **2.8** с нейтральным NHC лигандом

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено строение в кристаллическом состоянии как трис(алкильного) комплекса **2.8**, так и соответствующего карбена **2.6**. Монокристаллические образцы обоих соединений,

пригодные для рентгеноструктурного исследования, были получены охлаждением их насыщенных растворов в толуоле до –20 °C в течение 2–3 дней (Рисунок 2.6). Стоит отметить, что, хотя соединение **2.6** было известно ранее [122], исследование его кристаллической структуры впервые проведено в рамках настоящей работы. **2.6** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P2(1)*; элементарная ячейка содержит 5 кристаллографически независимых молекул со схожими параметрами. Имидазольный цикл имеет геометрию, схожую с геометрией менее объемного аналога, не содержащего метильных заместителей – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-имидазол-2-илидена [120].

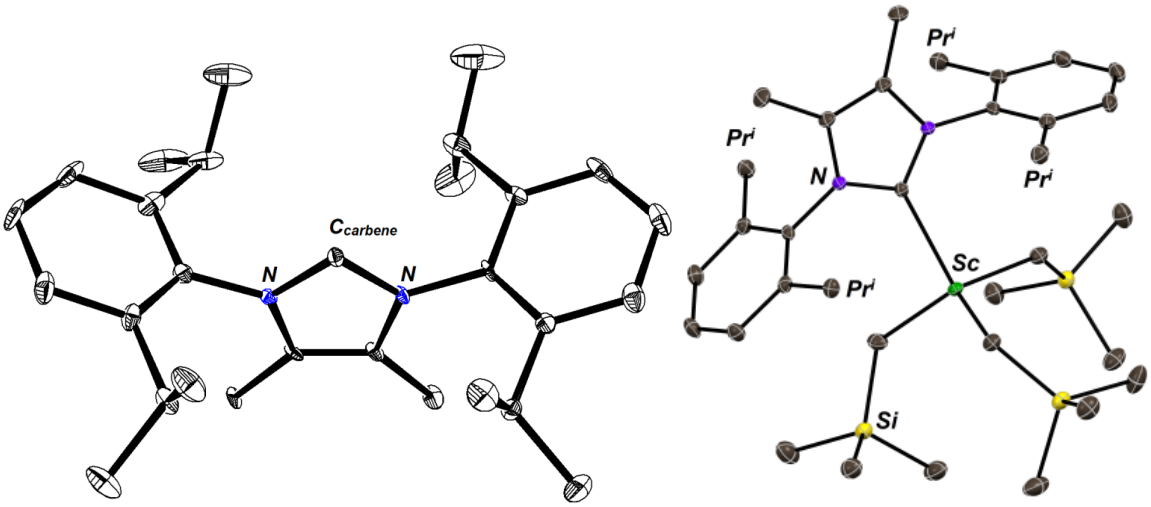


Рисунок 2.6. Молекулярные структуры N-гетероциклического карбена **2.6** и его скандиевого аддукта **2.8**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º) в соединении **2.6**: $C_{carbene}$–N 1.371(7), 1.369(6); N–C(Me) 1.412(6), 1.399(7); C(Me)–C(Me) 1.329(8); N–C_{phenyl} 1.433(5), 1.415(5); N–$C_{carbene}$–N 101.0(5). Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º) в соединении **2.8**: Sc–C_{alkyl} 2.2287(14), 2.2052(14), 2.2075(14); Sc–$C_{carbene}$ 2.4197(14), $C_{carbene}$–N 1.3661(16), 1.3662(16); N–C_{Aryl} 1.4486(16), 1.4500 (16); N–$C_{carbene}$–N 102.43(11).

В комплексе **2.8** координационное окружение центрального иона скандия представляет собой искаженный тетраэдр, образованный за счет карбенового атома углерода и трех атомов углерода алкильных лигандов. Углы между алкильными лигандами (111.03(5)–114.23(5)º) больше, чем углы в симметричном тетраэдре (109.47º), что свидетельствует о взаимном отталкивании между NHC и алкильными лигандами. Межатомное расстояние Sc–$C_{carbene}$ (2.4197(14) Å) сравнимо с соответствующими расстояниями в трис(алкильных) комплексах скандия с NHC лигандами: (IMe)Sc(CH_2SiMe_3)$_3$ (2.433 Å), (IPr)Sc(CH_2SiMe_3)$_3$

(2.412 Å) [22]. Углы, образованные карбеновым атомом углерода и триметилсилилметильными лигандами, составляют величины 104.72(5)–106.50(5)º. Длины ковалентных связей Sc–C лежат в диапазоне 2.2052(14)–2.2287(14) Å.

В ^{1}H ЯМР спектре комплекса **2.8** (400 МГц, бензол-d_6, 293 K) протоны метильных и метиленовых фрагментов алкильных групп, связанных с ионом скандия, проявляются в виде синглетов с химическими сдвигами 0.31 м.д. и –0.40 м.д., соответственно. Ароматическим протонам диизопропилфенильных заместителей соответствуют дублет (7.11 м.д., $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Гц) и триплет (7.26 м.д., $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Гц). В случае изопропильных заместителей протоны метильных фрагментов представлены парой дублетов с химическими сдвигами 0.92 и 1.40 м.д. ($^{3}J_{HH}$ = 6.8 Гц), а гептет с химическим сдвигом 2.64 м.д. соответствует метиновым протонам. Синглет при 1.37 м.д. соответствует метильным заместителям в имидазольном цикле. В спектре ЯМР ^{13}C{^{1}H} комплекса **2.12** ((101 МГц, бензол-d_6, 293 K) карбеновому атому углерода соответствует синглет с химическим сдвигом 194.7 м.д., что хорошо согласуется с диапазоном значений химических сдвигов, характерных для аналогичных соединений [22,36,62].

2.2.2. Синтез хлоридных и алкильных комплексов РЗМ с пинцерными бис(фенолятными) лигандами, содержащими различные NHC-линкеры

В ряде работ последних лет было продемонстрировано, что N-гетероциклические карбены являются превосходными лигандами для создания катализаторов на основе редкоземельных металлов [23,116–118], однако связь металл-карбен в данных соединениях оказалась значительно более лабильной по сравнению с аналогичными комплексами «поздних» переходных металлов. Такие комплексы легко подвергаются декоординации NHC в присутствии других оснований Льюиса (например, тетрагидрофурана).

Пинцерные лигандные системы получили широкое распространение в координационной химии благодаря способности образовывать стабильные комплексы с прочными связями металл-лиганд, а также возможности обеспечения

контроля над стерическими и электронными свойствами образованных ими комплексов [123–129]. Использование дифенолов с NHC-линкером, совмещающих «мягкий» карбеновый центр и две «жестких» анионных группы, открывает возможности для синтеза пинцерных комплексов РЗЭ с прочными связями металл-карбен [23,51,67,130]. Чтобы улучшить связывание «металл–лиганд», совместив преимущества полидентатного лиганда и донорной способности карбена, в настоящей работе было предложено использовать серию пинцерных NHC-лигандов OCO-типа с анионными группами, жестко связанными с NHC фрагментом, для синтеза комплексов редкоземельных металлов.

В этой связи следующий этап работы был посвящен синтезу и изучению строения комплексов редкоземельных металлов, содержащих дианионные NHC-связанные бис(феноксидные) лиганды. В качестве объектов исследования были выбраны три бис(феноксидных) лиганда **2.9**–**2.11** с NHC мостиками, отличающиеся природой, размером цикла и донорной способностью NHC фрагмента (Схема 2.6).

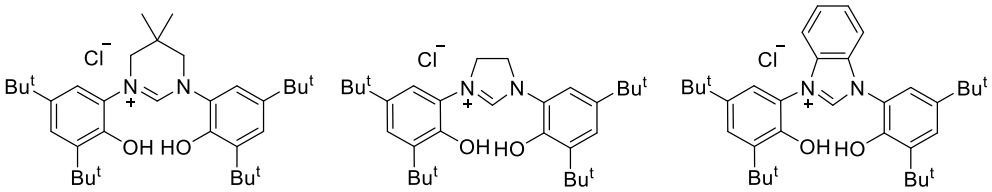


Схема 2.6. Предшественники пинцерных NHC лигандов **2.9**–**2.11**

В настоящее время существует интерес к новым комплексам металлов, содержащим сильно донорные N-гетероциклические карбеновые лиганды. Варьирование размера цикла является одним из инструментов управления донорной способностью NHC. Ранее в литературе было показано, что расширение цикла обеспечивает увеличение σ-донорной способности NHC [131–133]. Кроме того, для комплексов поздних d-переходных металлов использование *er*-NHC создает стерическую нагрузку в координационной сфере металла, что, в свою очередь, может экранировать определенные координационные центры [134] и

может быть использовано для контроля селективности каталитических реакций [135–137].

В ряде обзоров, посвященных комплексам переходных металлов, было показано влияние σ-донорной способности лигандов NHC на каталитическую активность и селективность металл-промотируемых реакций [138–140].

В ходе настоящего исследования на основе модифицированной методики, включающей взаимодействие дигидрохлорида диамина с триэтилортоформиатом, был разработан синтез нового предшественника *er*-NHC, хлорида 1,3-бис(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксифенил)-5,5'-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидиния **2.9** (Схема 2.7). Соединение **2.9** было выделено с высоким выходом в виде белого порошка (76 %).

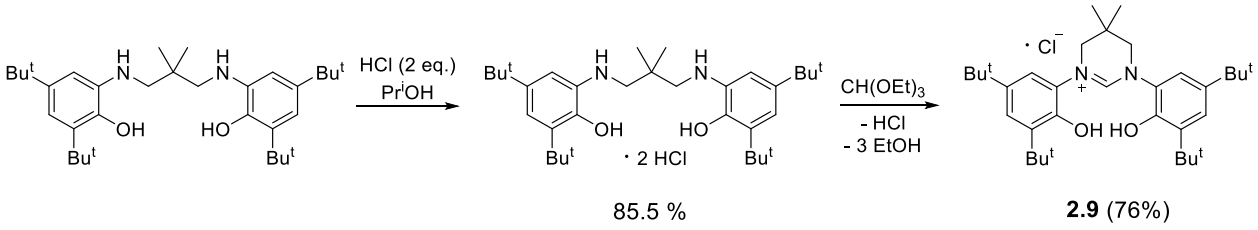


Схема 2.7. Синтез предшественника *er*-NHC **2.9**

По известным методикам [141,142] были получены предшественники карбеновых лигандов, содержащие пятичленный цикл – хлориды N,N'-бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-4,5-дигидроимидазолия (**2.10**) и N,N'-бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-1H-бензимидазолия (**2.11**). Анализ их молекулярных структур методом РСА был впервые проведен в рамках настоящей работы. Прозрачные кристаллы **2.9**–**2.11**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем медленного концентрирования их насыщенных растворов в ацетонитриле при комнатной температуре. Молекулярные структуры **2.9**–**2.11** приведены на рисунках 2.7–2.9.

Согласно рентгеноструктурным данным, соединения **2.9** и **2.11** кристаллизуются в моноклинной пространственной группе *I2/a*, а **2.10** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$. **2.10** и **2.11** кристаллизуются в виде сольватов (**2.10**)·MeCN, (**2.11**)·MeCN в единственной молекулой в элементарной ячейке. В случае **2.9** в элементарной ячейке присутствуют две

кристаллографически независимых молекулы со схожими структурными параметрами; здесь и далее приводятся значения для одной из них. Длины связей $C_{pro\text{-}carb}$–N (1.301(2)–1.335(3) Å) находятся в диапазоне между длинами одинарной C–N и двойной C=N связей [51], свидетельствуют о делокализации электронной плотности по фрагменту NCN и хорошо согласуются с аналогичными расстояниями в родственных соединениях [141,143–145]. Угол N–$C_{pro\text{-}carb}$–N равен 124.6(2)º, 114.4(2)° и 110.1(3)º для **2.9**, **2.10** и **2.11**, соответственно. Двугранные углы между плоскостями фенольных колец составляют 53.08º, 37.38° и 23.42º.

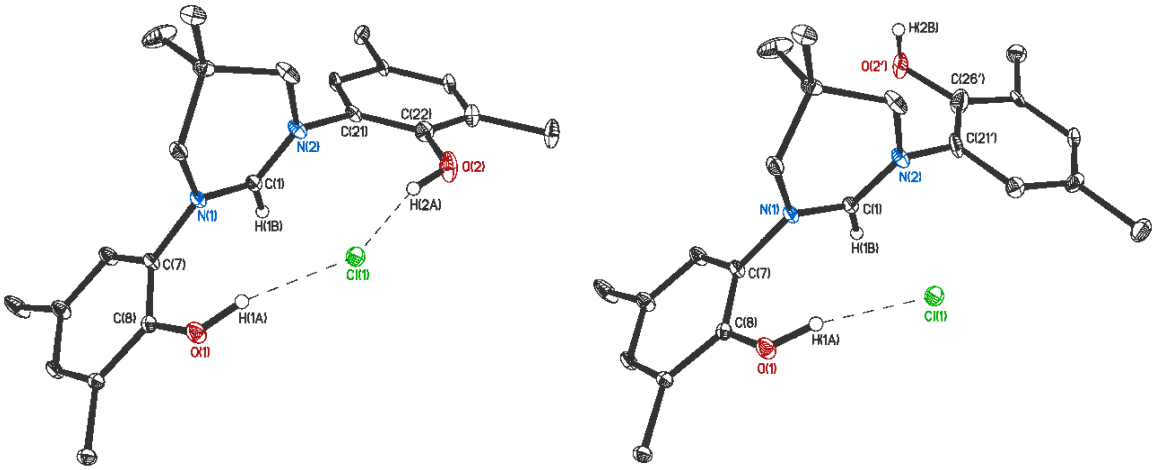


Рисунок 2.7. Молекулярная структура соединения **2.9** (молекула A – *справа*, молекула B – *слева*). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода (за исключением про-карбенового CH-фрагмента и OH-групп) опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): $C_{pro\text{-}carb}$–N 1.309(3), 1.288(3); N–C_{aryl} 1.449(3), 1.443(2); C_{aryl}–N–$C_{pro\text{-}carb}$ 121.7(2), 124.5(2); N–$C_{pro\text{-}carb}$–N 124.6(2).

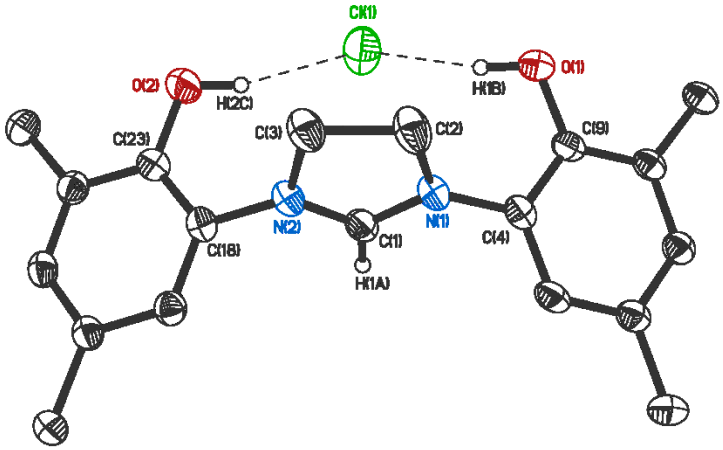


Рисунок 2.8. Молекулярная структура соединения **2.10**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода (за исключением про-карбенового CH-фрагмента и OH-групп) опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): $C_{pro\text{-}carb}$–N 1.305(2), 1.301(2); N–C_{aryl} 1.435(2), 1.443(2) C_{aryl}–N–$C_{pro\text{-}carb}$ 125.7(2), 126.2(2); N–$C_{pro\text{-}carb}$–N 114.4(2).

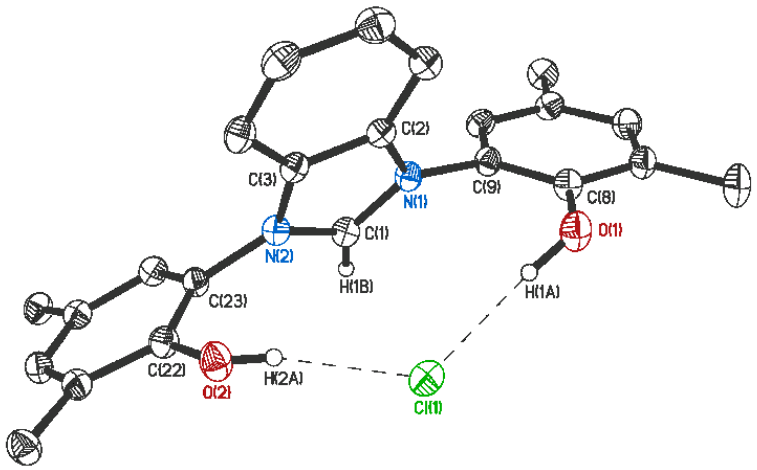


Рисунок 2.9. Молекулярная структура соединения **2.11**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода (за исключением про-карбенового CH-фрагмента и OH-групп) опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): $C_{pro\text{-}carb}$–N 1.332(3), 1.335(3); N–C_{aryl} 1.441(3), 1.435(3) C_{aryl}–N–$C_{pro\text{-}carb}$ 125.7(3), 125.5(3); N–$C_{pro\text{-}carb}$–N 110.1(3).

С помощью ^{1}H ЯМР-спектроскопии было изучено внутримолекулярное динамическое поведение полученного хлорида 1,3-бис(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксифенил)-5,5’-диметил-4,4’,6,6’-тетрагидропиримидиния **2.9** в растворе $CDCl_3$ (Рисунок 2.10). При комнатной температуре геминальные протоны метиленовых групп, связанных с атомом азота, проявляются в виде сильно уширенного сигнала с химическим сдвигом δ_H ~ 3.86 м.д. При понижении температуры до 273 K наблюдается декоалесценция на отдельные уширенные сигналы (δ_H = 3.24 and 4.52 м.д.). При дальнейшем понижении температуры метиленовые звенья обнаруживаются в виде пары дублетов (δ_H = 3.23, 4.53 м.д.) с геминальной константой $^2J_{HH}$ = 13 Гц.

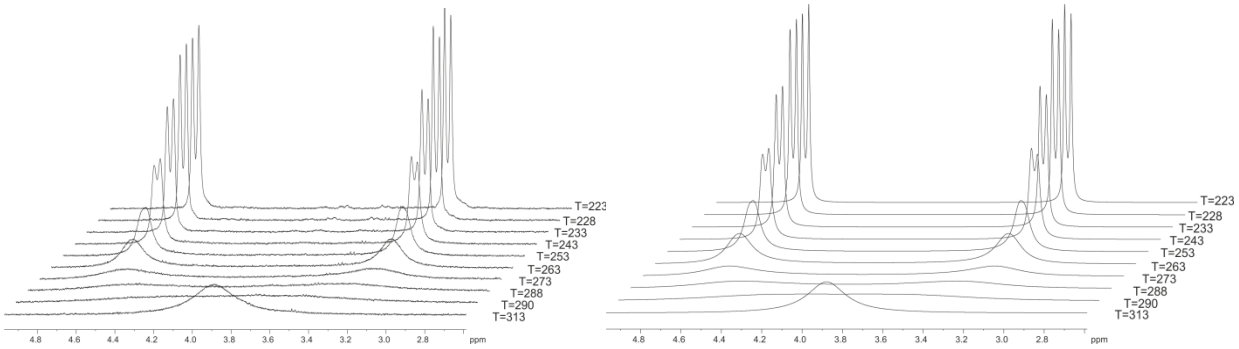


Рисунок 2.10. Сравнение областей экспериментального (*слева*) и симулированного (*справа*) спектров ^{1}H ЯМР, содержащих сигналы протонов CH_2-групп **2.9** при различных температурах

Согласно данным ^{1}H ЯМР спектроскопии, система характеризуется двухпозиционным конформационным обменом. Динамическое поведение объясняется аксиально-экваториальным обменом протонов при инверсии тетрагидропиримидиниевого цикла. Расчет теоретических спектров проводился с использованием DNMR модуля из программного пакета Topspin 2.1. Экспериментальные и симулированные спектры ^{1}H ЯМР представлены на рисунке 9. Термодинамические параметры обменного процесса были рассчитаны по уравнению Эйринга: $\Delta H^{\neq} =$ –48.1 ± 0.5 кДж/моль и $\Delta S^{\neq}$ = –14 ± 1 Дж/(моль*К) (Рисунок 2.11).

T	1/T	k	Ln(k)	Ln(k/T)
223	0,004484	4,30	1,458615	–3,94856
228	0,004386	5,80	1,757858	–3,67149
233	0,004292	14,30	2,66026	–2,79078
243	0,004115	45,00	3,806662	–1,6864
253	0,003953	143,00	4,962845	–0,57054
263	0,003802	318,00	5,762051	0,189897
273	0,003663	744,00	6,612041	1,002569
288	0,003472	1555,00	7,349231	1,68627
290	0,003448	2235,00	7,711997	2,042116
313	0,003195	10017,00	9,212039	3,465836

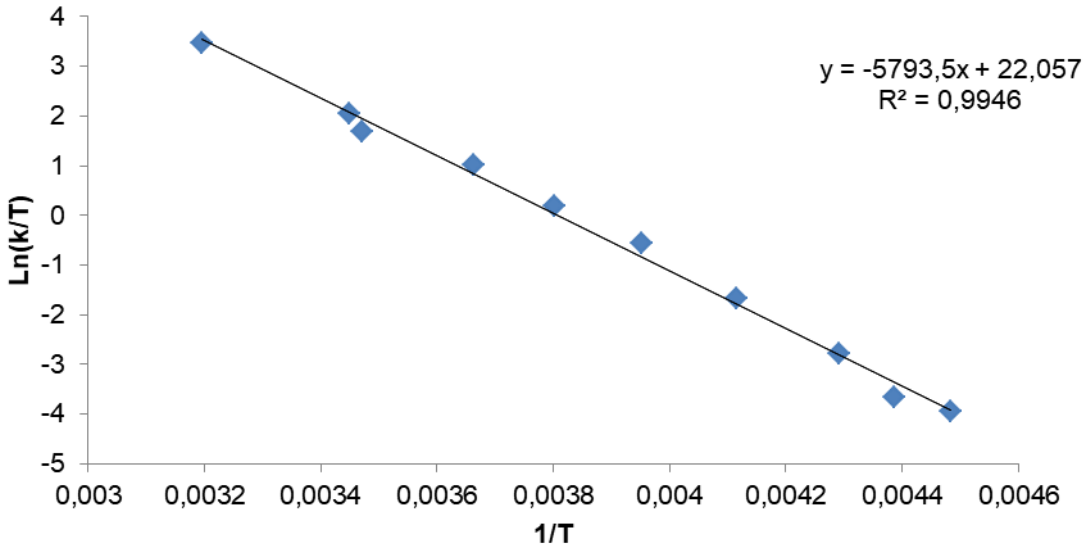


Рисунок 2.11. Зависимость ln(k/T) от (1/T) для спектральной линии, соответствующей протонам CH_2-групп **2.9**

Ранее было продемонстрировано, что прямая КССВ, определенная для про-карбенового фрагмента CH в предшественнике NHC, является надежным индикатором σ-донорной способности соответствующего карбена [133]. По данным спектров ^{1}H–^{13}C HSQC (400 МГц/101 МГц, 293 K, без подавления расщепления на ^{13}C) полученных солей **2.9–2.11**, величины прямых КССВ $^{1}J_{CH}$ составили 219.2, 210.7 и 197.7 Гц, соответственно. Согласно полученным данным, σ-донорная сила NHC возрастает в ряду бензимидазол-, дигидроимидазол-, тетрагидропиримидин-2-илиден, а введение N-феноксидных заместителей не оказывает заметного влияния на донорную способность. Аналогичные закономерности была ранее описаны в литературе [133].

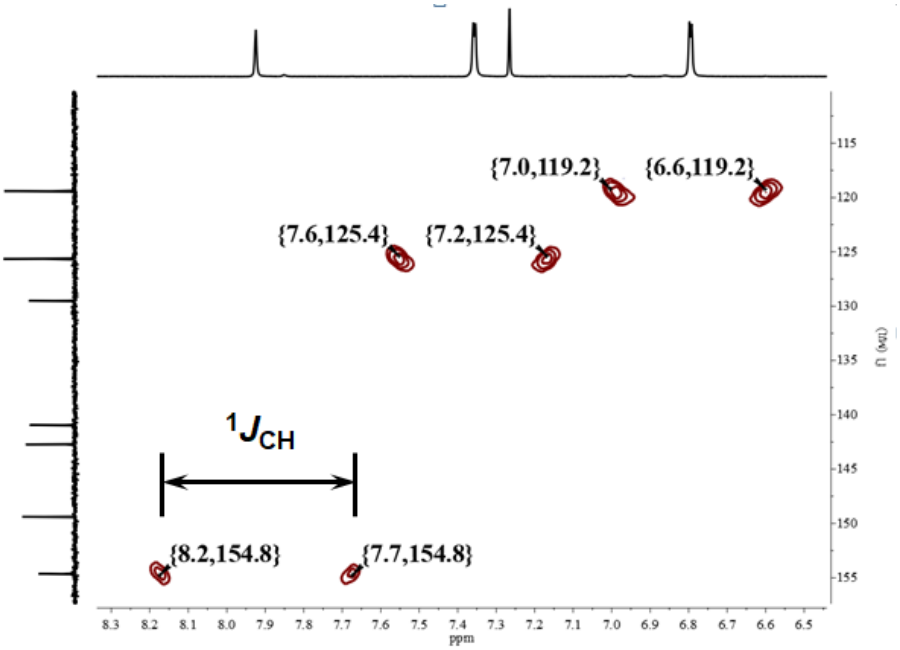


Рисунок 2.12. Область спектра ^{1}H–^{13}C HSQC (400 МГц/101 МГц, 293 K) без подавления расщепления на ^{13}C

Практическая ценность новой лигандной системы **2.9** заключается в возможности ее дальнейшего применения для направленного создания карбеновых комплексов редкоземельных металлов, а также для получения комплексов других металлов, содержащих донорный NHC лиганд.

Представлялось интересным исследовать возможность координации нового *er*-NHC лиганда на металлы различного ионного радиуса. Для этой цели были выбраны скандий и лантан – наименьший и наибольший по величине ионы

редкоземельных металлов, а также диспрозий – лантаноид середины ряда. В случае скандия для синтеза комплексов с бис(феноксидными) лигандами использовались два подхода:

1. Двухстадийный метод синтеза, первая стадия которого заключается в депротонировании предшественника NHC (**LH_3**) под действием 3 эквивалентов основания (NaHMDS) с образованием *in situ* динатриевой соли **LNa_2**. На второй стадии проводится реакция **LNa_2** с хлоридом редкоземельного металла (MCl_3, M = Sc, Dy, La).

2. Прямое взаимодействие (трис)алкильного производного $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Dy) с предшественником NHC. Реакция сопровождается протонолизом всех алкильных групп (двух – за счет фенольных фрагментов и одной – за счет кислого протона NCHN-фрагмента), а также миграцией на металл атома хлора и элиминированием тетраметилсилана.

Были получены стабильные *er*-NHC комплексы скандия и диспрозия **2.12**–**2.14** (Схема 2.8). При этом метод элиминирования позволил получить комплекс **2.12** с более высоким выходом (85 %), чем в случае обменной реакции с использованием NaHMDS (73 %).

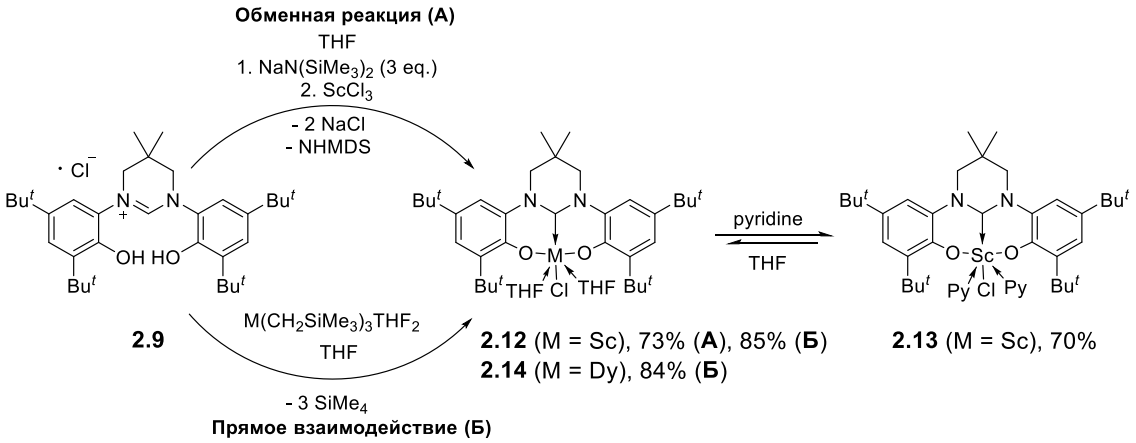


Схема 2.8. Получение хлоридных комплексов скандия и диспрозия с бис(феноксидным) *er*-NHC лигандом

Моно(хлоридные) комплексы скандия и диспрозия **2.12**–**2.14** были выделены с высокими выходами (70–84 %) и охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, элементного анализа и комплексонометрическим титрованием. Комплексы скандия были также

охарактеризованы данными мультиядерной спектроскопии ЯМР (^{1}H, ^{13}C{^{1}H}, ^{13}C–^{1}H HSQC, ^{13}C–^{1}H HMBC, ^{15}N–^{1}H HMBC).

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} комплексов скандия **2.12** и **2.13** регистрировали в ТГФ-d_8 и пиридине-d_5, соответственно. Для ТГФ-аддукта **2.12** сигналы тетрагидропиримидиниевого кольца, соответствующие протонам метильных групп, представлены синглетами при δ_H 1.08 м.д. (^{1}H) и δ_C 24.2 м.д. (^{13}C{^{1}H}), а метиленовые группы, расположенные рядом с атомами азота, проявляются в виде синглетов при δ_H 3.46 м.д. (^{1}H) и δ_C 58.5 м.д. (^{13}C{^{1}H}). Четвертичному атому углерода тетрагидропиримидиниевого кольца соответствует синглет с химическим сдвигом δ_C 28.6 м.д. Метильные протоны *трет*-бутильных фрагментов проявляются в виде синглетов при δ_H 1.28 и 1.48 м.д., а атомы углерода этих фрагментов дают синглетоы при δ_C 30.7 и 32.3 м.д. Синглеты при δ_C 34.9 и 36.3 м.д. соответствуют четвертичным атомам углерода *трет*-бутильных групп. Ароматическая область спектра ^{1}H содержит два дублета при δ_H 7.03 и 7.06 м.д., относящиеся к протонам в незамещенных положениях фенольных колец. В спектре ^{13}C{^{1}H} ароматические атомы углерода дают набор из шести синглетов (δ_C 116.3, 119.8, 136.5, 137.1, 137.6, 152.5 м.д.). Наконец, карбеновому атому углерода соответствует синглет при 214.9 м.д.

В случае пиридин-аддукта **2.13** сигналы тетрагидропиримидинового кольца, соответствующие метильным протонам, проявляются в виде синглетов с хим. сдвигами δ_H 0.46 м.д. (^{1}H) и δ_C 24.0 м.д. (^{13}C{^{1}H}). Метиленовые группы, соседние с атомами азота, дают синглеты при δ_H 3.52 м.д. (^{1}H) и δ_C 58.3 м.д. (^{13}C{^{1}H}). Четвертичный атом углерода тетрагидропиримидиниевого кольца дает синглет с химическим сдвигом δ_C 27.9 м.д. Протонам *трет*-бутильных фрагментов соответствуют синглеты при δ_H 1.39 и 1.78 м.д., а атомы углерода этих фрагментов резонируют при δ_C 30.9 и 32.4 м.д. Синглеты при δ_C 34.9 и 36.4 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C{^{1}H} относятся к четвертичным атомам углерода *трет*-бутильных групп. Ароматическая область спектра ЯМР ^{1}H содержит два дублета при δ_H 7.40 и 7.43 м. д., соответствующие протонам в незамещенных положениях фенольных колец. В спектре ^{13}C{^{1}H} **2.13** ароматические атомы углерода дают

набор синглетов (δ_C 116.7, 120.3, 137.3, 137.4, 138.2, 152.6 м.д.). Карбеновый атом углерода проявляется в виде синглета при 215.4 м.д.

При комнатной температуре ароматическая область спектра ^{1}H комплекса **2.12** содержит один относительно узкий сигнал при δ_H 7.01 м.д. Лишь при понижении температуры до 263 К появляются два частично разрешенных дублета (δ_H 7.40 и 7.43 м.д., $^4J_{HH}$ = 2,3 Гц). В отличие от **2.12**, в спектре ЯМР ^{1}H комплекса **2.13** при комнатной температуре присутствуют два дублета при 7.40 и 7.43 м.д. со значением $^4J_{HH}$ = 2,1 Гц.

Кроме того, обнаружено, что сигналы, соответствующие метиленовым протонам в **2.12** демонстрируют температурную зависимость, подобную наблюдаемой для исходного хлорида тетрагидропиримидиния **2.9**, что указывает на классический двухпозиционный обмен с точкой коалесценции при 193 К. По уравнению Эйринга были рассчитаны термодинамические параметры для обменного процесса: $\Delta H^{\neq}$ = –28.9 ± 0.5 кДж/моль, $\Delta S^{\neq}$ = –32 ± 3 Дж/(моль · К). (рисунки 2.13, 2.14). Другие сигналы не демонстрируют заметных температурных зависимостей.

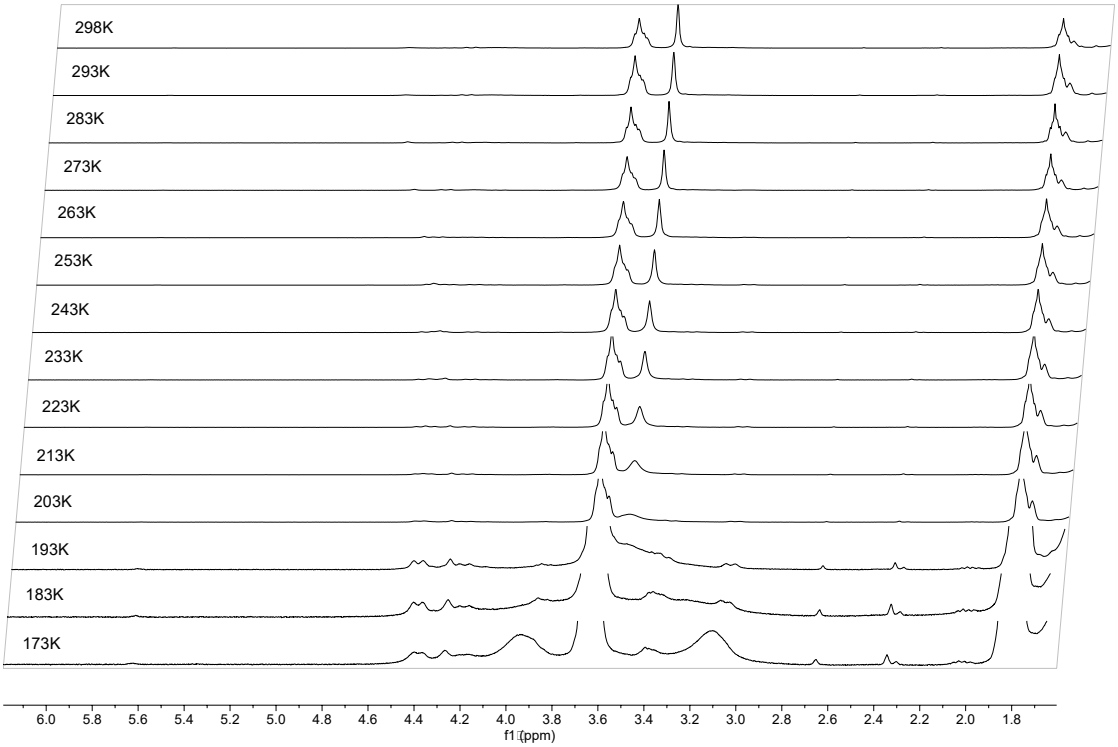


Рисунок 2.13. Сравнение областей спектров ^{1}H ЯМР комплекса **2.12** при различных температурах (300 МГц, 173–298 К, ТГФ-d_8)

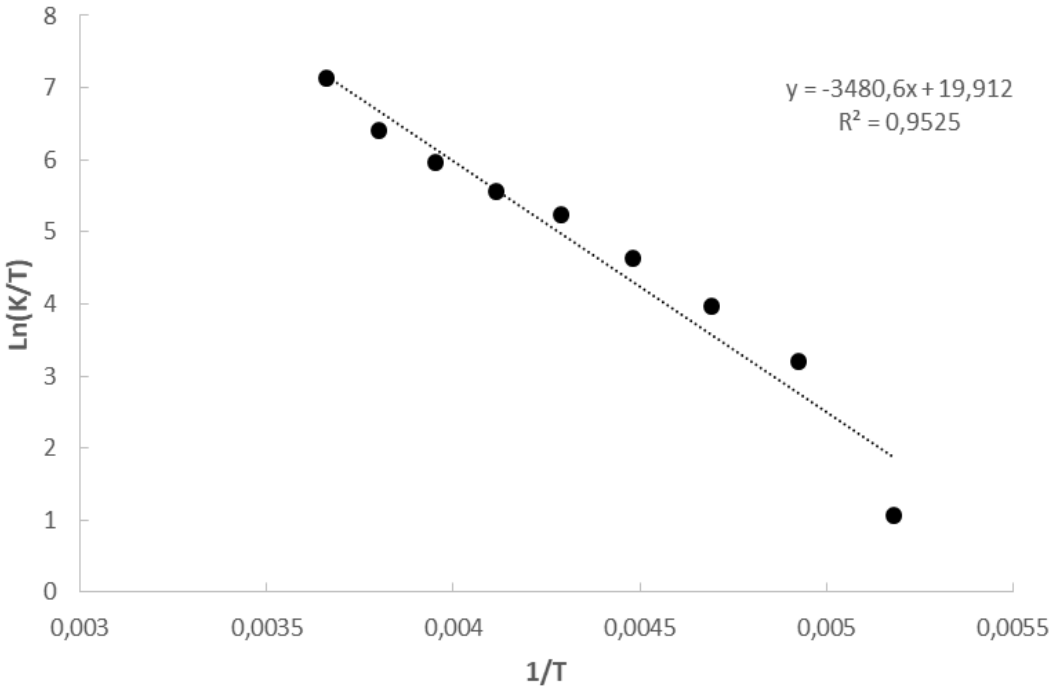


Рисунок 2.14. Зависимость ln(k/T) от (1/T) для спектральной линии, соответствующей протонам CH_2-групп в комплексе **2.12**

При регистрации спектров пиридинового аддукта **2.13** в ТГФ-d_8 появляются сигналы, соответствующие свободному пиридину при 7.25, 7.65 и 8.54 м.д., т.е. координированные молекулы пиридина в комплексе лабильны и легко подвергаются замене на ТГФ-d_8.

Монокристаллические образцы комплексов **2.12**–**2.14**, пригодные для проведения рентгеноструктурных исследований, были получены при –20 ºС из концентрированных растворов ТГФ/гексан (1/3) (**2.12**, **2.14**) или пиридина (**2.13**). Молекулярные структуры **2.12**–**2.14** представлены на рисунках 14–16. Производные скандия **2.12** и **2.13** представляют собой первые примеры структурно охарактеризованных комплексов скандия с тетрагидропиримидин-2-илиденом. Важнейшей особенностью *er*-NHC является сильно увеличенный угол NCN (**2.12** – 116,4(2)º, **2.13** – 117,1(4)º). Более подробное обсуждение структурных особенностей соединений **2.12** и **2.13** приведено ниже с целью их сравнения с родственными NHC комплексам скандия, также полученными в рамках настоящей работы.

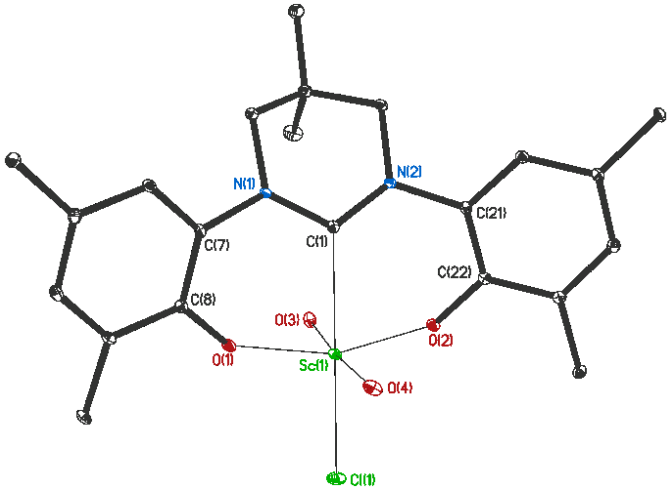


Рисунок 2.15. Молекулярная структура соединения **2.12**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных заместителей, CH_2-группы молекул тетрагидрофурана и все атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Sc–C(1) 2.415(2); Sc–Cl(1) 2.4544(5); Sc–$O_{phenoxide}$ 1.960(2), 1.957(2); N–C_{NHC} 1.352(2), 1.358(2); N–C_{Aryl} 1.449(2), 1.447(2); O(1)–Sc–O(2) 159.25(5); N–C–N 116.4(2).

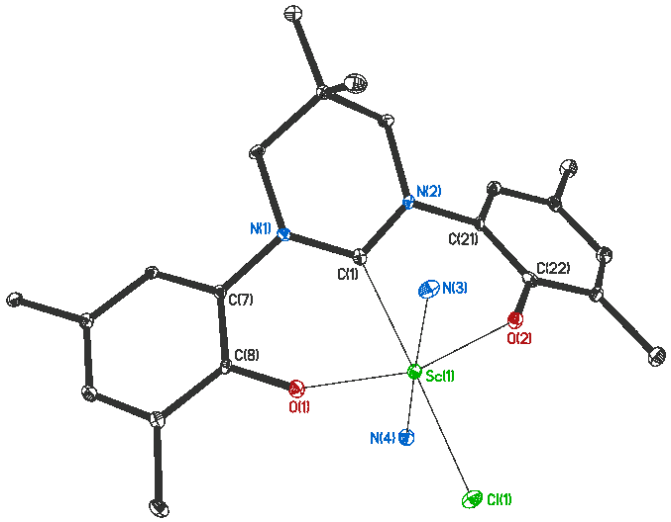


Рисунок 2.16. Молекулярная структура соединения **2.13**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных заместителей, CH-группы молекул пиридина и все атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Sc–C(1) 2.414(5); Sc–Cl(1) 2.467(2); Sc–$O_{phenoxide}$ 1.986(3), 1.968(3); N–C_{NHC} 1.354(6), 1.347(6); N–C_{Aryl} 1.458(6), 1.448(6); O(1)–Sc–O(2) 161.1(2); N–C–N 117.1(4).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплекс диспрозия **2.14** кристаллизуется в моноклинной C*c* пространственной группе с единственной молекулой в элементарной ячейке. Координационное число металлоцентра равно шести: ион Dy^{3+} связан с тридентатным лигандом посредством двух ковалентных связей Dy–O и одной координационной связи Dy–C_{NHC}, образует ковалентную связь с атомом хлора и две координационных связи с атомами кислорода в

молекулах тетрагидрофурана. Во фрагменте металл–тридентатный лиганд связи Dy–O имеют величины 2.129(7) и 2.152(8) Å, а связь Dy–C_{NHC} значительно длиннее (2.584(18) Å). Длины координационных связей Dy−O_{THF} равны 2.340(1) и 2.369 (8) Å, а самое длинное расстояние металл–лиганд реализуется в случае Dy–Cl (2.622(5) Å). Угол O–Dy–O составляет 150.7(3)°, тогда как O_{THF}–Dy–O_{THF} характеризуется более линейной геометрией (171.0(3)°).

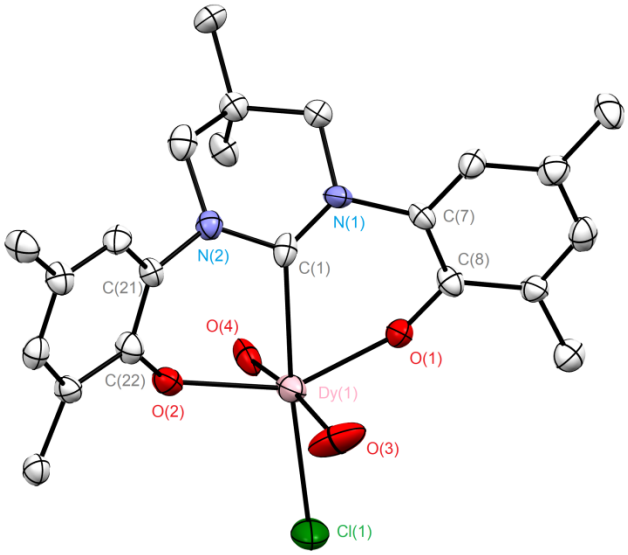


Рисунок 2.17. Молекулярная структура соединения **2.14**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных заместителей, CH_2-группы молекул тетрагидрофурана и все атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Dy–C(1) 2.584(18); Dy–Cl(1) 2.622(5); Dy–$O_{phenoxide}$ 2.129(7), 2.152(8); N–C_{NHC} 1.319(17), 1.361(16); N–C_{Aryl} 1.455(13), 1.439(12); O(1)–Dy–O(2) 150.7(3); N–C–N 117.9(14).

При переходе к синтезу комплекса лантана в качестве стартового реагента было предложено использовать трис(амидное) производное, поскольку трис(алкильные) комплексы лантана являются крайне неустойчивыми. В отличие от скандия и иттрия, реакция трис(амидного) комплекса La[$N(SiMe_3)_2$]$_3$ с хлоридом 1,3-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-5,5-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидиния **2.9** протекает не в эквимолярном соотношении реагентов, а при соотношении ½ и не сопровождается депротонированием прокарбенового фрагмента. Ранее было показано, что использование трис(амидных) производных иттрия и самария M[$N(SiMe_3)_2$]$_3$ (M = Y, Sm) также не способствует депротонированию тетрагидропиридимидиния в родственном

предшественнике *er*-NHC лиганда, хлориде N,N’-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенилметил)пиримидиния [51]. Примечательно, что при этом бис(триметилсилил)амиды натрия и калия способны легко депротонировать подобные прокарбеновые фрагменты. Цвиттер-ионный тетра(фенолят)хлоридный комплекса лантана {[Bu$^t_2$-C$_6$H$_2$-(NCH$_2$CMe$_2$CH$_2$NCH)-C$_6$H$_2$-Bu$^t_2$O$_2$]$_2$LaCl} был выделен в виде прозрачных бесцветных кристаллов с выходом 39 % (Схема 2.9).

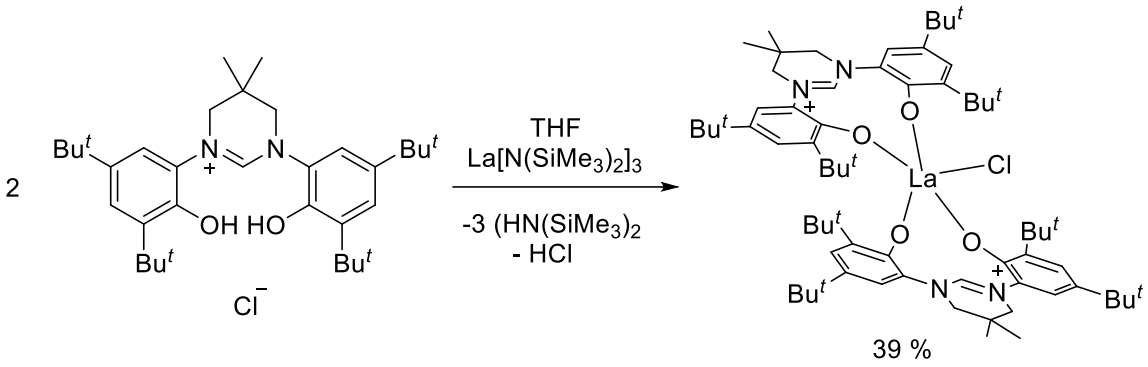


Схема 2.9. Получение цвиттер-ионного комплекса лантана **2.15**

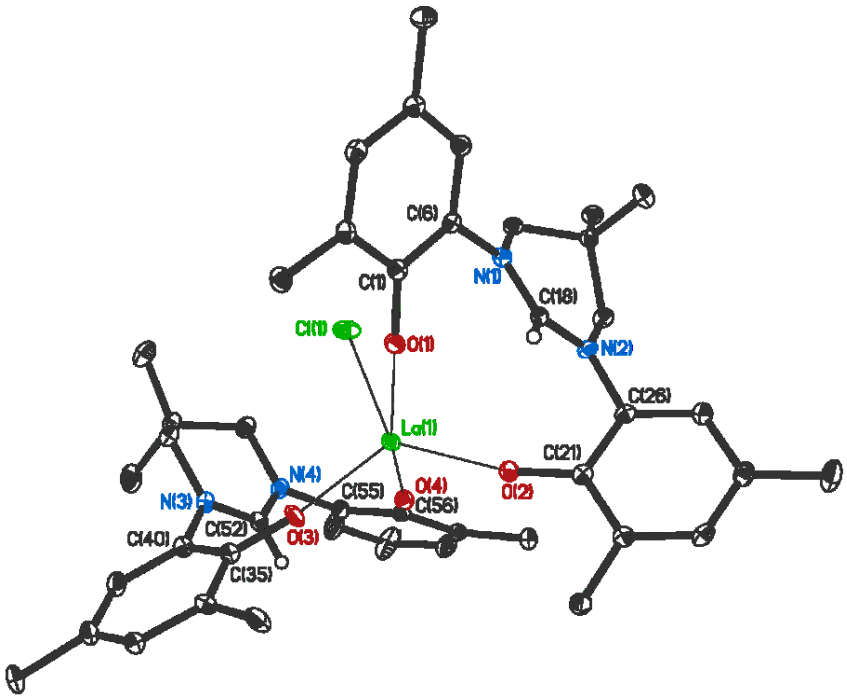


Рисунок 2.18. Молекулярная структура соединения **2.15**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода, кроме H(18) и H(52), опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): La–Cl(1) 2.7848(10); La–O$_{phenoxide}$ 2.340(3), 2.301(3), 2.289(3), 2.330(3); O(1)–La(1)–O(2) 86.07(10); O(3)–La(1)–O(4) 94.16(10); N–C–N 124.6(4), 125.0(4).

Согласно данным РСА, соединение **2.15** кристаллизуется в триклинной пространственной группе *P-1* и представляет собой тетра(фенолят)хлоридный комплекс La^{3+} (Рисунок 2.18). В объеме кристаллической ячейки **2.15** находятся две молекулы комплекса, две сольватных молекулы гексана и четыре сольватных молекулы ТГФ. Таким образом, соединение кристаллизуется в виде сольвата (**2.15**)·2(C_4H_2O)·(C_6H_{14}).

Ион лантана в **2.15** связан с четырьмя атомами кислорода двух бис(фенолятных)лигандов и одним атомом хлора: формальное координационное число катиона La^{3+} равно пяти. Координационное окружение металлоцентра в комплексе можно охарактеризовать как промежуточное между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой (τ_5 = 0.51) [146]. Анализ литературы показал, что число известных на сегодняшний день координационных соединений лантана с КЧ равным пяти является весьма ограниченным – в Кембриджской базе структурных данных содержится лишь 73 структуры комплексов, удовлетворяющих этому условию. Вероятно, это связано с наибольшим ионным радиусом La^{3+} (1.172 Å) среди редкоземельных металлов. По-видимому, в комплексе **2.15** низкое координационное число металлоцентра достигается за счёт экранирования катиона объёмными бис(фенолятными)лигандами.

Длина связи La–Cl в **2.15** равна 2.785(2) Å, что заметно больше, чем в β-дикетиминатном хлоридном комплексе La^{3+} (2.6652(9) Å) [147]. Расстояния La–O лежат в интервале значений 2.289(3)–2.340(3) Å и несколько длиннее ковалентных связей La–O в пятикоординационных комплексах лантана {*p*-OC(Me)CHC(Me)N-C_6H_4-*p*-NC(Me)CHC(Me)O{[La(OC_6H_2-But_2-2,6-Me-4)$_2$(THF)]$_2$ (2.242(2)–2.253(2) Å) [148], (3,5-Bu^t_2-2-(O)-C_6H_2CH=N-2,6-Pr^i_2-C_6H_3)$_2$LaN(TMS)$_2$ (2.277(4) Å) [149], [La($OC_6H_3Ph_2$-2,6)$_3$(THF)$_2$]·THF (2.250(1)–2.234(9) Å) [150], однако заметно короче координационных связей La–O (например, в комплексе *p*-OC(Me)CHC(Me)N-C_6H_4-*p*-NC(Me)CHC(Me)O{[La(OC_6H_2-Bu^t_2-2,6-Me-4)$_2$(THF)]$_2$ [148] 2.585(3) Å). Интересно отметить, что лиганды в **2.15** координированы несимметрично, одна из связей La–O для каждого из лигандов несколько короче,

чем другая. При этом длины связей C_{Ph}–O в феноксидных фрагментах близки между собой и лежат в узком интервале значений 1.314(5)–1.332(5) Å.

В тетрагидропиримидиниевых фрагментах лигандов, не связанных с металлоцентром и выступающих линкерами между двумя феноксидными фрагментами, длины связей N–C(H) лежат в узком интервале значений 1.308(5)–1.322(5) Å, являются промежуточными между одинарными N–C и двойными N=C связями [51]. Согласно данным РСА и ЯМР, при образовании соединения **2.15** не происходит депротонирования NC(H)N фрагмента. Таким образом, длины связей N–C в **2.15** свидетельствуют о делокализации электронной плотности (и, как следствие, положительного заряда) по фрагменту NCN. Отметим, что эти расстояния хорошо согласуются с аналогичными в ранее опубликованных тетрагидропиримидиниевых циклах [145,151].

В целом, геометрия бис(фенолятных)лигандов в **2.15** заметно искажена. Так, двугранные углы между ароматическими кольцами феноксидных фрагментов равны 117.5(2)° и 123.9(2)°. Тетрагидропиримидиниевый линкер также сильно отклоняется от плоскостей феноксидных колец.

В ^{1}H ЯМР (400 МГц, ТГФ-d_8, 293 К) спектре комплекса **2.15** протонам метильных заместителей тетрагидропиримидиниевого цикла соответствует синглет при 1.15 м.д., а метиленовые звенья NCH_2-фрагментов проявляются в виде синглета при 3.61 м.д. Атому водорода NCHN-фрагмента соответствует синглет с химическим сдвигом 8.28 м.д. Протоны, входящие в состав *трет*-бутильных заместителей, проявляются в виде синглетов при 1.29 и 1.53 м.д. Протоны ароматических колец дают два дублета при 6.83 и 7.07 м.д. Спектр $^{13}C\{^{1}H\}$ комплекса **2.15** содержит синглет с химическим сдвигом 23.6, соответствующий атомам углерода метильных заместителей в тетрагидропиримидиниевом цикле. Четвертичному атому углерода, связанному с ними, соответствует синглет при 29.1 м.д. Трет-бутильные заместители проявляются в виде набора сигналов – синглетов с химическими сдвигами 31.0 и 32.6 м.д, соответствующим атомам углерода метильных фрагментов, и синглетов при 34.7 и 36.7 м.д. для четвертичных атомов углерода. Метиленовым звеньям

тетрагидропиримидиниевого цикла соответствует синглет с химическим сдвигом 58.4 м.д. Атомы углерода ароматических колец представлены набором сигналов при 118.8, 123.9, 132.2, 133.5, 136.5 и 139.5 м.д. Наконец, прокарбеновому атому углерода соответствует синглет с химическим сдвигом 158.1 м.д.

В случае скандия были получены хлоридные комплексы не только с er-NHC, но и с пятичленными NHC лигандами. В качестве стартовых реагентов использовались предшественники алифатического дигидроимидазол-2-илидена **2**.**10** и ароматического бензимидазол-2-илидена **2**.**11**.

Взаимодействие бис(фенолята) натрия (**LNa_2**), полученного *in situ* по реакции **2**.**10** или **2**.**11** с тремя эквивалентами основания $NaN(SiMe_3)_2$ (−40 °C, THF), с эквимольным количеством $ScCl_3$ привело к образованию монохлоридных комплексов скандия **2**.**16**, **2**.**1**7 (Схема 2.10) с выходами 63% и 68%, соответственно. Альтернативный подход, заключающийся во взаимодействии трис(алкильного) комплекса скандия $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с эквимолярным количеством предшественника NHC в ТГФ при –40 ºС, позволил получить комплексы **2**.**16** и **2**.**17** с более высокими выходами (75% и 76%). Полученные хлоридные производные скандия практически нерастворимы в неполярных растворителях, таких как гексан, бензол или толуол, и умеренно растворимы в полярных ТГФ и пиридине. Комплекс **2**.**16** был выделен в виде пиридин-, а **2**.**17** – в виде ТГФ-аддукта.

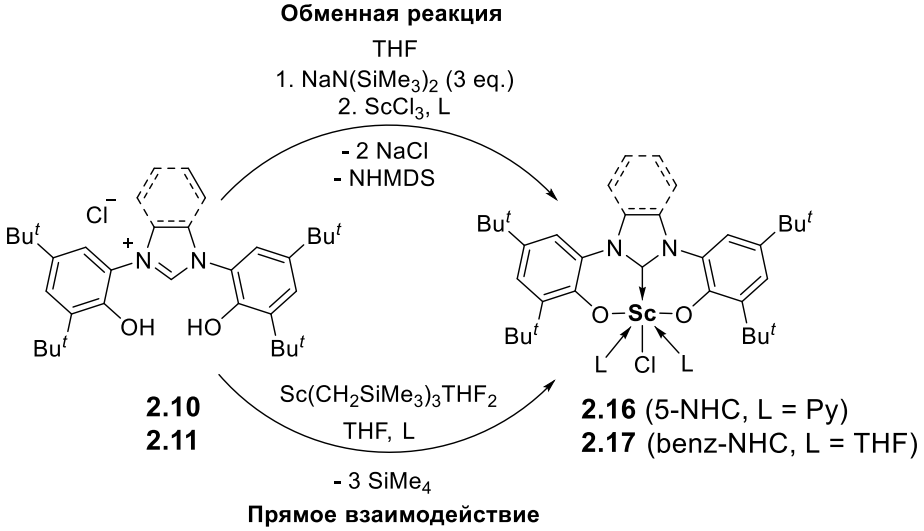


Схема 2.**10**. Получение хлоридных комплексов скандия с бис(феноксидными) NHC лигандами

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} хлоридных комплексов скандия **2.16** и **2.17** были зарегистрированы в пиридине-d_5. В ^{1}H ЯМР спектре комплекса **2.16** протонам *трет*-бутильных групп соответствуют два синглета при 1.39 и 1.89 м.д., протоны NCH_2 групп представлены в виде синглета с химическим сдвигом 4.26 м.д., а протонам фенильных фрагментов соответствуют два дублета при 7.18 и 7.50 м.д. ($^{4}J_{HH}$ = 2.0 Гц). Протоны координированных молекул пиридина проявляются в виде трех мультиплетов с химическими сдвигами 7.22, 7.79 и 8.74 м.д. В ^{13}C{^{1}H} спектре ЯМР присутствует набор синглетов, соответствующих метильным (31.0, 32.4 м.д.) и четвертичным атомам углерода *трет*-бутильных заместителей (35.0, 36.6 м.д.), а также атомам углерода NCH_2 фрагментов (48.2 м.д.). В слабом поле присутствуют 6 характеристических пиков, соответствующих атомам углерода феноксидных фрагментов (113.6, 119.4, 132.0, 137.7, 138.5, 152.1 м.д.), а также сигналы пиридиновых атомов углерода (124.4, 136.4 и 150.6 м.д.). Карбеновый атом углерода обнаруживается в виде синглета с химическим сдвигом 203.9 м.д. Для карбеновых атомов углерода в комплексах скандия с ароматическими аналогами имидазолидинов, имидазол-2-илиденами, преимущественно характерны меньшие величины химических сдвигов: [(C_5Me_4NHC)Sc(CH_2SiMe_3)$_2$] (137.91 м.д.) [58], (IBiox)Sc(CH_2SiMe_3)$_3$ (163 м.д.) [23], [(IMe)Sc(CH_2SiMe_3)$_3$] (185.08 м.д.), [(IPr)Sc(CH_2SiMe_3)$_3$] (187.87 м.д.) [22] [Sc($OArN_3$)(OAr)$_2$] (195.2 м.д.) [152]. В спектре ранее опубликованного комплекса ({1-$Me_3SiC(NDippCH_2CH_2N)$}CH_2CMe_2O)Sc(CH_2SiMe_3)$_3$ с алифатическим дигидроимидазол-2-илиденом карбеновому атому углерода соответствует синглет с химическим сдвигом 174.8 м.д. [153].

В спектре ЯМР ^{1}H соединения **2.17** протоны *трет*-бутильных заместителей проявляются в виде двух синглетов при δ_H 1.43 и 1.80 м.д. Ароматические протоны дают набор мультиплетов (7.41, 7.67, 7.91, 8.05 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C{^{1}H} сигналы с химическими сдвигами δ_C 30.7 и 32.3 м.д. соответствуют атомам углерода метильных фрагментов *трет*-бутильных групп. Четвертичные атомы углерода этих групп дают синглеты при δ_C 35.0 и 36.6 м.д. Набор синглетов соответствует атомам углерода бензимидазол-2-илиденового кольца (114.2, 119.4,

123.2, 125.1, 127.8, 134.5, 137.9, 140.2, 154.6 м.д.). Атом углерода карбена появляется в виде синглета при 199.9 м.д.

Монокристаллические образцы комплексов **2.16** и **2.17**, пригодные для проведения рентгеноструктурного исследования, были получены при охлаждении до –20 °C раствора комплекса в соответствующем растворителе (ТГФ/гексан в объемном соотношении 1/3 для **2.16**; пиридин для **2.17**). Молекулярные структуры производных скандия **2.16** и **2.17** представлены на рисунках 2.19 и 2.20.

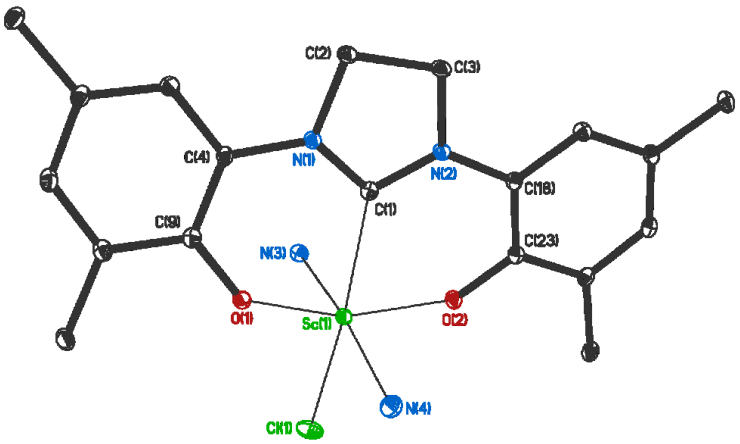


Рисунок 2.19. Молекулярная структура соединения **2.16**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных заместителей, CH-группы молекул пиридина и все атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Sc–C(1) 2.307(2); Sc–Cl(1) 2.4614(7); Sc–$O_{phenoxide}$ 1.971(2), 1.979(2); N–C_{NHC} 1.345(3), 1.348(3); N–C_{Aryl} 1.424(3), 1.425(3); O(1)–Sc–O(2) 156.07(6); N–C–N 108.2(2).

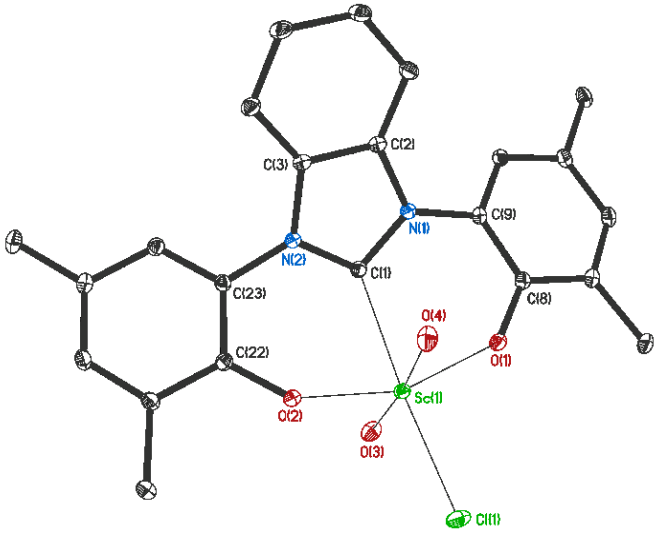


Рисунок 2.20. Молекулярная структура соединения **2.17**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных заместителей, CH_2-группы молекул тетрагидрофурана и все атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Sc–C(1) 2.346(2); Sc–Cl(1) 2.4311(5); Sc–$O_{phenoxide}$ 1.989(2), 1.984(2); N–C_{NHC} 1.362(2), 1.361(2); N–C_{Aryl} 1.437(2), 1.436(2); O(1)–Sc–O(2) 157.61(5); N–C–N 105.5(2).

Согласно данным РСА, **2.16** кристаллизуется в пространственной группе *P-1*. В независимой области кристаллической ячейки располагается две молекулы комплекса и шесть сольватных молекул пиридина, т.е. комплекс кристаллизуется в виде сольвата (**2.16**)·3(C_5H_5N).

Соединение **2.16** является мономерным комплексом Sc^{3+}, в котором координационный полиэдр катиона металла представляет собой искаженный октаэдр. Два атома кислорода фенолятных фрагментов лиганда и два атома азота молекул пиридина лежат в экваториальной плоскости, тогда как хлоридный лиганд и карбеновый атом кислорода находятся в аксиальных положениях. Длины связей Sc–O составляют 1.971(2) и 1.979(2) Å и хорошо согласуются с расстояниями Sc–$O_{phenoxide}$ в аналогичных шестикоординационных моно- и бис(фенолятных) комплексах скандия [Sc(O_2NN_{py})Cl(py)] (1.968(4) и 2.002(4) Å [154]), [Sc($OArN_3$)($OAr)_2$] (1.981(4) Å) [155], {[4,6-Bu^t-C_6H_2-O)(Ph_2P=N)($CH_2)_2$]NH}ScOEt (2.046(2) и 1.992(2) Å) [156], [($OSSO^{xytbmp}$)Sc{N($SiHMe_2)_2$}(THF)] (2.029(2) и 2.022(2) Å), [($OSSO^{cmtbmp}$)Sc{N($SiHMe_2)_2$}(THF)] (2.011(2) и 2.031(2) Å) [157]. Длина связи Sc–Cl (2.4614(7) Å) сопоставима с аналогичными расстояниями в шестикоординационных хлоридных комплексах скандия [Sc(O_2NN_{py})Cl($_{py}$)] (2.431(2) Å) [154], [{($Ph_2SiO)_2O\}_2${Li($THF)_2$}$AlMe_2$]ScCl(THF) (2.434(2) Å) [158] и [{($Ph_2SiO)_2O\}_2${Li(DME)}$_2$]ScCl(THF/DME) (2.4920(7) Å) [159]. Длина связи Sc–C_{NHC} в **2.16** равна 2.307(2) Å и значительно короче, чем расстояния Sc–C_{NHC} в гомолептическом шестикоординационном комплексе Sc[$OCMe_2CH_2$(1-C{NCHCHNPr^i})]$_3$, содержащем три NHC-лиганда с алкоксидной функциональной группой (2.411(3)–2.495(3) Å) [152]. Согласно опубликованным данным, в комплексе **2.16** реализуется самое короткое взаимодействие Sc–C_{NHC} для карбеновых комплексов скандия. Ранее сообщалось о короткой связи Sc–C_{NHC} (2.337(2) Å) в псевдотетраэдрическом комплексе Cp_2Sc[$OCMe_2CH_2$(1-C{NCHCHNPr^i})] [160]. Важно отметить, что во второй кристаллографически независимой молекуле комплекса **2.16** расстояние Sc–C_{NHC} несколько длиннее и составляет 2.321(2) Å.

Длины связей N–C_{NHC} и N–C_{Aryl} равны 1.345(3), 1.348(3) Å и 1.424(3), 1.425(3) Å, соответственно. Расстояния C–$O_{phenoxide}$ составляют 1.325(2) и 1.329(2) Å. Угол N–C–N равен 108.2(2)°, а угол O–Sc–O составляет 156.07(6)°. Интересно отметить, что один из феноксидных фрагментов располагается практически в плоскости пятичленного гетероцикла (двугранный угол между плоскостями арильного и гетероцикла равен 4.1(2)°), тогда как другой значительно отклоняется от нее (13.2(2)°). Двугранный угол между плоскостями арильных колец фенолятных групп равен 16.35(8)°.

Комплекс **2.17** кристаллизуется в виде сольвата (**2.17**)·**2THF** в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ с единственной молекулой в элементарной ячейке. Комплексы **2.12** и **2.13**, содержащие *er*-NHC лиганд, кристаллизуются в триклинной *P-1* и орторомбической $P2_12_12_1$ пространственных группах, соответственно. В обоих случаях элементарная ячейка содержит две кристаллографически независимых молекулы комплекса. Соединение **2.13** было выделено в виде сольвата состава (**2.13**)·**2py**.

Во всех четырех комплексах формальное координационное число иона металла равно шести. Координационное окружение металлоцентра представляет собой искаженный октаэдр, в котором три вершины заняты двумя атомами кислорода и карбеновым атомом углерода тридентатного лиганда, еще одна – атомом хлора. Остальные две вершины заняты атомами кислорода ТГФ (**2.12**, **2.17**) или атомами азота пиридина (**2.13**, **2.16**). Расстояния Sc–$O_{phenoxide}$ составляют 1.960(2) и 1.957(2) Å для **2.12**, 1.968(3) и 1.986(3) Å для **2.13**, 1.971(2), 1.979(2) Å для **2.16,** 1.984(2) и 1.989(2) Å для **2.17** и близки к таковым в родственных шестикоординационных хлоридных комплексах скандия (например, $Sc_2(O_2MeNN')_2Cl_2{\cdot}2CH_2Cl_2$, 2.431(2) Å) [154]). Связи Sc–Cl (2.4544(5) Å – **2.12**; 2.467(2) Å – **2.13**; 2.4614(7) Å – **2.16**; 2.4311(5) Å – **2.17**) также имеют длины, типичные для шестикоординационных бис(фенолят)хлоридных комплексов скандия ($Sc_2(O_2MeNN')_2Cl_2{\cdot}2CH_2Cl_2$ 2.431(2) Å [154]).

Наиболее важные структурные особенности хлоридных комплексов скандия **2.12**, **2.13**, **2.16** и **2.17**, содержащих различные NHC лиганды, представлены на схеме 2.11.

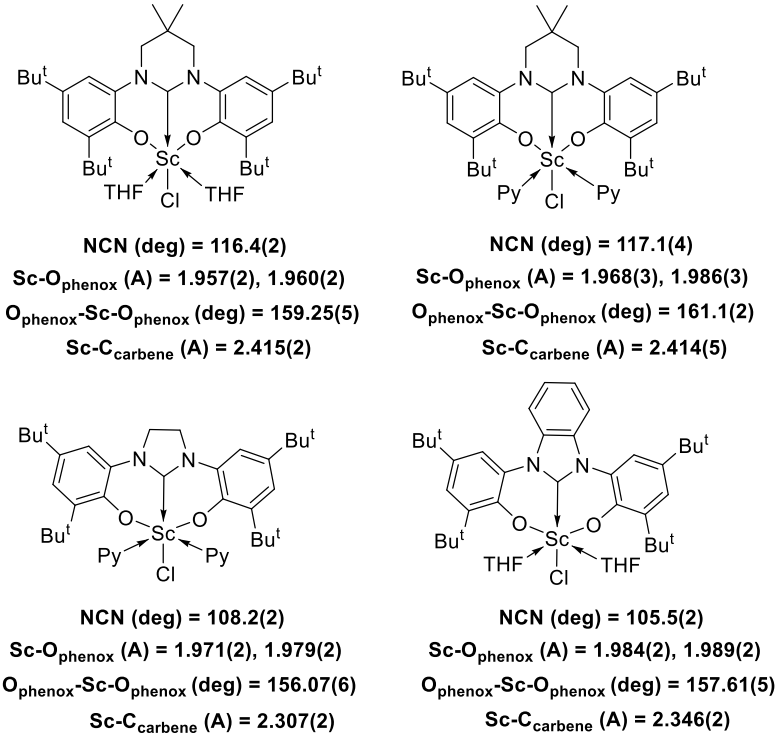


Схема 2.11. Сравнение структурных особенностей NHC комплексов скандия

Как известно из литературы [133], σ-донорная способность лигандов NHC увеличивается в ряду: бензимидазол-2-илиден, дигидроимидазол-2-илиден, тетрагидропиримидин-2-илиден. По этой причине можно было ожидать сокращения связи Sc–C_{NHC} при переходе от ароматического пятичленного к алифатическому пятичленному, а затем алифатическому шестичленному циклу. Действительно, использование дигидроимидазол-2-илидена (**2.16**) обеспечивает длину связи Sc–C_{NHC} (2.307(2) Å) заметно короче, чем в случае бензимидазол-2-илидена (**2.17**) (2.346(2) Å). При этом угол NCN в комплексе **2.16** (108.2(2)°) несколько больше, чем в случае **2.17** (105.5(2)°), а длины связей Sc–$O_{phenoxide}$ в этой паре комплексов отличаются незначительно (1.971(2) и 1.971(2) Å в соединении **2.16**; 1.984(2) и 1.989(2) Å в соединении **2.17**).

Однако при использовании более стерически загруженного лиганда, тетрагидропиримидин-2-илидена, наблюдается не укорочение, а заметное

удлинение связей Sc–C_{NHC} (2.415(2) Å и 2.414(5) для **2.12** и **2.13**, соответственно). Это может быть связано с расширением валентного угла NCN от 105.5(2)–108.2(2)° в пяти- до 116.4(2)–117.1(4)° в шестичленных циклах. При этом при расширении цикла NHC с пяти до шести атомов не происходит существенного удлинения связей Sc–$O_{phenoxide}$: в случае ТГФ-аддукта **2.12** наблюдаются достаточно короткие расстояния Sc–$O_{phenoxide}$ (1.957(2), 1.960(2) Å), а для пиридинсодержащего комплекса **2.13** длины этих связей несколько больше 1.968(3), (1.986(3) Å). Углы $O_{phenoxide}$–Sc–$O_{phenoxide}$ в **2.12** и **2.13** составляют 159.25(5)° и 161.1(2)°, что больше, чем в комплексах скандия **2.16** и **2.17** с пятичленным алифатическим (156.06(6)° для **2.16**) и ароматическим NHC лигандами (157.61(5)° в случае **2.17**).

Таким образом, показано, что для пинцерных NHC лигандов с жесткой геометрией остова σ-донорная способность NHC является не единственным фактором, определяющим прочность связывания металл–лиганд. Стерические факторы не менее важны, а в ряде случаев являются конкурирующими.

Как известно, алифатические карбены, в частности, дигидроимидазол-2-илидены, значительно более гидролитически неустойчивы по сравнению с ненасыщенными аналогами [161]. В опубликованных ранее исследованиях сообщалось, что насыщенные карбеновые фрагменты [161], а также NHC-лиганды в составе координационных соединений [162] в присутствии влаги легко подвергаются расщеплению с образованием соответствующих формамидных производных. Исследование гидролитической устойчивости продемонстрировало, что при комнатной температуре даже при непродолжительном (1 минута) нахождении раствора комплекса **2.16** в пиридине на влажном воздухе комплекс подвергается гидролизу с расщеплением 4,5-дигидроимидазол-2-илиденового цикла и его трансформацией в формилэтилендиаминный мостик [$NH(CH)_2N(HC=O)$] (Схема 2.12). Следует отметить, что связи Sc–O при этом сохраняются и, несмотря на трансформацию NHC-линкера, комплекс сохраняет бисфенолятхлоридный остов. В то же время освобождение координационного места в сфере иона Sc^{3+} в результате исчезновения NHC-лиганда делает

возможной координацию с атомом кислорода образовавшегося формилэтилендиаминного фрагмента второй молекулы комплекса, что приводит к формированию μ^2-(NC=O) связанного димера.

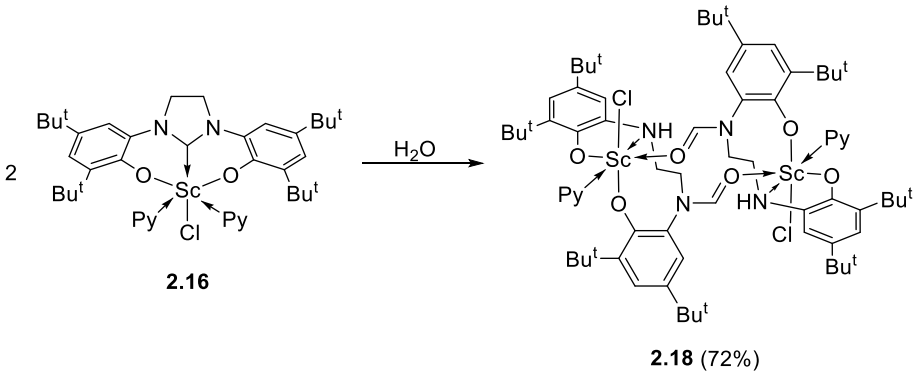


Схема 2.12. Получение формамидного производного скандия **2.18**

Продукт гидролиза **2.18** был выделен в виде бесцветных кристаллов с выходом 72%. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены при охлаждении концентрированного раствора в пиридине при –20 ºС. Молекулярная структура **2.18** изображена на рисунке 2.21.

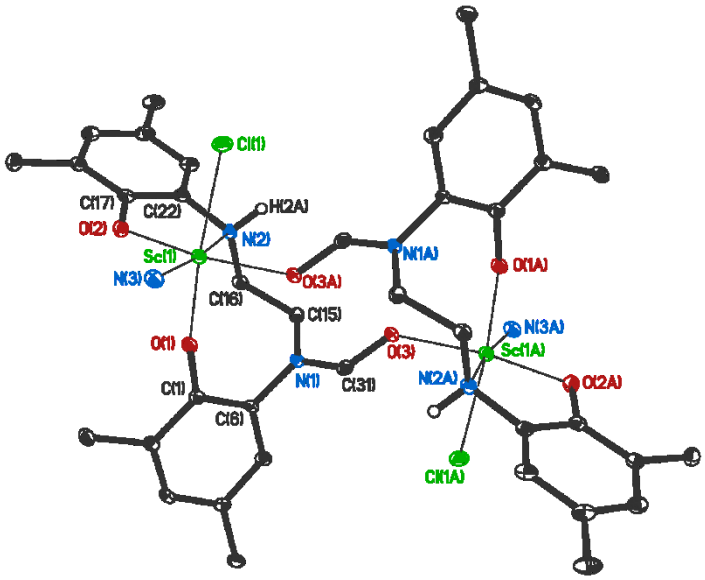


Рисунок 2.21. Молекулярная структура соединения **2.18**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных заместителей, CH-группы молекул пиридина и все атомы водорода (за исключением NH) опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Sc–$O_{phenoxide}$ 1.968(2), 2.003(2); Sc–Cl(1) 2.5086(8); Sc–$O_{carbonyl}$ 2.154(2); Sc–N(2) 2.322(2); Sc–N_{Py} 2.296(2); C=$O_{carbonyl}$1.259(3); N(1)–C(31) 1.309(3); N–C_{Aryl} 1.445(3), 1.466(3); O(1)–Sc–O(2) 95.99(7).

2.**18** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ в виде сольвата **2**.**18**·12(C_5H_5N). Рентгеноструктурное исследование показало, что комплекс обладает димерным строением за счёт координации карбонильного атома кислорода бисфенолятформилэтилендиаминного лиганда на второй металлоцентр. Координационное окружение каждого из катионов Sc^{3+} представляет собой искаженный октаэдр, образованный одним хлоридным лигандом, двумя атомами кислорода феноксидных фрагментов, атомом кислорода формильной группы второго дианионного лиганда, а также двумя атомами азота (по одному от бисфенолятного лиганда и координированной молекулы пиридина).

Распределение длин связей Sc–$O_{phenoxide}$ в **2**.**18** заметно отличается от исходного карбенового комплекса **2**.**18**. Так, расстояние Sc–O(1) (1.968(2) Å) сопоставимо с аналогичными в **2**.**18** (1.971(2), 1.979(2) Å), тогда как Sc–O(2) значительно длиннее (2.003(2) Å). Кроме того, расстояние Sc–Cl (2.5086(8) Å) также заметно удлиняется по сравнению с **2**.**18** (2.4614(7) Å). Расстояние Sc–N(2) (2.322(2) Å) длиннее связи Sc–N_{py} (2.296(2) Å) и сопоставимо со связью Sc–N (2.337(2) Å) в фосфасаленовом комплексе {[4,6-Bu^t-C_6H_2-O)(Ph_2P=N)(CH_2)$_2$]NH}ScOEt [156]. Длина связи Sc–$O_{carbonyl}$ равна 2.154(2) Å и хорошо согласуется с литературными данными (например, в комплексе [{(Ph_2SiO)$_2$O}$_2${Li(THF)$_2$}$AlMe_2$]ScCl(THF) 2.186(3), 2.182(3) Å) [158]. Двугранный угол между плоскостями фенольных колец значительно больше, чем в исходном хлориде дигидроимидазолия **2**.**10** и комплексе **2**.**18** и равен 70.90(7)º. За счет сопряжения неподелённой электронной пары атома азота с карбонильной группой связь C(31)–N(1) приобретает характер полуторной и имеет значение 1.309(3) Å, типичное для C–N связи в амидных фрагментах вида [C(R)–NH–C=O] (1.334 Å) [163]. Величины углов при атоме азота N(1) лежат в интервале значений 118.1(2)–120.6(2)°, а их сумма равна 358.9°. При этом фрагмент O(3)C(31)N(1)C(15) практически плоский; аналогичное строение наблюдалось ранее для мономерного формамидного производного, продукта гидролиза NHC-комплекса палладия [162].

В спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} комплекса **2.18** все сигналы половины комплекса, связанной с формильной группой, смещены в слабое поле относительно половины, связанной с аминогруппой. В спектре ЯМР ^{1}H соединения **2.18** протоны трет-бутильных заместителей проявляются в виде синглетов при 1.33 и 1.62 м.д. для «амидной» части комплекса и при 1.40 и 1.69 м.д. – для «формамидной». Протонам этилендиаминного мостика NCH_2 соответствуют два триплета с химическими сдвигами 3.47 и 4.18 м.д. ($^{3}J_{HH}$ = 6.6 Гц). Два дублета с химическими сдвигами 6.97 и 7.08 м.д. ($^{4}J_{HH}$ = 2.3 Гц) соответствуют протонам ароматического кольца, наиболее удаленного от формильной группы. Для протонов второго феноксидного фрагмента, расположенного ближе к -(C=O)H-группе, наблюдается заметный слабопольный сдвиг: они проявляются в виде двух дублетов при 7.26 и 7.62 м.д. ($^{4}J_{HH}$ = 2.5 Гц). Наконец, протон формильной группы представлен в виде синглета с химическим сдвигом 8.44 м.д. Сигнал протона NH-группы не виден в спектре из-за сильного уширения вследствие влияния квадрупольной релаксации ядра ^{14}N. В спектре ЯМР ^{13}C{^{1}H} трет-бутильные заместители представлены набором синглетов: 30.3 и 30.9 м.д. (метильные фрагменты; для половины комплекса, удаленной от формильной группы), 32.0 и 32.3 м.д. (метильные фрагменты; для половины комплекса, связанной с формильной группой), 34.8 и 35.2 м.д. (четвертичные атомы углерода; для половины комплекса, удаленной от формильной группы), 35.8 и 36.1 м.д. (четвертичные атомы углерода; для половины комплекса, связанной с формильной группой). Этилендиаминному мостику соответствуют два сигнала с химическими сдвигами 43.2 и 45.1 м.д. В слабом поле присутствуют 2 серии пиков, соответствующих атомам углерода ароматических колец. Для феноксидного кольца, удаленного от формильной группы: 108.6, 113.4, 129.0, 139.0, 142.1, 142.7 м.д. Для кольца, расположенного ближе к формильной группе: 124.8, 125.3, 139.5, 141.5, 144.2, 152.0 м.д. Атом углерода карбонильного фрагмента представлен в виде синглета при 164.9 м.д.

Кроме того, в ИК-спектре **2.18** присутствуют интенсивные полосы деформационных колебаний основных функциональных групп – карбонильной и NH-группы (1632 $см^{-1}$ и 3423 $см^{-1}$, соответственно).

В ходе настоящей работы также удалось синтезировать бис(фенолят)алкильный комплекс скандия **2.19**, используя два разных синтетических подхода (Схема 2.13). Первый подход заключается в последовательном депротонировании хлорида тетрагидропиримидиния **2.9** сначала эквимолярным количеством бис(триметилсилил)амида натрия $NaN(SiMe_3)_2$, а затем трис(алкильным) производным скандия $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ в толуоле при комнатной температуре. Второй включает взаимодействие бис(фенолят)хлоридного комплекса скандия **2.12** с эквимолярным количеством алкиллитиевого реагента $LiCH_2SiMe_3$ в толуоле при –40 °C. Оба подхода позволили синтезировать алкильный комплекс скандия **2.19** с хорошими выходами – 61 и 65 %, соответственно. Полученное соединение имеет димерное строение за счет мостиковых μ-феноксидных атомов кислорода.

Аналогичный синтетический протокол с использованием в качестве стартовых реагентов трис(алкильного) комплекса диспрозия $Dy(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ и хлорида тетрагидропиримидиния **2.9** позволил получить димерный бис(фенолят)алкильный комплекс диспрозия **2.20** с выходом 60 % (Схема 2.13).

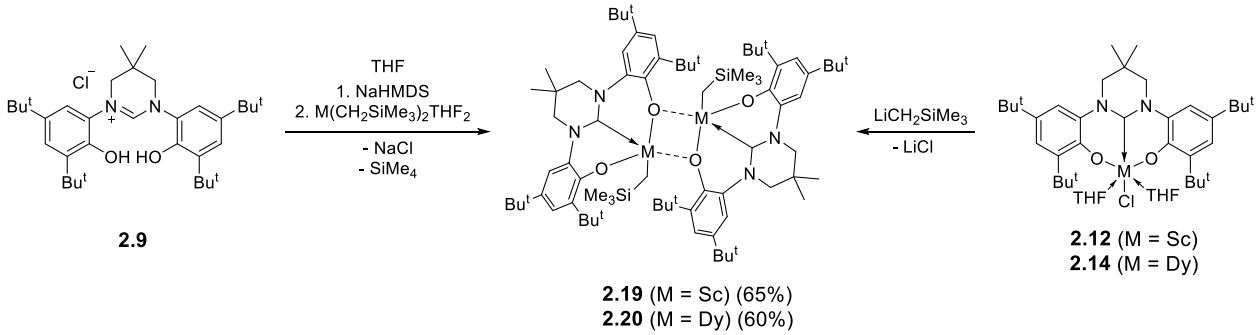


Схема 2.13. Синтез алкильных комплексов редкоземельных металлов **2.19**, **2.20**

Соединения **2.19** и **2.20** имеют высокую растворимость как в полярных (THF), так и в неполярных растворителях (гексан, бензол). Тем не менее, в обоих случаях удалось получить монокристаллы, пригодные для проведения

рентгеноструктурных исследований. Бесцветные кристаллы комплексов **2.19** и **2.20** были получены с помощью охлаждения их очень концентрированных растворов в гексане до –20 ºС на протяжении двух недель.

Различные способы координации (мостиковый и терминальный) двух феноксидных фрагментов делают их неэквивалентными, что приводит к появлению двух наборов сигналов в спектре ЯМР ^{1}H комплекса **2.19**. В частности, в спектре ЯМР ^{1}H (400 МГц, бензол-d_6, 298 К) метильные протоны группы CH_2SiMe_3 проявляются в виде синглета при –0.35 м.д., а два дублета при 0.14 м.д. (д, $^{2}J_{HH}$ = 11,5 Гц, 2H, CH_2Si) и 0.18 м.д. (д, $^{2}J_{HH}$ = 11,5 Гц, 2H, CH_2Si) относятся к диастереотопным протонам метиленовой группы, связанной с ионом металла. *Трет*-бутильные фрагменты представлены набором четырех синглетов при 1.34, 1.39, 1.43 и 1.93 м.д. Метильные группы, связанные с тетригидропиримидин-2-илиденовым циклом, дают два синглета с химическими сдвигами 0.45 и 0.94 м.д. Протоны NCH_2-групп представлены в спектре в виде сложного набора из четырех дублетов при 2.90 и 3.55 ($^{2}J_{HH}$ = 13,0 Гц), 3,04 и 3,40 ($^{2}J_{HH}$ = 13,3 Гц) м.д. Две пары дублетов при 7.07 и 7.36 ($^{4}J_{HH}$ = 2,3 Гц) и при 7.09 и 7.55 ($^{4}J_{HH}$ = 2,5 Гц) м.д. соответствуют протонам в незамещенных положениях феноксидных колец. В спектре ЯМР ^{13}C{^{1}H} (101 МГц, бензол-d_6, 298 К) синглет при 42.7 м.д. относится к атому углерода, связанному с ионом Sc^{3+}, а карбеновому атому углерода соответствует синглет при 209.6 м.д. Полное отнесение сигналов ЯМР представлено в Экспериментальной части.

Бесцветные монокристаллы **2.19** были получены из концентрированного раствора в гексане. Соединение кристаллизуется в виде сольвата (**2.19**)·C_6H_{14} в моноклинной пространственной группе *C2/c* с единственной молекулой комплекса в элементарной ячейке. Рентгеноструктурное исследование показало, что комплекс является димерным в твердом состоянии. Две феноксидные группы двух лигандов μ^2-связывают два скандиевых центра, образуя центросимметричный Sc_2O_2-фрагмент с расстояниями Sc–O, равными 2,098(2), 2,139(2) Å. Каждый из катионов Sc^{3+} является пятикоординационным, и его координационное окружение имеет искаженную квадратно-пирамидальную

форму (τ_5 = 0,23) [146] с алкильной группой, расположенной в вершине пирамиды.

Несмотря на оксофильный характер редкоземельных элементов и присутствие в реакционной смеси ТГФ, комплекс **2.19** является бессольватным. В комплексе реализуется относительно короткая связь Sc–C_{NHC} (2.340(3) Å). В опубликованных примерах соединений, содержащих пятичленные NHC лиганды, длины связей Sc–C_{NHC} составляют: 2.350(3) Å для (L)ScR_2 (L = IndCH_2CH_2{1-C(NCHCHNMes)}) [37] и 2.457(2) Å для L_2ScR (L = ({1-C(NDipp-CH_2CH_2N)}CH_2CMe_2O) [153]. Длина связи Sc–C_{alkyl} (2.216(3) Å) хорошо согласуется с расстояниями, опубликованными ранее для родственных пятикоординационных комплексов скандия: Sc–C_{alkyl} = 2.209(3) Å для (L)ScR_2 (L = IndCH_2CH_2{1-C(NCHCHNMes)}) [37], Sc–C_{alkyl} = 2.193(4) и 2.208(4) Å для (L)ScR_2 (L = FluCH_2CH_2{1-C(NCHCHNMes)}) [54], Sc–C_{alkyl} = 2.282(3) Å для L_2ScR (L = ({1-C(NDipp-CH_2CH_2N)}CH_2CMe_2O) [153].

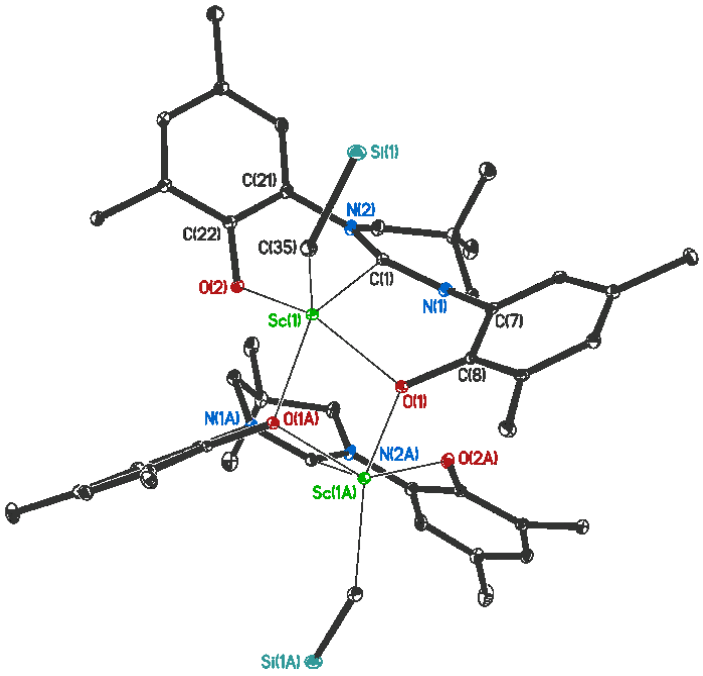


Рисунок 2.22. Молекулярная структура соединения **2.19**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных и $SiMe_3$-заместителей, а также все атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Sc–C(1) 2.340(3); Sc–C(35) 2.216(3); Sc–$O_{phenoxide}$ 1.974(2), 2.098(2), 2.139(2); N–C_{NHC} 1.348(3), 1.348(3); N–C_{Aryl} 1.446(3), 1.450(3); O(1)–Sc–O(2) 140.25(7); N–C–N 117.6(2).

Длины связей Sc–$O_{phenoxide}$ для терминальных феноксидных фрагментов составляют 1.974(2) Å, что заметно меньше, чем длины μ^2-мостиковых связей Sc–$O_{phenoxide}$ (2.098(2), 2.139(2) Å). Оба значения хорошо согласуются с расстояниями Sc–$O_{phenoxide}$ в пятикоординационных комплексах скандия с терминальными (1.994(2)–2.016(2) Å для (Salpren)Sc(NPr^i_2) [164] и мостиковыми (2.084(4)–2.210(4) Å для {[3,5-Bu^t_2-2-O-C_6H_2CH(CH_2SiMe_3)N(8-C_9H_6N)]Sc(CH_2SiMe_3)}$_2$ [165]; 2.064(2)–2.101(2) Å для {[3,5-Bu^t_2-2-O-C_6H_2CH(CH_2SiMe_3)N(2-MeO-5-MeC_6H_3)]Sc(CH_2SiMe_3)}$_2$) [165] феноксидными лигандами, соответственно. Алкильный комплекс **2.20** диспрозия имеет аналогичное строение.

С целью изучения реакционной способности были также предприняты попытки получения гидридных комплексов редкоземельных металлов. К сожалению, алкильные производные скандия и диспрозия **2.19** и **2.20** продемонстрировали исключительную инертность по отношению к H_2 и $PhSiH_3$. При осторожном нагревании (40 °C) соединения подвергаются разложению с образованием неидентифицируемых продуктов.

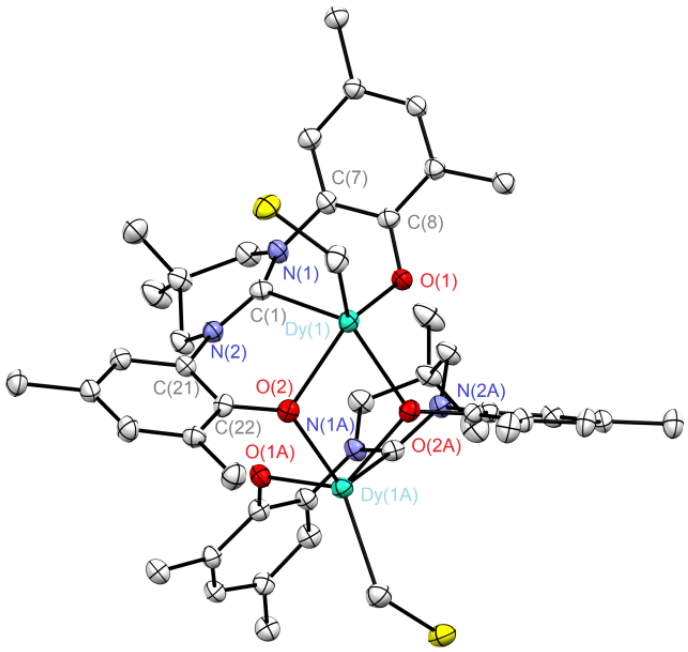


Рисунок 2.23. Молекулярная структура соединения **2.20**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных заместителей и $SiMe_3$-заместителей, а также все атомы водорода не показаны для ясности. Длины связей (Å) и углы (º) в соединении **2.20**: Dy–C(1) 2.498(5); Dy–C(35) 2.405(5); Dy–$O_{phenoxide}$ 2.141(3), 2.246(3), 2.320(3); N–C_{NHC} 1.344(6), 1.341(6); N–C_{Aryl} 1.452(6), 1.452(6); O(1)–Dy–O(2) 127.34(12); N–C–N 117.8(4)

Вопреки ожиданиям, хлоридный комплекс диспрозия **2.14** не вступает в реакцию с $NaBPh_4$ (мольное соотношение 1:1) в растворе ТГФ – исходные реагенты были количественно выделены из реакционной смеси. При обработке алкильного комплекса диспрозия **2.20** эквимолярным количеством бората $[HNEt_3][BPh_4]$ происходит протонирование связей M–C с образованием катионного комплекса **2.21** (Схема 2.14). Соединение было выделено с высоким выходом (80%) в виде бесцветных кристаллов и охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.24).

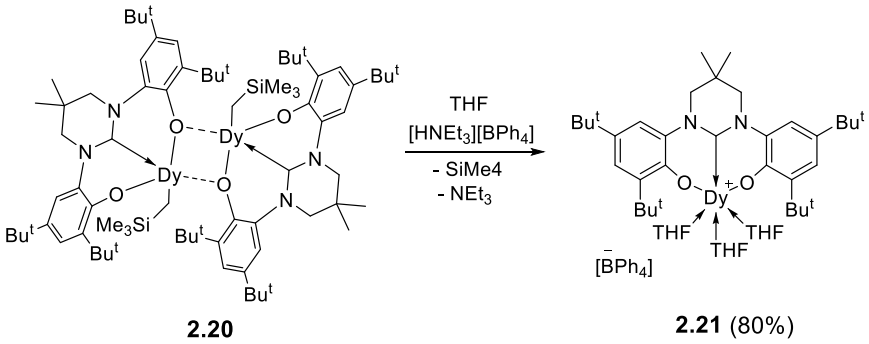


Схема 2.14. Синтез катионного комплекса диспрозия **2.21**

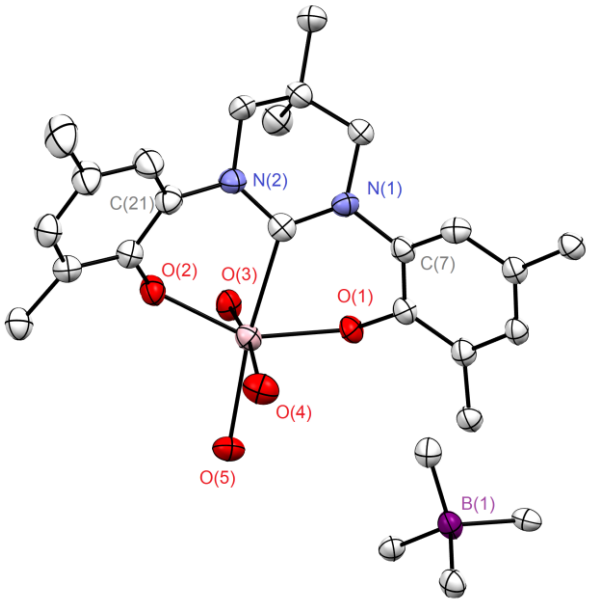


Рисунок 2.24. Молекулярная структура соединения **2.21**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные группы *трет*-бутильных заместителей, CH_2-группы молекул тетрагидрофурана и фенильных групп в тетра(фенил)боратном анионе, а также все атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Dy–C(1) 2.521(9); Dy–$O_{phenoxide}$ 2.148(6), 2.145(6); N–C_{NHC} 1.374(11), 1.357(12); N–C_{Aryl} 1.460(11), 1.458(11); O(1)–Dy–O(2) 149.1(2); N–C–N 118.0(8).

Комплекс имеет мономерное строение. В комплексе **2.21** металлоцентр координирован тридентатным O,C,O-лигандом и тремя атомами кислорода молекул тетрагидрофурана в искаженном октаэдрическом окружении. Расстояние Dy−C_{NHC} составляет 2.521(9) Å. Длины связей Dy−$O_{phenoxide}$ близки друг к другу (2.145(6) и 2.148(6) Å), а угол $O_{phenoxide}$−Dy− $O_{phenoxide}$ составляет 149.1(2)°.

2.3. Синтез моно(алкильных) комплексов Sc с амидофенолятными лигандами $\{[3,5\text{-}Bu^t_2\text{-}2\text{-}OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX]Sc(CH_2SiMe_3)\}_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$)

Основания Шиффа (азометины) нашли широкое применение в качестве лигандов в координационной и металлоорганической химии [166–173]. Благодаря простоте синтеза, а также модификации стерических и электронных свойств эти соединения успешно применяются в качестве лигандов для получения комплексов редкоземельных металлов с различными ионными радиусами [149,164,174–181].

По реакциям эквимольных количеств трис(алкильного) комплекса скандия $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с иминофенолами 3,5-Bu^t_2-2-$(OH)C_6H_2CH{=}NX$, где X = 8-C_9H_6N (**2.22**), 2-(MeO)-5-Me-C_6H_3 (**2.23**), 2-$(PhO)C_6H_4$ (**2.24**), в толуоле были получены моно(алкильные) комплексы скандия $\{3,5\text{-}Bu^t_2\text{-}2\text{-}OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX\}Sc(CH_2SiMe_3)_2$, где X = 8-$C_9H_6N$ (**2.25**), 2-MeO-5-MeC_6H_3 (**2.26**), 2-$PhOC_6H_4$ (**2.27**), содержащие дианионные тридентатные O,N,N- и O,N,O-лиганды. Полученные комплексы представляют собой димеры, образованные за счет мостиковых μ-феноксидных лигандов (Схема 2.15). Соединения **2.25**–**2.27** были выделены в виде красных (**2.25**), желтых (**2.26**) кристаллов и желтого порошка (**2.27**) с выходами 56–65 %. Комплексы обладают хорошей растворимостью в тетрагидрофуране и толуоле и умеренной – в гексане.

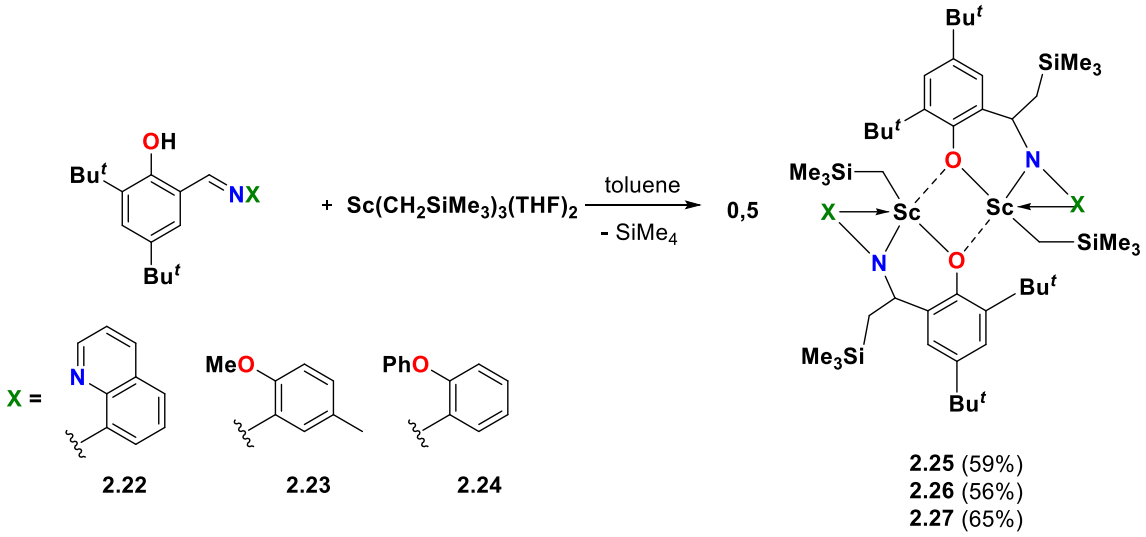


Схема 2.15. Синтез моно(алкильных) комплексов **2.25**–**2.27** из оснований Шиффа

Комплексы **2.25**–**2.27** образуются в результате двух последовательных реакций. Первая из них – реакция протонолиза связи Sc–C под действием гидроксильной группы лиганда, протекающая с элиминированием $SiMe_4$ и образованием ковалентной связи Sc–O. Вторая заключается в присоединении фрагмента $Sc–CH_2SiMe_3$ к иминной связи C=N, которое сопровождается миграцией одной из CH_2SiMe_3 групп к иминному атому углерода и образованием новых связей Sc–N и C–C. Аналогичное явление ранее наблюдалось для реакций $Ln(CH_2SiMe_2R)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Y, Dy, Yb, Lu; R = Me, Ph) с альдиминопирролами [182], алкилиминоиндолами [183] и иминофенолами [175,178].

При этом в реакции 7-арилиминоиндола с $Lu(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ не происходит миграции CH_2SiMe_3-группы с иона металла в комплексе к атому углерода иминогруппы, что отражает влияние электронных и стерических эффектов заместителей в альдиминовой группе на протекание реакции [184].

Примечательно, что родственные иминофенолы 2-(2,4,6-$Me_3C_6H_2$N=CH)(6-Bu^t)C_6H_3OH и (2-CyN=CH)(6-Bu^t)C_6H_3OH реагируют с $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с образованием диалкильных комплексов скандия, и миграции алкильной группы к иминному атому углерода также не происходит [174]. В случае циклогексилзамещенного азометина (2-CyN=CH)(6-Bu^t)C_6H_3OH при замене скандия на иттрий реакция протекает иначе. Взаимодействие эквимольных количеств $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ и (2-CyN=CH)(6-Bu^t)C_6H_3OH приводит к образованию моноалкильного производного [(2-CyN=CH)(6-Bu^t)C_6H_3O]$_2$Y(CH_2SiMe_3)THF, содержащего два феноксидных лиганда. Для мезитилзамещенного аналога 2-(2,4,6-$Me_3C_6H_2$N=CH)(6-Bu^t)C_6H_3OH диалкильное производное иттрия продемонстрировало тенденцию к симметризации с образованием гомолептического соединения трис(фенолятного) комплекса иттрия.

Мониторинг устойчивости в растворе бензола-d_6 соединений **2.25**–**2.27** методом ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} спектроскопии ЯМР показал, что при комнатной температуре признаки распада комплексов отсутствуют на протяжении по

меньшей мере трех недель. Согласно данным ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} спектроскопии ЯМР, обе половины димерных комплексов эквивалентны в растворе. В спектре ^{1}H ЯМР метиленовые протоны алкильной группы, связанной с атомом скандия, в соединении **2**.**26** проявляются в виде синглета при –0.04 м.д., в то время как для **2**.**25** и для **2**.**27** наблюдаются два пика при 0.06, 0.16 м.д. и –0.21, –0.23 м.д., соответственно. В спектре ^{13}C {^{1}H} ЯМР атомы углерода этих групп проявляются в виде синглетов с химическими сдвигами 34.0 м.д. для **2**.**25** и **2**.**27** и 38.9 м.д. в случае **2**.**26**. В спектре ^{1}H ЯМР наблюдается синглет при 4.78 (**2**.**9**), 4.93 (**2**.**8**) и 4.95 м.д. (**2**.**27**), соответствующий протону образовавшегося из иминной группы HC–N фрагмента. В ИК-спектрах реакционных смесей во всех трех случаях не наблюдается полос поглощения, соответствующих фрагменту C=N, что свидетельствует о полном восстановлении иминного фрагмента. Протоны CH_2-фрагмента мигрировавшей алкильной группы $-CH_2SiMe_3$ проявляются в виде двух дублетов дублетов с химическими сдвигами 0.69 и 0.88 м.д. ($^{2}J_{HH}$ = 14.8, $^{3}J_{HH}$ = 11.7 Гц) для комплекса **2**.**26**, в то время как для других комплексов возможно различить только два уширенных сигнала: при 0.75, 1.08 м.д. для комплекса **2**.**25** и при 0.71, 1.08 м.д. для комплекса **2**.**27**. В спектре ^{13}C {^{1}H} ЯМР атомы углерода этих метиленовых звеньев проявляются в виде синглета с химическим сдвигом 24.0 (**2**.**25**), 24.6 (**2**.**26**) или 26.4 (**2**.**27**) м.д.

Монокристаллические образцы двух комплексов были получены из смеси толуол/гексан (**2**.**25**) или из чистого гексана (**2**.**26**). К сожалению, попытки выделить кристаллы комплекса **2**.**27**, пригодные для проведения рентгеноструктурного исследования, не увенчались успехом из-за низкой растворимости соединения в гексане. Несмотря на отсутствие рентгеноструктурных данных для соединения **2**.**27**, данные ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементного анализа и комплексонометрического титрования для данного соединения оказались достаточно информативными для предположения его молекулярной структуры, аналогичной **2**.**25** и **2**.**26**.

Молекулярные структуры моноалкильных комплексов **2**.**25** и **2**.**26** представлены на рисунках 24 и 25, соответственно. Соединения **2**.**25** и **2**.**26**

кристаллизуются в орторомбической $P2_12_12_1$ (**2.25**) и триклинной *P-1* (**2.26**) пространственной группах с единственной молекулой в элементарной ячейке, в виде сольватов (**2.25**)·2(C_7H_8) и (**2.26**)·(C_6H_{14}). Оба комплекса имеют димерное строение за счет мостиковых μ-феноксидных атомов кислорода, связывающих два металлоцентра. Координационное окружение иона скандия в комплексе **2.25** образовано атомами азота амидного и хинолинового фрагментов одного из дианионных амидофенолятных O,N,N-лигандов, двумя μ^2-феноксидными атомами кислорода и атомом углерода алкильной группы -CH_2SiMe_3. Металлоцентр в соединении **2.26** имеет схожее окружение, однако с координацией на атом скандия атома кислорода 2-(MeO)-5-Me-C_6H_3-группы вместо атома азота хинолинового фрагмента. Таким образом, формальное координационное число атома металла в комплексах **2.25** и **2.26** равно пяти.

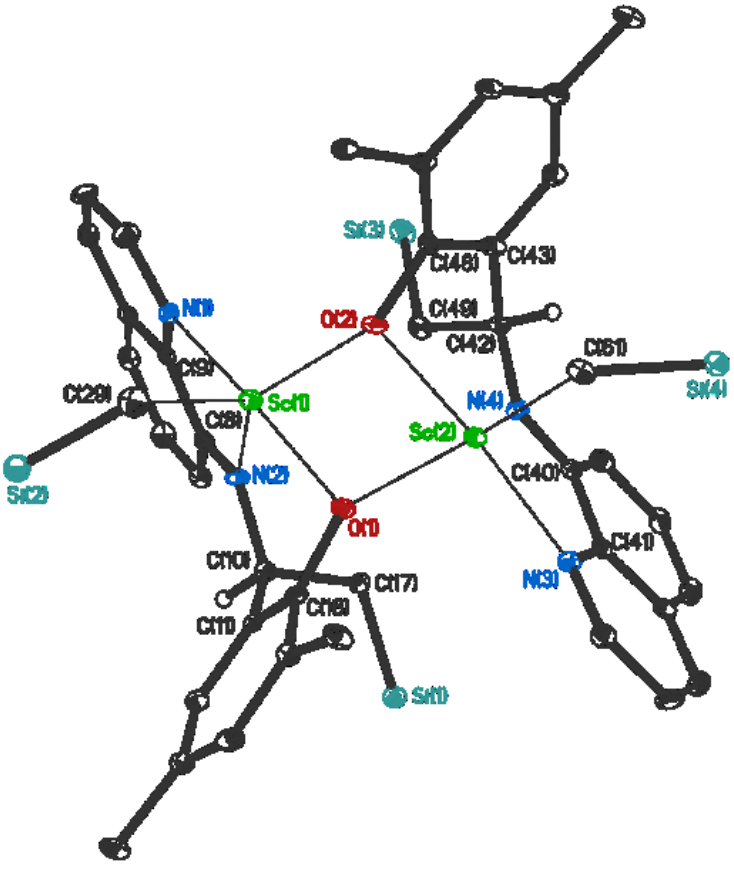


Рисунок 2.25. Молекулярная структура алкильного комплекса **2.25**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные фрагменты *трет*-бутильных и $SiMe_3$-заместителей, а также атомы водорода (за исключением CH групп при амидных фрагментах) опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (º): Sc–C_{alkyl} 2.223(6), 2.230(6); Sc–$O_{phenoxide}$ 2.084(4), 2.098(4), 2.210(4), 2.156(4); Sc–N_{amido} 2.070(5), 2.081(5); Sc–N_{quin} 2.292(5), 2.309(5); C_{CH}–N_{amido} 1.462(7), 1.468(7); N_{amido}–Sc–N_{quin} 74.2(2), 75.1(2); N_{amido}–Sc–C_{alkyl} 120.2(2), 109.9(2); Sc–$O_{phenoxide}$–Sc 101.6(2), 102.4(2).

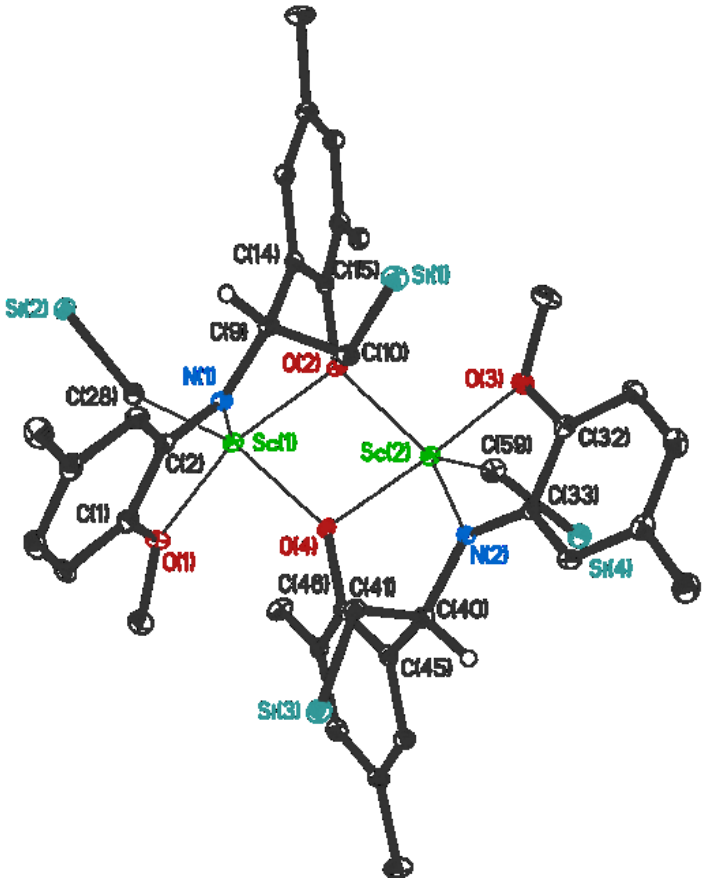


Рисунок 2.26. Молекулярная структура алкильного комплекса **2.26**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Метильные фрагменты *трет*-бутильных и $SiMe_3$-заместителей, а также атомы водорода (за исключением CH групп при амидных фрагментах) опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°): Sc–C_{alkyl} 2.219(3), 2.201(4); Sc–$O_{phenoxide}$ 2.064(2), 2.086(2), 2.087(2), 2.101(2); Sc–N_{amido} 2.030(3), 2.045(3); Sc–O_{OMe} 2.181(2), 2.182(2); C_{CH}–N_{amido} 1.457(4), 1.471(4); O_{OMe}–Sc–N_{amido} 75.3(2), 74.9(2); O_{OMe}–Sc–C_{alkyl} 95.9(2), 100.6(2); Sc–$O_{phenoxide}$–Sc 100.79(9), 101.1(2).

В обоих случаях геометрия металлоцентра наилучшим образом описывается, как искаженная тригональная бипирамида. В соединении **2.25** атомы O(1) и N(1) занимают апикальные положения, а атомы N(2), O(2) и C(29) формируют экваториальную плоскость (τ_5 = 0.62). В случае **2.26** апикальные положения заняты атомами O(1) и O(2), однако параметр τ_5 = 0.44 показывает, что координационный полиэдр имеет промежуточную между тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной геометрию.

Металлоцикл Sc_2O_2 в обоих случаях имеет практически плоское строение: двугранные углы между плоскостями OScO составляют 169,2(2)° и 164,0(2)° для **2.25** и **2.26**, соответственно. В соединении **2.25**, длины связей Sc–$O_{phenoxide}$ лежат в широком интервале 2.084(4)–2.156(4) Å и несколько больше, чем в комплексе **2.26**, в котором связи Sc–$O_{phenoxide}$ близки друг к другу (2.064(2)–2.101(2) Å). При

этом связи $Sc–O_{phenoxide}$ в комплексах **2.25** и **2.26** значительно длиннее по сравнению с типичными значениями длин связей $Sc–O_{phenoxide}$ в комплексах скандия с терминальными феноксидными лигандами $[CH_3C(2,6\text{-}Pr^i{}_2C_6H_3N)C(R)C(CH_3)(N(CH_2)_nCH_2PPh_2]Sc(CH_2SiMe_3)O\text{-}(2,6\text{-}Bu^t{}_2C_6H_3)$ (1.946(2) Å) [185], $LScO[2,6\text{-}Bu^t{}_2C_6H_3]_2$ (L = $N(SiMe_2R)_2$, R = 2-метилфурил) (1.934(2) Å [186]), в том числе в родственных комплексах скандия с азометинами $[2\text{-}Bu^t\text{-}OC_6H_3CH{=}N\text{-}dipp]_2Sc(CH_2SiMe_3)$ (2.001(2) и 2.001(2) Å) [181] и $[2\text{-}Bu^t\text{-}OC_6H_3CH{=}N\text{-}Mes]Sc(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ (1.993(2) Å) [174]. Очевидно, такое удлинение связей металл-кислород является следствием μ^2-мостиковой координации феноксидных атомов кислорода. Расстояния $Sc–O_{OMe}$ в комплексе **2.26** (2.181(2), 2.182(2) Å) сопоставимы с длинами координационных связей Sc–O в ранее опубликованном комплексе $[LSc\{(Bu^tC_6H_3O)CH(CH_2SiMe_3)NPh\}(THF)]$ (L = N-фенил-*орто*-*трет*-бутилсалицилальдиминат) (2.207(2) Å) [178].

Расстояния $Sc–N_{amido}$ в **2.25** (2.070(5), 2.081(5) Å) незначительно длиннее, чем в соединении **2.26** (2.030(3), 2.045(3) Å), и хорошо коррелируют с длинами связей в пятикоординационных амидных производных скандия с различными типами лигандов: $Sc(N_2{}^{TMS}N_{py})Cl(THF)$ ($N_2{}^{TMS}N_{py}$ = $MeC(2\text{-}C_5H_4N)(CH_2NSiMe_3)_2$) (2.024(2)–2.025(2) Å) [187], $[LScCH_2SiMe_3)_2]$ (L = $N(SiMe_2R)_2$, R = 2-метилфурил) (2.093(2) Å) [186], анилидопиридил-пирролид $[C_4H_3N\text{-}C_6H_3N\text{-}C(Pr^i\text{-}C_6H_4)\text{-}Ndipp]ScN(SiHMe_2)_2$ (2.059(3) и 2.075(3) Å) [188], $[LSc\{(Bu^tC_6H_3O)CH(CH_2SiMe_3)NPh\}(THF)]$ (L = N-фенил-*орто*-трет-бутилсалицилальдиминат) (2.080(2) Å) [178]. Расстояния $Sc–N_{quin}$ в соединении **2.25** лежат в диапазоне 2.292(5)–2.309(5) Å и хорошо согласуются с длинами координационных связей Sc–N в других пятикоординационных производных скандия $[C_4H_3N\text{-}C_6H_3N\text{-}C(Pr^i\text{-}C_6H_4)\text{-}Ndipp]ScN(SiHMe_2)_2]$ (2.211(3) и 2.243(3) Å) [188], $[LSc\{(Bu^tC_6H_3O)CH(CH_2SiMe_3)NPh\}(THF)]$ (L = N-фенил-*орто*-трет-бутилсалицилальдиминат) (2.288(2) Å) [178], $[Sc(MeC(2\text{-}C_5H_4N)(CH_2NSiMe_3)_2)Cl(THF)]$ (2.288(2) Å) [187].

Наконец, длины C–N связей, образованных за счет восстановления иминной группы, составляют 1.462(7), 1.468(7) Å для комплекса **2.25** и 1.457(4), 1.471(4) Å

для **2.26**, что указывает на их одинарный характер (1.47 Å) [163]. Длины связей Sc–C в соединениях **2.25** (2.223(6), 2.230(6) Å) и **2.26** (2.201(4), 2.219(3) Å) имеют сопоставимые значения и хорошо согласуются с межатомными расстояниями Sc–C в других пятикоординационных алкильных комплексах скандия [(2-Bu^t-OC_6H_3CH=N-Mes)$Sc(CH_2SiMe_3)_2(THF)$] (2.236(2) и 2.246(2) Å) [174], $LSc(CH_2SiMe_3)_2THF$ (L = 2-(2,6-Me_2PhN)-фенил-4-(S)-Me-оксазолин) (2.243(2) и 2.239(2) Å [189], $LSc(CH_2SiMe_3)_2$ (L = $N(SiMe_2R)_2$, R = 2-метилфурил) (2.214(2) и 2.232(2) Å) [186].

2.4. Ди- и моно(алкильные) комплексы РЗМ в катализе реакций полимеризации изопрена и 1-алкенов

2.4.1. Полимеризация изопрена системами на основе диалкильных комплексов Sc, Y {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}-$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; M = Y, x = 0, 1) 2.2–2.4

Алкильные комплексы редкоземельных металлов успешно применяются для создания эффективных каталитических систем полимеризации диеновых мономеров [2,3,37,47,183,190–192]. Одними из основных факторов, определяющих активность и селективность комплекса редкоземельного металла в катализе, являются ионный радиус и насыщенность координационной сферы металлоцентра. Варьирование этих характеристик позволяет достигать контроля над процессом полимеризации с целью получения полимерных продуктов с заданными структурой и свойствами. В свете этого представлялось интересным исследовать диалкильные комплексы **2.2**–**2.4**, отличающиеся ионом металла и координационным числом, в реакции полимеризации изопрена.

Как и ожидалось, в случае диалкильных комплексов **2.2**–**2.4** природа металла и катионизирующего агента оказывает ключевое влияние на каталитическую активность, а также на микроструктуру полученных полимерных продуктов. Соединения **2.2**–**2.4**, как сами по себе, так и в составе бинарных систем (**2.2**–**2.4**)/борат [борат = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (ТВ) или $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ (HNB)] или (**2.2**–**2.4**)/$AlBu^i_3$ (толуол, 20 °C) не проявляют активности в полимеризации изопрена (таблица 1, строки 1–3). При этом тройные каталитические системы (**2.2**–**2.4**)/борат/$AlBu^i_3$ (молярное соотношение 1/1/10) продемонстрировали выдающуюся активность в катализе полимеризации изопрена (Таблица 1, строки 4–13). Как будет показано ниже, селективность процесса полимеризации при этом существенно менялась в зависимости от сочетания компонентов каталитических систем.

В случае комплекса **2.2** природа катионизирующего агента ($[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ или $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$) не оказывает заметного влияния на

микроструктуру образующихся полимеров. При этом количественная конверсия 1000 эквивалентов мономера достигается за 6 часов (таблица 1, строки 4–7). Активность трехкомпонентных систем на основе иттриевого аналога **2.3**, напротив, сильно зависит от природы применяемого бората. Применение HNB приводит к значительному замедлению полимеризации – для достижения конверсии мономера, близкой к количественной (96 %), требуется 18 часов (Таблица 1, строка 8). Напротив, в присутствии тройной системы **2.3**/TB/$AlBu^i_3$ происходит быстрое достижение количественной конверсии мономера (таблица 1, строка 9).

Худшая активность тройной каталитической системы **2.3**/HNB/$AlBu^i_3$ объясняется образованием побочного продукта – нуклеофильного N,N-диметиланилина. Конкуренция между ним и изопреном за координацию на электрофильный ион металла приводит к замедлению реакции полимеризации [193,194]. Примечательно, что влияние боратов на активность катализатора оказалось менее выраженным в случае ТГФ-аддукта **2.4** (таблица 1, строки 10–13). В присутствии трехкомпонентных систем **2.4** /борат/$AlBu^i_3$ количественная конверсия изопрена была достигнута за 6 и 7 часов для TB и HNB, соответственно (таблица 1, строки 11 и 13).

Увеличение стерической нагрузки в координационной сфере иона иттрия в случае комплекса **2.4** приводит к снижению частоты оборотов (TOF) катализатора (Таблица 1, строка 9 и 12). С другой стороны, присутствие координированной молекулы THF частично предотвращает конкурентное и отравляющее действие нуклеофильного побочного продукта N,N-диметиланилина (Таблица 1, строка 8 и 11). Использование комплекса **2.2** приводит к образованию полиизопрена с узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n = 1.16, 1.17) независимо от природы катионизирующего агента (Таблица 1, строка 5 и 7).

Каталитические системы на основе комплексов иттрия характеризуются высокой селективностью реакции полимеризации изопрена (содержание 1,4-цис-звеньев возрастает до 98%), но полученные полимеры обладают более широким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n = 1.97–2.81). Добавление как TB,

так и HNB для всей серии комплексов приводит к образованию полимеров со схожими микроструктурами, состоящих преимущественно из 1,4-цис-звеньев и 3,4-звеньев. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C{^{1}H}), во всех полученных образцах полиизопрена 1,4-транс-звеньев обнаружено не было. Самые заметные отличия в микроструктуре полученных образцов полиизопрена в зависимости от используемого бората (TB или HNB) наблюдаются в случае систем **2**.**4**/Borate/AlBu$^{i}_{3}$. Применение TB приводит к образованию полиизопрена с высокой 1,4-цис-селективностью, рекордной для этого класса соединений (98%), а замена на HNB способствует образованию полимера с 1,4-цис-селективностью около 76%.

Полимеры, полученные в присутствии каталитических систем на основе пятикоординационного комплекса **2**.**3**, имеют одинаковое содержание 1,4-цис-звеньев независимо от природы используемого активатора (таблица 1, строки 8 и 9). Комплекс **2**.**2** показал более низкую 1,4-цис-стереоселективность в полимеризации изопрена: содержание 1,4-цис звеньев варьируется в диапазоне 75.2–87.9 % в зависимости от катионизирующего агента в составе тройной системы (таблица 1, строки 5 и 7).

Таким образом, диалкильные комплексы в составе трехкомпонентных каталитических систем [N,N^{py},N^{-}]Ln(CH_2SiMe_3)$_2$(THF)$_n$ / борат / AlBu$^{i}_{3}$ (Ln = Sc, Y; n = 0, 1; борат = [Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]; [$PhHNMe_2$][$B(C_6F_5)_4$]) позволяют проводить полимеризацию изопрена с умеренной активностью и высокой стереоселективностью (содержание 1,4-цис звеньев до 99 %).

2.4.2. Полимеризация изопрена системами на основе моно(алкильных) комплексов скандия {[3,5-Bu^t_2-2-$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)$NX]$Sc(CH_2SiMe_3)$}$_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) **2.25–2.27**

Моно(алкильные) комплексы скандия **2.25**–**2.27** были также исследованы в катализе полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем совместно с $AlBu^i_3$ и бороорганическими соединениями – тритил тетракис(пентафторфенил)борат $[Ph_3C][B(C_6F_4)_4]$ (TB); тетракис(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилиния $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ (HNB). Данные каталитических тестов полимеризации изопрена приведены в таблице 2.

Как сами по себе, так и в составе двойных систем комплекс/борат или комплекс/ $AlBu^i_3$ биядерные алкильные комплексы скандия **2.25**–**2.27** не способны инициировать полимеризацию изопрена (таблица 2, строки 1–3). При переходе к трехкомпонентным каталитическим системам комплекс/борат/$AlBu^i_3$ полимеризация изопрена протекает достаточно быстро (Таблица 2, строки 4–9). Во всех случаях использование NHB позволило достичь более высокой цис-1,4-селективности. Тем не менее, в целом селективность полимеризации изопрена в присутствии комплексов **2.25**–**2.27** является умеренной.

Как и в случае каталитических систем диалкильных комплексов **2.2**–**2.4**, побочный продукт, N,N-диметиланилин, вступает в конкуренцию с мономером за координацию на ион металла, что замедляет реакцию полимеризации. В случае комплекса **2.25**, содержащего лиганд с хинолиновым заместителем, каталитическая активность наиболее сильно зависит от природы катионизирующего агента (TB *или* HNB) – конверсия 1000 эквивалентов изопрена, близкая к количественной, достигается за 36 и 240 минут, соответственно (таблица 2, строки 4–5). Для комплекса **2.26** достижение количественных конверсий требует 30 и 90 минут для TB и HNB, соответственно. Феноксисодержащий аналог **2.27** не показал заметной зависимости активности от природы бората, используемого в составе тройной системы.

Для комплексов **2.25** и **2.27** замена ТВ на HNB способствовала увеличению *цис*-1,4-селективности реакции полимеризации. Только в случае **2.26** полученные в присутствии обоих боратов полимеры имеют схожую микроструктуру. Стоит отметить, что системы комплексов **2.26** и **2.27** способствуют образованию полиизопрена с преимущественным содержанием *цис*-1,4-звеньев (81.5–90.8%) полиизопрена, состоящего только из *цис*-1,4 и 3,4-звеньев (таблица 2, строки 6–9) и не содержащего *транс*-1,4-звеньев. Системы на основе комплекса **2.26** демонстрируют наиболее низкую селективность, так как они способствуют образованию полиизопрена, состоящего из трех типов звеньев (таблица 2, строки 4, 5), однако замена бората позволяет повысить содержание *цис*-1,4-звеньев с 65.3 до 82.4 %. Для соединения **2.27** замена бората оказывает умеренное влияние на селективность: в случае HNB получены полимеры с несколько более высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (88.7 %) по сравнению с полимерами, образуемыми системами, содержащими ТВ (81.5 %) (таблица 2, строки 8,9).

Согласно данным ГПХ, во всех случаях полученный полиизопрен имеет молекулярную массу от умеренной до высокой в диапазоне $4.9–11.8 \cdot 10^5$ и широкое молекулярно-массовое распределение (PDI = 4.4–5.6).

Таблица 1. Полимеризация изопрена каталитическими системами на основе диалкильных комплексов **2.2**–**2.4**[a]

№	Прекат.	Борат / $AlBu^i_3$ (экв).	Время, ч	Конв.,%	1.4-транс[b]	1.4-цис[b]	3.4-[b]	M_n[c][×10^{-4}]	M_w/M_n[c]	TOF
1	**2.2–2.4**	–	6	0	–	–	–	–	–	–
2	**2.2–2.4**	**TB** или **HNB** / –	6	0	–	–	–	–	–	–
3	**2.2–2.4**	– / (10)	6	0	–	–	–	–	–	–
4	**2.2**	**HNB** / 10	5	89	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	178.0
5	**2.2**	**HNB** / 10	6	>99	–	75.2	24.8	6.1	1.16	–
6	**2.2**	**TB** / 10	5	92	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	184.0
7	**2.2**	**TB** / 10	6	>99	–	87.9	12.1	5.2	1.17	–
8	**2.3**	**HNB** / 10	18	96	–	90.2	9.8	9.8	1.97	53.3
9	**2.3**	**TB** / 10	2	92	–	92.4	7.6	11.1	2.13	460.0
10	**2.4**	**HNB** / 10	6	94	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	156.7
11	**2.4**	**HNB** / 10	7	>99	–	75.9	24.1	5.2	2.14	–
12	**2.4**	**TB** / 10	5	92	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	184.0
13	**2.4**	**TB** / 10	6	>99	–	98.0	2.0	11.3	2.81	–

[a] Полимеризация проводилась при температуре 20°C; толуол (3.5 мл); 10 ммоль изопрена [IP]; 10 мкмоль катализатора [прекат] [прекат / IP = 1 / 1000] (**2.2**–**2.4**); борат: **HNB**, $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$; **TB**, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; [прекат] / [**HNB** или **TB**] = 1 / 1. [b] Микроструктура полимеров была определена с помощью ЯМР-спектроскопии ^1H и $^{13}C\{^1H\}$ в $CDCl_3$ при 20 °C. [c] Молекулярная масса M_n полимеров и индекс полидисперсности M_w/M_n были определены с помощью гель-проникающей хроматографии в ТГФ при 40°C по полистирольному стандарту

Таблица 2. Полимеризация изопрена каталитическими системами на основе моно(алкильных) комплексов скандия **2.25–2.27**[a]

№	Кат.	Борат / $AlBu^i_3$ (экв).	Время, ч	Конв.,%	1.4-транс[b]	1.4-цис[b]	3.4-[b]	M_n[c][$\times10^{-5}$]	M_w/M_n[c]
1	**2.25–2.27**	–	72	0	–	–	–	–	–
2	**2.25–2.27**	**TB** или **HNB** / –	72	0	–	–	–	–	–
3	**2.25–2.27**	– / (10)	72	0	–	–	–	–	–
4	**2.25**	**HNB** / 10	4.0	>99	2.8	82.4	14.8	6.2	5.1
5	**2.25**	**TB** / 10	0.6	>99	9.7	65.3	25	6.4	5.1
6	**2.26**	**HNB** / 10	1.5	96	–	90.6	9.4	11.8	4.4
7	**2.26**	**TB** / 10	0.5	>99	–	90.8	9.2	8.8	4.5
8	**2.27**	**HNB** / 10	0.8	94	–	88.7	11.3	4.9	5.6
9	**2.27**	**TB** / 10	0.5	92	–	81.5	18.5	8.3	5.3

[a]Полимеризация проводилась при температуре 20 °C; толуол (3.5 мл); 10 ммоль изопрена [IP]; 10 мкмоль катализатора [прекат / IP = 1 / 1000]; борат: **HNB**, $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$; **TB**, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; [прекат] / [**HNB** или **TB**] = 1 / 1. [b]Микроструктура полимеров была определена с помощью ЯМР-спектроскопии ^1H и $^{13}C\{^1H\}$ в $CDCl_3$ при 20 °C. [c]Молекулярная масса M_n полимеров и индекс полидисперсности M_w/M_n были определены с помощью гель-проникающей хроматографии в ТГФ при 40 °C по полистирольному стандарту

2.4.3. Полимеризация 1-алкенов системами на основе трис(алкильного) комплекса скандия (NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)$_3$ (**2.8**)

Моно- и дикатионные алкильные комплексы скандия являются эффективными катализаторами полимеризации алкенов. (например, синдиотактической полимеризации стирола, сополимеризация этилена со стиролом, сопряженными диенами, или циклоолефинами) [4,5]. Среди лигандных систем, применяющихся для синтеза катионных комплексов скандия – циклопентадиенильные [195], β-дикетиминатные [196], инденильные [197] и другие. При этом большая часть исследований посвящена полимеризации этилена, стирола или сопряженных диенов, в то время, как число работ в области полимеризации высших α-олефинов, таких, как 1-гексен и сополимеризация с другими олефинами остается ограниченным. Как было показано в литературном обзоре, трис(алкильные) комплексы скандия, содержащие N-гетероциклические карбеновые лиганды, являются перспективными прекатализаторами полимеризации 1-гексена, 1-октена и 1-децена [22].

Трис(алкильный) комплекс скандия **2.8**, содержащий N-гетероциклический карбеновый лиганд, был исследован в катализе полимеризации терминальных алкенов в составе как двух-, так и трехкомпонентных систем. В присутствии двухкомпонентных систем, состоящих из комплекса скандия и 1 эквивалента тритильного бората, образуются лишь следы полимерных продуктов (таблица 3, строки 1, 2). При этом добавление к трис(алкильному) комплексу скандия двух эквивалентов бората, приводящее к образованию дикатионного моно(алкильного) комплекса, позволяет успешно полимеризовать линейные 1-алкены (1-гептен, 1-нонен, 1-децен). В случае 1-гептена удалось достигнуть количественных конверсий (91–96 %) и низких индексов полидисперсности 1.4–1.6 (Таблица 3, строки 3,4). С увеличением длины углеводородной цепи мономера наблюдается снижение каталитической активности – для 1-нонена и 1-децена достижение средних конверсий требует увеличения времени реакции до 360 минут (Таблица 3, строки 5–8). Кроме того, в ряду поли(гептен) > поли(нонен) > поли(децен)

происходит некоторое уширение молекулярно-массового распределения: (1.4–1.6 для продукта полимеризации 1-гептена, 2.3–2.5 для 1-нонена, 2.8–3.5 для 1-децена).

Таблица 3. Каталитические тесты полимеризации 1-гептена, 1-нонена и 1-децена в присутствии двухкомпонентных каталитических систем **2.8** / 2 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$

№	Мономер	[Sc]/[M]	Время, мин	Выход, %	M_n*10^{-4}	M_w/M_n
1*	1-гептен	1/500	720	следы	–	–
2*	1-гептен	1/1000	720	следы	–	–
3	1-гептен	1/500	60	96	1.95	1.6
4	1-гептен	1/1000	60	91	2.34	1.4
5	1-нонен	1/500	360	69	2.15	2.3
6	1-нонен	1/1000	360	57	2.78	2.5
7	1-децен	1/500	360	21	4.01	2.8
8	1-децен	1/1000	360	14	4.30	3.5

Условия: [Sc] (10 мкмоль), $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (20 мкмоль), толуол/мономер = 5/6 (об.). M_n и PDI определены методом ГПХ по полистирольным стандартам. *Соотношение комплекс / борат = 1 / 1.

При переходе от двухкомпонентных систем **2.8** / 2 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ к трехкомпонентным **2.8** / 2 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ / 10 AlR_3 удалось существенно увеличить выход полимерных продуктов в случае длинноцепных мономеров – 1 нонена- и 1-децена (до 96% в случае 1-нонена – строка 1, до 80% в случае 1-децена – Таблица 4, строка 8). Увеличение соотношения катализатор/мономер с 1/200 до 1/600 (строки 4–6, 10–12) приводит к росту молекулярной массы и незначительному уширению молеулярно-массового распределения. При этом индексы полидисперности еще сильнее снижаются (1.1–1.9), а значения M_n несколько снижаются в ряду $AlBu^i_2H$ > $AlBu^i_3$ >> $AlMe_3$. Согласно данным спектроскопии ЯМР, все полученные полимерные образцы имеют преимущественно атактическую микроструктуру.

Таблица 4. Каталитические тесты полимеризации 1-нонена и 1-децена в присутствии трехкомпонентных каталитических систем **2.8** / 2 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ / 10 AlR_3

№	Мономер	[Sc]/[M]	AlR_3	Выход, %	M_n*10^{-4}	M_w/M_n
1	1-нонен	1/200	$AlBu^i_3$	96	2.13	1.8
2	1-нонен	1/200	$AlBu^i_2H$	95	0.93	1.2
3	1-нонен	1/200	$AlMe_3$	84	0.79	1.1
4	1-нонен	1/600	$AlBu^i_3$	81	3.13	1.9
5	1-нонен	1/600	$AlBu^i_2H$	89	3.10	1.9
6	1-нонен	1/600	$AlMe_3$	77	2.95	1.7
7	1-децен	1/200	$AlBu^i_3$	76	1.83	1.5
8	1-децен	1/200	$AlBu^i_2H$	80	0.52	1.3
9	1-децен	1/200	$AlMe_3$	72	0.42	1.2
10	1-децен	1/600	$AlBu^i_3$	68	3.32	1.9
11	1-децен	1/600	$AlBu^i_2H$	75	2.76	1.6
12	1-децен	1/600	$AlMe_3$	61	2.15	1.4

Условия: [Sc] (10 мкмоль), $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (20 мкмоль), толуол/мономер = 5/6 (об.). M_n и PDI определены методом ГПХ по полистирольным стандартам.

2.5. Реакции гидроаминирования, гидрофосфинирования, гидротиолирования стирола и восстановления CO_2 до CH_4, катализируемые диалкильными комплексами Y и Sc {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; M = Y, x = 0, 1) 2.2–2.4

Разработка каталитического метода гидрофункционализации непредельных органических соединений, являющегося одним из наиболее удобных и эффективных методов образования связей C–E, составляет важную задачу современной химии. Высокая практическая ценность данных одностадийных реакций присоединения заключается в их 100%-ой «атом-экономности», что полностью соответствует требованиям современной концепции «зеленой химии и устойчивого развития».

2.5.1. Реакции гидрофункционализации стирола, катализируемые диалкильными комплексами Y и Sc {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ 2.2–2.4

Каталитические тесты реакций межмолекулярной гидрофункционализации стирола проводились в присутствии 2 мольных % прекатализатора ([стирол] /[E–H] / [M] = 50 / 50 / 1), без растворителя, при 70 °C в течение 48 часов. На схеме 2.16 показаны реакции межмолекулярной гидрофункционализации стирола, проведенные для серии прекатализаторов **2.2**–**2.4**.

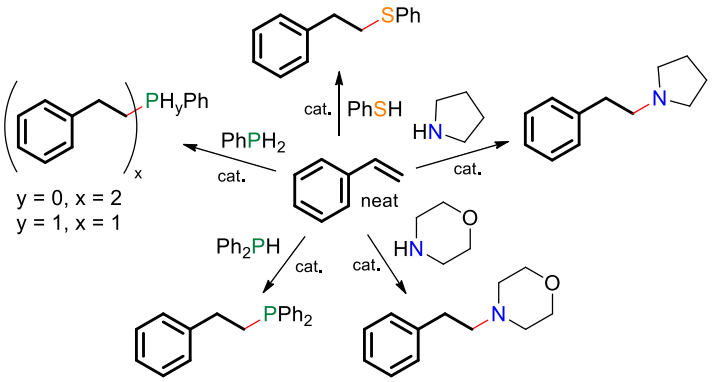


Схема 2.16. Общая схема реакций межмолекулярной гидрофункционализации стирола в присутствии диалкильных производных **2.2**–**2.4**. Условия: реакции без растворителя, [стирол] / [E–H] / [M] = 50 / 50 / 1; 70 °C; 48 часов

Диалкильные комплексы **2.2**–**2.4** оказались эффективными прекатализаторами для проведения реакций гидрофункционализации в достаточно мягких условиях (70 °C). Реакции проходят региоселективно с исключительным образованием продукта присоединения против правила Марковникова, независимо от природы E–H субстрата.

Для каталитических испытаний металл-промотируемого межмолекулярного гидроаминирования стирола в качестве реагентов были выбраны пирролидин и морфолин (Схема 2.17).

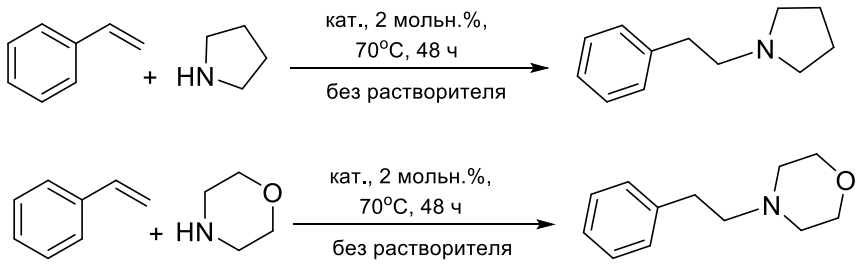


Схема 2.17. Каталитическое межмолекулярное гидроаминирование стирола

Как показывает таблица 5, наибольшую активность среди соединений **2.2**–**2.4** проявляет пятикоординационный комплекс иттрия **2.3**: он обеспечивает конверсию 76% в случае присоединения пирролидина и 37% в случае морфолина (таблица 5, строки 2 и 5). Конверсии при использовании шестикоординационного аналога **2.4**, содержащего молекулу THF в координационной сфере иона иттрия, оказались ниже. Вероятно, присутствие координированной молекулы THF мешает координации субстрата к каталитическому центру. В результате, присоединение пирролидина и морфолина происходит с конверсией 44% и 33% соответственно (таблица 5, строки 3 и 6). Производное скандия **2.2** проявило меньшую каталитическую активность по сравнению с пятикоординационным аналогом на основе иттрия **2.3**. Комплекс **2.2** обеспечивает конверсию 63% для пирролидина (таблица 5, строка 1), в то время как для морфолина он показал отсутствие активности. Таким образом, активность комплексов **2.2**–**2.4** в реакциях межмолекулярного гидроаминирования стирола убывает в ряду: **2.3** > **2.4**⋙ **2.2**.

Таблица 5. Межмолекулярное гидроаминирование стирола в присутствии диалкильных комплексов скандия и иттрия **2.2**–**2.4**

№	Прекат.	Амин	Конв., %
1	**2.2**	$(CH_2)_4NH$	63
2	**2.3**	$(CH_2)_4NH$	76
3	**2.4**	$(CH_2)_4NH$	44
4	**2.2**	$O(CH_2)_4NH$	–
5	**2.3**	$O(CH_2)_4NH$	37
6	**2.4**	$O(CH_2)_4NH$	33

Условия проведения реакции: катализ без растворителя, молярное соотношение субстратов 1:1, $[стирол]_0/[амин]_0/[\mathbf{M}]_0$ = 50/50/1 (содержание $[\mathbf{M}]_0$ 2 % мольн.), 70 °C, 48 ч. Конверсия субстратов определялась на основе анализа ^1H и $^{13}C\{^1H\}$ спектров ЯМР в $CDCl_3$. Время реакции не оптимизировано

Комплексы **2.2**–**2.4** также были исследованы в качестве катализаторов реакции присоединения $PhPH_2$ и Ph_2PH к стиролу. Гидрофосфинирование стирола $PhPH_2$ и Ph_2PH в присутствии комплексов иттрия **2.3** и **2.4** при 70 °C протекает с количественной конверсией субстратов не более, чем за 48 часов (Таблица 6, строки 2, 3, 5 и 6). Активность комплекса скандия **2.2** оказалась несколько ниже (Таблица 6, строки 1 и 4).

Таблица 6. Межмолекулярное гидрофосфинирование стирола в присутствии диалкильных комплексов скандия и иттрия **2.2–2.4**

№	Прекат.	PhRPH	Конв., %	Моно-/Диприсоед-е
1	**2.2**	$PhPH_2$	95	78 / 22
2	**2.3**	$PhPH_2$	99	84 / 16
3	**2.4**	$PhPH_2$	99	81 / 19
4	**2.2**	Ph_2PH	90	–
5	**2.3**	Ph_2PH	99	–
6	**2.4**	Ph_2PH	99	–

Условия проведения реакции: катализ без растворителя, молярное соотношение субстратов 1:1, $[стирол]_0/[фосфин]_0/[\mathbf{M}]_0$ = 50/50/1 (содержание $[\mathbf{M}]_0$ 2 % мольн.), 70 °C, 48 ч. Конверсия субстратов определялась на основе анализа ^1H и $^{13}C\{^1H\}$ спектров ЯМР в $CDCl_3$. Время реакции не оптимизировано

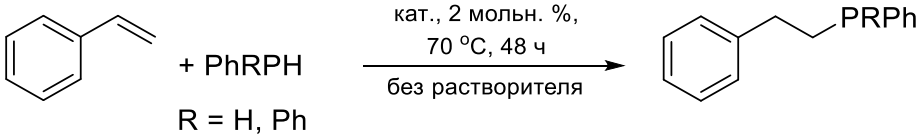


Схема 2.18. Каталитическое межмолекулярное гидрофосфинирование стирола

Как и для гидроаминирования, комплексы продемонстрировали высокую региоселективность, способствуя образованию исключительно анти-марковниковских продуктов присоединения. Показатель хемоселективности в случае фенилфосфина оказался не таким высоким: все три соединения **2.2**–**2.4** катализируют присоединение $PhPH_2$ к стиролу с образованием смеси вторичных и третичных фосфинов с преимущественным содержанием вторичного – продукта однократного присоединения 78–84% (Таблица 6, строки 1–3).

Диалкильные комплексы **2.2**–**2.4** были изучены в качестве прекатализаторов межмолекулярной реакции гидротиолирования стирола с использованием тиофенола (PhSH) и циклогексантиола (CySH). Как показано в таблице 7, все комплексы катализируют региоселективное присоединение PhSH к стиролу с очень высокой (95% в случае Sc) и количественной (для комплексов Y) конверсией с образованием антимарковниковского продукта присоединения (таблица 7, строки 1–3).

Примечательно, что при проведении реакций с алифатическим тиолом (CySH) каталитическая активность отсутствует в случае всех комплексов (Таблица 7, строки 4–6).

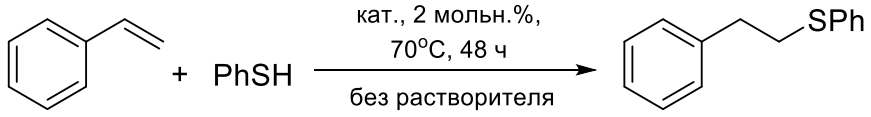


Схема 2.19. Каталитическое межмолекулярное гидротиолирование стирола

Таблица 7. Межмолекулярное гидротиолирование стирола в присутствии диалкильных комплексов скандия и иттрия **2.2–2.4**

	Прекат.	**RSH**	**Конв., %**
1	**2.2**	PhSH	95
2	**2.3**		99
3	**2.4**		99
4	**2.2**	CySH	0
5	**2.3**		0
6	**2.4**		0

Условия проведения реакции: катализ без растворителя, молярное соотношение субстратов 1:1, $[стирол]_0/[тиол]_0/[\mathbf{M}]_0$ = 50/50/1 (содержание $[\mathbf{M}]_0$ 2 % мольн.), 70 °C, 48 ч. Конверсия

субстратов определялась на основе анализа ^{1}H и $^{13}C\{^{1}H\}$ спектров ЯМР в $CDCl_3$. Время реакции не оптимизировано.

Таким образом, алкильные комплексы скандия и иттрия **2.2**–**2.4** проявляют высокую каталитическую активность и селективность в реакциях межмолекулярной гидрофункционализации (гидроаминирование, гидротиолирование, гидрофосфинирование) кратных связей C–C, позволяя проводить присоединение E–H (E = N, S, P) субстратов к двойной связи стирола с образованием продукта присоединения против правила Марковникова в мягких условиях.

2.5.2. Каталитическое восстановление диоксида углерода до метана, катализируемое диалкильными комплексами скандия и иттрия {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}Ln$(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; M = Y, x = 0, 1) 2.2–2.4

Восстановление углекислого газа – один из способов снижения его концентрации в атмосфере. Кроме того, образующиеся при восстановлении углеводороды можно в дальнейшем использовать в качестве топлива.

Каталитическое восстановление CO_2 до CH_4 включает два последовательных каталитических цикла (Схема 2.20). Первый из них включает взаимодействие исходного алкильного комплекса с трис(пентафтор)фенилбораном. Далее образующийся за счет переноса одной алкильной группы с атома металла к бору катионный комплекс координирует на себя молекулу диоксида углерода. Следующий этап может рассматриваться как внедрение CO_2 по связи Si–H с образованием формилоксоацеталя, который, в свою очередь, также внедряется по связи Si–H второй молекулы силана с образованием бис(силил)ацетального интермедиата [198–200]. Дальнейшее восстановление с постадийным образованием метоксисилана и метана протекает уже без участия металла, за счет боран-силановой пары, играющей роль источника водорода.

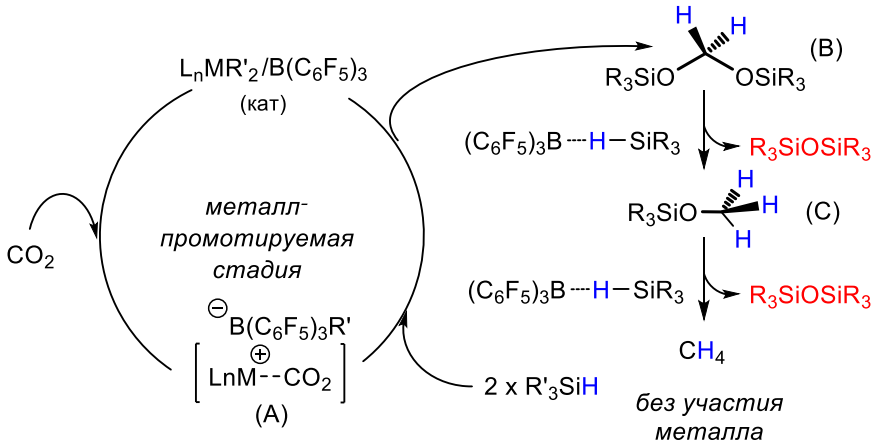


Схема 2.20. Предположительный механизм тандемного гидросилилирования CO_2 с использованием в качестве восстановителя R_3SiH и кислоты Льюиса $B(C_6F_5)_3$ в качестве активатора катализатора и силана

Таким образом, кислота Льюиса $B(C_6F_5)_3$ играет двойную роль в катализе восстановления CO_2. Во-первых, $B(C_6F_5)_3$ взаимодействует с исходным

диалкильным комплексом в роли катионизирующего агента. Во-вторых, служит активатором силана, образуя с ним боран-силановую пару, за счет которой происходит постадийное восстановление CO_2 [102,201].

Полученные в настоящей работе диалкильные комплексы **2.2** и **2.3** были исследованы в катализе восстановления диоксида углерода до метана.

Для предварительных каталитических испытаний был выбран пятикоординационный комплекс иттрия **2.3**. Предварительные тесты проводились в ЯМР-ампуле с тефлоновым краном. К смеси комплекса **2.3** и $B(C_6F_5)_3$ в бензоле-d_6 (соотношение **2.3**/$B(C_6F_5)_3$ = 1/1.5 в случае $PhMe_2SiH$; 1/1.1 экв. в случае $PhSiH_3$) добавлялся сначала силан, а затем изотопно обогащенный $^{13}CO_2$ (99 ат. % ^{13}C, 1 атм.). Мониторинг каталитических тестов осуществлялся с помощью ^1H, $^{13}C\{^1H\}$ и ^{13}C спектроскопии ЯМР. Добавление $B(C_6F_5)_3$ к раствору **2.3** приводило к моментальному образованию порошка и изменению цвета раствора с темно-фиолетового на темно-коричневый. К сожалению, попытки охарактеризовать предполагаемый катионный комплекс (далее обозначенный **2.3*)** методом спектроскопии ЯМР не увенчались успехом по причине его низкой растворимости в бензоле-d_6. Попытка использования более полярных дейтерированных растворителей привела к распаду комплекса с образованием смеси неидентифицируемых продуктов.

Взаимодействие $B(C_6F_5)_3$ с шестикоординационным производным иттрия **2.4** протекало значительно медленнее. По всей видимости, реакция протекает с низкой скоростью из-за высокой стерической загруженности металлоцентра, которая, в свою очередь, создается за счет присутствия молекулы ТГФ в координационной сфере иона металла. По этой причине дальнейшие тесты проводились только с участием пятикоординационных комплексов иттрия и скандия **2.2** и **2.3**.

Добавление силана к суспензии предполагаемого катионного комплекса **2.3*** в бензоле-d_6 не приводит к каким-либо визуальным изменениям цвета и вида осадка. Кроме того, спектр ЯМР ^1H смеси **2.3***/силан, зарегистрированный до добавления $^{13}CO_2$, содержит сигналы, соответствующие протонам

непрореагировавшего силана. При добавлении к смеси **2.3***/силан меченого диоксида углерода $^{13}CO_2$ (1 атм.) начало реакции гидросилилирования наблюдалось практически мгновенно.

Использование $PhMe_2SiH$ позволило полностью восстановить $^{13}CO_2$ до CH_4 в течение 6 часов с образованием стехиометрического количества диметилфенилсилоксана $[Ph(CH_3)_2Si]_2O$ в качестве единственного побочного продукта реакции. Протекание процесса контролировалось с помощью ^1H и $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-мониторинга до полного расходования $^{13}CO_2$. В спектрах ЯМР ^1H наблюдается постепенное исчезновение сигналов, соответствующих протонам непрореагировавшего силана, наряду с появлением сигналов продуктов реакции гидросилилирования – $^{13}CH_4$ (δ_H = 0,16 м.д., д, $^1J_{HC}$ = 125 Гц) и $[Ph(CH_3)_2Si]_2O$ (δ_H = 0,32 м.д., с). Образование $^{13}CH_4$ также подтверждено с помощью регистрации спектров ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ и ^{13}C – по мере протекания реакции происходит исчезнование синглета при 124.5 м.д., соответствующего молекуле $^{13}CO_2$. Образование $^{13}CH_4$ и диметилфенилсилоксана также подтверждается появлением двух синглетов при δ_H –4.29 и 1.02 м.д., соответственно. При этом в спектре ЯМР наблюдается картина, характерная для расщепления ^{13}C на ядрах ^1H: $^{13}CH_4$ (δ_H = –4.29 м.д., кв, $^1J_{HC}$ = 125.0 Гц) и $[Ph(CH_3)_2Si]_2O$ (δ_H = 1.02 м.д., к, $^1J_{HC}$ = 117.0 Гц).

Кроме того, по мере протекания реакции гидросилилирования в спектрах ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ и ^{13}C наблюдается появление и последующее исчезновение сигнала с химическим сдвигом δ_C = 84.9 м.д. (т, $^1J_{CH}$ = 162.0 Гц, $^{13}CH_2$), соответствующего $^{13}CH_2$-фрагменту в составе бис(силил)ацетального интермедиата $(PhMe_2SiO)_2{}^{13}CH_2$.

На следующем этапе были проведены расширенные каталитические тесты диалкильных комплексов **2.2** и **2.3** с использованием в качестве восстановителей различных силанов. Для этой цели в реактор объемом 20 мл, изготовленный из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием, при перемешивании помещался раствор прекатализатора в толуоле. Далее в реактор последовательно добавлялись $B(C_6F_5)_3$, силан ($Ph(CH_3)_2SiH$, Ph_3SiH или Et_2MeSiH), а затем CO_2 (1 атм. при комнатной температуре). Получившиеся реакционые смеси анализировались с

помощью метода ГХ–МС. После этого растворители и другие летучие вещества удалялись в вакууме. После высушивания реакционные смеси анализировались с помощью спектроскопии ЯМР для определения доли силансодержащих продуктов и интермедиатов в составе продуктов реакции. Производительность, выражаемая числом оборотов катализатора (TON) и частотой оборотов (TOF), определялась с помощью взвешивания выделенных силоксанов (в случае $PhSiH_3$ – силсесквиоксановых полимеров). Значения рассчитывались как количество прореагировавших связей Si–H на ммоль катализатора (TON) в час (TOF).

Результаты каталитических тестов восстановления CO_2 различными силанами в присутствии диалкильных комплексов **2.2** и **2.3** представлены в таблице 8.

Таблица 8. Восстановление CO_2 до CH_4 в присутствии диалкильных комплексов **2.2**, **2.3**

№	Прекат.	Силан[a]	Время (ч)	Побочный продукт	ммоль[b]	TON[c]	TOF[d]	Выход CH_4[e] (%)
1	**2.3**	$PhMe_2SiH$	8	$(PhMe_2Si)_2O$ $(PhMe_2SiO)_2CH_2$	2.18 1.13	207	26	65.7
2	**2.2**	$PhMe_2SiH$	8	$(PhMe_2Si)_2O$ $(PhMe_2SiO)_2CH_2$	1.30 0.86	135	17	39.1
3[f]	**2.3**	$PhMe_2SiH$	4	$(PhMe_2Si)_2O$	3.24	202	50	97.5
4[f]	**2.2**	$PhMe_2SiH$	4	$(PhMe_2Si)_2O$	2.46	154	38	74.1
5	**2.3**	$PhSiH_3$	72	$(PhSiO_{1.5})_n$	2.16	135	1.9	65.0
6	**2.2**	$PhSiH_3$	72	$(PhSiO_{1.5})_n$	3.24	202	2.8	97.6
7	**2.3**	Et_2MeSiH	40	$(Et_2MeSi)_2O$ $(Et_2MeSiO)_2CH_2$	0.10 0.95	66	1.6	3.1
8	**2.2**	Et_2MeSiH	40	$(Et_2MeSi)_2O$ $(Et_2MeSiO)_2CH_2$	0.14 0.68	51	1.3	4.1
9[f]	**2.3**	Et_2MeSiH	40	$Et_2MeSi)_2O$ $(Et_2MeSiO)_2CH_2$	2.56 0.35	182	4.5	77.3
10[f]	**2.2**	Et_2MeSiH	40	$(Et_2MeSi)_2O$ $(Et_2MeSiO)_2CH_2$	2.30 0.52	176	4.4	69.3

Условия: Прекатализатор (16 мкмоль, 0.44 мол. % на Si–H связь), $B(C_6F_5)_3$ (17.6 мкмоль, комплекс/ $B(C_6F_5)_3$ = 1/1.1, 0.48 мол. % на Si–H связь), CO_2 (1 атм., 295 K, 20 мл, 0.83 ммоль), толуол (2.5 мл), 295 K. [a]Количество силана, взятое в реакцию: $PhMe_2SiH$ 3.40 ммоль; $PhSiH_3$ 1.12 ммоль; Et_2MeSiH (3.40 ммоль). [b] ммоль силоксана (в качестве ммоль вступивших в реакцию Si–H связей. [c]TON рассчитан как число прореагировавших Si–H связей на ммоль катализатора. [d]TOF = TON · $ч^{-1}$. [e]Выход CH_4 определялся по формуле: [(ммоль прореагировавшео силана/4)/(ммоль CO_2)] · 100. [f]Реакция с 24 мкмоль $B(C_6F_5)_3$ (комплекс/ $B(C_6F_5)_3$ = 1/1.5, 0.70 мол. % на Si–H связь)

В случае $Ph(CH_3)_2SiH$ соединение **2.3** продемонстрировало лучшую активность по сравнению со скандиевым аналогом (**2.2**). При начальном соотношении комплекс/боран, близком к эквимолярному (1/1.1) даже в случае более активного прекатализатора **2.3** реакция протекала не полностью – через 8 часов в реакционной смеси присутствовали $(PhMe_2SiO)_2O$ и интермедиат $(PhMe_2SiO)_2CH_2$ в соотношении 66:34. Значения TOF составили 26 и 17, а рассчитанный выход метана составил 66 и 39% для комплексов иттрия и скандия, соответственно (таблица 8, строки 1 и 2).

Было обнаружено, что изменение соотношения комплекс/боран с 1/1.1 до 1/1.1 позволило заметно увеличить выход метана во всех случаях. Например, в случае $Ph(CH_3)_2SiH$ проведение реакции в условиях избытка борана по отношению к комплексу (1.5 эквивалента вместо 1.1) привело к тому, что уже через 4 часа в реакционной смеси содержался единственный силансодержащий продукт $(PhMe_2Si)_2O$, что свидетельствует о полноте протекания реакции. Оптимизация условий реакции позволила увеличить TOF катализатора почти в 2 раза – до 50 для иттрия и 38 для скандия (таблица 8, строки 3 и 4).

Ранее в литературе также было продемонстрировано, что увеличение соотношения комплекс/боран способствует ускорению восстановления CO_2. Избыток борана способствует ускорению катионизации исходного комплекса и восстановления силаном преимущественно на последних стадиях гидросилилирования, протекающих без участия металла.

Примечательно, что при использовании в качестве восстановителя фенилсилана $PhSiH_3$ комплекс скандия **2.2** оказался более эффективным прекатализатором, чем **2.3** (таблица 8, строки 5, 6) в идентичных условиях (комплекс/$B(C_6F_5)_3$ = 1/1.1). При этом TOF для обоих катализаторов оказались заметно ниже по сравнению с результатами, полученными для $Ph(CH_3)_2SiH$ (таблица 8, строки 5 *vs*. 1 и 6 *vs*. 2). В случае скандия увеличение времени реакции до 72 часов способствовало количественному восстановлению CO_2 до CH_4, тогда как в случае иттрия максимальная конверсия составила 65 %.

С целью изучения зависимости каталитической активности алкильных комплексов от стерических свойств силана Si–H был исследован еще один силан – Et_2MeSiH, молекула которого является более стерически затрудненной по сравнению с $Ph(CH_3)_2SiH$. Реакция с участием более объемного силана продемонстрировала особенную чувствительность к изменению соотношения комплекс/боран. Так, при его увеличении выходы продуктов возрастают с нескольких процентов до 77 и 69% в случае иттрия (**2.3**) и скандия (**2.2**), соответственно. Как видно из таблицы 8 (строка 7) после 40 ч реакции в присутствии комплекса **2.3** прореагировало только 31 мол. % Et_2MeSiH, при этом преобладало образование интермедиата $(Et_2MeSiO)_2CH_2$. В случае **2.2** доля силана, вступившего в реакцию в течение 40 часов, была еще ниже (24 мол. % – таблица 8, строка 8), хотя содержание $(Et_2MeSi)_2O$ в смеси было несколько выше (17 %) по сравнению с реакцией, катализируемой иттрием.

Таким образом, увеличение стерических препятствий вокруг связей Si–H приводит к снижению скорости восстановления CO_2 и каталитическим характеристикам, которые очень близки друг к другу, независимо от природы иона металла, используемого в катализе. В то же время увеличение мольного избытка борана позволило увеличить скорость тандемного процесса гидросилилирования – как металл-промотируемых, так и (боран-силан)-катализируемых стадий. Несмотря на высокую эффективность в реакции гидросилилирования CO_2, комплексы Y, Sc несколько уступают соединениям циркония и гафния, содержащим родственный лиганд с незамещенным бензимидазольным фрагментом $\kappa^3\{N^-,N,N^-\}M^{IV}(CH_2Ph)_2/B(C_6F_5)_3$ (M^{IV} = Zr, Hf), вне зависимости от природы используемых силанов [102].

2.6. Реакции гидрофосфинирования стирола, фенил- и дифенилацетилена, катализируемые моно(алкильными) комплексами Sc {[3,5-Bu^t_2-2-$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX]Sc(CH_2SiMe_3)\}_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) 2.25–2.27

Моно(алкильные) комплексы скандия **2.25**–**2.27**, содержащие амидофенолятные лиганды, также были исследованы в качестве прекатализаторов гидрофосфинирования ненасыщенных субстратов фенил- и дифенилфосфином. Каталитические тесты проводились при 60 °C в течение 48 часов без использования растворителя.

Моноалкильные производные **2.25**–**2.27** проявили высокую активность в гидрофосфинировании стирола фенил- и дифенилфосфином (таблица 9, строки 1–6). Реакции протекают с количественной конверсией субстратов за 48 часов. Во всех случаях наблюдается высокая региоселективность с образованием исключительно продуктов присоединения против правила Марковникова. При этом показатель хемоселективности оказался не слишком высоким: катализаторы на основе этих соединений способствуют присоединению $PhPH_2$ к стиролу с образованием смеси вторичных и третичных фосфинов с преимущественным (75–81%) содержанием вторичного фосфина – продукта однократного присоединения (Таблица 9, строки 2, 4, 6).

При этом соединения **2.25**–**2.27** продемонстрировали полное отсутствие активности в катализе межмолекулярного гидросилилирования стирола (Таблица 9, строки 5–8). С целью исследования причин отсутствия реакционной способности алкильных производных **2.25**–**2.27** в катализе межмолекулярного гидросилилирования стирола силанами был проведен ЯМР-мониторинг. Алкильные комплексы **2.25**–**2.27** демонстрируют исключительную химическую инертность по отношению к силанам $PhSiH_3$, $PhSiH_2Me$: признаков взаимодействия не наблюдается даже при продолжительном нагревании реакционной смеси (70 °C, 72 часа). После удаления летучих компонентов

(растворитель, непрореагировавший силан) и перекристаллизации твердых остатков из гексана исходные реагенты **2.25**–**2.27** были выделены количественно.

Таблица 9. Гидрофосфинирование стирола в присутствии **2.25–2.27**

№	Прекат.	E-H субстрат	Время, ч	Конверсия	Соотношение продуктов присоединения
Гидрофосфинирование					
1	**2.25**	Ph_2PH	48	>99	–
2		$PhPH_2$	48	>99	[*втор*-P/*трет*-P][b] = 75/25
3	**2.26**	Ph_2PH	48	>99	–
4		$PhPH_2$	48	>99	[*втор*-P/*трет*-P][b] = 81/19
5	**2.27**	Ph_2PH	48	>99	–
6		$PhPH_2$	48	>99	[*втор*-P/*трет*-P][b] = 79/21
Гидросилилирование					
7	**2.25**	$PhSiH_3$	72	0	–
8		$PhSiH_2Me$	72	0	–
9	**2.26**	$PhSiH_3$	72	0	–
10		$PhSiH_2Me$	72	0	–
11	**2.27**	$PhSiH_3$	72	0	–
12		$PhSiH_2Me$	72	0	–

Условия: реакция без растворителя. $[\text{E-H субстрат}]_0$:$[\text{стирол}]_0$:$[\text{комплекс}]_0$ = 50:50:1, $[\text{Прекат}]_0$ = 87.0 mM, T = 60 °C. Время проведения процессов не оптимизировано. Конверсия определена методом ЯМР-спектроскопии. Хемоселективность определена методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Региоселективность определена методом ^{1}H, ^{31}P ЯМР-спектроскопии

Комплексы **2.25**–**2.27** проявили каталитическую активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования терминальных и интернальных алкинов дифенилфосфином. В качестве алкинов были использованы фенил- и дифенилацетилен (толан). Результаты каталитических тестов полностью соответствуют ожиданиям: терминальные кратные связи ацетиленовых

субстратов значительно более активны по сравнению с интернальными. Стоит отметить, что комплексы **2.25**–**2.27** являются редкими примерами алкильных комплексов скандия, проявляющих каталитическую активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования ацетиленовых субстратов, содержащих интернальную тройную связь.

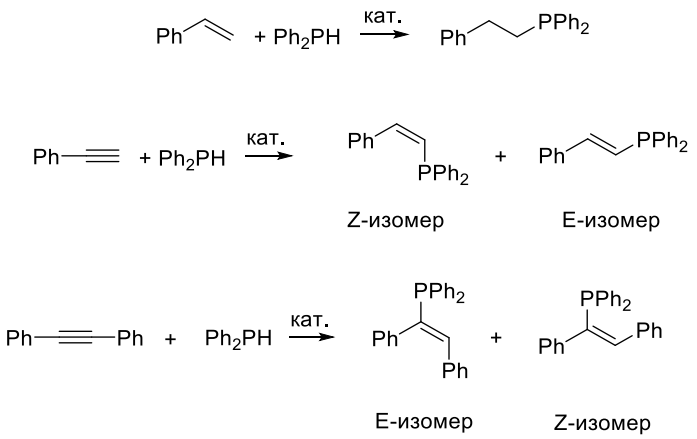


Схема 2.21. Возможные продукты присоединения Ph_2PH к фенил- и дифенилацетилену

Таблица 10. Гидрофосфинирование стирола, фенил- и дифенилацетилена Ph_2PH

№	Прекат.	Субстрат	Конверсия (%) [a]	Соотношение изомеров [b]	
				Z	E
1	**2.25**	PhC≡CH	40	78	22
2	**2.26**	PhC≡CH	31	87	13
3	**2.27**	PhC≡CH	63	80	20
4	**2.25**	PhC≡CPh	10	96	4
5	**2.26**	PhC≡CPh	24	95	5
6	**2.27**	PhC≡CPh	12	95	5

Условия: реакция без растворителя (соотношение субстратов 1/1), 60 °C, 48 ч, 2 мол. % прекатализатора. [a]Конверсия определялась методом ^{1}H ЯМР. [b]Селективность определялась методом $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР. Время реакции не оптимизировано.

Присоединение Ph_2PH к фенилацетилену протекает с конверсиями 31–63% и преимущественным образованием Z-изомера (78–87%). Комплекс **2.27** проявляет наибольшую активность, а комплекс **2.26** – наилучшую стереоселективность. В случае 1,2-дифенилацетилена скорость реакции снижалась: через 48 ч конверсия составляла 10–24 %, однако Z-селективность была очень высокой (95–96 %).

2.7. Дегидросочетание анизола с силанами, катализируемое моно(алкильными) комплексами Sc {[3,5-Bu^t_2-2-$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)$NX]-$Sc(CH_2SiMe_3)\}_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-$PhOC_6H_4$) 2.25–2.27

Дегидросочетание силанов с аренами – эффективный метод получения арилсодержащих кремнийорганических соединений [202–206]. Ранее Хоу и сотр. сообщили о C–H-силилировании анизолов, катализируемом алкильными комплексами Sc^{3+} с циклопентадиенил-амидными лигандами. Однако реакции требовали жестких условий (120 °C) и 3–10-кратного мольного избытка анизола для достижения конверсий 17–89% [81]. В настоящей работе комплексы **2.25–2.27** были исследованы в качестве прекатализаторов дегидросочетания анизола с различными гидросиланами ($PhSiH_3$, $PhMeSiH_2$, Ph_2SiH, Ph_3SiH; Схема 2.22).

Каталитические тесты проводились при 80 °C в бензоле-d_6 при эквимолярных соотношениях субстратов в присутствии 5 мольных % прекатализатора **2.25–2.27**. Соединения **2.25–2.27** проявили схожую каталитическую активность, обеспечив конверсии субстратов 19–31%. Силилирование анизола происходило исключительно в *орто*-положение в относительно мягких условиях (80 °C, 36 часов). Наиболее высокие конверсии (28–31 %) были достигнуты в случае первичного силана $PhSiH_3$ (таблица 11, строки 1, 5, 9). Для вторичных силанов $PhMeSiH_2$ и Ph_2SiH_2 конверсия снижается до 19–25% (таблица 11, строки 2–3, 6–7, 10–11). В случае наиболее стерически затрудненного Ph_3SiH реакция не наблюдалась (таблица 11, строки 4, 8, 12). Стоит отметить, что, несмотря на невысокие конверсии, соединения **2.25–2.27** обеспечивают хорошую селективность – в присутствии катализаторов на их основе не происходит побочной реакции дегидрирования силанов.

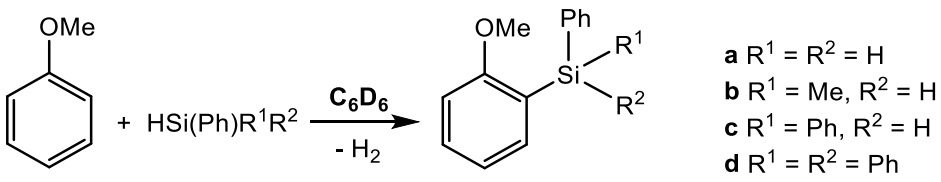


Схема 2.22. Каталитическое дегидросочетание анизола с силанами

Таблица 11. Каталитическое дегидросочетание анизола с силанами в присутствии моно(алкильных) комплексов скандия **2.25**–**2.27**

№	Прекат.	Продукт	Конв., %
1	**2.25**	**a**	28
2	**2.25**	**b**	21
3	**2.25**	**c**	19
4	**2.25**	**d**	–
5	**2.26**	**a**	31
6	**2.26**	**b**	20
7	**2.26**	**c**	20
8	**2.26**	**d**	–
9	**2.27**	**a**	29
10	**2.27**	**b**	25
11	**2.27**	**c**	23
12	**2.27**	**d**	–

Условия: [прекат.] = 0.025 ммоль, [анизол] = 0.55 ммоль, [силан] = 0.5 ммоль, C_6D_6 (0.4 мл), 80ºC, 36 ч. Конверсия определялась методом ^1H и $^{29}Si\{^1H\}$ спектроскопии ЯМР в C_6D_6.

Для попытки синтеза гидридного производного скандия, координируемого амидофенолятным лигандом, был выбран комплекс **2.26** с наименьшей стерической загруженностью координационной сферы металлоцентра среди серии **2.25**–**2.27**. К сожалению, соединение оказалось полностью инертным по отношению к $PhSiH_3$ даже при нагревании до 80 °C в течение 36 часов. Ранее в работе Хоу для родственных алкильных комплексов скандия, координированных циклопентадиенил-амидным лигандом, было показано, что в системе «алкильный комплекс скандия–анизол–силан» возможны два пути образования каталитически активных частиц [81]. Так, реакция алкильного комплекса скандия с $PhSiH_3$ приводит к образованию гидридных производных, в то время, как при активации связи sp^2-CH анизола в *орто*-положении к группе MeO происходит образование бензильных производных. Оба вида каталитических частиц активны в реакции дегидросочетания анизола с силанами. В отличие от алкильных комплексов скандия, координированных циклопентадиениламидным лигандом, соединение

2.26 не взаимодействует с $PhSiH_3$ при 80 °C, что позволяет предположить, что в случае комплексов 2.25–2.27 образование каталитически активных частиц происходит за счет CH-металлирования анизола алкильным комплексом.

Глава III. Экспериментальная часть

3.1. Физико-химические методы исследования

Элементный анализ. C-,H-,N-анализ выполнен на приборах «EuroVector EA 3000» и «ELEMENTAR vario EL cube». Образцы соединений (1–2 мг) помещали в атмосфере сухого азота в специальные оловянные или серебряные капсулы, которые после заполнения были герметично запрессованы для определения массы навески. Содержание РЗЭ определялось методом комплексонометрического титрования (Трилон Б) с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали на приборах «Bruker-Vertex 70», «Prestige-21 Shimadzu». Образцы соединений готовили в атмосфере сухого азота в вазелиновом масле.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C регистрировали на приборах BrukerDPX 200, BrukerAvanceNEO 300, BrukerAvanceIII 400. Химические сдвиги определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей. Химические сдвиги приведены в миллионных долях, для ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} относительно $SiMe_4$. Отнесение сигналов выполнено на основе одномерных (^{1}H, ^{13}C{^{1}H}) и двумерных спектров ЯМР (COSY, HMBC, HMQC).

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные для монокристаллов синтезированных соединений было проведено на дифрактометрах «Bruker D8 Quest», «Bruker Apex II», «Agilent Xcalibur E» и «Rigaku OD Xcalibur E» (графитовый монохроматор, ϕ-ω-сканирование, Mo-Kα-излучение, λ = 0.71073 Å). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей выполнено с помощью программного пакета APEX3 [207]. Учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с помощью программных пакетов SADABS [208] и SHELX [209]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода были помещены в идеализированные положения (U_{jso}= 0.08 Å^3) Программа Platon/SQUEEZE использовалась для

анализа геометрических параметров структур комплексов [210]. Графические изображения молекул, отражающие параметры тепловых колебаний атомов, получены с использованием программы ZORTER. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для большинства полученных соединений приведены в приложении.

3.2. Исходные вещества и реагенты

Синтез комплексов проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка. Тетрагидрофуран и толуол сушили над бензофенонкетилом натрия, гексан сушили над металлическим натрием, пиридин – над CaH_2, затем тщательно дегазировали и конденсировали в вакууме в реакционную ампулу непосредственно перед использованием. Дейтерованный бензол был осушен с металлическим натрием, а затем переконденсирован в вакууме в ЯМР-трубы перед использованием. Дейтерованный тетрагидрофуран был осушен над бензофенонкетилом натрия, а затем переконденсирован в вакууме в ЯМР-трубы перед использованием. Дейтерованный пиридин был осушен над CaH_2, а затем переконденсирован в вакууме в ЯМР-трубы перед использованием. Дейтерированный хлороформ был использован без дополнительной очистки. Пирролидин, морфолин, тиофенол, циклогексантиол, $PhPH_2$ и Ph_2PH были приобретены через Acros и высушены над CaH_2. $PhMe_2SiH$, Ph_3SiH and Et_2MeSiH были приобретены через Aldrich Chemical Co. Inc. и высушены над CaH_2. Соединения **2.1** [102], **2.5** [120], **2.6** [119], **2.10** [141], **2.11** [142], **2.22** [211], **2.23** [212], **2.24** [211], $NaN(SiMe_3)_2$ [213], $LiCH_2SiMe_3$ [214], $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Y, Dy) [215] синтезированы по ранее опубликованным методикам.

3.3. Методики синтеза

Синтез комплекса 2.2. Раствор лиганда **2.1** (0.108 г, 0.39 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.176 г, 0.39 ммоль) в толуоле (5 мл) при 0 °C. Реакционная смесь перемешивалась при 0 °C в течение 1

часа, затем нагревалась до комнатной температуры. После удаления всех летучих компонентов в вакууме твердый остаток был растворен в свежей порции толуола (5 мл). Полученный раствор хранился при –30 °C в течение 48 часов. Комплекс **2.2** был получен с выходом 83 % в виде темно-красных кристаллов (0.244 г, 0.32 ммоль). Спектр ^{1}H ЯМР (400 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д., *J*/Гц): 0.01 (с, 18H, $CH_2Si(C\underline{H}_3)_3$), 0.31 (д, $^{2}J_{HH}$ = 11.3 Гц, 2H, $C\underline{H}_2SiMe_3$), 0.65 (д, $^{2}J_{HH}$ = 11.3 Гц, 2H, $C\underline{H}_2SiMe_3$), 0.83 (т, $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Гц, 3H, $C\underline{H}_3CH_2O$), 1.43 (д, $^{3}J_{HH}$ = 6.9 Гц, 6H, $CH(C\underline{H}_3)_2$), 1.71 (д, $^{3}J_{HH}$ = 6.9 Гц, 6H, $CH(C\underline{H}_3)_2$), 3.05 (кв, $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Гц, 2H, $CH_3C\underline{H}_2O$), 4.34 (септ, $^{3}J_{HH}$ = 6.9 Гц, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 4.82 (с, 2H, $C\underline{H}_2OEt$), 4.92 (с, 2H, $C\underline{H}_2NAr$), 6.43 (д, $^{3}J_{HH}$ = 8.0 Гц, 1H, C*H* Ar), 6.82 (т, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Гц, 1H, C*H* Ar), 6.88 (д, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Гц, 1H, C*H* Ar), 7.09 (м, 1H, C*H* Ar, частично перекрывается с сигналом сольватного толуола), 7.25 (т, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Гц, 1H, C*H* Ar), 7.36 (дд, $^{3}J_{HH}$ = 8.7 Гц, $^{3}J_{HH}$ = 6.2 Гц, 1H, C*H* Ar), 7.42 (м, 2H, C*H* Ar), 7.54 (д, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Гц, 1H, C*H* Ar), 8.71 (д, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Гц, 1H, C*H* Ar). Спектр $^{13}C\{^{1}H\}$ ЯМР (400 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д.): 3.6 (с, $CH_2Si(\underline{C}H_3)_3$), 14.7 (с, $\underline{C}H_3CH_2O$), 24.7 (с, $CH(\underline{C}H_3)_2$), 27.8 (с, $\underline{C}H(CH_3)_2$), 28.0 (с, $CH(\underline{C}H_3)_2$), 39.1 (уш. с, $Sc\underline{C}H_2SiMe_3$), 65.0 (с, $\underline{C}H_2NAr$), 65.4 (с, $CH_3\underline{C}H_2O$), 73.1 (с, $\underline{C}H_2OEt$), 109.6 (с, $\underline{C}H$ Ar), 119.4 (с, $\underline{C}H$ Ar), 121.5 (с, $\underline{C}H$ Ar), 123.5 (с, $\underline{C}H$ Ar), 124.4 (с, $\underline{C}H$ Ar), 124.7 (с, $\underline{C}H$ Ar), 125.8 (с, $\underline{C}H$ Ar), 126.0 (с, $\underline{C}H$ Ar), 136.3 (с, $\underline{C}$ Ar), 137.9 (с, $\underline{C}$ Ar), 139.7 (с, $\underline{C}H$ Ar), 143.2 (с, $\underline{C}$ Ar), 146.8 (с, $\underline{C}$ Ar), 150.8 (с, $\underline{C}$ Ar), 152.0 (с, $\underline{C}$ Ar), 168.8 (с, $\underline{C}$ Ar). Вычислено (%) для $C_{36}H_{55}N_4OScSi_2\cdot(C_7H_8)$ (753.11 г /моль): C, 68.58; H, 8.43; N, 7.44; Sc, 5.97. Найдено (%): C 68.75, H 8.67, N 7.22, Sc 5.71.

Синтез комплекса 2.3. Раствор лиганда **2.1** (0.235 г, 0.54 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.265 г, 0.54 ммоль) в толуоле (10 мл) при 0 °C. Реакционная смесь перемешивалась при 0 °C в течение 1 часа, затем нагревалась до комнатной температуры. После удаления всех летучих компонентов в вакууме твердый остаток был растворен в свежей порции толуола (5 мл). Полученный раствор хранился при –20 °C в течение 48 часов. Комплекс **2.3** был получен с выходом 79 % в виде темно-красных кристаллов (0.337 г, 0.42 ммоль). Спектр ^{1}H ЯМР (400 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д., *J*/Гц):

−0.10 (дд, $^{2}J_{HH}$ = 10.7 Гц, $^{2}J_{YH}$ = 2.3 Гц, 2H, C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), 0.07 (s, 18H, CH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 0.13 (уш. д, $^{2}J_{HH}$ = 10.7 Гц, 2H, C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), 0.82 (т, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Гц, 3H, C$\underline{H}_3$CH$_2$O), 1.44 (д, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Гц, 6H, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$), 1.68 (д, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Гц, 6H, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$), 3.03 (q, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Гц, 2H, CH$_3$C$\underline{H}_2$O), 4.28 (септ, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Гц, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 4.78 (с, 2H, C$\underline{H}_2$OEt), 4.97 (с, 2H, C$\underline{H}_2$NAr), 6.49 (д, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Гц, 1H, C$\underline{H}$ Ar), 6.84 (м, 2H, C$\underline{H}$ Ar), 7.16 (м, 1H, C$\underline{H}$ Ar, частично перекрывается с сигналом остаточных протонов бензола-d_6), 7.20 (т, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Гц, 1H, C$\underline{H}$ Ar), 7.32 (д, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Гц, 1H, C$\underline{H}$ Ar), 7.39 (д, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Гц, 2H, C$\underline{H}$ Ar), 7.62 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Гц, 1H, C$\underline{H}$ Ar), 8.56 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Гц, 1H, C$\underline{H}$ Ar). Спектр ^{13}C{^{1}H} ЯМР (101 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д.): 3.7 (с, CH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 14.4 (с, C$\underline{H}_3$CH$_2$O), 24.8 (с, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$), 27.4 (с, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$), 27.7 (с, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 34.0 (д, $^{1}J_{YC}$ = 38.5 Гц, C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), 65.1 (с, CH$_3$C$\underline{H}_2$O), 65.5 (д, $^{1}J_{YC}$ = 2.5 Гц, C$\underline{H}_2$NAr), 72.9 (с, C$\underline{H}_2$OEt), 109.5 (с, C$\underline{H}$ Ar), 119.7 (с, C$\underline{H}$ Ar), 120.6 (с, C$\underline{H}$ Ar), 123.6 (с, C$\underline{H}$ Ar), 123.9 (с, C$\underline{H}$ Ar), 124.0 (с, C$\underline{H}$ Ar), 125.6 (с, C$\underline{H}$ Ar), 125.8 (с, C$\underline{H}$ Ar), 135.8 (с, C$\underline{}$ Ar), 138.2 (с, C$\underline{H}$ Ar), 139.3 (с, C$\underline{}$ Ar), 143.2 (с, C$\underline{}$ Ar), 146.8 (с, C$\underline{}$ Ar), 149.6 (с, C$\underline{}$ Ar), 152.6 (с, C$\underline{}$ Ar), 169.4 (с, C$\underline{}$ Ar). Спектр ЯМР ^{89}Y–^{1}H *ge*-HMBC, импульсная программа hmbcgpndqf (400 МГц / 19.6 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д.): −0.10 / 1033 (Y···C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), 0.07 / 1033 (Y···CH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 0.13 / 1033 (Y···C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), 4.97 / 1033 (Y···NC$\underline{H}_2$Ar). Вычислено (%) для C$_{36}$H$_{55}$N$_4$OYSi$_2$·(C$_7$H$_8$) (797.06 г /моль): C, 64.80; H, 7.97; N, 7.03; Y, 11.15. Найдено (%): C 64.95, H 8.13, N 7.09, Y 10.93.

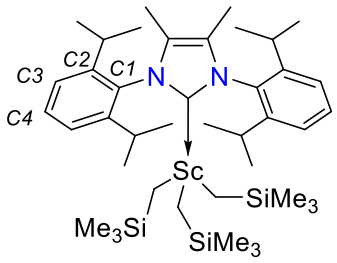
Синтез комплекса 2.4. Раствор лиганда **2.1** (0.205 г, 0.46 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору Y(CH$_2$SiMe$_3$)$_3$(THF)$_2$ (0.230 г, 0.46 ммоль) в толуоле (10 мл) при 0 °C. Реакционная смесь перемешивалась при 0 °C в течение 1 часа, затем нагревалась до комнатной температуры. После удаления всех летучих компонентов в вакууме твердый остаток был растворен в смеси ТГФ/гексан (1/4, объем смеси 10 мл). Полученный раствор хранился при –30 °C в течение 12 часов. Комплекс **2.4** был получен с выходом 74 % в виде темно-красных кристаллов (0.267 г, 0.34 ммоль). Спектр ^{1}H ЯМР (400 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д., *J*/Гц): −0.68 (дд, $^{2}J_{HH}$ = 10.7 Гц, $^{2}J_{YH}$ = 2.0 Гц, 2H, C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), −0.60 (дд, $^{2}J_{HH}$ = 10.7 Гц, $^{2}J_{YH}$ = 2.8 Гц, 2H, C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), −0.25 (с, 18H, CH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 0.90 (т, $^{3}J_{HH}$ = 6.9 Гц, 3H,

C$\underline{H}_3$CH$_2$O), 1.35 (уш. с, 4H, β-C$\underline{H}_2$, THF), 1.47 (д, $^3J_{HH}$ = 6.8 Гц, 6H, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$), 1.56 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Гц, 6H, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$), 3.24 (кв, $^3J_{HH}$ = 6.9 Гц, 2H, CH$_3$C$\underline{H}_2$O), 3.55 (уш. с, 4H, α-C$\underline{H}_2$, THF), 4.33 (септ, $^3J_{HH}$ = 6.8 Гц, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 5.00 (s, 2H, C$\underline{H}_2$NAr), 5.10 (s, 2H, C$\underline{H}_2$OEt), 6.58 (д, $^3J_{HH}$ = 7.9 Гц, 1H, C$\underline{H}$ Ar), 7.00 (м, 2H, C$\underline{H}$ Ar), 7.23 (м, 2H, C$\underline{H}$ Ar), 7.31 (м, 3H, C$\underline{H}$ Ar), 7.99 (д, $^3J_{HH}$ = 7.8 Гц, 1H, C$\underline{H}$ Ar), 8.21 (д, $^3J_{HH}$ = 8.0 Гц, 1H, C$\underline{H}$ Ar). Спектр ^{13}C{^{1}H} ЯМР (101 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д., *J*/Гц): 3.9 (с, CH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 14.4 (с, C$\underline{H}_3$CH$_2$O), 24.9 (с, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$), 25.3 (уш. с, β-C$\underline{H}_2$, THF), 26.7 (уш. д, $^1J_{YC}$ = 33.7 Гц, YC$\underline{H}_2$SiMe$_3$), 27.2 (с, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 27.3 (с, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$), 64.9 (с, CH$_3$C$\underline{H}_2$O), 66.0 (д, $^2J_{YC}$ = 2.5 Гц, C$\underline{H}_2$NAr), 68.1 (уш. с, α-C$\underline{H}_2$, THF), 72.8 (с, OC$\underline{H}_2$N), 109.6 (с, C$\underline{H}$ Ar), 120.6 (с, C$\underline{H}$ Ar), 123.3 (с, C$\underline{H}$ Ar), 123.6 (с, C$\underline{H}$ Ar), 123.8 (с, C$\underline{H}$ Ar), 124.7 (с, C$\underline{H}$ Ar), 125.3 (s, C$\underline{H}$ Ar), 125.4 (s, C$\underline{H}$ Ar), 136.4 (s, C$\underline{}$ Ar), 137.9 (с, C$\underline{H}$ Ar), 144.1 (с, C$\underline{}$ Ar), 147.2 (с, C$\underline{}$ Ar) 150.9 (с, C$\underline{}$ Ar), 151.3 (с, C$\underline{}$ Ar), 169.3 (с, C$\underline{}$ Ar). Спектр ЯМР ^{89}Y–^{1}H *ge*-HMBC, импульсная программа hmbcgpndqf (400 МГц / 19.6 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д.): −0.68; 800.9 (Y···C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), −0.60; 801 (Y···C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), −0.25; 801 (Y···CH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 5.00; 801 (Y···NC$\underline{H}_2$Pyr). Вычислено (%) для C$_{40}$H$_{63}$N$_4$O$_2$Si$_2$Y (777.03 г /моль): C 61.83, H 8.17, N 7.21, Y 11.44. Найдено (%): C 62.13, H 8.09, N 7.38, Y 11.23.

Синтез трехъядерного комплекса скандия 2.7. Раствор 1,3-дитребутил-1H-имидазол-2-илидена **2.5** (180.2 мг, 1 ммоль) в 3 мл толуола был добавлен к раствору Sc(CH$_2$SiMe$_3$)$_3$THF$_2$ (450.8 мг, 0.5 ммоль) в 3 мл толуола. Полученный раствор перемешивался при комнатной температуре в течение 15 минут, после чего все летучие вещества были удалены в вакууме, а твёрдый остаток был промыт холодным гексаном (2 × 1 мл) и высушен. Светло-желтый порошок комплекса был растворен в свежем толуоле и хранился при –20 °C в течение 2 недель, после чего из раствора были выделены прозрачные кристаллы **2.8** с выходом 20 % по карбену (47 мг, 0.05 ммоль). Вычислено (%) для C$_{40}$H$_{75}$N$_8$Sc$_3$Si$_3$ (933.29): C, 54.15; H, 8.52; N, 12.63; Sc, 15.20. Найдено (%): C, 54.08; H, 8.60; N, 12.72; Sc,15.29.

Синтез комплекса 2.8. Раствор 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-диметил-1H-имидазол-2-илидена **2.6** [{2,6-C$_6$H$_3$Pr$^i_2$NCHMe$_2$}$_2$C] (208.3 мг, 0.5 ммоль) в 3

мл толуола был добавлен к раствору $Sc(CH_2SiMe_3)_3THF_2$ (225.4 мг, 0.5 ммоль) в 3 мл толуола. Полученный раствор перемешивался при комнатной температуре в течение 15 минут, после чего все летучие вещества были удалены в вакууме, а твёрдый остаток был промыт холодным гексаном (2 × 1 мл.) и высушен. Светло-желтый порошок комплекса был растворён в свежем толуоле и хранилс при –20 °C, после чего из раствора были выделены бесцветные кристаллы **2.8** с выходом 82 % (296.5 мг, 0.41 ммоль). Вычислено (%) для $C_{41}H_{73}N_2ScSi_3$ (723.24): C, 68.09; H, 10.17; N, 3.87; Sc, 6.22. Найдено (%): C, 67.99; H, 10.15; N, 3.78; Sc, 6.29.



Нумерация атомов для отнесения сигналов в спектре $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР комплекса **2.8**

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, бензол-d_6, 293 K): δ = –0.40 (с, 6H, C$\underline{H}_2$SiMe$_3$), 0.31 (с, 27H, $\underline{Me}_3$Si), 0.92 (д, $^3J_{HH}$ = 6.8 Гц, 12H, C$\underline{H}_3$, Pr^i), 1.37 (с, 6H, C$\underline{H}_3$-imidazole), 1.40 (д, $^3J_{HH}$ = 6.8 Гц, 12H, C$\underline{H}_3$, Pr^i), 2.64 (септ, $^3J_{HH}$ = 6.8 Гц, 4H, Me$_2$C$\underline{H}$), 7.11 (д, $^3J_{HH}$ = 7.8 Гц, 4H, мета-$\underline{H}$, Ar), 7.26 (т, $^3J_{HH}$ = 7.8 Гц, 2H, пара-$\underline{H}$, Ar) м.д. Спектр ^1H $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, бензол-d_6, 293 K): δ = 4.2 (с, $\underline{Me}_3$Si), 9.7 (с, $\underline{C}$H$_3$-имидазол), 24.2 (с, $\underline{C}$H$_3$, Pr^i), 24.8 (с, $\underline{C}$H$_3$, Pr^i), 28.7 (с, Me$_2\underline{C}$H), 53.2 (с, $\underline{C}$H$_2$), 125.2 (с, C3, Ar), 127.1 (с, N$\underline{C}$(Me), имидазол), 131.2 (с, C4, Ar), 133.8 (с, C1, Ar), 145.9(с, C2, Ar), 194.7 (с, carbene C, N$\underline{C}$N) м.д.

Синтез хлорида 1,3-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-5,5-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидиния 2.9. К раствору N,N’-бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-2,2-диметилпропилендиамина (10.20 г, 0.020 моль) в Pr^{i}OH (500 мл) в небольшом избытке добавляли концентрированный раствор HCl (36.5%, 4.41 мл, 0.052 моль, 2.5 экв.). В течение 0.5 часа наблюдалось осаждение белого порошка. Желтый раствор декантировали, осадок N,N’-бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-2,2-диметилпропилендиамин дигидрохлорида промывали Et$_2$O и сушили в вакууме до постоянной массы. Дигидрохлорид

диамина был выделен в виде белого порошка с выходом 85.5% (9.97 г) и использовался без дополнительной очистки. В круглодонной колбе, снабженной мешалкой, к N,N'-бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-2,2-диметилпропилендиамин дигидрохлориду добавляли триэтилортоформиат (25 мл), полученную суспензию перемешивали при 85 °C в течение 15 мин. Происходило постепенное растворение дигидрохлорида диамина, а затем выпадение осадка **2.9**. Реакционную смесь перемешивали еще 15 мин, охлаждали до комнатной температуры и фильтруют. Полученный осадок промывали Et_2O и сушили в вакууме до постоянной массы. Кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного исследования, были получены медленным концентрированием насыщенного раствора **2.9** в ацетонитриле при комнатной температуре (8.46 г, 0.015 моль, выход 76%).

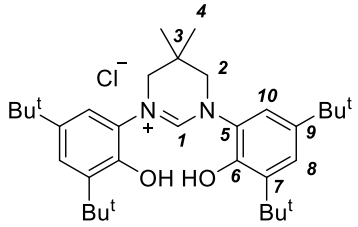


Схема нумерации атомов **2.9** для отнесения сигналов ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} ЯМР

Спектр ^{1}H ЯМР (400 МГц, хлороформ-*d*, 223 K): δ_H 1.26 (с, 18H, C(9)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.33 (с, 6H, C(4)H, C(C$\underline{H}_3$)$_2$), 1.37 (с, 18H, C(7)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 3.22 (д, $^2J_{HH}$ = 13.1 Гц, 2H, C(2)H, NC$\underline{H}$H), 4.52 (д, $^2J_{HH}$ = 13.1 Гц, 2H, C(2)H, NCH$\underline{H}$), 6.78 (д, $^4J_{HH}$ = 2.3 Гц, 2H, C(10)H, Ar), 7.32 (д, $^4J_{HH}$ = 2.3 Гц, 2H, C(8)H, Ar), 7.91 (с, 1H, C(1)H, NC$\underline{H}$N), 9.25 (s, 2H, C(6)O$\underline{H}$) м.д. Спектр ^{13}C{^{1}H} ЯМР (101 Мгц, хлороформ-*d*, 233 K): δ_C 24.0 (с, C(4), C($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 27.0 (с, C(3), $\underline{C}$(CH$_3$)$_2$), 29.4 (с, C(7)-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 31.4 (с, C(9)-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 34.3 (с, C(9)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 35.6 (с, C(7)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 58.1 (с, C(2), N$\underline{C}$H$_2$), 119.4 (с, C(10), Ar), 125.6 (с, C(8), Ar), 129.0 (с, C(5), Ar), 140.1 (с, C(7), Ar), 142.4 (с, C(9), Ar), 149.1 (с, C(6), Ar), 154.2 (с, C(1), N$\underline{C}$HN) м.д. ИК (Nujol, KBr, см$^{-1}$): 3135 (с), 1665 (с), 1585 (ср), 1490 (с), 1415 (ср), 1595 (сл), 1390 (сл), 1335 (ср), 1300 (с), 1265 (ср), 1245 (с), 1195 (с), 1170 (ср), 1160 (с), 1130 (сл), 1120 (сл), 1080 (с), 1045 (с), 1015 (с), 960 (ср), 935 (с), 910 (ср), 890 (с), 870 (ср), 840 (сл), 820 (с), 800 (с), 790 (ср), 765 (с), 730 (ср), 710 (ср),

680 (ср), 655 (с), 635 (сл), 605 (ср), 550 (сл), 520 (ср), 460 (с). Вычислено (%) для $C_{34}H_{53}ClN_2O_2$: C 73,28, H 9,59, N 5,03; найдено: C 73,51, H 9,68, N 4,98.

Синтез комплекса скандия 2.12. *Обменная реакция*. К бесцветному раствору прокарбенового лиганда **2.9** (0.279 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (5 мл) при –40 °C прилили раствор $NaN(SiMe_3)_2$ (0.275 г, 1.50 ммоль) в ТГФ (3 мл). Реакционная смесь приобрела ярко-желтый цвет, затем в течение нескольких секунд обесцветилась, после чего перемешивалась в течение 30 минут при комнатной температуре. Осадок NaCl отделяли центрифугированием, затем получившийся светло-желтый раствор прилили к суспензии $ScCl_3$ (0.0757 г; 0.50 ммоль) в ТГФ (3 мл) и реакционную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Образовавшийся осадок NaCl отделяли центрифугированием. Все летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме, а твердый остаток был высушен и растворен в ТГФ (3 мл). Медленная диффузия гексана в раствор **2.12** в ТГФ при комнатной температуре в течение 2 дней привела к образованию кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Комплекс **2.12** был выделен в виде прозрачных кристаллов (0.271 г) с выходом 73%. *Прямое взаимодействие*. Бесцветный раствор прокарбенового лиганда **2.9** (0.279 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (5 мл) был добавлен к светло-желтому раствору $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.225 g, 0.50 ммоль) в ТГФ (5 мл) при –40 °C. Реакционная смесь приобретала ярко-желтый цвет, затем в течение нескольких секунд обесцвечивалась, после чего перемешивалась в течение 1 часа при комнатной температуре. Все летучие компоненты реакционной смеси были удалены в вакууме, а твердый остаток был высушен и растворен в ТГФ (3 мл). Медленная диффузия гексана в раствор **2.12** в ТГФ при комнатной температуре в течение 2 дней привела к образованию кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Комплекс **2.12** был выделен в виде прозрачных кристаллов (0.316 г) с выходом 85 %.

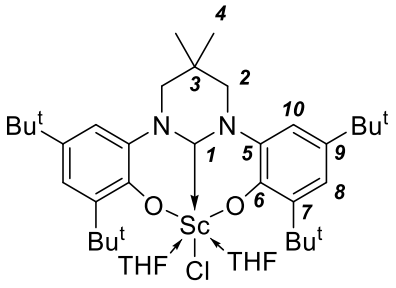


Схема нумерации атомов **2.12** для отнесения сигналов ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} ЯМР

Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, тетрагидрофуран-d_8, 263 K, J/Гц): δ_H 1.08 (с, 6H, C(4)H, C(C$\underline{H}_3$)$_2$), 1.28 (с, 18H, C(9)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.48 (с, 18H, C(7)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.76 (м, 8H, β-ТГФ), 3.46 (с, 4H, C(2)H, NC$\underline{H}_2$), 3.62 (м, 8H, α-ТГФ), 7.03 (д, $^4J_{HH}$ = 2.3 Гц, 2H, C(8)H, Ar), 7.06 (д, $^4J_{HH}$ = 2.3 Гц, 2H, C(10)H, Ar) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C{^{1}H} (101 МГц, тетрагидрофуран-d_8, 263 K): δ_C 24.2 (с, C(4), C($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 26.2 (с, $\underline{C}$, THF), 28.6 (с, C(3), $\underline{C}$(CH$_3$)$_2$), 30.7 (с, C(7)-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 32.3 (с, C(9)-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 34.9 (с, C(9)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 36.3 (с, C(7)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 58.5 (с, C(2), N$\underline{C}$H$_2$), 58.0 (с, $\underline{C}$, THF), 116.3 (с, C(10), Ar), 119.8 (с, C(8), Ar), 136.5 (с, C(9), Ar), 137.1 (с, C(5, Ar), 137.6 (с, C(7), Ar), 152.5 (с, C(6), Ar), 214.9 (с, C(1), N$\underline{C}$N) м.д. ИК-спектр (Nujol, KBr, ν/см$^{-1}$): 476 (с), 492 (сл), 553 (с), 615 (с), 645 (сл), 672 (сл), 722 (с), 754 (сл), 770 (ср), 805 (сл), 840 (сл), 854 (сл), 869 (сл), 891 (сл), 926 (ср), 1026 (с), 1076 (сл), 1171 (сл), 1203 (сл), 1212 (сл), 1236 (сл), 1249 (сл), 1315 (сл), 1328 (сл), 1603 (сл), 1671 (с), 2727 (сл). Вычислено (%) $C_{42}H_{66}ClN_2O_4Sc$ (743.37): C, 67.86; H, 8.95; N, 3.77; Sc, 6.05. Найдено (%): C, 67.49; H, 8.68; N, 3.51; Sc, 6.21.

Синтез комплекса скандия 2.13. Бесцветный раствор прокарбенового лиганда **2.9** (0.279 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (5 мл) был добавлен к светло-желтому раствору $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.225 g, 0.50 ммоль) в ТГФ (5 мл) при –40 °C. Реакционная смесь приобретала ярко-желтый цвет, затем в течение нескольких секунд обесцвечивалась, после чего перемешивалась в течение 1 часа при комнатной температуре. Все летучие компоненты реакционной смеси были удалены в вакууме, а твердый остаток был высушен и растворен в пиридине (5 мл). Хранение концентрированного раствора **2.13** в пиридине при –20 °C в течение 5 дней привело к образованию кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промывали холодным гексаном и сушили в вакууме в

течение 5 минут. Комплекс **2.13** был выделен в виде светло-желтых кристаллов (0.320 г) с выходом 70%.

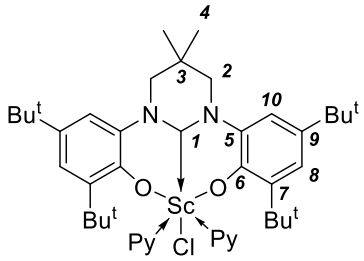


Схема нумерации атомов **2.13** для отнесения сигналов ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} ЯМР

Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, пиридин-d_5, 293 K, *J*/Гц): δ_H 0.46 (с, 6H, C(4)H, C(C$\underline{H}_3$)$_2$), 1.39 (с, 18H, C(9)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.78 (с, 18H, C(7)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 3.52 (с, 4H, C(2)H, NC$\underline{H}_2$), 7.15 (с, 4H, Py), 7.40 (д, $^4J_{HH}$ = 2.1 Гц, 2H, C(10)H, Ar), 7.43 (д, $^4J_{HH}$ = 2.1 Гц, 2H, C(8)H, Ar), 7.52 (с, 2H, Py), 8.66 (с, 4H, Py) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C{^{1}H} (101 МГц, пиридин-d_5, 293 K): δ_C 24.0 (с, C(4), C($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 27.9 (с, C(3), $\underline{C}$(CH$_3$)$_2$), 30.9 (с, C(7)-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 32.4 (с, C(9)-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 34.9 (с, C(9)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 36.4 (с, C(7)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 58.3 (с, C(2), N$\underline{C}$H$_2$), 116.7 (с, C(10), Ar), 120.3 (с, C(8), Ar), 124.5 (с, C, Py), 136.5 (с, C, Py), 137.3 (с, C(9), Ar), 137.4 (с, C(5), Ar), 138.2 (с, C(7), Ar), 150.8 (с, C, Py), 152.6 (с, C(6), Ar), 215.4 (с, N$\underline{C}$N) м.д. ИК-спектр (Nujol, KBr, ν/см$^{-1}$): 478 (с), 494 (сл), 557 (с), 614 (с), 631 (с), 645 (ср), 668 (сл), 698 (с), 721 (сл), 755 (с), 771 (с), 804 (ср), 847 (с), 863 (сл), 888 (ср), 921 (с), 949 (сл), 990 (сл), 1010 (с), 1040 (ср), 1070 (с), 1146 (сл), 1153 (сл), 1171 (сл), 1215 (сл), 1233 (сл), 1248 (сл), 1317 (сл), 1343 (сл), 1362 (сл), 1573 (сл), 1580 (сл), 1603 (s), 1645 (сл), 1670 (ср), 1760 (сл), 1865 (сл), 1880 (сл), 1950 (сл), 2728 (сл). Вычислено (%) $C_{54}H_{70}ClN_6O_2Sc$ (915.57): C, 70.84; H, 7.71; N, 9.18; Sc, 4.91. Найдено (%): C, 70.57; H, 7.52; N, 9.04; Sc, 4.58.

Синтез комплекса диспрозия 2.14. Бесцветный раствор прокарбенового лиганда **2.9** (0.640 г. 1.15 ммоль) в ТГФ (10 мл) был добавлен к светло-желтому раствору $Dy(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.655 г, 1.15 ммоль) в ТГФ (10 мл) при 0 °C. Реакционная смесь приобретала ярко-желтый цвет, затем в течение нескольких секунд обесцвечивалась, после чего перемешивалась в течение 2 часов при комнатной температуре. Все летучие компоненты реакционной смеси были

удалены в вакууме, а твердый остаток был высушен и растворен в ТГФ (5 мл). Медленная диффузия гексана в раствор **2.14** в ТГФ при комнатной температуре в течение 2 дней привела к образованию кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Комплекс **2.14** был выделен с выходом 84% в виде прозрачных бесцветных кристаллов (0.900 г). ИК-спектр (Nujol, KBr, $см^{-1}$): 530 (ср), 610 (с), 625 (с), 645 (сл), 705 (с), 730 (с), 770 (ср), 800 (ср), 840 (с), 865 (ср), 890 (сл), 915 (ср), 1030 (с), 1060 (ср), 1200 (сл), 1260 (ср), 1410 (ср), 1580 (ср), 1610 (сл), 1665 (с). Вычислено (%) $C_{42}H_{66}ClDyN_2O_4 \cdot (C_4H_8O)$ (933.04): C, 59.21; H, 7.99; N, 3.00; Dy, 17.42. Найдено (%): C, 59.55; H, 8.29; N, 2.76; Dy, 17.55.

Синтез комплекса лантана 2.15. К раствору $La[N(SiMe_3)_2]_3$ (0.310 г, 0.5 ммоль) в ТГФ (5 мл) прилили раствор лиганда **2.9** (0.279 г, 0.5 ммоль) в ТГФ (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20 °C в течение 5 часов. Летучие вещества удаляли в вакууме, а твердый белый остаток трижды промыли гексаном (3×7 мл). Перекристаллизация твердого остатка из смеси ТГФ/гексан (1:4) привела к образованию комплекса лантана **2.9** в виде прозрачных бесцветных кристаллов с выходом 39% (0.141 г). Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, ТГФ-d_8, 293 K,): δ_H 1.15 (с, 12 H, C*Me*$_2$), 1.29 (с, 36H, *Bu*^{t}), 1.53 (с, 36H, *Bu*^{t}), 3.61 (с, 8H, NC*H*$_2$), 6.83 (д, $^3J_{HH}$ = 2.4 Гц 4H, Ar*H*), 7.07 (д, $^3J_{HH}$ = 2.4 Гц, 4H, Ar*H*), 8.28 (с, 2H, NC*H*N). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (101 МГц, ТГФ-d_8, 293 K): δ_C 23.6 (C*Me*$_2$), 29.1 (*C*Me$_2$), 31.0 (Bu^t, C(*C*H$_3$)$_3$), 32.6 (Bu^t, C(*C*H$_3$)$_3$), 34.7 (Bu^t, *C*(CH$_3$)$_3$), 36.7 (*C*(CH$_3$)$_3$), 58.4 (N*C*H$_2$), 118.8 (Ar*C*), 123.9 (Ar*C*), 132.2 (Ar*C*), 133.5 (Ar*C*), 136.5 (Ar*C*), 139.5 (Ar*C*), 158.1 (N*C*HN) м.д. ИК-спектр (Nujol, KBr, ν/$см^{-1}$): 528 (с), 536 (ср), 546 (сл), 602 (с), 624 (ср), 645 (сл), 669 (ср), 749 (с), 773 (с), 791 (сл), 839 (с), 874 (с), 893 (сл), 930 (ср), 1007 (с), 1045 (сл), 1135 (сл), 1178 (сл), 1204 (ср), 1236 (сл), 1249 (сл), 1268 (сл), 1300 (с), 1415 (ср), 1537 (сл), 1550 (сл), 1606 (сл), 1665 (с), 1737 (ср), 1761 (сл), 1785 (сл). Вычислено (%) $C_{82}H_{132}ClLaN_4O_6$ (1444.27 г/моль): C, 68.19; H, 9.21; N, 3.88, La, 9.62. Найдено (%): C, 68.06; H, 9.06; N, 3.86, La, 9.69.

Синтез комплекса скандия 2.16. *Обменная реакция*. К бесцветному раствору прокарбенового лиганда **2.10** (0.305 г; 0.59 ммоль) в ТГФ (5 мл) при –40

°C прилили раствор $NaN(SiMe_3)_2$ (0.325 г, 1.77 ммоль) в ТГФ (3 мл). Реакционная смесь приобрела ярко-желтый цвет, затем в течение нескольких секунд обесцветилась, после чего перемешивалась в течение 30 минут при комнатной температуре. Осадок NaCl отделяли центрифугированием, затем получившийся светло-желтый раствор прилили к суспензии $ScCl_3$ (0.09 г; 0.59 ммоль) в ТГФ (3 мл) и реакционную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Наблюдалось постепенное помутнение реакционной смеси. Образовавшийся осадок NaCl отделяли центрифугированием. Все летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме, а светло-желтый твердый остаток был высушен и растворен в пиридине. Хранение концентрированного раствора **2.16** в пиридине при –20 °C в течение 2 дней привело к образованию кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Комплекс **2.16** был выделен в виде светло-желтых кристаллов (0.354 г) с выходом 63%. *Прямое взаимодействие*. Бесцветный раствор прокарбенового лиганда **2.10** (0.305 г; 0.59 ммоль) в ТГФ (7 мл) был добавлен к светло-желтому раствору $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.267 г; 0.59 ммоль) в ТГФ (5 мл) при –40 °C. Реакционная смесь приобретала ярко-желтый цвет, затем в течение нескольких секунд обесцвечивалась, после чего перемешивалась в течение 1 часа при комнатной температуре. Все летучие компоненты реакционной смеси были удалены в вакууме, а светло-желтый твердый остаток был высушен и растворен в пиридине. Хранение концентрированного раствора **2.16** в пиридине при –20 °C в течение 2 дней привело к образованию кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промывали пиридином и сушили в вакууме в течение 5 минут. Комплекс **2.16** был выделен в виде светло-желтых кристаллов (0.422 г) с выходом 75%.

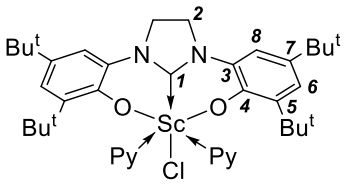


Схема нумерации атомов **2.16** для отнесения сигналов ^1H и $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР

Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, пиридин-d_5, 293 K, J/Гц): δ_H = 1.39 (с, 18H, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.89 (с, 18H, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 4.26 (с, 4H, NC$\underline{H}_2$), 7.18 (д, $^4J_{HH}$ = 2.0 Гц, 2H, C(8)H, Ar), 7.50 (д. $^4J_{HH}$ = 2.0 Гц, 2H, C(6)H, Ar) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C{^{1}H} (101 МГц, пиридин-d_5, 293 K): δ_C = 31.0 (с, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 32.4 (с, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 35.0 (с, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 36.6 (с, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 48.2 (с, N$\underline{C}$H$_2$), 113.6 (с, C(8), Ar), 119.4 (с, C(6), Ar), 132.0 (с, C(3), Ar), 137.7 (с, C(7), Ar, 138.5 (с, C(5), Ar, 152.1 (с, C(4), Ar), 203.9 (с, C(1), N$\underline{C}$N) м.д. ИК-спектр (Nujol, KBr), ν/см$^{-1}$: 456 (сл), 480 (ср), 504 (ср), 513 (ср), 553 (с), 602 (ср), 630 (с), 646 (ср), 663 (с), 698 (с), 753 (с), 767 (ср), 809 (сл), 845 (с), 876 (ср), 908 (ср), 926 (с), 990 (ср), 1010 (с), 1030 (ср), 1040 (с), 1068 (с), 1154 (с), 1180 (с), 1202 (с), 1217 (с), 1250 (с), 1298 (ср), 1322 (с), 1360 (с), 1384 (с), 1406 (с), 1442 (с), 1468 (с), 1557 (сл), 1580 (с), 1601 (с), 1642 (ср), 1755 (сл),1863 (сл), 1924 (сл). Вычислено (%) $C_{41}H_{54}ClN_4O_2Sc\cdot3(C_5H_5N)$ (952.59): C, 70.61; H, 7.30; N, 10.29; Sc, 4.72. Найдено (%): C, 70.36; H, 7.53; N, 10.08; Sc, 4.90.

Синтез комплекса скандия 2.17. *Обменная реакция*. К бесцветному раствору прокарбенового лиганда **2.11** (0.282 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (5 мл) при –40 °C прилили раствор NaN(SiMe$_3$)$_2$ (0.275 г, 1.50 ммоль) в ТГФ (3 мл). Реакционная смесь приобрела ярко-желтый цвет, затем в течение нескольких секунд обесцветилась, после чего перемешивалась в течение 30 минут при комнатной температуре. Осадок NaCl отделяли центрифугированием, затем получившийся светло-желтый раствор прилили к суспензии ScCl$_3$ (0.0757 г; 0.50 ммоль) в ТГФ (3 мл) и реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 часов при комнатной температуре. Образовавшийся осадок NaCl вновь отделяли центрифугированием. Все летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме, а светло-желтый твердый остаток был высушен и растворен в ТГФ (3 мл). Медленная диффузия гексана в раствор **2.17** в ТГФ при комнатной температуре в течение 4 дней привела к образованию кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Комплекс **2.17** был выделен в виде прозрачных кристаллов (0.304 г) с выходом 68%. *Прямое взаимодействие*. Бесцветный раствор прокарбенового лиганда **2.11** (0.282 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (5 мл) был добавлен к светло-желтому раствору

$Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.225 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (5 мл) при –40 °C. Реакционная смесь приобретала ярко-желтый цвет, затем в течение нескольких секунд обесцвечивалась, после чего перемешивалась в течение 1.5 часов при комнатной температуре. Все летучие компоненты реакционной смеси были удалены в вакууме, а светло-желтый твердый остаток был высушен и растворен в ТГФ (3 мл). Медленная диффузия гексана в раствор **2.17** в ТГФ при комнатной температуре в течение 4 дней привела к образованию кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Комплекс **2.17** был выделен в виде прозрачных кристаллов (0.340 г) с выходом 76 %.

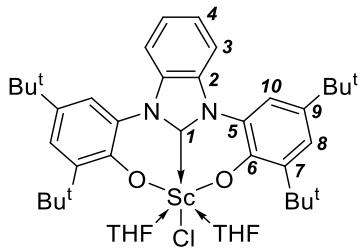


Схема нумерации атомов **2.17** для отнесения сигналов ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} ЯМР

Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, пиридин-d_5, 293 K, *J*/Гц): δ_H 1.43 (с, 18H, C(9)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.61–1.65 (м, 8H, ТГФ), 1.80 (с, 18H, C(7)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 3.64–3.69 (м, 8H, ТГФ), 7.41 (дд, $^3J_{HH}$ = 6.3, $^3J_{HH}$ = 3.0 Гц, 2H, C(3)H, *Benz*), 7.67 (д, $^3J_{HH}$ = 2.5 Гц, 2H, C(8)H, Ar), 7.91 (д, $^3J_{HH}$ = 2.5 Гц, 2H, C(10)H, Ar), 8.05 (дд, $^3J_{HH}$ = 6.2 Гц, $^3J_{HH}$ = 3.0 Гц, 2H, C(4)H, *Benz*) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C{^{1}H} (101 МГц, пиридин-d_5, 293 K): δ_C 26.3 (с, $\underline{C}$, THF), 30.7 (с, C(7)-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 32.3 (с, C(9)-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 35.0 (с, C(9)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 36.6 (с, C(7)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 68.3 (с, $\underline{C}$, ТГФ), 114.2 (с, C(4), *Benz*), 119.4 (с, C(10), Ar), 123.2 (с, C(8), Ar), 125.1 (с, C(3), *Benz*), 127.8 (с, C(5), Ar), 134.5 (с, C(2), Benz), 137.9 (с, C(9), *Bu^t*), 140.2 (с, C(7), Ar), 154.6 (с, C(6), Ar), 199.9 (с, C(1), N$\underline{C}$N) м.д. ИК-спектр (Nujol, KBr ,см$^{-1}$): 475 (ср), 481 (ср), 553 (с), 592 (сл), 634 (сл), 668 (сл), 687 (сл), 702 (ср), 752 (s), 772 (сл), 793 (ср), 852 (s), 882 (ср), 918 (ср), 1009 (ср), 1024 (сл), 1040 (ср), 1067 (с), 1108 (сл), 1135 (сл), 1175 (сл), 1216 (ср), 1251 (ср), 1267 (сл), 1303 (сл), 1326 (сл), 1357 (сл), 1377 (сл), 1556 (сл), 1570 (сл), 1602 (с), 1778 (сл). Вычислено (%) $C_{51}H_{76}ClN_2O_6Sc$ (893.54): C, 68.55; H, 8.57; N, 3.14; Sc, 5.03. Найдено (%): C, 68.22; H, 8.27; N, 3.21; Sc, 4.96.

Синтез комплекса скандия 2.18. Бледно-желтый раствор комплекса **2.16** (0.238 г; 0.25 ммоль) в пиридине был оставлен на открытом воздухе при комнатной температуре. Раствор мгновенно позеленел и находился на воздухе еще 15 минут. Затем раствор был тщательно дегазирован и хранился при –20 ºС в запаянном состоянии. В течение 3 дней образовались белые кристаллы **2.18**, выход которых составил 72% (0.203 г).

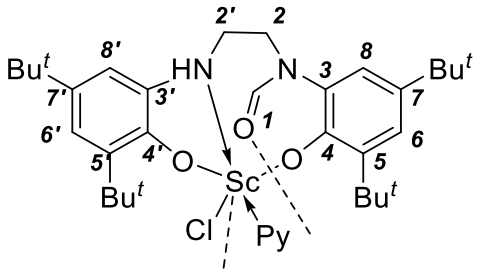


Схема нумерации атомов **2.18** для отнесения сигналов ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} ЯМР (показана одна половина димерной молекулы)

Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, пиридин-d_5, 293 K, J/Гц): δ_H 11.33 (с, 9H, C(7')-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.40 (с, 9H, C(7)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.62 (с., 9H, C(5')-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.69 (с, 9H, C(5)-Bu^t, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 3.47 (т, $^3J_{HH}$ = 6.6 Гц, 2H, C(2)H), 4.18 (т, $^3J_{HH}$ = 6.6 Гц, 2H, C(2')H), 6.97 (д, $^4J_{HH}$ = 2.3 Гц, 1H, C(8')H, Ar), 7.08 (д, $^4J_{HH}$ = 2.3 Гц, 1H, C(6')H, Ar), 7.26 (д, $^4J_{HH}$ = 2.5 Гц, 1H, C(8)H, Ar), 7.62 (д, $^4J_{HH}$ = 2.5 Гц, 1H, C(6)H, Ar), 8.44 (с, 1H, C(1), формильная группа C(O)$\underline{H}$) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C{^{1}H} (101 МГц, пиридин-d_5, 293 K): δ_C 30.3 (с, C(7')-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 30.9 (с, C(5')-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 32.0 (с, C(7)-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 32.3 (с, C(5')-Bu^t, C($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 34.8 (с, C(7')-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 35.2 (с, C(5')-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 35.8 (с, 36.1 (C(7)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 36.1 (с, C(5)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 43.2 (с, C(2), N$\underline{C}$H$_2$), 45.1 (с, C(2') N$\underline{C}$H$_2$), 108.6 (с, C(8'), Ar), 113.4 (с, C(6'), Ar), 124.8 (C(8), Ar), 125.3 (C(6), Ar), 129.0 (C(3'), Ar), 139.0 (C(5'), Ar), 139.5 (C(5), Ar), 141.5 (C(3), Ar), 142.1 (C(4'), Ar), 142.7 (C(7'), Ar) 144.2 (C(7), Ar), 152.0 (C(4), Ar), 164.9 (C(1), формильная группа $\underline{C}$(O)H) м.д. ИК-спектр (Nujol, KBr ,см$^{-1}$): 461(сл), 551 (ср), 606 (ср), 628 (ср), 646(ср), 701(сл), 721 (сл), 756 (ср),765 (ср), 804 (ср), 859(ср), 890 (ср), 914 (сл), 965 (сл), 1012 (ср), 1038 (ср), 1068 (сл), 1084 (сл), 1134 (сл), 1200 (ср), 1216 (ср), 1261 (ср), 1315 (с), 1362 (с), 1414 (с), 1443 (с), 1638 (с), 3423 (с, шир.). Вычислено (%) $C_{92}H_{122}Cl_2N_{10}O_6Sc_2$

(1624.81): C, 68.01; H, 7.57; N, 8.62; Sc, 5.53. Найдено (%): C, 67.88; H, 7.83; N, 8.33; Sc, 5.71.

Синтез алкильного комплекса скандия 2.19. *Метод А*. К суспензии хлоридного комплекса **2.12** (0.185 г, 0.25 ммоль) в толуоле (3 мл) при –40 °C был добавлен охлажденный раствор $LiCH_2SiMe_3$ (0.023 г, 0.25 ммоль) в толуоле (3 мл). Реакционная смесь перемешивалась при –40 °C в течение 30 минут. Все летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме, а твердый остаток белого цвета был высушен и растворен в гексане. LiCl был отделен фильтрованием, а полученный раствор концентрировали и хранили при –20 °C. Маточный раствор декантировали, кристаллы быстро промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Алкильный комплекс **2.19** был выделен с выходом 61% в виде прозрачных кристаллов (0.112 г). *Метод Б*. К суспензии прокарбенового лиганда **2.9** (0.306 г; 0.55 ммоль) в толуоле (5 мл) при комнатной температуре добавляли раствор $NaN(SiMe_3)_2$ (0.101 г; 0.55 ммоль) в толуоле (1 мл). Реакционная смесь, которая мгновенно приобрела желтый цвет, перемешивалась в течение 30 минут. Все летучие компоненты реакционной смеси удалялись в вакууме, а твердый остаток был высушен и растворен в новой порции толуола. NaCl был отделен центрифугированием, а желтый раствор был добавлен к светло-желтому раствору $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.248 г; 0.55 ммоль) в толуоле. Реакционная смесь мгновенно посветлела и перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. Все летучие компоненты реакционной смеси удалялись в вакууме, а твердый остаток был высушен и растворен в гексане. Хранение сильно концентрированного раствора **2.19** в гексане при –20 °C способствовало кристаллизации комплекса. Маточный раствор декантировали, кристаллы быстро промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Алкильный комплекс **2.19** был выделен с выходом 65 % в виде прозрачных кристаллов (0.264 г).

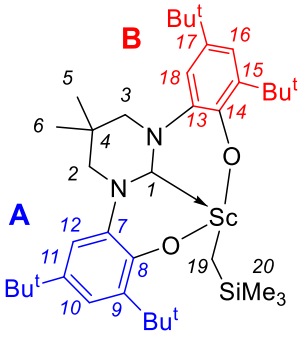


Схема нумерации атомов **2.19** для отнесения сигналов ^{1}H и ^{13}C{^{1}H} ЯМР

Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, бензол-d_6, 298 K, J/Гц): δ_H –0.35 (с, 18H, C(20)-C$\underline{H}_3$, Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 0.14 (д, $^{2}J_{HH}$ = 11.5 Гц, 2H, C(19)-C$\underline{H}_2$, SiC$\underline{H}_2$), 0.18 (д, $^{2}J_{HH}$ = 11.5 Гц, 2H, C(19)-C$\underline{H}_2$, SiC$\underline{H}_2$), 0.45 (с, 6H, C(5,6)-C$\underline{H}_3$, C(C$\underline{H}_3$)$_2$), 0.94 (с, 6H, C(5,6)-C$\underline{H}_3$, C(C$\underline{H}_3$)$_2$), 1.34 (с, 18H, C(11)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 1.39 (с, 18H, C(17)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 1.43 (с, 18H, C(9)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 1.93 (с, 18H, C(15)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 2.90 (д, $^{2}J_{HH}$ = 13.1 Гц, 2H, C(2)H, NC$\underline{H}$H), 3.04 (д, $^{2}J_{HH}$ = 13.4 Гц, 2H, C(3)H, NC$\underline{H}$H), 3.40 (д, $^{2}J_{HH}$ = 13.3 Гц, 2H, C(3)H, NCH$\underline{H}$), 3.55 (д, $^{2}J_{HH}$ = 12.8 Гц, 2H, C(2)H, NCH$\underline{H}$), 7.07 (д, $^{4}J_{HH}$ = 2.3 Гц, 2H, C(12)H, Ar), 7.09 (д, $^{4}J_{HH}$ = 2.5 Гц, 2H, C(18)H, Ar), 7.36 (д, $^{4}J_{HH}$ = 2.3 Гц, 2H, C(10)H, Ar), 7.55 (д, $^{4}J_{HH}$ = 2.4 Гц, 2H, C(16)H, Ar) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C{^{1}H} (101 МГц, бензол-d_6, 298 K): δ_C 3.0 (C(20), Si($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 25.4 (C(4), C($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 30.6 (C(9)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 31.7 (C(17)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 31.9 (C(11)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 34.4 (C(15)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 34.4 (C(11)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 34.5 (C(17)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 35.8 (C(9)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 36.7 (C(15)-Bu^t, $\underline{C}$(CH$_3$)$_3$), 42.7 (C(19)-$\underline{C}$H$_2$, ScC$\underline{H}_2$), 57.6 (C(3), N$\underline{C}$H$_2$), 58.0 (C(3), $\underline{C}$(CH$_3$)$_2$), 58.3 (C(2), N$\underline{C}$H$_2$), 117.3 (C(12), *Aryl*), 119.8 (C(18), *Aryl*), 121.7 (C(10), *Aryl*), 123.5 (C(16), *Aryl*), 135.5 (C(7), *Aryl*), 138.1 (C(11), *Aryl*), 138.7 (C(9), *Aryl*), 138.7 (C(13), *Aryl*), 140.4 (C(15), *Aryl*), 143.0 (C(17), *Aryl*), 148.6 (C(14), *Aryl*), 152.5 (C(8), *Aryl*), 209.6 (C(1), N$\underline{C}$N) м.д. ИК-спектр (Nujol, KBr ,см$^{-1}$): 452 (ср), 480 (сл), 491 (ср), 557 (с), 618 (s), 648 (сл), 673 (сл), 706 (сл), 720 (ср), 750 (ср), 775 (ср), 806 (с), 836 (с), 858 (с), 864 (сл), 919 (сл), 938 (ср), 1013 (ср), 1029 (ср), 1098 (ср), 1132 (сл), 1170 (сл), 1201 (ср), 1223 (сл), 1239 (ср), 1259 (с), 1292 (ср), 1308 (с), 1358 (ср), 1607 (сл), 1667 (с). Вычислено (%) $C_{88}H_{150}N_4O_4Sc_2Si_2$ (1474.21): C, 71.69; H, 10.26; N, 3.80; Sc, 6.10. Найдено (%): C, 71.34; H, 10.00; N, 3.45; Sc, 6.02.

Синтез алкильного комплекса диспрозия 2.20. К суспензии хлоридного комплекса **2.14** (0.233 г, 0.25 ммоль) в толуоле (3 мл) при –40 °C был добавлен охлажденный раствор $LiCH_2SiMe_3$ (0.023 г, 0.25 ммоль) в толуоле (3 мл). Реакционная смесь перемешивалась при –40 °C в течение 30 минут. Все летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме, а твердый остаток белого цвета был высушен и растворен в гексане. LiCl был отделен фильтрованием, а полученный раствор концентрировали и хранили при –20 °C. Маточный раствор декантировали, кристаллы быстро промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Алкильный комплекс **2.20** был выделен с выходом 60% в виде прозрачных кристаллов (0.128 г). ИК-спектр (Nujol, KBr ,$см^{-1}$): 441 (сл), 474 (сл), 569 (с), 620(с), 656 (сл), 680 (ср), 706 (сл), 720 (ср), 750 (ср), 775 (ср), 806 (с), 836 (с), 858 (с), 864 (сл), 919 (сл), 938 (ср), 1013 (ср), 1029 (ср), 1098 (ср), 1116 (сл), 1164 (ср), 1198 (ср), 1226 (сл), 1244 (с), 1287 (сл), 1300 (с), 1401 (сл), 1599 (ср), 1650 (с). Вычислено (%) $C_{88}H_{150}N_4O_4Dy_2Si_2$ (1709.29): C, 61.83; H, 8.85; N, 3.28; Dy, 19.01. Найдено (%): C, 61.84; H, 9.03; N, 3.40; Dy, 18.93.

Синтез катионного комплекса диспрозия 2.21. К суспензии хлоридного комплекса **2.14** (0.720 г, 0.77 ммоль) в толуоле (20 мл) был добавлен 1 эквивалент $LiCH_2SiMe_3$ (0.073 г, 0.77 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение часа, при этом наблюдалось образование осадка LiCl. Осадок был отделен фильтрованием, затем все летучие компоненты реакционной смеси удалили в вакууме Твердый остаток (представляет собой образовавшийся *in situ* алкильный комплекс **2.20**) был растворен в ТГФ (15 мл), затем при комнатной температуре был добавлен $[HNEt_3][BPh_4]$ (0.325 г, 0.77 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 часов. Все летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме, твердый остаток был тщательно высушен в вакууме при 50 °C для полного удаления NEt_3, а затем растворен в ТГФ (5 мл). Медленная диффузия гексана в раствор **2.21** в ТГФ при комнатной температуре в течение 2 дней привела к образованию кристаллов. Маточный раствор декантировали, кристаллы промыли холодным гексаном и сушили в вакууме в течение 5 минут. Комплекс **2.21** был

выделен с выходом 80% в виде прозрачных кристаллов (0.750 г, 0.62 ммоль). ИК-спектр (Nujol, KBr ,см$^{-1}$): 2025 (ср), 1965 (ср), 1925 (ср), 1890 (ср), 1670 (с), 1410 (ср), 1260 (ср), 1200 (ср), 1070 (ср), 1045 (ср), 1030 (ср), 1015 (ср), 920 (ср), 895 (сл), 870 (ср), 845 (с), 805 (сл), 770 (ср), 740 (с), 715 (с), 645 (сл), 625 (с), 605 (с), 530 (ср). Вычислено (%) $C_{70}H_{94}BDyN_2O_5$ (1216.82): C, 69.09; H, 7.79; N, 2.30; Dy, 13.35. Найдено (%):C, 69.17; H, 7.60; N, 2.21; Dy, 12.95.

Синтез комплекса 2.25. К светло-желтому раствору $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.2254 г, 0.50 ммоль) в толуоле (10 мл) при 0 °C был добавлен ярко-оранжевый раствор лиганда **2.22** (0.1231 г, 0.50 ммоль) в толуоле (5 мл), при этом цвет реакционной смеси постепенно стал красным. Реакционная смесь перемешивалась в течение 1,5 часов при медленном нагревании до комнатной температуры. После удаления всех летучих компонентов в вакууме твердый остаток красного цвета был растворен в смеси толуол/гексан (1/3, объем смеси 10 мл). Полученный раствор хранился при –20 °C в течение 48 часов. Комплекс **2.25** был получен с выходом 59 % в виде красных кристаллов (0.1708 г, 0.13 ммоль). Спектр ^{1}H ЯМР (400 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д., *J*/Гц): δ = 0.01 (с, 18H, $CHCH_2Si(C\underline{H}_3)_3$), 0.06 (с, 2H, $ScC\underline{H}_2Si(CH_3)_3$), 0.16 (с, 2H, $ScC\underline{H}_2Si(CH_3)_3$), 0.29 (с, 18H, $ScCH_2Si(C\underline{H}_3)_3$), 0.75 (уш. с, 2H, $CHC\underline{H}_2Si(CH_3)_3$), 1.08 (уш. с, 2H, $CHC\underline{H}_2Si(CH_3)_3$), 1.43 (с, 18H, $C(C\underline{H}_3)_3$), 1.85 (с, 18H, $C(C\underline{H}_3)_3$), 4.93 (дд, 2H, $^3J_{HH}$ = 12.1 Гц, $^3J_{HH}$ = 2.7 Гц, $C\underline{H}CH_2Si(CH_3)_3$), 6.67 (д, $^3J_{HH}$ = 8.8 Гц, 2H, C*H*, Ar), 6.78 (д, $^3J_{HH}$ = 8.6 Гц, 2H, C*H*, Ar), 6.89 (д, $^3J_{HH}$ = 8.6 Гц, 2H, C*H*, Ar), 7.26 (с, 2H, C*H*, Ar), 7.42 (с, 2H, C*H*, Ar), 7.50 (т, $^3J_{HH}$ = 8.6 Гц, 2H, C*H*, Ar), 7.64 (д, $^3J_{HH}$ = 8.6 Гц, 2H, C*H*, Ar), 9.27 (с, 2H, C*H*, Ar). Спектр ^{13}C{^{1}H} ЯМР (101 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д.): δ = −1.3 (с, $CHCH_2Si(\underline{C}H_3)_3$), 1.0 (с, $ScCH_2Si(\underline{C}H_3)_3$), 24.1 (с, $CH\underline{C}H_2Si(CH_3)_3$), 30.3 (с, $C(\underline{C}H_3)_3$), 31.2 (с, $\underline{C}(CH_3)_3$), 31.9 (с, $C(\underline{C}H_3)_3$), 34.0 (с, $Sc\underline{C}H_2Si(CH_3)_3$), 35.5 (с, $C(\underline{C}H_3)_3$), 60.3 (с, $\underline{C}HCH_2Si(CH_3)_3$), 102.4 (с, $\underline{C}$H, Ar), 107.3 (с, $\underline{C}$H, Ar), 120.3 (с, $\underline{C}$, Ar), 121.7 (с, $\underline{C}$, Ar), 123.7 (с, $\underline{C}$H, Ar), 125.3 (с, $\underline{C}$, Ar), 129.0 (с, $\underline{C}$, Ar), 130.8 (с, $\underline{C}$, Ar), 131.2 (с, $\underline{C}$H, Ar), 134.2 (с, $\underline{C}$, Ar), 136.1 (с, $\underline{C}$, Ar), 137.5 (с, $\underline{C}$, Ar), 138.8 (с, $\underline{C}$H, Ar), 142.9 (с, $\underline{C}$, Ar), 146.1 (с, $\underline{C}$H, Ar), 153.7 (с, $\underline{C}$, Ar), 158.6 (с, $\underline{C}$, Ar).

Вычислено (%) для $C_{64}H_{98}N_4O_2Sc_2Si_4$ (1342.01): C, 67.81; H, 8.56; N, 4.17, Sc, 6.70. Найдено (%): C, 69.39; H, 8.23; N, 4.29; Sc, 7.02.

Синтез комплекса 2.26. К светло-желтому раствору $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.2254 г, 0.50 ммоль) в толуоле (10 мл) при 0 °C был добавлен желтый раствор лиганда **2.23** (0.1196 г, 0.50 ммоль) в толуоле (5 мл), при этом цвет реакционной смеси постепенно становился желто-коричневым. Реакционная смесь перемешивалась в течение 1,5 часов при медленном нагревании до комнатной температуры. После удаления всех летучих компонентов в вакууме твердый остаток был растворен в гексане (7 мл). Полученный раствор хранился при –20 °C в течение 48 часов. Комплекс **2.26** был получен с выходом 56 % в виде желтых кристаллов (0.1601 г, 0.13 ммоль). Спектр ^{1}H ЯМР (400 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д., *J*/Гц): δ = −0.22 (с, 18H, $ScCH_2Si(C\underline{H}_3)_3$), −0.13 (с, 18H, $CHCH_2Si(C\underline{H}_3)_3$), −0.04 (с, 4H, $ScC\underline{H}_2Si(CH_3)_3$), 0.69 (дд, $^2J_{HH}$ = 14.8 Гц, $^3J_{HH}$ = 11.7 Гц, 2H, $CHC\underline{H}_2Si(CH_3)_3$), 0.88 (уш. д, $^2J_{HH}$ = 14.8 Гц, 2H, $CHC\underline{H}_2Si(CH_3)_3$), 1.34 (с, 18H, $C(C\underline{H}_3)_3$), 1.81 (с, 18H, $C(C\underline{H}_3)_3$), 2.23 (с, 6H, $C\underline{H}_3$), 3.68 (с, 6H, $OC\underline{H}_3$), 4.78 (уш. с, 2H, $C\underline{H}CH_2SiMe_3$), 6.26 (д, $^3J_{HH}$ = 8.1 Гц, 2H, C*H*, Ar), 6.34 (д, $^3J_{HH}$ = 8.1 Гц, 2H, C*H*, Ar), 6.40 (s, 2H, C*H*, Ar), 7.32 (с, 2H, C*H*, Ar), 7.54 (с, 2H, C*H*, Ar). Спектр $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д.): δ = −1.1 (с, $CHCH_2Si(\underline{C}H_3)_3$), 2.6 (с, $ScCH_2Si(\underline{C}H_3)_3$), 21.2 (с, $\underline{C}H_3$), 24.6 (с, $CH\underline{C}H_2SiMe_3$), 31.3 (с, $C(\underline{C}H_3)_3$), 34.1 (с, $\underline{C}(CH_3)_3$), 34.4 (с, $C(\underline{C}H_3)_3$), 36.5 (с, $\underline{C}(CH_3)_3$), 38.9 (с, $Sc\underline{C}H_2Si(CH_3)_3$), 57.0 (с, $O\underline{C}H_3$), 61.0 (с, $\underline{C}HCH_2Si(CH_3)_3$), 108.5 (*C*H, Ar), 109.2 (*C*H, Ar), 113.3 (*C*H, Ar), 125.3 (*C*H, Ar), 128.2 (*C*, Ar), 129.0 (*C*, Ar), 134.3 (*C*, Ar), 136.6 (*C*, Ar), 138.0 (*C*, Ar), 143.9 (*C*, Ar), 146.3 (*C*, Ar), 151.0 (*C*, Ar). Вычислено (%) для $C_{62}H_{104}N_2O_4Sc_2Si_4$ (1229.92): C, 65.11; H, 9.17; N, 2.45; Sc, 7.86. Найдено (%): C, 64.89; H, 8.96; N, 2.67; Sc, 7.80.

Синтез комплекса 2.27. К светло-желтому раствору $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.2254 г, 0.50 ммоль) в толуоле (10 мл) при 0 °C был добавлен желтый раствор лиганда **2.24** (0.1437 г, 0.50 ммоль) в толуоле (5 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течение 1,5 часов, постепенно темнея. После удаления всех летучих компонентов в вакууме твердый остаток коричнево-желтого цвета был

растворен в смеси толуол/гексан (1/1, объем смеси 10 мл). Полученный раствор хранился при –18 °C в течение 48 часов. Комплекс **2.27** был получен с выходом 65 % в виде желтого порошка (0.2015 г, 0.16 ммоль). Спектр ^{1}H ЯМР (400 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д., *J*/Гц): δ = −0.21 (с, 2H, ScC$\underline{H}_2$Si(CH$_3$)$_3$), −0.23 (с, 2H, ScC$\underline{H}_2$Si(CH$_3$)$_3$), 0.02 (с, 18H, CHCH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 0.41 (с, 18H, ScCH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 0.71 (д, $^{3}J_{HH}$ = 11.9 Гц, 2H, CHC$\underline{H}_2$Si(CH$_3$)$_3$), 1.08 (уш. с, 2H, CHC$\underline{H}_2$Si(CH$_3$)$_3$), 1.45 (с, 18H, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 1.72 (с, 18H, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 4.95 (дд, $^{3}J_{HH}$ = 11.9 Гц, $^{3}J_{HH}$ = 3.6 Гц, 2H, C$\underline{H}$CH$_2$Si(CH$_3$)$_3$), 6.39 (д, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Гц, 4H, C$\underline{H}$, Ar), 6.79 (дд, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Гц, ^{3}J$_{HH}$ = 6.5 Гц, 2H, C$\underline{H}$, Ar), 6.86 (дд, ^{3}J$_{HH}$ = 7.8 Гц, $^{3}J_{HH}$ = 6.5 Гц, 4H, C$\underline{H}$, Ar), 6.96 (д, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Гц, 4H, C$\underline{H}$, Ar), 7.01 (с, 2H, C$\underline{H}$, Ar), 7.07 (т, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Гц, 2H, C$\underline{H}$, Ar), 7.38 (д, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Гц, 2H, C$\underline{H}$, Ar), 7.46 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Гц, 2H, C$\underline{H}$, Ar). Спектр ^{13}C{^{1}H} ЯМР (101 МГц, бензол-d_6, 293 K, δ, м.д.): δ = −1.4 (с, CHCH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 3.5 (с, ScCH$_2$Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 26.4 (с, CHC$\underline{H}_2$Si(CH$_3$)$_3$), 30.2 (с, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 31.6 (с, C(CH$_3$)$_3$), 31.9 (с, C(C$\underline{H}_3$)$_3$), 34.0 (с, ScC$\underline{H}_2$Si(CH$_3$)$_3$), 35.4 (с, C(CH$_3$)$_3$), 60.6 (с, CHCH$_2$Si(CH$_3$)$_3$), 108.0 (с, C$\underline{H}$, Ar), 111.1 (с, C$\underline{H}$, Ar), 112.2 (с, C$\underline{H}$, Ar), 121.6 (с, C$\underline{H}$, Ar), 123.0 (с, C$\underline{H}$, Ar), 124.2 (с, C$\underline{H}$, Ar), 125.3 (с, C$\underline{H}$, Ar), 125.9 (с, C$\underline{H}$, Ar), 126.3 (с, C$\underline{H}$, Ar), 128.9 (с, C$\underline{H}$, Ar), 129.8 (с, C$\underline{H}$, Ar), 135.4 (с, C$\underline{}$, Ar), 135.8 (с, C$\underline{}$, Ar), 138.1 (с, C$\underline{}$, Ar), 145.3 (с, C$\underline{}$, Ar), 150.4 (с, C$\underline{}$, Ar), 153.2 (с, C$\underline{}$, Ar), 158.1 (с, C$\underline{}$, Ar). Вычислено (%) для $C_{74}H_{112}N_2O_4Sc_2Si_4$ (1263.97): C, 70.32; H, 8.93; N, 2.22; Sc, 7.11. Найдено (%): C, 70.00; H, 8.56; N, 2.06; Sc, 7.01.

Полимеризация изопрена и 1-алкенов. Типичная процедура полимеризации проводилась в главбоксе, заполненном высокочистым аргоном, при комнатной температуре. Раствор 10.00 ммоль бората (20.00 ммоль – для тестов с участием трис(алкильного) комплекса скандия **2.8**) в толуоле (2.0 мл) добавлялся к раствору комплекса (10.00 ммоль) в толуоле (3.0 мл) в ампуле с магнитной мешалкой. Спустя 10 минут перемешивания реакционной смеси добавляли 10-кратный мольный избыток AlR_3 (0.1 мл, 100.00 ммоль, 1 М раствор в толуоле) и мономер. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре до тех пор, пока не наблюдалось увеличение вязкости. Выделяли полимер переосаждением метанолом из раствора в толуоле, затем сушили в

вакууме до постоянной массы. Региоселективность была определена с помощью ^{1}H и $^{13}C\{^{1}H\}$ спектроскопии ЯМР. Гельпроникающая хроматография образцов полимеров проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ.

Каталитические тесты гидрофункционализации. Навеску комплекса (10 мкмоль) в качестве прекатализатора помещали в ЯМР-трубу в главбоксе. Далее добавляли стирол (50 экв., 0.5 ммоль) и E–H субстрат (50 экв., 0.5 ммоль). Время реакции считали от начала нагрева ЯМР-трубы при заданной температуре в предварительно нагретой масляной бане. После прохождения времени реакции в ЯМР-трубу добавляли $CDCl_3$ (0.6 мл) и записывали спектры ЯМР ^{1}H, $^{13}C\{^{1}H\}$ и (для кататилических тестов гидрофосфинирования – также $^{31}P\{^{1}H\}$). Конверсия определялась на основании интегрирования пиков соответствующих продуктов и исходных субстратов.

Каталитические тесты восстановления диоксида углерода. В реактор из нержавеющей стали объемом 20 мл, снабженный магнитной мешалкой, загружали в инертной атмосфере раствор предкатализатора (**2.2** или **2.3**) в толуоле (1.5 мл). Далее при перемешивании добавляли раствор $B(C_6F_5)_3$ (1.1 или 1.5 экв.) в 1 мл толуола, спустя 2 минуты – силан (3.40 ммоль для $PhMe_2SiH$ и Et_2MeSiH, 1.13 ммоль для $PhSiH_3$). Реактор подвергали трем последовательным циклам вакуумирования и продувания CO_2, а затем заполняли CO_2 (1 атм, 20 мл, 0.83 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение желаемого времени. После вскрытия реактора состав реакционной смеси и относительные молярные доли всех соединений определяли с помощью ГХ-МС и ^{1}H ЯМР спектроскопии, после этого все летучие вещества удаляли при пониженном давлении. Для силанов $PhMe_2SiH$ и Et_2MeSiH после удаления летучих компонентов смесь подвергали молекулярной перегонке (Kugelrohr). $(R_3SiO)_2CH_2$ и $(R_3Si)_2O$, полученные после молекулярной перегонки в виде неразделимых бесцветных масел, анализировали с помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР в бензоле-d_6. В случае $PhSiH_3$ полимерные продукты состава $(PhSiO_{1.5})_n$, оставшиеся после удаления летучих компонентов и представляющие собой вязкие масла, тщательно промываюли пентаном и сушили в вакууме до постоянной

массы. TON и TOF определяли на основе взвешивания экспериментально выделенных продуктов реакции (силоксанов) и выражали как количество прореагировавших связей Si–H на ммоль катализатора (TON) в час (TOF).

Выводы

1. Синтезированы и структурно охарактеризованы диалкильные комплексы иттрия и скандия {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}-$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ (Ln = Sc, x = 0; Ln = Y, x = 0, 1) с пинцерным моноанионным амидопиридинатным лигандом, содержащим бензимидазольный фрагмент. Данные диалкильные комплексы в составе трехкомпонентных каталитических систем {2,6-$Pr^i_2C_6H_3NCH_2(C_6H_3N)(CH_2OEt)C_7H_4N_2$}-$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_x$ / борат / $AlBu^i_3$ (M = Sc, Y; n = 0, 1; борат = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; $[PhHNMe_2][B(C_6F_5)_4]$) позволяют проводить полимеризацию изопрена с умеренной активностью и высокой стереоселективностью (содержание 1,4-цис звеньев до 99 %). Также полученные комплексы проявляют в мягких условиях высокую каталитическую активность и селективность в межмолекулярных реакциях гидроаминирования, гидротиолирования, гидрофосфинирования стирола с образованием продукта присоединения против правила Марковникова.

2. С высоким выходом получен и структурно охарактеризован трис(алкильный) комплекс скандия, содержащий NHC^{dipp}-лиганд с объемными арильными N-заместителями $(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$. Продемонстрировано, что $(NHC^{dipp})Sc(CH_2SiMe_3)_3$ в сочетании как с $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$), так и с $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ и AlR_3 образует каталитические системы, эффективно катализирующие полимеризацию 1-алкенов.

3. Установлено, что реакция $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с NHC^{tBu}, содержащим *трет*-бутильные заместители, протекает с внутри- и межмолекулярной активацией C–H связей, а также разрывом экзоциклических связей C–N и приводит к образованию трехъядерного комплекса скандия $(Bu^tIm)_2Sc(CSiMe_3)[(Bu^tIm)ScCH_2SiMe_3)]_2$, содержащего трианионный μ^3-мостиковый фрагмент $CSiMe_3$.

4. Синтезирован и структурно охарактеризован новый предшественник N-гетероциклического карбенового лиганда с расширенным циклом *(er*-NHC), хлорид 1,3-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-5,5-диметил-3,4,5,6-тетрагидропирими- диния. Синтезированы двумя способами и структурно

охарактеризованы хлоридные комплексы скандия и диспрозия с пинцерными O,C,O-бис(фенолятными) лигандами, содержащими различные NHC-линкеры {[3,5-Bu^t_2-(C_6H_2O)]$_2$(NHC)}$LnClL_2$ (Ln = Sc, Dy; L = THF, Py, NHC = 3,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-илиден, 4,5-дигидроимидазол-2-илиден, бензимидазол-2-илиден).

5. Получены первые примеры алкильных производных скандия и диспрозия, содержащих N-гетероциклический карбеновый лиганд с расширенным циклом (*er*-NHC). Установлено, что комплексы имеют димерное строение за счет мостиковых μ-феноксидных атомов кислорода {[3,5-Bu^t_2-(C_6H_2O)-(*er*-NHC)]Ln(CH_2SiMe_3)}$_2$ (Ln = Sc, Dy).

6. Установлено, что реакция La[$N(SiMe_3)_2$]$_3$ с хлоридом 1,3-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-5,5-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидиния в ТГФ не сопровождается депротонированием прокарбенового фрагмента, а приводит к образованию тетра(фенолят)хлоридного комплекса лантана {[Bu^t_2-C_6H_2-($NCH_2CMe_2CH_2NCH$)-C_6H_2-$Bu^t_2O_2$]$_2$LaCl}, в котором два атома азота несут положительные заряды.

7. Исследованы реакции комплекса $Sc(CH_2SiMe)_3(THF)_2$ с основаниями Шиффа 3,5-Bu^t_2-2-(OH)C_6H_2CH=NR (R = 8-C_9H_6N, 2-(MeO)-5-Me-C_6H_3 и 2-(PhO)C_6H_4). Реакции сопровождаются протонолизом связи M–C и миграцией алкильной группы к иминному атому углерода, приводя к образованию димерных моно(алкильных) комплексов, ион металла в которых координирован дианионными амидофенолятными лигандами {[3,5-Bu^t_2-2-$OC_6H_2CH(CH_2SiMe_3)NX$]Sc(CH_2SiMe_3)}$_2$ (X = 8-C_9H_6N, 2-MeO-5-MeC_6H_3, 2-PhOC_6H_4). Комплексы проявляют умеренную каталитическую активность в реакциях полимеризации изопрена, дегидросочетания анизола с силанами ($PhSiH_3$, $PhMeSiH_2$, Ph_2SiH_2), межмолекулярного гидрофосфинирования стирола, фенил- и дифенилацетилена дифенилфосфином).

Результаты исследований Гуриной Г.А. по теме диссертации опубликованы в статьях [165,216–219].

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения

Комплекс	**2.2**	**2.3**	**2.4**	**2.6**	**2.7**
Брутто-формула	$C_{36}H_{55}N_4OScSi_2$, C_7H_8	$C_{36}H_{55}N_4OSi_2Y$, $1½C_7H_8$	$C_{40}H_{63}N_4O_2Si_2Y$, $½C_6H_{14}$	$C_{29}H_{40}N_2$	$C_{40}H_{75}N_8Sc_3Si_3$, $0.5(C_7H_8)$
Молекулярная масса	753.11	843.13	820.12	416.63	933.29
Размеры кристалла(мм)	0.35×0.25×0.18	0.34×0.18×0.10	0.31×0.12×0.07	0.270×0.190×0.140	0.150×0.120×0.100
Температура, K	120(2)	100(2)	120(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	*P2₁/c*	*C2/c*	*P-1*	*P2(1)*	*P-1*
a, Å	19.191(2)	22.2860(10)	11.6694(6)	19.4442(16)	11.7893(8)
b, Å	16.3197(18)	15.6506(7)	13.2058(7)	18.3908(16)	14.8767(10)
c, Å	14.8442(16)	26.8173(12)	17.2330(9)	19.9016(17)	16.0701(11)
α, град	90	90	112.2250(10)	90	106.608(2)
β, град	108.715(3)	90.9180(10)	104.7190(10)	114.210(3)	94.820(2)
γ, град	90	90	91.7040(10)	90	91.836(2)
Объем ячейки, Å^3	4403.3(8)	9352.4(7)	2354.1(2)	6490.8(10)	2686.7(3)
Z	4	8	2	10	2
d, г/см^3	1.136	1.198	1.157	1.066	1.154
μ, мм$^{-1}$	0.257	1.335	1.325	0.061	0.470
F_{000}	1624	3592	878	2280	1002
Область сканирования *θ*, º	1.12–26.02	1.77–29.13	1.68–30.03	2.205–26.101	2.081–25.156
Индексы областей	–23 ≤ h ≤ 23 –20 ≤ k 20 –18 ≤ l ≤ 18	–30 ≤ h ≤ 30 –21 ≤ k ≤ 21 –36 ≤ l ≤ 36	–16 ≤ h ≤ 16 –18 ≤ k ≤ 18 –24 ≤ l ≤ 24	–24 ≤ h ≤ 24 –22 ≤ k ≤ 22 –24 ≤ l ≤ 24	–14 ≤ h ≤ 14 –17 ≤ k ≤ 17 –19 ≤ l ≤ 19
Измеренных рефлексов	56077	50513	31664	78132	43534
Независимых рефлексов	8683	12580	13779	25615	9580
R_{int}	0.1155	0.0822	0.0508	0.0477	0.0450
Уточняемых параметров	513	552	500	1396	692
Добротность (F^2)	1.010	1.056	1.007	1.040	1.059
R_1/wR_2 $(I>2\sigma(I))$	0.0535 / 0.1280	0.0590 / 0.1200	0.0474 / 0.0981	0.0690 / 0.1643	0.0630 / 0.1502
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.0876 / 0.1490	0.1029 / 0.1383	0.0845 / 0.1101	0.1067 / 0.1894	0.0866 / 0.1635
Остаточная электронная плотность, e Å^3	1.12 / –0.45	1.10 / –0.58	0.97 / –0.63	0.455 / –0.402	0.916 / –0.693

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения

Комплекс	**2.8**	**2.9**	**2.10**	**2.11**	**2.12**
Брутто-формула	$C_{41}H_{73}N_2ScSi_3$	$C_{34}H_{53}ClN_2O_2$	$C_{31}H_{47}N_2O_2$, Cl, C_2H_3N	$C_{35}H_{47}ClN_2O_2$, C_2H_3N	$C_{42}H_{66}ClN_2O_4Sc$
Молекулярная масса	723.24	557.23	556.21	604.25	743.37
Размеры кристалла, мм^3	0.540 x 0.440 x 0.18	0.56 x 0.35 x 0.21	0.49×0.38×0.33	0.32 x 0.21 x 0.08	0.52 x 0.47 x 0.37
Температура, K	100(2)	120.0(2)	298(2)	298.0(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	*P2(1)/n*	I2/a	*$P2_1/c$*	I2/a	P-1
a, Å *b*, Å *c*, Å *α*, град *β*, град *γ*, град	12.5899(2) 19.2914(2) 19.5175(3) 90 105.397(2) 90	22.4508(4) 26.5861(4) 22.9890(4) 90 92.3110(10) 90	15.6180(19) 10.5368(14) 20.621(3) 90 91.371(5) 90	23.9840(15) 12.3096(7) 27.3941(18) 90 113.780(8) 90	10.3676(4) 15.4591(5) 26.4230(9) 86.5890(10) 86.9060(10) 88.7120(10)
Объем ячейки, Å^3	4570.21(12)	13710.5(4)	3392.4(7)	7401.0(9)	4220.5(3)
Z	4	16	4	8	4
d, г/см^3	1.051	1.080	1.089	1.085	1.170
μ, мм$^{-1}$	0.267	0.141	0.143	0.136	0.278
F_{000}	1584	4864	1208	2608	1608
Область сканирования θ, º	3.025–27.999	2.10–26.02	2.17–26.12	2.92–25.03	1.97–30.09
Индексы областей	–16 ≤ h ≤ 16 –25 ≤ k ≤ 25 –25 ≤ l ≤ 25	–27 ≤ h ≤ 27 –32 ≤ k ≤ 32 –27 ≤ l ≤ 28	–19 ≤ h ≤ 19 –10 ≤ k ≤ 13 –25 ≤ l ≤ 25	–28 ≤ h ≤ 26 –13 ≤ k ≤ 14 –32 ≤ l ≤ 32	–14 ≤ h ≤ 14 –21 ≤ k ≤ 21 –37 ≤ l ≤ 37
Измеренных рефлексов	78772	99650	28690	20637	62990
Независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	11013	10977	4431	2931	18626
Уточняемых параметров	443	895	407	600	929
Добротность (F^2)	1.036	1.065	1.031	0.997	1.027
R_1/wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	0.0359 / 0.0906	0.0616 / 0.1483	0.0512 / 0.1236	0.0600 / 0.0823	0.0480 / 0.1012
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.0527 / 0.0959	0.0769 / 0.1571	0.0865 / 0.1428	0.1686 / 0.1072	0.0741 / 0.1125
Остаточная электронная плотность, e Å^3	0.562 / -0.251	0.79 / –0.61	0.47 / –0.47	0.19 / –0.18	0.44 / –0.81

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения

Комплекс	**2.13**	**2.14**	**2.15**	**2.16**	**2.17**
Брутто-формула	$C_{44}H6_0ClN_4O_2Sc$, $2C_5H_5N$	$C_{42}H_{66}ClDyN_2O_4$, C_4H_8O	$C_{82}H_{132}ClLaN_4O_6$	$C_{41}H_{54}ClN_4O_2Sc$, $3C_5H_5N$	$C_{43}H_{60}ClN_2O_4Sc$, $2C_4H_8O$
Молекулярная масса	915.57	933.02	1444.27	952.59	893.54
Размеры кристалла, мм^3	0.35×0.15×0.07	0.32×0.12×0.07	0.33 x 0.24 x 0.14	0.41×0.33×0.21	0.82 x 0.57 x 0.27
Температура, K	100(2)	120(2)	100(2)	100(2)	120.0(2)
Кристаллическая система	Орторомбическая	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	*$P2_12_12_1$*	*C1c1*	*P-1*	*P-1*	P21/c
a, Å *b*, Å *c*, Å *α*, град *β*, град *γ*, град	18.0102(11) 19.9780(12) 28.8934(17) 90 90 90	20.655(2) 12.1388(14) 19.603(2) 90 104.763(3) 90	13.7991(13) 16.0113(15) 20.5123(18) 74.774(3) 87.355(3) 84.613(3)	9.7183(4) 19.5355(7) 20.5016(11) 84.7070(10) 82.8170(10) 79.4910(10)	11.8303(2) 30.7090(4) 15.0117(2) 90 110.839(2) 90
Объем ячейки, Å^3	10396.1(11)	4752.7(9)	4352.5(7)	5265.2(4)	5096.94(14)
Z	8	4	2	4	4
d, г/см^3	1.170	1.304	1.102	1.202	1.164
μ, мм$^{-1}$	0.237	0.259	0.569	0.238	0.244
F_{000}	3920	1948	1548	2032	1928
Область сканирования *θ*, º	2.33–25.09	1.963–26.967	2.069–26.107	2.14–28.79	1.96–28.70
Индексы областей	–21 ≤ h ≤ 21 –23 ≤ k ≤ 23 –34 ≤ l ≤ 32	–26 ≤ h ≤ 2 –15 ≤ k ≤ 15 –25 ≤ l ≤ 25	–17 ≤ h ≤ 17 –19 ≤ k ≤ 19 –25 ≤ l ≤ 25	–13 ≤ h ≤ 13 –26 ≤ k ≤ 25 –38 ≤ l ≤ 38	–15 ≤ h ≤ 15 –41≤k≤ ≤ k ≤ ≤l≤20
Измеренных рефлексов	139254	24833	49559	83869	104317
Независимых рефлексов с *I* > 2*σ(I)*	13954	10329	17058	21682	11102
Уточняемых параметров	1215	1124	1138	1220	654
Добротность (F^2)	1.057	1.016	1.088	1.044	1.000
R_1/wR_2 (I>2σ(I))	0.0585 / 0.1000	0.0567 / 0.1013	0.0581 / 0.1327	0.0644 / 0.1635	0.0495 / 0.1210
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.0947 / 0.1113	0.0869 / 0.1098	0.0703 / 0.1394	0.0831 / 0.1758	0.0595 / 0.1280
Остаточная электронная плотность, e Å^3	0.32 / –0.34	0.58 / –0.53	1.291 / –1.682	1.61 / –1.26	0.64 / –0.40

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения

Комплекс	**2.18**	**2.19**	**2.20**	**2.25**	**2.26**
Брутто-формула	$C_{72}H_{102}Cl_2N_6O_6Sc_2$, $12C_5H_5N$	$C_{76}H_{122}N_4O_4Sc_2Si_2$, $2C_6H_{14}$	$C_{76}H_{122}N_4O_4Dy_2Si_2$, $2C_6H_{14}$	$C_{64}H_{98}N_4O_2Sc_2Si_4$, $2C_7H_8$	$C_{62}H_{102}N_2O_4Sc_2Si_4$, C_6H_{14}
Молекулярная масса	2257.61	1474.21	1709.29	1342.01	1229.92
Размеры кристалла, мм^3	0.23×0.12×0.12	0.20×0.11×0.10	0.15×0.04×0.04	0.33×0.26×0.14	0.20×0.19×0.04
Температура, K	100(2)	100(2)	120(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая	Триклинная
Пространственная группа	*P2$_1$/n*	C2/c	*C12/c1*	*P2$_1$2$_1$2$_1$*	*P-1*
a, Å *b*, Å *c*, Å *α*, град *β*, град *γ*, град	13.9495(12) 14.8764(12) 29.115(2) 90 92.832(3) 90	20.3484(9) 20.9511(9) 21.7711(10) 90 104.095(2) 90	20.4655(13) 21.2314(13) 21.9544(13) 90 103.784(2) 90	13.3474(6) 21.4833(9) 26.6196(10) 90 90 90	14.6937(11) 15.5893(12) 16.7925(13) 104.966(2) 96.494(2) 97.000(2)
Объем ячейки, Å^3	6034.5(9)	9002.0(7)	9264.7(10)	7633.1(5)	3646.2(5)
Z	2	4	4	4	2
d, г/см^3	0.894	1.088	1.225	1.168	1.120
μ, мм$^{-1}$	0.199	0.225		0.287	0.295
F_{000}	1736	3232	3592	2896	1340
Область сканирования *θ*, º	2.49–28.77	2.17–26. 11	1.83–27.00	2.88–25.03	2.53–25.03
Индексы областей	–18 ≤ h ≤ 18 –20 ≤ k ≤ 20 –39 ≤ l ≤ 39	–25 ≤ h ≤ 25 –25 ≤ k ≤ 25 –26≤l≤26	–26 ≤ h ≤ 26 –27 ≤ k ≤ 27 –28 ≤ l ≤ 28	–15 ≤ h ≤ 15 –25 ≤ k ≤ 25 –31 ≤ l ≤ 31	–17 ≤ h ≤ 17 –18 ≤ k ≤ 18 –19 ≤ l ≤ 19
Измеренных рефлексов	88508	61997	48973	101751	28218
Независимых рефлексов с *I* > 2*σ(I)*	8918	7077	6858	13474	12624
Уточняемых параметров	525	499	484	813	785
Добротность (F^2)	1.041	1.048	1.007	1.028	1.029
R_1/wR_2 *(I>2σ(I))*	0.0787 / 0.1519	0.0638 / 0.1303	0.0495 / 0.1210	0.0567 / 0.1105	0.0664 / 0.1598
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.1454 / 0.1735	0.0876 / 0.1407	0.0697 / 0.1754	0.0570 / 0.1244	0.0653 / 0.1234
Остаточная электронная плотность, е Å^3	0.36 / –0.42	1.11 / –0.51	0.41 / –0.27	0.0845 / –0.1383	0.1112 / –0.1403

Литература

1. Nishiura M., Hou Z. Novel polymerization catalysts and hydride clusters from rare-earth metal dialkyls // Nat. Chem. 2010. Vol. 2, № 4. P. 257–268.
2. Wang H. et al. Neodymium catalysts for polymerization of dienes, vinyl monomers, and ε-caprolactone // Polym. Chem. 2021. Vol. 12, № 47. P. 6790–6823.
3. You F. et al. Polymerization of Bio-Derived Conjugated Dienes with Rare-Earth-Metal Complexes // Chem. – An Asian J. 2022. Vol. 17, № 23.
4. Hou Z., Wakatsuki Y. Recent developments in organolanthanide polymerization catalysts // Coord. Chem. Rev. 2002. Vol. 231, № 1–2. P. 1–22.
5. Gromada J., Carpentier J.-F., Mortreux A. Group 3 metal catalysts for ethylene and α-olefin polymerization // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol. 248, № 3–4. P. 397–410.
6. Guan Y., Lu E., Xu X. Rare-earth mediated dihydrogen activation and catalytic hydrogenation // J. Rare Earths. 2021. Vol. 39, № 9. P. 1017–1023.
7. Liu D. et al. Rare-earth metal catalysts for alkene hydrosilylation // Sci. China Chem. 2019. Vol. 62, № 5. P. 571–582.
8. Weiss C.J., Marks T.J. Organo-f-element catalysts for efficient and highly selective hydroalkoxylation and hydrothiolation // Dalton Trans. 2010. Vol. 39, № 29. P. 6576.
9. Hultzsch K.C., Gribkov D. V., Hampel F. Non-metallocene rare earth metal catalysts for the diastereoselective and enantioselective hydroamination of aminoalkenes // J. Organomet. Chem. 2005. Vol. 690, № 20. P. 4441–4452.
10. Hong S., Marks T.J. Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination // Acc. Chem. Res. 2004. Vol. 37, № 9. P. 673–686.
11. Novas B.T., Waterman R. Metal-Catalyzed Hydrophosphination // ChemCatChem. 2022. Vol. 14, № 22.

12. 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. Vol. 45, № 48. P. 19172–19193.
13. Nie K. et al. Rare-earth metal-catalyzed hydroboration of unsaturated compounds // Appl. Organomet. Chem. 2022. Vol. 36, № 3.
14. Sommer W.J., Weck M. Supported N-heterocyclic carbene complexes in catalysis // Coord. Chem. Rev. 2007. Vol. 251, № 5–6. P. 860–873.
15. B. Gudimetla V., P. Joy B., Paul S. Imidazolium-Based N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) and Metal-Mediated Catalysis // Carbene. IntechOpen, 2022.
16. Peris E. Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis // Chemical Reviews. 2018. Vol. 118, № 19.
17. Lawrence M.A.W. et al. Review: Pincer ligands—Tunable, versatile and applicable // Polyhedron. 2018. Vol. 143. P. 11–27.
18. Arduengo A.J. et al. Carbene-Lanthanide Complexes // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116, № 17. P. 7927–7928.
19. Herrmann W.A. et al. 1,3-Dimethylimidazolin-2-ylidene Carbene Donor Ligation in Lanthanide Silylamide Complexes // Organometallics. 1997. Vol. 16, № 4. P. 682–688.
20. Baudry-Barbier D. et al. Anionic Monosubstituted Cyclopentadienylsamarium Derivatives: Catalysts for a Stereospecific Isoprene Polymerization // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. Vol. 1998, № 11. P. 1721–1727.
21. Glanz M. et al. Der Einfluß der Koordinationssphäre von Samarocenen auf die Synthese von flüssigkristallinen Polymethacrylaten // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2000. Vol. 626, № 12. P. 2467–2477.
22. Pan Y. et al. N-heterocyclic Carbene Scandium Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Performance for α-Olefin Polymerization and Copolymerization with 1,5-Hexadiene // Organometallics. 2011. Vol. 30, № 21. P. 5687–5694.

23. Pan Y. et al. Bis(oxazoline)-derived N-heterocyclic carbene ligated rare-earth metal complexes: synthesis, structure, and polymerization performance // Dalton Trans. 2018. Vol. 47, № 39. P. 13815–13823.
24. Arnold P.L. et al. Anionic Amido N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis of Covalently Tethered Lanthanide–Carbene Complexes // Angew. Chemie Int. Ed. 2003. Vol. 42, № 48. P. 5981–5984.
25. Arduengo, III A.J. et al. Carbene-Lithium Interactions // Chem. Lett. 1999. Vol. 28, № 10. P. 1021–1022.
26. Gröger H. The Development of New Monometallic Bifunctional Catalysts with Lewis acidand Lewis Base Properties, and their Application in Asymmetric Cyanation Reactions // Chem. Eur. J. 2001. Vol. 7, № 24. P. 5246–5251.
27. Liddle S.T., Arnold P.L. Synthesis of Heteroleptic Cerium(III) Anionic Amido-Tethered N-Heterocyclic Carbene Complexes // Organometallics. 2005. Vol. 24, № 11. P. 2597–2605.
28. Arnold P.L., Liddle S.T. Regioselective C–H activation of lanthanide-bound N-heterocyclic carbenes // Chem. Commun. 2005. № 45. P. 5638.
29. Arnold P.L., Liddle S.T. Deprotonation of N-Heterocyclic Carbenes to Afford Heterobimetallic Organolanthanide Complexes // Organometallics. 2006. Vol. 25, № 6. P. 1485–1491.
30. Arnold P.L., McMaster J., Liddle S.T. An unsupported transition metal–lanthanide bond; synthesis and crystal structure of an Nd–Fe amido N-heterocyclic carbene complex // Chem. Commun. 2009. № 7. P. 818–820.
31. Arnold P.L., Liddle S.T. F-block N-heterocyclic carbene complexes // Chem. Commun. 2006. № 38. P. 3959.
32. Wang Z.-G. et al. Bis-aryloxo-functionalized NHC complexes of ytterbium(III): Syntheses and structures of Yb[O-4,6-tBu_2-C_6H_2-2-CH_2{C(RNCHCHN)}]$_2$N(iPr)$_2$ (R=iPr, Me) // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691, № 15. P. 3383–3390.

33. Wang Z.-G. et al. Mono- and Tris-Phenoxo-Tethered N-Heterocyclic Carbene Yttrium Complexes: Syntheses and Molecular Structures // Organometallics. 2006. Vol. 25, № 19. P. 4436–4438.
34. Zhang J. et al. Lanthanide Carbene Halides through Protonolysis of Ln−N Bonds by Imidazolium Salts: Synthesis and Structure of Salicylaldiminato-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Lanthanide Bromides // Organometallics. 2008. Vol. 27, № 11. P. 2672–2675.
35. Yao H. et al. Synthesis of Cationic N-Heterocyclic Carbene Lanthanide Bromide and the Influence of N-Heterocyclic Carbene and Lanthanide Metals // Organometallics. 2010. Vol. 29, № 22. P. 5841–5846.
36. Lv K., Cui D. Tridentate CCC-pincer bis(carbene)-ligated rare-earth metal dibromides. Synthesis and characterization // Organometallics. 2008. Vol. 27, № 21. P. 5438–5440.
37. Wang B. et al. Synthesis of the First Rare Earth Metal Bis(alkyl)s Bearing an Indenyl Functionalized N-Heterocyclic Carbene // Organometallics. 2007. Vol. 26, № 13. P. 3167–3172.
38. Li Z. et al. Enol-functionalized N-heterocyclic carbene lanthanide amide complexes: Synthesis, molecular structures and catalytic activity for addition of amines to carbodiimides // J. Organomet. Chem. 2012. Vol. 713. P. 27–34.
39. Arnold P.L. et al. Chelating alkoxy-N-heterocyclic carbene complexes of silver and copper // Chem. Commun. 2001. Vol. 1, № 22.
40. Arnold P.L., Rodden M., Wilson C. Thermally stable potassium N-heterocyclic carbene complexes with alkoxide ligands, and a polymeric crystal structure with distorted, bridging carbenes // Chem. Commun. 2005. № 13. P. 1743.
41. Casely I.J. et al. Tetravalent cerium carbene complexes // Chem. Commun. 2007. № 47. P. 5037.
42. Arnold P.L. et al. Lanthanide/actinide differentiation with sterically encumbered N-heterocyclic carbene ligands // Dalton Trans. 2010. Vol. 39, № 29. P. 6808.

43. Arnold P.L. et al. Functionalised Saturated-Backbone Carbene Ligands: Yttrium and Uranyl Alkoxy-Carbene Complexes and Bicyclic Carbene-Alcohol Adducts // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14, № 33. P. 10415–10422.
44. Arnold P.L. et al. Organometallic Cerium Complexes from Tetravalent Coordination Complexes // Helv. Chim. Acta. 2009. Vol. 92, № 11. P. 2291–2303.
45. Arnold P.L., Pearson S. Abnormal N-heterocyclic carbenes // Coord. Chem. Rev. 2007. Vol. 251, № 5–6. P. 596–609.
46. Arnold P.L. et al. Selective and catalytic carbon dioxide and heteroallene activation mediated by cerium N-heterocyclic carbene complexes // Chem. Sci. 2018. Vol. 9, № 42. P. 8035–8045.
47. Long S. et al. Rare-earth metal alkyl complexes bearing an alkoxy N-heterocyclic carbene ligand: synthesis, characterization, catalysis for isoprene polymerization // New J. Chem. 2015. Vol. 39, № 10. P. 7682–7687.
48. Yao H. et al. Anionic Lanthanide Complexes Bearing a Bis(phenoxy)-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligand: Syntheses and Molecular Structures // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 2009, № 13. P. 1920–1925.
49. Xu X. et al. Carbon-bridged biphenolate lanthanide complexes: synthesis and their catalytic activity for the Diels–Alder reaction // J. Mol. Struct. 2005. Vol. 743, № 1–3. P. 163–168.
50. Zhang M., Ni X., Shen Z. Synthesis of Bimetallic Bis(phenolate) N-Heterocyclic Carbene Lanthanide Complexes and Their Applications in the Ring-Opening Polymerization of l-Lactide // Organometallics. 2014. Vol. 33, № 23. P. 6861–6867.
51. Zhang M. et al. Bis(phenolate) N-heterocyclic carbene rare earth metal complexes: synthesis, characterization and applications in the polymerization of n-hexyl isocyanate // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 101. P. 83295–83303.
52. Downing S.P., Danopoulos A.A. Indenyl- and Fluorenyl-Functionalized N -

Heterocyclic Carbene Complexes of Titanium and Vanadium // Organometallics. 2006. Vol. 25, № 6. P. 1337–1340.

53. Sun H.-M. et al. Synthesis and characterization of indenyl-functionalized N-heterocyclic carbene complex of Ni(II) // J. Organomet. Chem. 2007. Vol. 692, № 4. P. 903–907.
54. Wang B., Cui D., Lv K. Highly 3,4-Selective Living Polymerization of Isoprene with Rare Earth Metal Fluorenyl N-Heterocyclic Carbene Precursors // Macromolecules. 2008. Vol. 41, № 6. P. 1983–1988.
55. Wang B. et al. Copolymerization of ethylene with norbornene catalyzed by cationic rare earth metal fluorenyl functionalized N-heterocyclic carbene complexes // Dalton Trans. 2009. № 41.
56. Yao C. et al. Copolymerization of Ethylene with 1-Hexene and 1-Octene Catalyzed by Fluorenyl N-Heterocyclic Carbene Ligated Rare-Earth Metal Precursors // Organometallics. 2013. Vol. 32, № 7. P. 2204–2209.
57. Li S. et al. Development of Group 3 Catalysts for Alternating Copolymerization of Ethylene and Styrene Derivatives // ACS Catal. 2018. Vol. 8, № 7. P. 6086–6093.
58. Guo F. et al. Copolymerization of Isoprene and Nonconjugated α,ω-Dienes by Half-Sandwich Scandium Catalysts with and without a Coordinative Side Arm // Chem. - An Asian J. 2013. Vol. 8, № 10. P. 2471–2482.
59. Wacker A. et al. Metal complexes of anionic 3-borane-1-alkylimidazol-2-ylidene derivatives // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 641, № 1–2. P. 195–202.
60. Wacker A., Pritzkow H., Siebert W. Borane-Substituted Imidazol-2-ylidenes: Syntheses, Structures, and Reactivity // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. Vol. 1998, № 6. P. 843–849.
61. Wacker A., Pritzkow H., Siebert W. Nucleophilic Substitution Reactions with the 3-Borane-1,4,5-trimethylimidazol-2-ylidene Anion. – Unexpected Formation of an Imidazabole Isomer // Eur. J. Inorg. Chem. 1999. Vol. 1999, №

5. P. 789–793.

62. Lv K., Cui D. CCC-pincer bis(carbene) lanthanide dibromides. Catalysis on highly cis-1,4-selective polymerization of isoprene and active species // Organometallics. 2010. Vol. 29, № 13. P. 2987–2993.
63. Yao C. et al. Highly 3,4-Selective Living Polymerization of Isoprene and Copolymerization with ε-Caprolactone by an Amidino N-Heterocyclic Carbene Ligated Lutetium Bis(alkyl) Complex // Organometallics. 2014. Vol. 33, № 3. P. 684–691.
64. Busetto L. et al. Synthesis, molecular structures and solution NMR studies of N-heterocyclic carbene–amine silver complexes // J. Organomet. Chem. 2008. Vol. 693, № 15. P. 2579–2591.
65. Bambirra S. et al. Yttrium alkyl complexes with a sterically demanding benzamidinate ligand: synthesis, structure and catalytic ethene polymerisation // Chem. Commun. 2003. Vol. 3, № 4. P. 522–523.
66. Huang Z. et al. Well-Defined Amidate-Functionalized N-Heterocyclic Carbene - Supported Rare-Earth Metal Complexes as Catalysts for Efficient Hydroboration of Unactivated Imines and Nitriles // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, № 24. P. 15069–15078.
67. Gu X. et al. Synthesis of Bis(NHC)-Based CNC-Pincer Rare-Earth-Metal Amido Complexes and Their Application for the Hydrophosphination of Heterocumulenes // Organometallics. 2015. Vol. 34, № 18. P. 4553–4559.
68. Gu X. et al. CNC-Pincer Rare-Earth Metal Amido Complexes with a Diarylamido Linked Biscarbene Ligand: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity // Organometallics. 2014. Vol. 33, № 9. P. 2372–2379.
69. Zimmermann M., Anwander R. Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln−C σ-Bonds // Chem. Rev. 2010. Vol. 110, № 10. P. 6194–6259.
70. Marques N., Sella A., Takats J. Chemistry of the Lanthanides Using Pyrazolylborate Ligands // Chem. Rev. 2002. Vol. 102, № 6. P. 2137–2160.

71. Cotton S.A. Aspects of the lanthanide-carbon σ-bond // Coord. Chem. Rev. 1997. Vol. 160. P. 93–127.
72. Piers W.E., Emslie D.J.H. Non-cyclopentadienyl ancillaries in organogroup 3 metal chemistry: a fine balance in ligand design // Coord. Chem. Rev. 2002. Vol. 233–234. P. 131–155.
73. Trifonov A.A. Non-metallocene rare-earth organometallic derivatives: synthesis, structure and application in the catalysis of transformations of unsaturated substrates // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76, № 11. P. 1122–1144.
74. Trifonov A.A., Lyubov D.M. A quarter-century long story of bis(alkyl) rare-earth (III) complexes // Coord. Chem. Rev. 2017. Vol. 340. P. 10–61.
75. Trifonov A.A. Guanidinate and amidopyridinate rare-earth complexes: Towards highly reactive alkyl and hydrido species // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254, № 11–12. P. 1327–1347.
76. Nishiura M., Guo F., Hou Z. Half-Sandwich Rare-Earth-Catalyzed Olefin Polymerization, Carbometalation, and Hydroarylation // Acc. Chem. Res. 2015. Vol. 48, № 8. P. 2209–2220.
77. Watson P.L., Parshall G.W. Organolanthanides in catalysis // Acc. Chem. Res. 1985. Vol. 18, № 2. P. 51–56.
78. Johnson K.R.D., Hayes P.G. Cyclometalative C–H bond activation in rare earth and actinide metal complexes // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42, № 5. P. 1947–1960.
79. Tsurugi H. et al. Direct functionalization of unactivated C–H bonds catalyzed by group 3–5 metal alkyl complexes // Dalt. Trans. 2014. Vol. 43, № 6. P. 2331–2343.
80. Arnold P.L. et al. C-H bond activation by f-block complexes // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54, № 1. P. 82–100.
81. Oyamada J., Nishiura M., Hou Z. Scandium-catalyzed silylation of aromatic C-H bonds // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50, № 45. P. 10720–10723.

82. Trambitas A.G. et al. Rare-Earth Metal Alkyl, Amido, and Cyclopentadienyl Complexes Supported by Imidazolin-2-iminato Ligands: Synthesis, Structural Characterization, and Catalytic Application // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49, № 5. P. 2435–2446.

83. Ohashi M. et al. Rare-Earth Metal Alkyl and Hydride Complexes Stabilized by a Cyclen-Derived [NNNN] Macrocyclic Ancillary Ligand // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 22. P. 6920–6921.

84. Levine D.S., Tilley T.D., 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. Vol. 53, № 87. P. 11881–11884.

85. Ge S., Meetsma A., Hessen B. Highly Efficient Hydrosilylation of Alkenes by Organoyttrium Catalysts with Sterically Demanding Amidinate and Guanidinate Ligands // Organometallics. 2008. Vol. 27, № 13. P. 3131–3135.

86. Elvidge B.R. et al. Synthesis, structure and hydrosilylation activity of neutral and cationic rare-earth metal silanolate complexes // Dalt. Trans. 2006. Vol. 60, № 7. P. 890–901.

87. Molander G.A., Romero J.A.C. Lanthanocene catalysts in selective organic synthesis // Chem. Rev. 2002. Vol. 102, № 6.

88. Zhan G. et al. Enantioselective Construction of Silicon-Stereogenic Silanes by Scandium-Catalyzed Intermolecular Alkene Hydrosilylation // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. Vol. 57, № 38. P. 12342–12346.

89. Xu X. et al. Half-Sandwich Indenyl Rare Earth Metal Dialkyl Complexes: Syntheses, Structures, and Catalytic Activities of (1,3-$(SiMe_3)_2C_9H_5)Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ // Organometallics. 2010. Vol. 29, № 3. P. 549–553.

90. Hangaly N.K. et al. Cyclopentadienylphosphazene (CpPN) Complexes of Rare-Earth Metals: Synthesis, Structural Characterization, and Hydroamination

Catalysis // Organometallics. 2011. Vol. 30, № 17. P. 4544–4554.

91. Bambirra S. et al. Neutral versus cationic Group 3 metal alkyl catalysts: performance in intramolecular hydroamination/cyclisation // Dalt. Trans. 2006. Vol. 6, № 9. P. 1157–1161.
92. Müller T.E. et al. Hydroamination: Direct Addition of Amines to Alkenes and Alkynes // Chem. Rev. 2008. Vol. 108, № 9. P. 3795–3892.
93. Hannedouche J. et al. Intramolecular enantioselective hydroamination catalyzed by rare earth binaphthylamides // J. Organomet. Chem. 2011. Vol. 696, № 1. P. 255–262.
94. Teng H.-L. et al. Diastereodivergent Asymmetric Carboamination/Annulation of Cyclopropenes with Aminoalkenes by Chiral Lanthanum Catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, № 46. P. 16506–16509.
95. Teng H.L. et al. Synthesis of Chiral Aminocyclopropanes by Rare-Earth-Metal-Catalyzed Cyclopropene Hydroamination // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55, № 49. P. 15406–15410.
96. Shi X., Nishiura M., Hou Z. C–H Polyaddition of Dimethoxyarenes to Unconjugated Dienes by Rare Earth Catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 19. P. 6147–6150.
97. Luo Y. et al. Asymmetric Yttrium-Catalyzed C(sp^3)−H Addition of 2-Methyl Azaarenes to Cyclopropenes // Angew. Chemie Int. Ed. 2017. Vol. 56, № 31. P. 9207–9210.
98. Wang C. et al. Heteroatom-assisted olefin polymerization by rare-earth metal catalysts // Sci. Adv. 2017. Vol. 3, № 7.
99. Liu B. et al. Coordination Polymerization of Renewable 3-Methylenecyclopentene with Rare-Earth-Metal Precursors // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56, № 16.
100. Lyubov D.M. et al. Metal-to-Ligand Alkyl Migration Inducing Carbon-Sulfur Bond Cleavage in Dialkyl Yttrium Complexes Supported by Thiazole-

Containing Amidopyridinate Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in the Intramolecular Hydroamination Reaction // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20, № 12. P. 3487–3499.

101. Luo Y.-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies // Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. CRC Press, 2007.
102. Luconi L. et al. Benzoimidazole-Pyridylamido Zirconium and Hafnium Alkyl Complexes as Homogeneous Catalysts for Tandem Carbon Dioxide Hydrosilylation to Methane // ChemCatChem. 2019. Vol. 11, № 1. P. 495–510.
103. Wang L., Liu D., Cui D. NNN-Tridentate Pyrrolyl Rare-Earth Metal Complexes: Structure and Catalysis on Specific Selective Living Polymerization of Isoprene // Organometallics. 2012. Vol. 31, № 17. P. 6014–6021.
104. Liu H. et al. Quasi-Living trans -1,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare Earth Metal Alkyl Species Bearing a Chiral (S,S)-Bis(oxazolinylphenyl)amido Ligand // Macromolecules. 2013. Vol. 46, № 9. P. 3257–3265.
105. Du G. et al. Bis(imino)diphenylamido rare-earth metal dialkyl complexes: synthesis, structure, and catalytic activity in living ring-opening ε-caprolactone polymerization and copolymerization with γ-butyrolactone // Dalt. Trans. 2013. Vol. 42, № 4. P. 1278–1286.
106. Gao W. et al. Rare-Earth Metal Bis(alkyl)s Supported by a Quinolinyl Anilido-Imine Ligand: Synthesis and Catalysis on Living Polymerization of ε-Caprolactone // Organometallics. 2008. Vol. 27, № 22. P. 5889–5893.
107. Lu E. et al. Scandium terminal imido complex induced C–H bond selenation and formation of an Sc–Se bond // Chem. Commun. 2011. Vol. 47, № 2. P. 743–745.
108. Zhang P. et al. Cis -1,4-Polymerization of Isoprene Catalyzed by 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindoline-Ligated Rare-Earth-Metal Dialkyl Complexes // Organometallics. 2017. Vol. 36, № 13. P. 2446–2451.

109. Nolan S.P. N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis // N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis / ed. Nolan S.P. Wiley, 2006.
110. Díez-González S., Marion N., Nolan S.P. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis // Chem. Rev. 2009. Vol. 109, № 8. P. 3612–3676.
111. Velazquez H.D., Verpoort F. N-heterocyclic carbene transition metal complexes for catalysis in aqueous media // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41, № 21. P. 7032–7060.
112. Hopkinson M.N. et al. An overview of N-heterocyclic carbenes // Nature. 2014. Vol. 510, № 7506. P. 485–496.
113. Jahnke M.C., Hahn F.E. N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools // N-Heterocyclic Carbenes From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools. 2016.
114. Huang M. et al. Recent advances on N-heterocyclic carbene transition metal complexes for dehydrogenative catalysis using alcohols // Catal. Today. 2021. Vol. 370. P. 114–141.
115. Rzhevskiy S.A. et al. NHC Pd^{ii} complexes for the solvent-free telomerisation of isoprene with methanol // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31, № 4. P. 478–480.
116. Lapshin I. V. et al. Ca^{II}, Yb^{II} and Sm^{II} Bis(Amido) Complexes Coordinated by NHC Ligands: Efficient Catalysts for Highly Regio- and Chemoselective Consecutive Hydrophosphinations with PH_3 // Chem. – A Eur. J. 2018. Vol. 25, № 2. P.459–463.
117. Lapshin I. V. et al. Ln(II) amido complexes coordinated by ring-expanded N-heterocyclic carbenes – promising catalysts for olefin hydrophosphination // Chem. Commun. 2020. Vol. 56, № 85. P. 12913–12916.
118. Pan Y. et al. Recent Advances in Rare Earth Complexes Containing N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Reactivity, and Applications in Polymerization // Catalysts. 2020. Vol. 10, № 1. P. 71.

119. Arduengo A.J. et al. Photoelectron Spectroscopy of a Carbene/Silylene/Germylene Series // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116, № 15. P. 6641–6649.
120. Arduengo A.J. et al. Imidazolylidenes, imidazolinylidenes and imidazolidines // Tetrahedron. 1999. Vol. 55, № 51. P. 14523–14534.
121. Caddick S. et al. Unusual Reactivity of a Nickel N-Heterocyclic Carbene Complex:tert-Butyl Group Cleavage and Silicone Grease Activation // Angew. Chemie Int. Ed. 2004. Vol. 43, № 43. P. 5824–5827.
122. Ryan S.J. et al. Acyl Azolium Fluorides for Room Temperature Nucleophilic Aromatic Fluorination of Chloro- and Nitroarenes // Org. Lett. 2015. Vol. 17, № 8. P. 1866–1869.
123. Szabó K.J., Wendt O.F. Pincer and Pincer-Type Complexes // Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis / ed. Szabó K.J., Wendt O.F. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. Vol. 9783527334.
124. Koten G. Van. Organometallic Pincer Chemistry // Top Organomet Chem / ed. van Koten G., Milstein D. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. Vol. 40.
125. Morales-Morales D., Jensen C. The Chemistry of Pincer Compounds // The Chemistry of Pincer Compounds. Elsevier, 2007.
126. Morales-Morales D. Pincer Compounds // Pincer Compounds: Chemistry and Applications. Elsevier, 2018.
127. Pugh D., Danopoulos A.A. Metal complexes with ‘pincer’-type ligands incorporating N-heterocyclic carbene functionalities // Coord. Chem. Rev. 2007. Vol. 251, № 5–6. P. 610–641.
128. Taakili R., Canac Y. NHC Core Pincer Ligands Exhibiting Two Anionic Coordinating Extremities // Molecules. 2020. Vol. 25, № 9. P. 2231.
129. Hänninen M.M., Zamora M.T., Hayes P.G. Rare Earth Pincer Complexes:

Synthesis, Reaction Chemistry, and Catalysis // The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications. 2015. P. 93–177.

130. Edworthy I.S. et al. Synthesis and NHC Lability of d 0 Lithium, Yttrium, Titanium, and Zirconium Amido Bis(N-heterocyclic carbene) Complexes // Organometallics. 2007. Vol. 26, № 15. P. 3684–3689.
131. Dröge T., Glorius F. The Measure of All Rings-N-Heterocyclic Carbenes // Angew. Chemie Int. Ed. 2010. Vol. 49, № 39. P. 6940–6952.
132. Chesnokov G.A. et al. Eight-membered-ring diaminocarbenes bearing naphthalene moiety in the backbone: DFT studies, synthesis of amidinium salts, generation of free carbene, metal complexes, and solvent-free copper catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) reaction // Dalton Trans. 2017. Vol. 46, № 13. P. 4331–4345.
133. Meng G. et al. A simple 1 H NMR method for determining the σ-donor properties of N-heterocyclic carbenes // Tetrahedron Lett. 2019. Vol. 60, № 4. P. 378–381.
134. Dunsford J.J. et al. N-alkyl functionalised expanded ring N-heterocyclic carbene complexes of rhodium(i) and iridium(i): structural investigations and preliminary catalytic evaluation // Dalton Trans. 2013. Vol. 42, № 20. P. 7318.
135. Dunsford J.J., Cavell K.J., Kariuki B. Expanded ring N-heterocyclic carbene complexes of zero valent platinum dvtms (divinyltetramethyldisiloxane): Highly efficient hydrosilylation catalysts // J. Organomet. Chem. 2011. Vol. 696, № 1. P. 188–194.
136. Armstrong R. et al. Ring-Expanded N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ruthenium // Organometallics. 2010. Vol. 29, № 4. P. 991–997.
137. Dunsford J.J., Cavell K.J. Expanded ring N-heterocyclic carbenes: A comparative study of ring size in palladium (0) catalysed Mizoroki–Heck coupling // Dalton Trans. 2011. Vol. 40, № 36. P. 9131.
138. Nolan S.P. N-Heterocyclic Carbenes // N-Heterocyclic Carbenes: Effective

Tools for Organometallic Synthesis / ed. Nolan S.P. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. Vol. 9783527334.

139. Diez-González S. N-heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools. Royal Society of Chemistry, 2011.
140. Cazin C.S.J. N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis. New York: Springer, 2011.
141. Bellemin-Laponnaz S. et al. Synthesis and structure of V(V) and Mn(III) NHC complexes supported by a tridentate bis-aryloxide-N-heterocyclic carbene ligand // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694, № 5. P. 604–606.
142. Despagnet-Ayoub E. et al. Addition of a phosphine ligand switches an N-heterocyclic carbene-zirconium catalyst from oligomerization to polymerization of 1-hexene // Dalton Trans. 2013. Vol. 42, № 44. P. 15544.
143. Tezcan B. et al. Benzimidazolium salts bearing the trifluoromethyl group as organofluorine compounds: Synthesis, characterization, crystal structure, in silico study, and inhibitory profiles against acetylcholinesterase and α-glycosidase // J. Biochem. Mol. Toxicol. 2022. Vol. 36, № 4.
144. Alder R.W. et al. Complexation of stable carbenes with alkali metals // Chem. Commun. 1999. Vol. 36, № 3. P. 241–242.
145. Herrmann W.A. et al. First silver complexes of tetrahydropyrimid-2-ylidenes // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689, № 15. P. 2441–2449.
146. Addison A.W. et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2′-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) pe // J. Chem. Soc., Dalt. Trans. 1984. № 7. P. 1349–1356.
147. Zhu L. et al. Synthesis and structural characterization of lanthanide monoborohydride complexes supported by 2-tertbutylphenyl substituted β-diketiminate, and their application in the ring-opening polymerization of lactide

// J. Organomet. Chem. 2021. Vol. 934. P. 121662.

148. Hong Y. et al. Phenylene-bridged β-Ketoiminate Dilanthanide Aryloxides: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity for Addition of Amines to Carbodiimides // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2015. Vol. 641, № 7. P. 1230–1237.
149. Han F. et al. Influence of Schiff Base and Lanthanide Metals on the Synthesis, Stability, and Reactivity of Monoamido Lanthanide Complexes Bearing Two Schiff Bases // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. P. 2634–2643.
150. Deacon G.B. et al. Organoamido- and aryloxo-lanthanides—VII. The x-ray structure of five-coordinate $[La(OC_6H_6Ph_2\text{-}2,6)_3(THF)_2]THF$ // Polyhedron. 1993. Vol. 12, № 11. P. 1289–1294.
151. Alder R.W. et al. Complexation of stable carbenes with alkali metals // Chem. Commun. 1999. Vol. 36, № 3. P. 241–242.
152. Arnold P.L. et al. Activation of carbon dioxide and carbon disulfide by a scandium N-heterocyclic carbene complex // Dalt. Trans. 2014. Vol. 43, № 1. P. 34–37.
153. Arnold P.L. et al. Carbon–Silicon and Carbon–Carbon Bond Formation by Elimination Reactions at Metal N-Heterocyclic Carbene Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133, № 30. P. 11744–11756.
154. Boyd C.L. et al. Synthesis, Structures, and Reactions of Titanium, Scandium, and Yttrium Complexes of Diamino-bis(phenolate) Ligands: Monomeric, Dimeric, Neutral, Cationic, and Multiply Bonded Derivatives // Organometallics. 2005. Vol. 24, № 2. P. 309–330.
155. Skinner M.E.G. et al. New N- and O-donor ligand environments in organoscandium chemistry // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 647, № 1–2. P. 145–150.
156. Bakewell C. et al. Scandium and Yttrium Phosphasalen Complexes as Initiators for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters // Inorg. Chem. 2015. Vol.

54, № 5. P. 2204–2212.

157. Ma H., Spaniol T.P., Okuda J. Highly heteroselective ring-opening polymerization of rac-lactide initiated by bis(phenolato)scandium Complexes // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45, № 46. P. 7982 –7985.
158. Giessmann S. et al. Unusual Inorganic Ring Systems of Scandium and Yttrium Containing Group 13 Metals: Coordination of Monomeric Me 2 InOMe to Yttrium // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, № 26. P. 10956–10958.
159. Giessmann S. et al. Structural varieties in heterobimetallic lanthanide disiloxanediolates: “Inorganic metallocenes” versus in-plane metallacrowns // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, № 24.
160. Arnold P.L. et al. Homo- and heteroleptic alkoxycarbene f-element complexes and their reactivity towards acidic N–H and C–H bonds // Dalt. Trans. 2014. Vol. 43, № 38. P. 14346–14358.
161. Denk M.K. et al. Synthesis and reactivity of subvalent compounds // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 617–618. P. 242–253.
162. Emin Günay M. et al. The influence of moisture on deprotonation mode of imidazolinium chlorides with palladacycle acetate dimer // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694, № 14. P. 2179–2184.
163. Allen F.H. et al. Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. The Royal Society of Chemistry, 1987. № 12. P. S1–S19.
164. Meermann C., Törnroos K.W., Anwander R. Scandium SALEN complexes bearing chloro, aryloxo, and hydroxo ligands // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48, № 6. P. 2561–2570.
165. Gurina G.A. et al. Alkyl scandium complexes coordinated by dianionic O,N,N- and O,N,O-ligands derived from Schiff bases // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31, № 5. P. 631–634.
166. Zhang J., Xu L., Wong W.-Y. Energy materials based on metal Schiff base

complexes // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 355. P. 180–198.

167. Che C. Metal complexes of chiral binaphthyl Schiff-base ligands and their application in stereoselective organic transformations // Coord. Chem. Rev. 2003. Vol. 242, № 1–2. P. 97–113.
168. Gupta K.C., Sutar A.K. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes // Coord. Chem. Rev. 2008. Vol. 252, № 12–14. P. 1420–1450.
169. Das P., Linert W. Schiff base-derived homogeneous and heterogeneous palladium catalysts for the Suzuki–Miyaura reaction // Coord. Chem. Rev. 2016. Vol. 311. P. 1–23.
170. Kaczmarek M.T. et al. Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 370. P. 42–54.
171. Cozzi P.G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects // Chem. Soc. Rev. 2004. Vol. 33, № 7. P. 410–421.
172. Segura J.L., Mancheño M.J., Zamora F. Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: synthesis, properties and potential applications // Chem. Soc. Rev. 2016. Vol. 45, № 20. P. 5635–5671.
173. Jia Y., Li J. Molecular Assembly of Schiff Base Interactions: Construction and Application // Chem. Rev. 2015. Vol. 115, № 3. P. 1597–1621.
174. Lara-Sanchez A. et al. Synthesis, structure and catalytic activity of new iminophenolato complexes of scandium and yttrium // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 663, № 1. P. 63–69.
175. Miao W. et al. Rare earth metal alkyl complexes bearing N,O,P multidentate ligands: Synthesis, characterization and catalysis on the ring-opening polymerization of l-lactide // J. Organomet. Chem. 2007. Vol. 692, № 17. P. 3823–3834.
176. Ren W. et al. Synthesis, structure, and catalytic activity of organolanthanide complexes with chiral biaryl Schiff-base ligands // J. Organomet. Chem. 2014.

Vol. 758. P. 65–72.

177. Qu L. et al. Rare-Earth Metal Complexes Supported by Polydentate Phenoxy-Type Ligand Platforms: C-H Activation Reactivity and CO2/Epoxide Copolymerization Catalysis // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 23. P. 16976–16987.
178. Emslie D.J.H., Piers W.E., Parvez M. Synthesis and thermal reactivity of organoscandium and yttrium complexes of sterically less bulky salicylaldiminato ligands // Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2003. № 12. P. 2615–2620.
179. Qin D. et al. Migration of amide to imine group of lanthanide Schiff base complexes: effect of amido group † // Dalt. Trans. 2009. P. 5535–5541.
180. Cui Y. et al. Synthesis and characterization of rare-earth metal complexes supported by a new pentadentate Schiff base and their application in heteroselective polymerization of rac-lactide † // Catal. Sci. Technol. 2014. Vol. 5. P. 3302–3312.
181. J. H. Emslie D. et al. Organometallic Complexes of Scandium and Yttrium Supported by a Bulky Salicylaldimine Ligand // Organometallics. 2002. Vol. 21, № 20. P. 4226–4240.
182. Yang Y. et al. Pyrrolide-Ligated Organoyttrium Complexes. Synthesis, Characterization, and Lactide Polymerization Behavior // Organometallics. 2006. Vol. 26, № 3. P. 671–678.
183. Zhang G. et al. Dinuclear Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Supported by Indolyl Ligands in μ-η 2 :η 1 :η 1 Hapticities and their High Catalytic Activity for Isoprene 1,4- cis -Polymerization // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21, № 6. P. 2519–2526.
184. Yang Y., Wang Q., Cui D. Isoprene polymerization with indolide-imine supported rare-earth metal alkyl and amidinate complexes // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2008. Vol. 46, № 15. P. 5251–5262.

185. Yao T., Xu P., Xu X. Scandium complexes containing β-diketiminato ligands with pendant phosphanyl groups: competition between Sc/γ-C [4 + 2] cycloaddition and Sc/P frustrated Lewis pair reactions // Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 48, № 22. P. 7743–7754.
186. Evans L.T.J. et al. Group 3 complexes incorporating (furyl)-substituted disilazide ligands // Inorganica Chim. Acta. 2010. Vol. 363, № 6. P. 1114–1125.
187. Ward B.D. et al. Scandium chloride, alkyl and phenyl complexes of diamido-donor ligands // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry, 2002. № 24. P. 4649–4657.
188. Li G. et al. Anilidopyridyl-Pyrrolide and Anilidopyridyl-Indolide Group 3 Metal Complexes: Highly Active Initiators for the Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide // Organometallics. 2012. Vol. 31, № 3. P. 1180–1188.
189. Pan Y. et al. Highly active rare-earth metal catalysts for heteroselective ring-opening polymerization of racemic lactide // Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 48, № 25. P. 9079–9088.
190. Guo F. et al. Highly cis -1,4-selective terpolymerization of 1,3-butadiene and isoprene with styrene by a C 5 H 5 -ligated scandium catalyst // Polymer (Guildf). 2015. Vol. 76. P. 159–167.
191. Ricci G. et al. Dienes Polymerization: Where We Are and What Lies Ahead // Macromolecules. 2021. Vol. 54, № 13.
192. Yang F., Li X. Novel cationic rare earth metal alkyl catalysts for precise olefin polymerization // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2017. Vol. 55, № 14. P. 2271–2280.
193. Luconi L. et al. Organolanthanide Complexes Supported by Thiazole-Containing Amidopyridinate Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Isoprene Polymerization // Organometallics. 2014. Vol. 33, № 24. P. 7125–7134.
194. Bambirra S. et al. Cationic Group 3 Alkyl Complexes with Isopropyl-

Substituted Triazacyclononane-amide Ligands: Synthesis, Structure, and Thermal Decomposition Processes // Organometallics. 2006. Vol. 25, № 14. P. 3486–3495.

195. Luo Y., Baldamus J., Hou Z. Scandium Half-Metallocene-Catalyzed Syndiospecific Styrene Polymerization and Styrene−Ethylene Copolymerization: Unprecedented Incorporation of Syndiotactic Styrene−Styrene Sequences in Styrene−Ethylene Copolymers // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, № 43. P. 13910–13911.
196. Hayes P.G., Piers W.E., McDonald R. Cationic Scandium Methyl Complexes Supported by a β-Diketiminato ("Nacnac") Ligand Framework // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, № 10. P. 2132–2133.
197. Xu X., Chen Y., Sun J. Indenyl Abstraction versus Alkyl Abstraction of [(Indenyl)ScR_2(thf)] by [Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]: Aspecific and Syndiospecific Styrene Polymerization // Chem. Eur. J. 2009. Vol. 15, № 4. P. 846–850.
198. Bontemps S. Boron-mediated activation of carbon dioxide // Coord. Chem. Rev. 2016. Vol. 308. P. 117–130.
199. Fernández-Alvarez F.J., Aitani A.M., Oro L.A. Homogeneous catalytic reduction of CO 2 with hydrosilanes // Catal. Sci. Technol. 2014. Vol. 4, № 3. P. 611–624.
200. Cokoja M. et al. Transformation of Carbon Dioxide with Homogeneous Transition-Metal Catalysts: A Molecular Solution to a Global Challenge? // Angew. Chemie Int. Ed. 2011. Vol. 50, № 37. P. 8510–8537.
201. Matsuo T., Kawaguchi H. From Carbon Dioxide to Methane: Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrosilanes Catalyzed by Zirconium−Borane Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128, № 38. P. 12362–12363.
202. Frampton M.B., Zelisko P.M. Organosilicon Biotechnology // Silicon. 2009. Vol. 1, № 3. P. 147–163.

203. Fujii S., Hashimoto Y. Progress in the medicinal chemistry of silicon: C/Si exchange and beyond // Future Med. Chem. 2017. Vol. 9, № 5. P. 485–505.
204. Franz A.K., Wilson S.O. Organosilicon Molecules with Medicinal Applications // J. Med. Chem. 2013. Vol. 56, № 2. P. 388–405.
205. Sharma R. et al. Selective C-Si Bond Formation through C-H Functionalization // Synth. 2015. Vol. 47, № 16. P. 2347–2366.
206. Xu Z. et al. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Silylations of Arenes with Hydrosilanes: C-X Bond Cleavage or C-H Bond Activation Synchronized with Si-H Bond Activation // Synth. 2015. Vol. 47, № 23. P. 3645–3668.
207. Bruker. APEX3 // APEX3; SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2018.
208. Krause L. et al. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. P. 3–10.
209. Sheldrick G. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71. P. 3–8.
210. Spek A.L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 2015. Vol. 71, № 1. P. 9–18.
211. Cameron P.A. et al. Synthesis and characterisation of neutral and cationic alkyl aluminium complexes bearing N,O-Schiff base chelates with pendant donor arms. 2002. P. 415–422.
212. Forosenko N. V et al. Amido Ca(II) complexes supported by Schiff base ligands for catalytic cross-dehydrogenative coupling of amines with silanes // Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 47, № 36. P. 12570–12581.
213. Wannagat U., Niederprüm H. Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, XIII. Silylsubstituierte Alkaliamide // Chem. Ber. 1961. Vol. 94,

№ 6. P. 1540–1547.

214. Cook M.A. et al. [Tris(trimethylsilyl)methyl]lithium: An alkyllithium compound of unusual stability // J. Organomet. Chem. 1970. Vol. 24, № 3. P. 529–535.
215. Lappert M.F., Pearce R. Stable silylmethyl and neopentyl complexes of scandium(III) and yttrium(III) // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. № 4. P. 126.
216. Gurina G.A. et al. Bis(alkyl) scandium and yttrium complexes coordinated by an amidopyridinate ligand: synthesis, characterization and catalytic performance in isoprene polymerization, hydroelementation and carbon dioxide hydrosilylation // Dalton Trans. 2020. Vol. 49, № 3. P. 638–650.
217. Gurina G.A. et al. Synthesis, structure, and properties of the Sc chloride complex coordinated by the tridentate bis(phenolate)-tethered NHC ligand // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71, № 2. P. 306–313.
218. Long J. et al. Using N-Heterocyclic Carbenes as Weak Equatorial Ligands to Design Single-Molecule Magnets: Zero-Field Slow Relaxation in Two Octahedral Dysprosium(III) Complexes // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, № 3. P. 1264–1269.
219. Gurina G.A. et al. Sc^{3+} Chloro and Alkyl Complexes Coordinated by Pincer NHC-Tethered Bis(phenolate) Ligands // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. P. e202300392.