

На правах рукописи

КИСЕЛЬ АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ

**АЛКИЛЬНЫЕ И ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ХЕЛАТНЫМИ
N,N-ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ИЗОПРЕНА И ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ
ОЛЕФИНОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, в Лаборатории химии координационных соединений.

**Научный
руководитель:**

Трифонов Александр Анатольевич
доктор химических наук

**Официальные
оппоненты:**

Пасынский Александр Анатольевич
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, заведующий
лабораторией химии обменных кластеров.

Нечаев Михаил Сергеевич

доктор химических наук, профессор РАН,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки высшего образования
«Московский государственный университет им.
М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник
кафедры органической химии.

**Ведущая
организация:**

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского" (ННГУ).

Защита состоится «__» _____ 2018 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

В.А. Ольшевская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации.

Химия редкоземельных металлов переживает в настоящее время период интенсивного развития благодаря широчайшему использованию соединений этих элементов в самых различных отраслях промышленности и науки. Ежегодное количество публикаций по химии этих элементов достигает нескольких тысяч и продолжает весьма быстро увеличиваться. К настоящему моменту достигнут большой прогресс в синтезе σ -связанных алкильных комплексов редкоземельных элементов, привлекающих всё большее внимание благодаря их уникальной реакционной способности в различных органических реакциях, включающих активацию C-H связи и функционализацию углеводородов, а также благодаря их каталитической активности в широком ряде превращений ненасыщенных субстратов, таких как полимеризация, гидрирование, гидросилирование, гидроаминирование, гидрофосфинирование, гидроборирование.

Долгое время в области органических производных редкоземельных металлов центральное положение занимали моноалкильные комплексы, в то время как диалкильные соединения оставались очень слабо исследованными. Во многом это связано с нестабильностью диалкильных комплексов и трудностями их синтеза и выделения. Данные соединения представляют интерес в качестве прекурсоров для синтеза катионных алкильных комплексов, которые зарекомендовали себя как эффективные и селективные катализаторы гомо- и сополимеризации олефинов и диенов. Гидридные комплексы редкоземельных элементов также относятся к числу наиболее реакционноспособных элементоорганических соединений, которые играют важную роль в различных стехиометрических и каталитических реакциях.

В силу больших радиусов ионов редкоземельных элементов и наличия незаполненных 5d, 6s и 6p (для Ln^{3+}) орбиталей, приводящих к ярко выраженной склонности к комплексообразованию, а также их Льюисовской кислотности одним из ключевых факторов обеспечения стабильности органических производных этих элементов является рациональный дизайн окружения центрального атома металла, обеспечивающий его стерическое и координационное насыщение. Кроме того, в силу электроположительности редкоземельных металлов, и, следовательно, преимущественно ионного характера связи металл-лиганд, в химии органических соединений этих элементов наибольшее распространение получили лиганды, образующие

устойчивые анионы. С другой стороны, значительная ионность связи приводит к выраженной тенденции к реакции диспропорционирования и существованию в растворе равновесия Шленка, которые в ряде случаев могут быть блокированы благодаря использованию би- и полидентатных стабилизирующих лигандов.

Благодаря способности образовывать прочные связи с металлом, а также возможности легкого варьирования стерических и электронных свойств, хелатные азотсодержащие лиганды открывают широкие возможности для синтеза и выделения высоко реакционноспособных производных редкоземельных металлов (алкильных, катионных алкильных, гидридных). В этой связи синтез алкильных, диалкильных и гидридных комплексов редкоземельных элементов, стабилизированных би- и полидентатными азотсодержащими лигандными системами, изучение их реакционной способности и каталитической активности являются актуальной проблемой.

Цель работы

- Синтез новых типов моно-, диалкильных и гидридных комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных хелатными *N,N*-лигандами
- Исследование строения, реакционной способности и каталитической активности полученных соединений в реакциях полимеризации изопрена и гидрофункционализации олефинов.

Согласно поставленным целям выделяются следующие задачи:

- Синтез моноалкильных, диалкильных и гидридных комплексов иттрия и лютеция, содержащих лигандные системы на основе замещенного 1,4-диазабутадиена.
- Синтез диалкильных комплексов иттрия и лютеция, стабилизированных объемными амидопиридинатными лигандами.
- Изучение каталитической активности диалкильных комплексов иттрия и лютеция в полимеризации изопрена и в реакциях гидроарилрования и гидробензилирования олефинов.
- Изучение каталитической активности алкильных и гидридных комплексов иттрия в межмолекулярных реакциях гидрофосфинирования и гидроаминирования непредельных субстратов.

Объекты исследования. Дихлоридные, диалкильные и дигидридные комплексы иттрия и лютеция, содержащие моноанионные амидо-иминную и анион-радикальную лигандные системы на основе 1,4-диазабутадиена; хлоридные, алкильные и гидридные комплексы иттрия с дианионным ендиамидным лигандом на основе 1,4-диазабутадиена; диалкильные комплексы иттрия и лютеция, содержащие амидопиридинатные лигандные системы; изопрен, пиридин, 2-Ме-пиридин, 2-Ph-пиридин, 2,6-диметилпиридин, пирролидин, морфолин, изопропиламин, циклогексиламин, фенилфосфин, дифенилфосфин, дициклогексилфосфин, стирол, *p*-F-стирол, *p*-Cl-стирол, *p*-Me-стирол, *p*-tBu-стирол, *p*-MeO-стирол.

Методы исследования. Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-, масс-спектрометрия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Выход продуктов полимеризации изопрена определялся гравиметрическим методом. Молекулярно-массовое распределение полученных полимеров исследовалось методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Микроструктура полиизопренов определялась с помощью ЯМР-спектроскопии. Идентификация и определение выхода продуктов реакций гидрофункционализации установлено с помощью ЯМР-спектроскопии.

Научная новизна и практическая ценность работы.

- Синтезированы и охарактеризованы хлоридные, алкильные и гидридные комплексы иттрия и лютеция, содержащие амидо-иминный, анион-радикальный и ендиамидный лиганды на основе 1,4-диазабутадиена.
- Было продемонстрировано, что алкильные и гидридные комплексы иттрия являются эффективными катализаторами межмолекулярного гидрофосфинирования *para*-замещенных стиролов и нонена-1 PhPH_2 , Ph_2PH и $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}$, а также гидроаминирования *para*-замещенных стиролов пирролидином с образованием исключительно продуктов присоединения против правила Марковникова.
- Впервые осуществлено межмолекулярное гидрофосфинирование α -олефина дифенилфосфином, а также двойное алкилирование фенилфосфина различными олефинами, катализируемые комплексами редкоземельных металлов в степени окисления +3.
- Установлено, что реакция диалкильного комплекса иттрия с амидо-иминным лигандом с PhSiH_3 приводит к образованию соответствующего

гидридного производного, а его реакция с H_2 происходит как с метатезисом σ -связей Y-C(алкил), так и с гидрированием связей C=N и C=C амидо-иминного лиганда

- Было продемонстрировано, что диалкильные комплексы иттрия и лютеция, содержащие амидо-иминную лигандную систему, являются прекурсорами эффективных и селективных каталитических систем гидроарилрования и гидробензилирования олефинов пиридином и его производными с образованием единственного продукта присоединения против правила Марковникова. Данные реакции заключаются в селективной активации ароматической либо бензильной C-H связи с последующим внедрением алкенов по связи M-C.
- По реакции трисалкильных производных с аминопиридинами синтезированы новые диалкильные комплексы иттрия и лютеция, стабилизированные амидопиридинатными лигандами.
- Установлено, что полученные диалкильные комплексы редкоземельных элементов с амидо-иминным и амидопиридинатными лигандами в составе трехкомпонентных каталитических систем $LLn(CH_2SiMe_3)_2/Borate/AlR_3$ ($Ln = Y, Lu$) проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена. Полученные полимерные образцы характеризуются высокой молекулярной массой и средним значением индекса полидисперсности.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез, исследование строения и реакционной способности алкильных и диалкильных комплексов иттрия и лютеция, содержащих лигандные системы на основе замещенных 1,4-диазабутадиенов
- Синтез, исследование строения и реакционной способности гидридных комплексов иттрия с лигандными системами на основе замещенных 1,4-диазабутадиенов
- Синтез, исследование строения и реакционной способности диалкильных комплексов иттрия и лютеция, стабилизированных амидопиридинатными лигандами
- Изучение каталитической активности диалкильных комплексов иттрия и лютеция в реакции полимеризации изопрена
- Изучение каталитической активности алкильных и гидридных комплексов иттрия в межмолекулярных реакциях гидрофосфинирования и гидроаминирования олефинов

- Исследование каталитической активности диалкильных комплексов иттрия и лютеция в реакциях гидроарилрования и гидробензилирования олефинов пиридином и его производными.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на XVII, XVIII, XIX, XX, XXI Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016 гг), международной конференции "Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects" (Нижний Новгород, 2013 г.), II международном симпозиуме "Green Catalysis & Advanced School on Green Chemistry" (Ренн, Франция, 2014 г.), международной конференции "Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014", (Москва, 2014 г.), X Международной Школе Металлоорганической Химии (Камерино, Италия, 2015 г.), Международной конференции "Разуваевские чтения" (Нижний Новгород, 2015 г.), Открытой конференции-конкурсе научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2015, 2016 гг.), III Конференции по неорганической химии "EuChemMS. EICC-3: Chemistry over the horizon" (Вроцлав, Польша 2015 г.), Международной конференции "EuroCat XII" (Казань, 2015 г.), IV Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2015 г.), Всероссийской конференции «II Российский день редких земель», (Нижний Новгород, 2016 г.), Международной конференции по химии фосфора (Казань, 2016 г.), Международной конференции «Biotechnology and chemistry for green growth» (Осака, Япония, 2016 г.), 42 Международной конференции по Координационной химии (Брест, Франция, 2016 г.), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.), 27 международной конференции по металлоорганической химии (Мельбурн, Австралия, 2016 г.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи, 1 обзорная статья и 22 тезиса докладов.

Конкурсная поддержка работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 17-03-00253-А, 12-03-33001-мол_а_вед, 15-33-20285-мол_а_вед, 13-03-97027

р_поволжье_a, 12-03-31493-мол_a, 16-53-76003 ЭРА_a, 17-53-150006 НЦНИ_a).

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии на всех этапах работы – в постановке цели и определения задач, планировании и проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 245 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, приложения и списка литературы. Работа содержит 18 таблиц, 96 схем и 65 рисунков. Библиографический список насчитывает 264 ссылки.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, описаны объекты, цели и методы исследования.

Глава I. Литературный обзор.

Литературный обзор посвящен анализу данных по синтезу, строению и реакционной способности моно-, диалкильных и гидридных комплексов редкоземельных элементов, стабилизированных полидентатными азотсодержащими лигандами.

Глава II. Обсуждение результатов.

1. Синтез дихлоридных, бисалкильных и дигидридных комплексов иттрия и лютеция с моноанионным амидо-иминным лигандом.

По реакции 1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диена (DAD) с одним эквивалентом LiNiPr_2 был получен комплекс лития **1Li**, содержащий амидо-иминный лиганд. Его последующее взаимодействие с эквимольным количеством LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) приводило к дихлоридным комплексам иттрия и лютеция $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{=CH}_2)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)]\text{LnCl}_2(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \mathbf{2Y}$; $\text{Lu}, \mathbf{2Lu}$) с выходами 78 и 72% соответственно (Схема 1).

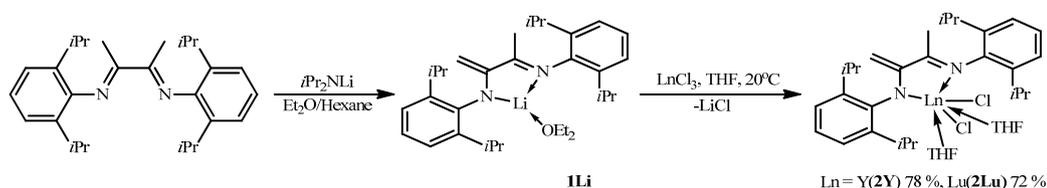


Схема 1.

Согласно РСА координационное окружение атома металла в комплексах **2Y** и **2Lu** представляет собой искаженный октаэдр. Его составляют два атома азота хелатного амидо-иминного лиганда, два терминальных атома хлора и два атома кислорода координированных молекул ТГФ. Координационное число металлоцентра равно шести.

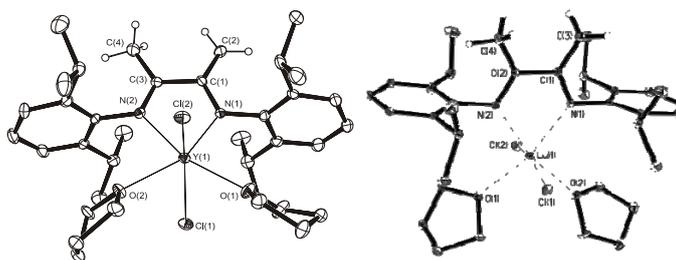


Рис.1. Молекулярное строение комплексов $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{-C}(\text{=CH}_2)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)]\text{LnCl}_2(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \mathbf{2Y}$; $\text{Lu}, \mathbf{2Lu}$).

По реакции дихлоридных комплексов **2Ln** с двумя эквивалентами $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ в гексане при 0°C были получены диалкильные производные иттрия и лютеция $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{=CH}_2)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}$

$iPr_2)]Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ ($Ln = Y, \mathbf{3Y}$; $Lu, \mathbf{3Lu}$) с выходами 65 и 72% соответственно (Схема 2).

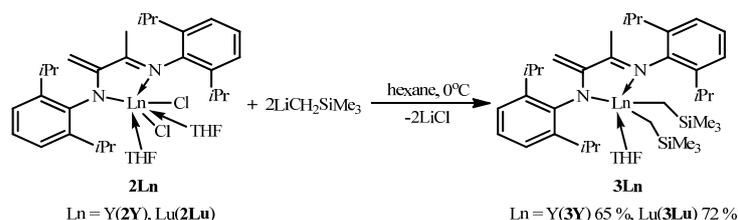


Схема 2.

Комплексы $\mathbf{3Ln}$ изоструктурны. Согласно РСА соединения $\mathbf{3Y}$ и $\mathbf{3Lu}$ мономерны. Координационное число атома иттрия и лутеция равно пяти. Два атома азота амидо-иминного лиганда, атом кислорода молекулы ТГФ, а также атом металла лежат в одной плоскости (отклонение составляет 0.07 Å), в то время как два атома углерода алкильных групп лежат над и под этой плоскостью.

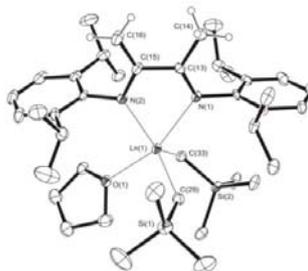
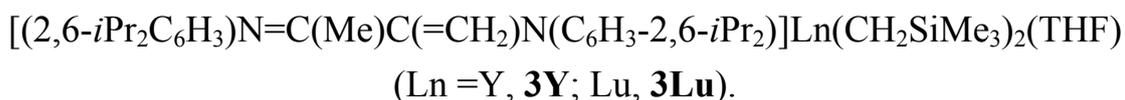


Рис. 2. Молекулярное строение комплексов



С целью получения дигридного комплекса иттрия была проведена реакция соединения $\mathbf{3Y}$ с двумя эквивалентами $PhSiH_3$ в гексане при 20°C (Схема 3), приведшая к образованию комплекса $[(2,6-iPr_2C_6H_3)N=C(Me)C(CH_2)N(2,6-iPr_2C_6H_3)Y(\mu-H)_2(THF)]_2$ ($\mathbf{4Y}$). Соединение $\mathbf{4Y}$ было охарактеризовано методами ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В спектре ЯМР 1H комплекса $\mathbf{4Y}$ наблюдается триплет с химическим сдвигом 5.55 м.д. ($^1J_{YH} = 29.6$ Гц) с интегральной интенсивностью 4, который относится к четырем эквивалентным мостиковым гидридным лигандам, связанным с двумя атомами иттрия.

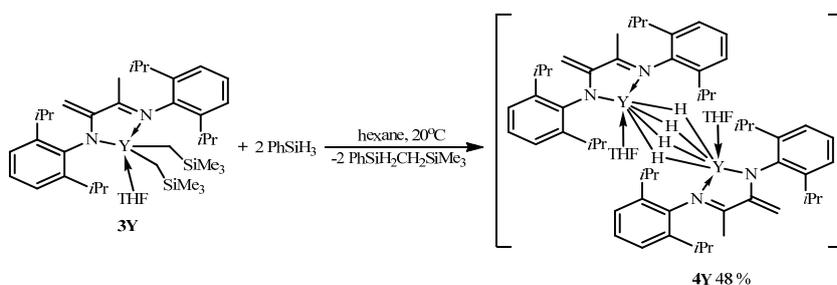


Схема 3.

Реакция **3Y** с H_2 (гексан, 20°C , 2 атм, 6 дней) протекает иначе и приводит к образованию комплекса $\{[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_{2-2,6}]\text{Y}[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(=\text{CH}_2)\text{CH}(\text{Me})\text{-N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_3i\text{Pr}_{2-2,6}]\}$ **5Y** (Схема 4). После перекристаллизации из смеси толуол/гексан (1/1) были выделены желто-зеленые кристаллы **5Y** с выходом 38%.

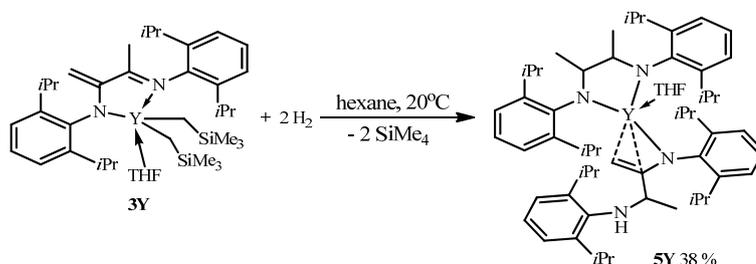


Схема 4.

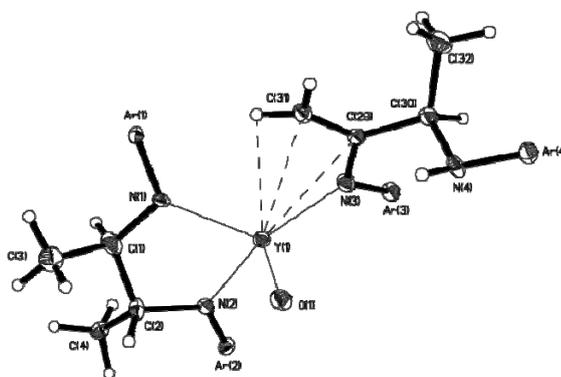


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)]\text{Y}-[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(=\text{CH}_2)\text{CH}(\text{Me})\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)](\text{THF})$ (**5Y**).

По данным рентгеноструктурного анализа соединение **5Y** является мономерным. Данный комплекс содержит два диазотных лиганда и представляет собой продукт реакции перераспределения лигандов. Атом иттрия координирован двумя атомами азота диаимидного лиганда, образующегося в результате гидрирования связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ исходного

амидо-иминного лиганда. Второй лиганд, который становится амидо-аминным в результате гидрирования кратных связей C=N амидо-иминного лиганда и диссоциации координационной связи между атомом иттрия и иминным атомом азота, координирован на атом иттрия по η^3 -типу за счет амидного атома азота и двойной связи C=C.

2. Синтез алкильных и гидридного комплексов иттрия с дианионным ен-диамидным лигандом.

С целью получения алкильного комплекса иттрия, содержащего дианионный ен-диамидный диазабутадиеновый лиганд, была проведена реакция хлоридного комплекса **6Y** с эквимольным количеством $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$. Было установлено, что на протекание данной реакции влияет природа растворителя. В растворе ТГФ при -50°C был получен нейтральный алкильный комплекс иттрия $[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2\text{-}2,6]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**7Y**) с выходом 70% (Схема 5). Однако в толуоле при пониженной температуре независимо от стехиометрии происходит образование ионного алкильного комплекса иттрия $\{[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2\text{-}2,6]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}^-\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^+$ (**8Y**) с выходом 35% (Схема 5).

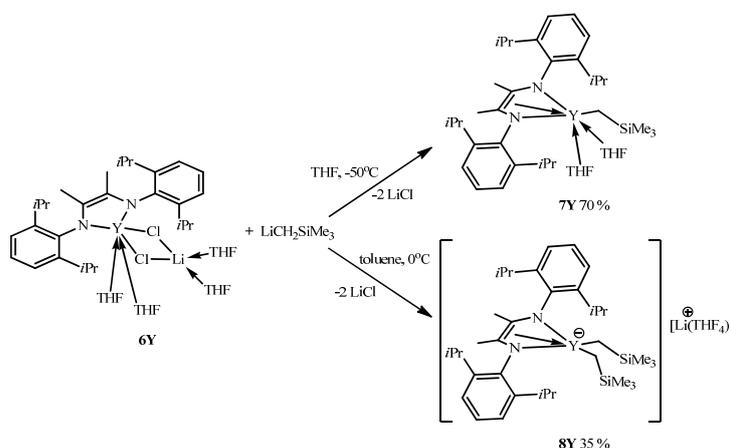


Схема 5.

Согласно рентгеноструктурному исследованию в комплексе **7Y** атом иттрия координирован двумя атомами азота ен-диамидного лиганда, двумя атомами кислорода молекул ТГФ и атомом углерода алкильной группы. Комплекс **8Y** представляет собой разделенную ионную пару. Анионная часть содержит атом иттрия с дианионным ен-диамидным лигандом и двумя атомами углерода двух алкильных групп. Катион лития координирован

четырьмя молекулами ТГФ и играет роль противоиона. Для соединений **7Y** и **8Y** в кристаллическом состоянии были обнаружены короткие контакты между атомом иттрия и атомами углерода связи NC=CN-фрагмента.

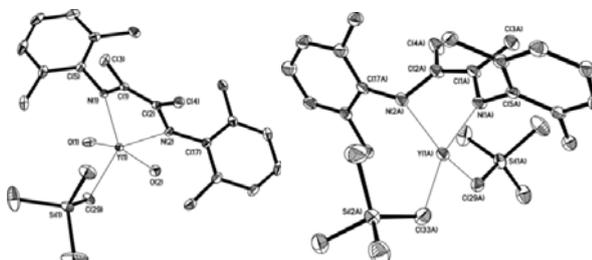


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса $[2,6-iPr_2C_6H_3NCH=CHNC_6H_3iPr_2-2,6]Y(CH_2SiMe_3)(THF)_2$ (**7Y**) и анионной части $\{[2,6-iPr_2C_6H_3NC(Me)=C(Me)NC_6H_3iPr_2-2,6]Y(CH_2SiMe_3)_2\}^- \{Li(THF)_4\}^+$ (**8Y**).

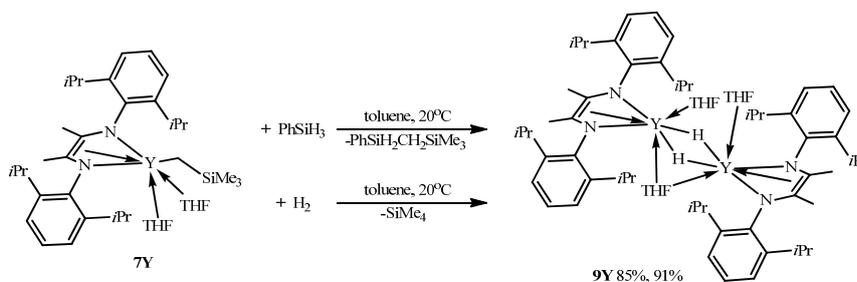


Схема 6.

По реакции алкильного комплекса **7Y** с $PhSiH_3$ и H_2 в толуоле был получен гидридный комплекс $\{[2,6-iPr_2C_6H_3NC(Me)=C(Me)NC_6H_3iPr_2-2,6]Y(THF)(\mu-H)\}_2(\mu-THF)$ (**9Y**) с высоким выходом ($>80\%$) (Схема 6).

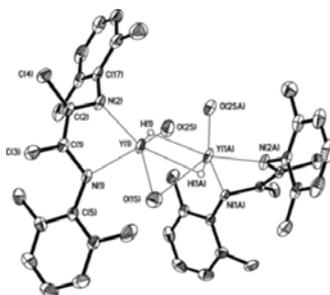


Рис. 5. Молекулярное строение комплекса $\{[2,6-iPr_2C_6H_3NC(Me)=C(Me)NC_6H_3iPr_2-2,6]Y(THF)(\mu-H)\}_2(\mu-THF)$ (**9Y**).

Согласно рентгеноструктурному анализу комплекс **9Y** является димером, в котором два мостиковых μ^2 -гидридных лиганда соединяют два фрагмента $[2,6-iPr_2C_6H_3NC(Me)=C(Me)NC_6H_3iPr_2-2,6]Y$. Кроме того, одна из молекул ТГФ имеет довольно редкий μ^2 -мостиковый тип координации. В

соединении **9Y**, так же как и в комплексах **7Y** и **8Y**, наблюдаются короткие контакты Y-C в результате η^2 -координации двойной связи C=C NCCN-фрагмента на ион металла. Комплекс **9Y** сохраняет димерную структуру в растворе C_6D_6 , о чем свидетельствует наличие в спектре ЯМР 1H характерного триплета при 6.98 м.д. ($^1J_{YH} = 25.0$ Гц), относящегося к двум гидридным лигандам, связанным с двумя эквивалентными ионами иттрия.

3. Синтез диалкильных комплексов иттрия и лютеция с амидопиридинатными лигандами.

По реакции аминопиридинов **L1** и **L2** с эквимольным количеством трисалкильных комплексов $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ ($Ln = Y, Lu$) была получена серия диалкильных производных иттрия и лютеция $[PyC(Me)(Ph)CH_2N(C_6H_3-2,6-iPr_2)]Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ ($Ln = Y, \mathbf{10Y}$; Lu, **10Lu**) и $[PyC(CH_2Ph)_2CH_2N(C_6H_3-2,6-iPr_2)]Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ ($Ln = Y, \mathbf{11Y}$; Lu, **11Lu**) с высокими выходами (Схема 7). Соединения **10Ln** и **11Ln** были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Строение комплекса **11Y** в кристаллическом состоянии было установлено методом РСА.

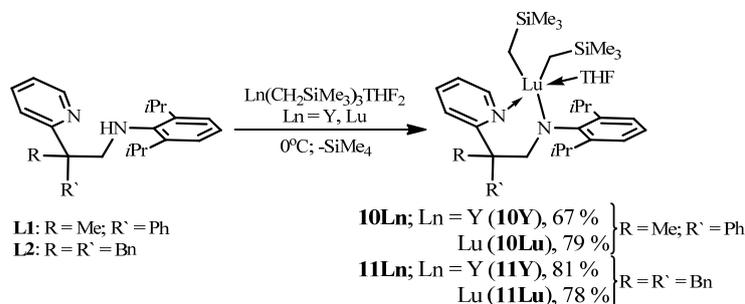


Схема 7.

Согласно рентгеноструктурному исследованию в комплексе **11Y** координационное окружение атома иттрия представляет собой скошенную тригональную бипирамиду. Два атома углерода алкильных групп и амидный атом азота лиганда лежат в экваториальной плоскости, тогда как атом азота пиридина и атом кислорода молекулы ТГФ занимают апикальное положение.

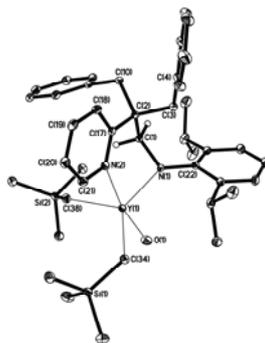


Рис. 6. Молекулярное строение комплекса $[\text{PyC}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (**11Y**).

4. Диалкильные комплексы иттрия и лютеция как катализаторы полимеризации изопрена.

Было установлено, что трехкомпонентные системы на основе диалкильных комплексов иттрия и лютеция $3\text{Ln}/i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{borate}$ (1/10/1) (borate = $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена в растворе толуола при 25°C . Данные каталитические системы позволяют полимеризовать со 100% конверсией до 5000 эквивалентов изопрена менее чем за полтора часа. Полученный полиизопрен имеет высокую молекулярную массу (до $M_n = 14,1 \times 10^4$ г/моль) и средний индекс полидисперсности ($M_w/M_n = 2.14-3.52$). Каталитические системы показали умеренную региоселективность и приводят к образованию полиизопренов с преимущественным содержанием 3,4-звеньев (до 78.0%).

Микроструктура и молекулярно-массовые характеристики полимеров сильно зависели от природы используемого бората ($[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ либо $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$). Такое различное поведение каталитических систем, очевидно, объясняется присутствием в реакционной смеси Me_2NPh , который образуется как побочный продукт взаимодействия диалкильного комплекса 3Ln с соответствующим боратом. Присутствие 1 эквивалента Me_2NPh при использовании системы $3\text{Y}/i\text{Bu}_3\text{Al}/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ позволяет заметно снизить полидисперсность полиизопрена (с 8.97 до 2.97). При этом содержание 3,4-звеньев в полимерном образце в присутствии амина также повышалось (с 66.0 до 75.0%).

Трехкомпонентные системы **10-11Ln**/ R_3Al /borate (1/10/1) ($R_3Al = iBu_3Al, iBu_2AlH$; borate = $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4], [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$) продемонстрировали чрезвычайно высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена в толуоле при 25°C – они позволяют полимеризовать со 100% конверсией 1000 эквивалентов изопрена в течение 10 минут. Большинство образцов полимеров характеризуются средним значением молекулярной массы ($M_n = 1,08-8.23 \times 10^4$ г/моль) и узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.29-2.08$). Было установлено, что замена $Al iBu_3$ на $HAl iBu_2$ в трехкомпонентных каталитических системах приводит к значительному снижению индекса полидисперсности образующихся полиизопренов (с 3.58 до 1.43).

В присутствии каталитических систем **10Lu**/ iBu_3Al /borate образуется полимер с преимущественным содержанием 1,4-транс звеньев (до 52.0%) и 3,4-звеньев (до 31.5%) без ярко выраженного влияния бората ($[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ либо $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$). Система **11Lu**/ iBu_3Al / $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ приводит к полиизопрену с преобладанием 1,4-цис звеньев (до 67.0%), в то время как в случае $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ происходит образование полимеров с преобладанием 3,4-звеньев (71.5%). Что касается комплексов иттрия **10Y** и **11Y**, активация $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ приводит к полиизопренам с преобладанием 3,4-звеньев (75.7% для **10Y**; 58.2% для **11Y**), использование же $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ приводит к увеличению содержания 1,4-цис звеньев (63.6% для **10Y**; 54.8% для **11Y**).

5. Реакции межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов.

Алкильные (**3Y**, **7Y**, **8Y**) и гидридный (**9Y**) комплексы иттрия были исследованы в качестве катализаторов реакции межмолекулярного гидрофосфинирования *пара*-замещенных стиролов, 4-винилпиридина и нонена-1 фенилфосфином (Схема 8). Каталитические тесты проводились при температуре 70°C без растворителя при соотношении субстратов 1:1 и содержании катализатора 2 мол. %.

За 72 часа конверсия субстратов достигала количественных значений. Комплексы **3Y**, **7Y**, **8Y** и **9Y** показали высокую региоселективность, приводя к исключительному образованию продукта присоединения против правила Марковникова. В результате реакции эквимольных количеств $PhPH_2$ со

стиролом и винил-пиридином были получены только продукты однократного присоединения **P1**. Однако в реакциях с *para*-замещенными стиrolами, несмотря на эквимольное соотношение субстратов, наблюдается образование как вторичного (**P1**), так и третичного фосфина (**P2**) в соотношении ~ 4 : 1.

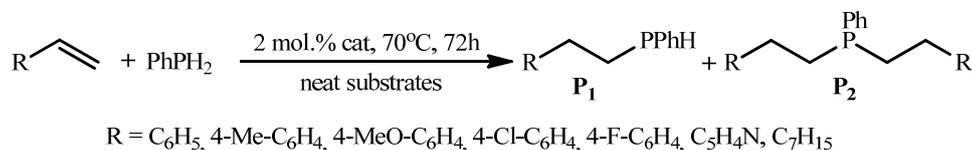


Схема 8.

Кроме того, комплексы иттрия **3Y**, **7Y**, **8Y** и **9Y** позволяют проводить последовательное алкилирование фенилфосфина различными олефинами, такими как *para*-замещенные стиrolы и 4-винилпиридин (Схема 9). Данная реакция представляет интерес, как «одногооршковый» метод получения несимметричных третичных фосфинов, содержащих три различных заместителя у атома фосфора. Это первые примеры двойного алкилирования PhPH₂ на комплексах трехвалентных редкоземельных элементов.

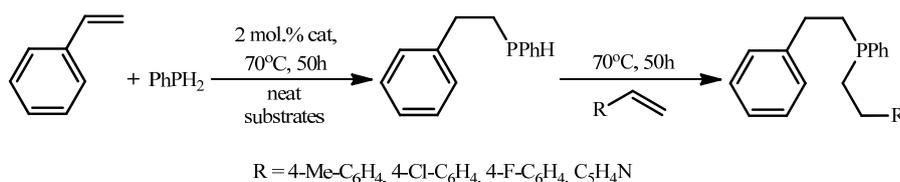


Схема 9.

Наибольшая конверсия наблюдалась для Cl- и F-замещенных стиrolов (до 98%), тогда как в случае Me-замещенного стиrolа катализаторы показали более низкую активность (40-69%). Что касается 4-винилпиридина, то алкилирование вторичного фосфина PhPH(CH₂H₂Ph) проходило гораздо медленнее с максимальным выходом продукта 50% в случае комплекса **7Y**.

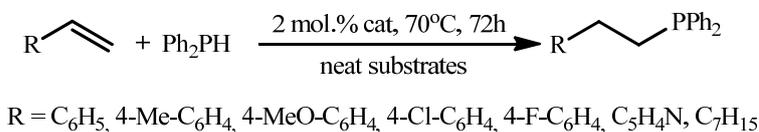


Схема 10.

Также была проведена серия каталитических тестов межмолекулярного гидрофосфинирования различных олефинов дифенилфосфином (Схема 10). Реакции гидрофосфинирования проводили при температуре 70°C без растворителя. В результате реакции гидрофосфинирования происходило образование исключительно продуктов присоединения против правила Марковникова. В случае стиrolа, 4-винилпиридина, а также Cl- и F-

замещенных стиролов наблюдалось образование продуктов реакции с очень высокими выходами (82-100%). Комплекс **8Y** оказался единственным активным в катализе реакции присоединения Ph_2PH к нонену-1, и позволяет получить продукт реакции присоединения с выходом 17%.

6. Реакции межмолекулярного гидроаминирования олефинов.

Комплексы **3Y**, **7Y**, **8Y**, и **9Y** были исследованы в качестве катализаторов реакций межмолекулярного гидроаминирования различных стиролов пирролидином (Схема 11). Каталитические тесты проводились при температуре 70°C без использования растворителя. Соотношение субстратов бралось 1:1 при содержании катализатора 2 мол.%. Время реакции не оптимизировано.

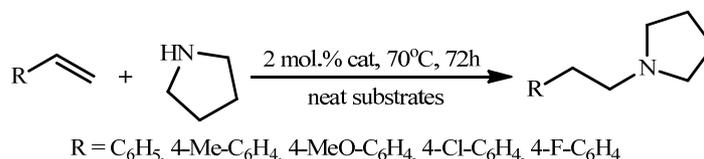


Схема 11.

Во всех случаях происходило образование исключительно продукта присоединения против правила Марковникова. Анионный алкильный комплекс **8Y** позволяет получить продукт гидроаминирования стирола пирролидином с выходом 100%, комплексы **3Y** (50%), **7Y** (25%) и **9Y** (34%) показали меньшую активность. Среди *para*-замещенных стиролов наибольший выход продуктов гидроаминирования на комплексе **8Y** наблюдался для Cl- и F-замещенных субстратов (52 и 62%).

7. Реакции гидроарилрования и гидробензилирования олефинов.

Было обнаружено, что катионные алкильные комплексы, образующиеся в результате реакции диалкильных соединений **3Ln** с $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, демонстрируют высокую каталитическую активность в реакциях гидроарилрования стиролов пиридином (Схема 12). Каталитические тесты проводились при температуре 70°C в C_6D_6 . Соотношение субстратов составляло 1:1 при содержании диалкильного комплекса **3Ln** и $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 4 мол.%. В результате реакций гидроарилрования происходило образование исключительно продуктов присоединения против правила Марковникова. За 24 часа продукт реакции

стирола с пиридином образовывался с выходом 65 и 68% для комплексов иттрия (**3Y**) и лютеция (**3Lu**) соответственно. Среди *para*-замещенных стиролов наибольшая конверсия наблюдалась для Cl- и F-замещенных субстратов (59-61%).

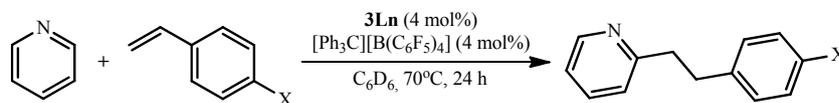


Схема 12.

Также были проведены каталитические тесты гидроарилрования стиролов 2-метилпиридином. Поскольку 2-метилпиридин содержит два потенциальных реакционных центра: sp^3 -гибридную C-H связь метильной группы и sp^2 -гибридную ароматическую C-H связь, представлялось интересным изучить применимость данных катионных алкильных комплексов иттрия и лютеция для активации различных типов связей. Каталитические тесты проводились при температуре 70°C в C_6D_6 (Схема 13). В результате реакции происходила селективная активация sp^2 ароматической C-H связи 2-метилпиридина. Примечательно, что в случае 2-метилпиридина за 24 часа наблюдались более высокие выходы продуктов реакции гидроарилрования по сравнению с незамещенным пиридином (до 83% в случае стирола). Для стиролов с электроноакцепторными (Cl-, F-) и донорными (Me-, *t*Bu-, MeO-) заместителями наблюдались примерно равные выходы продуктов реакции гидроарилрования 2-метилпиридином (64-70% для **3Y**; 73-76% для **3Lu**).

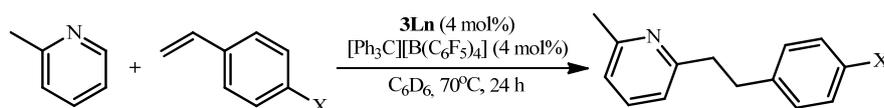


Схема 13.

Катионные алкильные комплексы иттрия и лютеция (**3Ln**/[Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]) показали высокую активность в реакциях гидробензилирования стиролов 2,6-диметилпиридином (Схема 14). Каталитические тесты проводились при температуре 60°C в C_6D_6 . На основе экспериментов было установлено, что оптимальным является двукратный избыток олефинов по отношению к 2,6-диметилпиридину. Как и в случае пиридина и 2-метилпиридина, происходит образование исключительно линейных продуктов. За 36 часов продукты присоединения 2,6-диметилпиридина к стиролу (99%), а также Cl- (95% для **3Y**; 97% для **3Lu**)

и F-замещенным (96% для **3Y**; 99% для **3Lu**) стиrolам, образовывались с количественными выходами. В случае стиrolов с донорными заместителями (Me-, *t*Bu-, MeO-) в *para*-положении наблюдались более низкие выходы продуктов реакции гидробензилирования (73-85%). По данным хромато-масс-спектрометрии, несмотря на двукратный избыток стиrolа, в реакционной смеси присутствуют лишь продукты однократного присоединения.

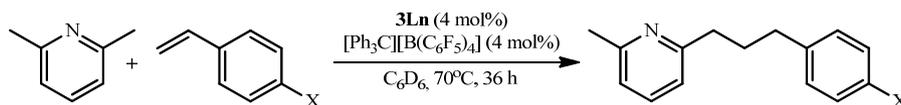


Схема 14.

Глава III. Экспериментальная часть.

Данная глава посвящена описанию методик синтезов и методов исследования.

ВЫВОДЫ

1. Было продемонстрировано, что бидентатные амидо-иминная и ендиамидная лигандные системы на основе 1,4-диазабутадиена позволяют синтезировать и выделять с высокими выходами алкильные, диалкильные и гидридные комплексы редкоземельных элементов;
2. Продемонстрировано, что реакция диалкильного комплекса иттрия **7Y** с фенилсиланом приводит к образованию димерного дигидридного производного с четырьмя мостиковыми гидридными лигандами, а в ходе его реакции с H_2 происходит гидрирование связей C=N и C=C амидо-иминного лиганда;
3. Синтезирован и охарактеризован ряд устойчивых диалкильных комплексов иттрия и лютеция, содержащих хелатные амидопиридинатные лиганды;
4. Установлено, что алкильные и гидридные комплексы иттрия с ендиамидным и амидо-иминным лигандами на основе 1,4-диазабутадиена являются эффективными катализаторами межмолекулярного гидрофосфинирования стиrolов, 4-винилпиридина и дифенилацетилена, а также межмолекулярного гидроаминирования стиrolов;

5. Впервые осуществлено межмолекулярное гидрофосфинирование α -олефина, а также двойное алкилирование фенилфосфина различными олефинами, катализируемые комплексами трехвалентных редкоземельных металлов;
6. Продемонстрировано, что диалкильные комплексы иттрия и лютеция, содержащие амидо-иминный лиганд, являются прекурсорами эффективных систем гидроарилрования и гидробензилирования стиролов. Данные реакции заключаются в селективной активации sp^2 ароматической либо sp^3 алкильной C-H связи с последующим внедрением кратной связи C=C.
7. Установлено, что полученные комплексы редкоземельных металлов в составе трехкомпонентных каталитических систем $LLn(CH_2SiMe_3)_2/Borate/AlR_3$ ($Ln = Y, Lu$) проявляют чрезвычайно высокую активность в полимеризации изопрена. Впервые продемонстрировано влияние добавок $PhNMe_2$ на стереоспецифичность полимеризации изопрена и молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Kissel A. A., Lyubov D. M., Mahrova T. V., Fukin G. K., Cherkasov A.V., Glukhova T. A., Cui D., Trifonov A. A. Rare-earth dichloro and bis(alkyl) complexes supported by bulky amido-imino ligand. Synthesis, structure, reactivity and catalytic activity in isoprene polymerization // Dalton Trans. – 2013. – 42. P. 9211-9225.
2. Kissel A. A., Mahrova T. V., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A., Del Rosal I., Maron L. Metallacyclic Yttrium Alkyl and Hydrido complexes: synthesis, structures and catalytic activity in intermolecular olefin hydrophosphination and hydroamination // Dalton Trans. – 2015. – 44. P. 12137-12148.
3. Trifonov A. A., Basalov I. V., Kissel A. A. Use of organolanthanides in the catalytic intermolecular hydrophosphination and hydroamination of multiple C-C bonds // Dalton Trans. – 2016. – 45. P. 19172-19193.
4. Luconi L., Kissel A. A., Rossin A., Khamaletdinova N. A., Cherkasov A. V., Tuci G., Fukin G. K., Trifonov A. A., Giambastiani G. C_1 and C_s Anilidoethylpyridinate Zirconium (IV), Yttrium (III) and Lutetium (III) complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Isoprene Polymerization // New J. Chem. – 2017. – 41. P. 540-551.

5. Кисель А. А., Любов Д. М., Трифонов А. А. Комплексы иттрия, содержащие лигандные системы на основе объемных диазабутадиенов // XVII Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки, 28-31 мая 2012. – Нижний Новгород. – с. 77.
6. Кисель А. А., Любов Д. М., Трифонов А. А. Комплексы иттрия и лютеция, содержащие лигандные системы на основе объемных диазабутадиенов // XVIII Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки, 28-31 мая 2013. – Нижний Новгород. – с. 85-86.
7. Kissel A. A., Lyubov D. M., Fukin G. K., Cherkasov A.V., Trifonov A. A. Complexes of yttrium and lutetium supported by bulky amido-imino ligand. Synthesis, structure, reactivity and catalytic activity in isoprene polymerization // International conference “Organometallic and Coordination chemistry: Fundamental and applied aspects, 1-7 September 2013. – Nizhny Novgorod. – Y17.
8. Kissel A. A., Lyubov D. M., Fukin G. K., Cherkasov A.V., Trifonov A. A. Complexes of yttrium and lutetium supported by bulky amido-imino ligand. Synthesis, structure, reactivity and catalytic activity in isoprene polymerization // Second International Green Catalysis Symposium & Advanced School on Green Chemistry, 2-4 April 2014. – Rennes, France. – P. 22.
9. Кисель А. А., Любов Д. М., Трифонов А. А. Алкильный и гидридный комплексы иттрия, содержащие ен-диамидный лиганд. Синтез, структура и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидроаминирования и гидрофосфинирования олефинов // XIX Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки, 28-31 мая 2014. – Нижний Новгород. – с. 83-84.
10. Kissel A. A., Lyubov D. M., Fukin G. K., Cherkasov A.V., Trifonov A. A. Alkyl And Hydrido Yttrium Complexes Supported By Bulky Diazadiene Ligand: synthesis, structures and catalytic activity in intermolecular olefin hydrophosphination and hydroamination // International conference «Chemistry of organoelement compounds & polymers», 8-10 September 2014. – Moscow. – P. 147.
11. Кисель А. А., Трифонов А. А. Комплексы редкоземельных элементов, стабилизированные азотсодержащими лигандами, в катализе реакций полимеризации диенов и гидрофункционализации олефинов // XX Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки, 19-21 мая 2015. – Нижний Новгород. – с. 71.
12. Kissel A. A., Mahrova T. V., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A., Del Rosal I., Maron L. Complexes of yttrium supported by bulky

- amido-imino and en-diamido ligands. Synthesis, structure, reactivity and catalytic activity in intermolecular hydrophosphination and hydroamination reactions of olefins // 10th International school of organometallic chemistry. Organometallic chemistry at the forefront of societal challenges, 5-9 September 2015. – Camerino, Italy. – P. 4.
13. Кисель А. А., Трифонов А. А. Алкильный и гидридный комплексы иттрия, содержащие ен-диамидную и амидо-иминную лигандную системы. Синтез, структура и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидроаминирования и гидрофосфинирования олефинов // Конференция-конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров, 16 ноября 2015. – ИНЭОС, Москва. – с. 20-21.
 14. Kissel A. A., Mahrova T. V., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A., Del Rosal I., Maron L. Complexes of yttrium supported by bulky amido-imino and en-diamido ligands. Synthesis, structure, reactivity and catalytic activity in intermolecular hydrophosphination and hydroamination reactions of olefins // International Conference Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges. VI Razuvaev Lectures, 18-23 September 2015. – Nizhny Novgorod. – P. 50.
 15. Кисель А. А., Трифонов А. А. Комплексы редкоземельных металлов в качестве катализаторов реакций алкилирования гетероциклических аренов // XXI Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки, 17-20 мая 2016. – Нижний Новгород. – с. 56-57.
 16. Кисель А. А., Трифонов А. А. Комплексы редкоземельных элементов, стабилизированные азотсодержащими лигандами, в катализе реакций полимеризации диенов и гидрофункционализации олефинов // Всероссийская конференция «II Российский день редких земель», 18 февраля 2016. – Нижний Новгород. – P. 6.
 17. Trifonov A. A., Basalov I. V., Kissel A. A., Yurova O. S. Organolanthanides for catalytic olefin hydrophosphination // Third EuChemMS Inorganic Chemistry Conference. EICC-3: Chemistry over the horizon, 28 June – 1 July 2015. – Wroclaw, Poland. – P. 42.
 18. Trifonov A. A., Basalov I. V., Kissel A. A., Yurova O. S. Complexes of Rare- and Alkaline-Earth Metals for Catalytic Intermolecular Olefin Hydrophosphination and Hydroamination Reactions // International Conference EuropaCat XII, 30 August – 4 September 2015. – Kazan, Russia. – P. 278.
 19. Трифонов А. А., Любов Д. М., Кисель А. А., Толпыгин А. О., Радьков В. Ю., Махрова Т. В. Алкильные, гидридные и алкил-гидридные комплексы лантаноидов, стабилизированные N,N-, N,N,N,N-, N,N,O- и N,N,S-лигандами.

- Синтез, строение, селективная внутри молекулярная C-H активация и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидроаминирования, гидрофосфинирования и полимеризации диенов // Международная конференция «Химия элементоорганических соединений и полимеров», 8-10 Сентября 2014. – Москва. – с. 27.
20. Трифонов А. А., Басалов И. В., Кисель А. А., Юрова О. С. Алкильные и амидные комплексы лантаноидов: синтез, строение и каталитическая активность в межмолекулярных реакциях гидрофосфинирования и гидроаминирования олефинов // IV Всероссийская конференция по органической химии, 22-27 ноября 2015. – ИОХ РАН, Москва. – с. 21.
21. Trifonov A. A., Basalov I. V., Kissel A. A. Complexes of rare- and alkaline-earth metals for catalytic intermolecular olefin hydrophosphination // 21st International conference on phosphorus chemistry, 5-10 June 2016. – Kazan, Russia. – P.152.
22. Trifonov A. A., Basalov I. V., Kissel A. A. New Ln(II) and Ln(III) alkyl and hydrido complexes: synthesis, selective C-H bond activation reactions and catalytic applications // 27th International conference on organometallic chemistry, 17-22 July 2016. – Melbourne, Australia. – P. 137.
23. Trifonov A. A., Basalov I. V., Kissel A. A. Complexes of rare- and alkaline-earth metals for catalytic intermolecular olefin hydrophosphination and hydroamination reactions // Japanese-German graduate externship «Biotechnology and chemistry for green growth», 9-11 March 2015. – Osaka, Japan. – P. 156.
24. Trifonov A. A., Basalov I. V., Kissel A. A., Sarazin Y., Carpentier J-F. Organolanthanides for catalytic olefin hydrophospination // 42nd International conference on coordination chemistry, 3-8 July 2016. – Brest, France. – P. 473.
25. Трифонов А. А., Басалов И. В., Кисель А. А. Комплексы редко- и щелочноземельных металлов для каталитического межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Фундаментальные проблемы химической науки, 26-30 сентября 2016. – Екатеринбург. – Т. 1, стр. 49.
26. Кисель А. А., Трифонов А. А. Комплексы редкоземельных элементов в катализе реакций функционализации олефинов // Конференция-конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров, 21 ноября 2016. – ИНЭОС, Москва. – с. 35-36.