

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им.
А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЛАПШИН ИВАН ВАДИМОВИЧ

**Амидные комплексы Sm(II), Yb(II), Ca(II) с N-гетероциклическими
карбеновыми лигандами. Синтез, строение и каталитическая активность в
реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования ненасыщенных
субстратов**

1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2022

Работа выполнена в лаборатории металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН).

Научный руководитель:

Трифонов Александр Анатольевич, доктор химических наук, член-корреспондент Российской академии наук, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), заведующий лабораторией металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН).

Оглавление

Введение	5
Глава I. Литературный обзор	14
1.1. Тенденции в исследованиях карбеновых комплексов тяжелых щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов.....	14
1.2. Комплексы тяжелых щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с карбеновыми лигандами.....	17
1.3. Комплексы двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm) с карбеновыми лигандами.....	40
Глава II. Результаты и их обсуждение	60
2.1 Синтез и исследование строения бис(амидных) комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II), содержащих координированные карбеновые лиганды.....	60
2.2 Исследование каталитической активности комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Yb, Sm$) и $L^{6-7}M$ ($M = Ca, Yb, Sm$) в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования непредельных соединений	70
2.2.1 Каталитическое гидрофосфинирование стирола первичными и вторичными фосфинами.....	71
2.2.2 Каталитическое гидрофосфинирование неактивированных алкенов и интернальных двойных связей.....	76
2.3 Каталитическое гидрофосфинирование ненасыщенных углеводородов с фосфином (PH_3).....	82
2.3.1 Каталитическое гидрофосфинирование стирола с PH_3	83
2.3.2. Кинетические исследования реакции присоединения PH_3 к стиrolу, катализируемой соединениями $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$).....	86
2.3.3. Изучение механизма реакции присоединения PH_3 к стиrolу, катализируемой комплексом L^6Sm	91
2.3.4. Исследование реакции постадийного алкилирования PH_3 стиrolом, катализируемой комплексом L^6Sm	100
2.3.5. Гидрофосфинирование замещенных стиrolов PH_3	106
2.3.6. Синтез вторичных и третичных фосфинов за счёт реакции селективного присоединения стиrolов к PH_3 , катализируемой L^6Sm	110

2.3.7. Каталитическое гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола, 2-винилпиридина и фенилацетилена с RN_3	111
2.4. Синтез и исследование строения гетеролептических амидных комплексов L^8Ca и L^8Yb с пинцерным карбеновым лигандом.	117
2.4.1. Синтез, исследование строения и реакционной способности хлорида 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)-1H-имидазолия.....	118
2.4.2. Синтез и исследование строения гетеролептических амидных комплексов L^8Ca и L^8Yb с пинцерным карбеновым лигандом L^8	124
2.5. Исследование каталитической активности комплексов L^8Ca и L^8Yb в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования непредельных соединений.	130
2.5.1. Каталитическое гидрофосфинирование стирола первичными и вторичными фосфинами, катализируемое L^8Ca и L^8Yb	130
2.5.2. Каталитическое гидрофосфинирование и гидроаминирование 1,4-дивинилбензола вторичными фосфинами и аминами.	133
Глава III. Экспериментальная часть.	138
3.1 Физико-химические методы исследования.	138
3.2 Исходные вещества и реагенты.	139
3.3. Методики синтеза.....	140
Выводы	167
Приложение	169
Список сокращений	173
Литература	174

Введение

Актуальность проблемы

Комплексы лантаноидов зарекомендовали себя эффективными катализаторами большого ряда реакций, а именно: внутри- и межмолекулярного гидроаминирования олефинов и ацетиленов [1–5], гидрофосфинирования [6,7], гидротииолирования [8,9], гидроалкоксилирования [10], гидроборирования [11], гидросилилирования [12].

Производные лантаноидов (II) и их структурных аналогов – щелочноземельных металлов, содержащие относительно лабильные связи M-N и M-C, способны легко подвергаться метатезису σ -связи с фосфинами, аминами, водородом (H-P, H-N, H-H), а также претерпевать внедрение ненасыщенных субстратов по связям M-P, M-N, что позволяет использовать данные превращения в катализе реакций гидрофункционализации ненасыщенных субстратов.

К преимуществам редко- и щелочноземельных металлов над d-переходными в катализе реакций гидрофункционализации относятся их нетоксичность, распространенность в земной коре, относительно невысокие цены, наличие больших запасов на территории России. В отличие от производных переходных металлов большинство из этих элементов имеют одно устойчивое валентное состояние, что исключает возможность протекания побочных процессов, связанных с окислительным присоединением или восстановительным элиминированием. Кроме того, близость окислительно-восстановительных и химических свойств редкоземельных элементов при существенном варьировании величин ионных радиусов в их ряду (от 0.885 Å для Sc до 1.172 Å для La) [13] дает уникальную возможность управления реакционной способностью металлокомплекса и контроля над селективностью катализируемых им реакций.

Известно, что соединения тяжелых щелочноземельных металлов Ca(II) и Sr(II) являются структурными аналогами производных лантаноидов – Yb(II) и Sm(II), соответственно. Органические производные этих металлов зачастую изоструктурны, а также демонстрируют сходство в реакционной способности. Это

обусловлено тем, что ионы тяжелых щелочноземельных металлов характеризуются величинами ионных радиусов (Ca(II) [1.00 Å], Sr(II) [1.18 Å], Ba(II) [1.35 Å]; КЧ = 6)[13], близких к таковым двухвалентным лантаноидов (Yb(II) [1.02 Å], Eu(II) [1.14 Å], Sm(II) [1.15 Å]; КЧ = 6) [13,14]. Кроме того, все вышеперечисленные ионы характеризуются высокой электроположительностью и преимущественно ионным характером связывания металл-лиганд, который в случае лантаноидов обусловлен недостаточной радиальной протяженностью, диффузностью и экранированностью валентных f-орбиталей вышележащими оболочками.

Данные особенности позволяют изучать взаимосвязь каталитической активности комплексов не только ионного радиуса, но электронного строения иона металла. Кроме того, ранее на примере реакций гидрофосфинирования было продемонстрировано, что решающее влияние на каталитическую активность оказывают электронные и стерические параметры лиганда, связанного с металлоцентром [7,15,16]. Конструирование лигандного окружения методами молекулярного дизайна позволяет в широких пределах управлять каталитической активностью комплексов, поэтому выбор лигандной системы имеет ключевое значение.

В металлокомплексном катализе всё большее место занимают N-гетероциклические карбены (NHC), интерес к которым вызван их высокой донорностью и высокой каталитической активностью, как самих NHC, так и их комплексов с переходными металлами. Реакции, в которых используются катализаторы на основе N-гетероциклических карбенов, очень многообразны, а исследования NHC, интенсивно развивающиеся на протяжении почти 30 лет, были отмечены двумя Нобелевскими премиями по химии (2005, метатезис олефинов; 2010, реакции кросс-сочетания). Координационные соединения редкоземельных и щелочноземельных металлов, содержащие карбеновые лиганды, а также перспективы их применения в различных каталитических превращениях остаются малоизученными.

Комплексы двухвалентных лантаноидов и тяжелых щелочноземельных металлов продемонстрировали высокий потенциал в катализе [7,16–31]. Объединение преимуществ комплексов редко- и щелочноземельных металлов и карбеновых лигандов (высокая σ -донорность, простота синтеза, лёгкая модификация стерических и электронных свойств в широких пределах) может дать новый мощный импульс применению соединений этих элементов в катализе.

Фосфорорганические соединения являются продуктами крупнотоннажного органического синтеза, ежегодное производство которых исчисляется миллионами тонн, а сфера их практического применения чрезвычайно широка. Однако промышленные методы получения этих соединений основаны на стехиометрических реакциях, что приводит к удорожанию целевых продуктов, а также образованию большого количества отходов. Поиск новых каталитических методов получения этих соединений является несомненно актуальным т.к. может привести как к снижению производственных затрат, так и к решению проблемы утилизации отходов. Особое значение развитие предлагаемых подходов может иметь для синтеза биологически активных веществ и получения новых функциональных материалов. Одним из наиболее привлекательных методов каталитического синтеза фосфинов являются реакции гидрофосфинирования, заключающиеся в присоединении первичных или вторичных фосфинов к кратным связям С-С олефинов и ацетиленов, приводящие к образованию связей С-Р. Перечисленные методы являются экологичными и «атом-экономными» [32,33], поскольку при их использовании все атомы исходных соединений входят в состав образующихся продуктов, не приводя к образованию отходов.

Особый интерес представляет реакция присоединения PH_3 к кратным связям непредельных углеводородов [34]. PH_3 является доступным прекурсором, индустриально производимым из белого [35] или красного фосфора [36]. Невысокая стоимость, доступность и технологичность применения PH_3 делают перспективным его использование в коммерческих целях, а данный синтетический подход может лечь в основу новой бесхлорной,

природосберегающей технологии производства первичных, вторичных и третичных органофосфинов.

В этой связи синтез, изучение строения и каталитической активности амидных производных двухвалентных лантаноидов и тяжелых щелочноземельных металлов с карбеновыми лигандами в межмолекулярной реакции гидрофосфинирования является актуальной задачей, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение.

Степень разработанности темы

За последние 30 лет в литературе накоплен значительный объем информации о синтезе, строении и реакционной способности карбеновых производных редко- и щелочноземельных металлов. В то же время, комплексы двухвалентных лантаноидов и кальция с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами остаются малоизученными по сравнению с производными d-переходных металлов. Применение карбеновых производных двухвалентных лантаноидов и кальция в различных каталитических превращениях ограничено лишь несколькими примерами. Реакции гидрофосфинирования активированных олефинов и ацетиленов, катализируемые комплексами на основе редко- и щелочноземельных металлов, известны уже более 20 лет, однако, неактивированные или слабоактивированные субстраты в них практически не представлены. Реакция присоединения PH_3 к кратным связям непредельных углеводородов, катализируемая редко- и щелочноземельными металлами, оставалась неизученной до настоящего времени.

Цель работы: разработка эффективных катализаторов реакций межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов и ацетиленов на основе комплексов Yb(II) , Sm(II) , Ca(II) с NHC-лигандами, позволяющих вводить в эту реакцию, как обычно неактивные субстраты (α -олефины, непредельные субстраты с интернальными кратными связями C-C), так и PH_3 . Особое значение имеет разработка селективного каталитического процесса постадийного алкилирования

RN_3 , как нового природосберегающего бесхлорного метода синтеза первичных, вторичных и третичных органофосфинов.

Исходя из поставленной цели, в работе решались следующие задачи:

1. Синтез серии бис(амидных) комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II), содержащих различные монодентатные N-гетероциклические карбеновые лиганды \mathbf{L}^1 - \mathbf{L}^7 , а также полидентатный карбеновый лиганд \mathbf{L}^8 на базе 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)имидазол-2-илидена, и изучение их строения;
2. Изучение каталитической активности полученных амидных комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II) в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования ненасыщенных соединений фосфинами различного строения.
3. Изучение влияния координационного окружения металла на скорость и селективность реакций каталитического образования связей фосфор-углерод и синтетических возможностей метода каталитического гидрофосфинирования при использовании фосфинов различного строения, в том числе RN_3 .

Объекты исследования

Нейтральные монодентатные карбеновые лиганды: 1,3-бис(2,6-диметилфенил)имидазол-2-илиден (\mathbf{L}^1), 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден (\mathbf{L}^2), 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-диметилимидазол-2-илиден (\mathbf{L}^3), 1,3-ди-трет-бутилимидазол-2-илиден (\mathbf{L}^4), 1,3-димезитил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-илиден (\mathbf{L}^5), 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден (\mathbf{L}^6), 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден (\mathbf{L}^7); хлорид 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)имидазолия ($\mathbf{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$); 1,1'-бис(2-пиридинилметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазол); бис[бис(триметилсилил)амидные] комплексы самария(II), иттербия(II) и кальция: $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{L}^{1-5})$ (M = Sm, Yb); $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{L}^{6-7})_2$ (M = Sm, Yb, Ca); $[\mathbf{L}^8\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (M = Yb, Ca); гетеролептические амидные комплексы кальция и иттербия(II): $[\mathbf{L}^8\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, $[\mathbf{L}^8\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$; стирол, 4-метилстирол, 4-трет-бутилстирол, 4-фторстирол, 4-хлорстирол, 4-бромстирол, 4-метоксистирола, α -метилстирол, 2-винилпиридин, 1,4-дивинилбензол, циклогексен, норборнен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен,

Е-стильбен, Z-стильбен, фенилацетилен, RN_3 , PhRN_2 , Ph_2RN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{RN}$, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{RN}_2$, пирролидин, пиперидин, морфолин.

Методы исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ЯМР, ИК-, масс-спектрокопия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Исследование кинетики каталитических превращений осуществлялось при помощи ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-мониторинга реакций.

Научная новизна и практическая ценность работы

- Синтезирована серия новых трёх-, и четырёхкоординационных бис(амидных) комплексов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{NHC} = \mathbf{L}^{1-5}$) и $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_2$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II}), \text{NHC} = \mathbf{L}^{6-7}$); строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.
- Разработан метод синтеза гетеролептических амидных комплексов $[\mathbf{L}^8\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Ca}$) с новым пинцерным карбеновым лигандом \mathbf{L}^8 и исследовано их строение методами мультаядерной ЯМР спектроскопии и РСА.
- Продемонстрировано, что комплексы $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{NHC} = \mathbf{L}^{1-5}$) и $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_2$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II}), \text{NHC} = \mathbf{L}^{6-7}$) и $[\mathbf{L}^8\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) являются эффективными и селективными катализаторами реакций межмолекулярного гидрофосфинирования стирола, α -метилстирола, стильбена, норборнена. Комплекс самария $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{L}^5)$, содержащий карбеновый лиганд с расширенным циклом, позволил осуществить гидрофосфинирование α -олефинов, интернальных двойных связей норборнена и циклогексена, в то время как гетеролептический амидный комплекс кальция $[\mathbf{L}^8\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ показал высокую эффективность и селективность в гидрофосфинировании 1,4-дивинилбензола.
- Разработаны эффективные катализаторы межмолекулярного гидрофосфинирования стиролов RN_3 . Продемонстрировано, что данный подход позволяет селективно получать первичные, вторичные и третичные фосфины.

- Исследованы кинетические закономерности реакции присоединения стирола к PH_3 , определён порядок реакции по субстратам, катализатору, установлены факторы, влияющие на скорость и определяющие высокую хемоселективность протекания реакций последовательного алкилирования PH_3 .
- Разработан новый метод синтеза вторичных алкилфосфинов $\text{R}^1\text{R}^2\text{PH}$, содержащих два различных заместителя при атоме фосфора.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез, исследование строения и каталитической активности комплексов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{1-5}$) и $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_2$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{6-7}$), содержащих координированные карбеновые лиганды (NHC).
- Синтез, исследование строения и реакционной способности гетеролептических амидных комплексов $[\text{L}^8\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Ca}$).
- Исследование каталитической активности комплексов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{1-5}$) и $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_2$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{6-7}$) в реакциях гидрофосфинирования алкенов с первичными и вторичными фосфинами.
- Исследование каталитической активности бис(амидных)комплексов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{1-5}$) и $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_2$ ($\text{M} = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{6-7}$) в реакциях присоединения PH_3 к пара-замещенным стиrolам, изучение кинетических закономерностей данных превращений.
- Исследование каталитической активности гетеролептических амидных комплексов $[\text{L}^8\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Ca}$), содержащих пинцерный карбеновый лиганд, в реакциях гидрофосфинирования и гидроаминирования стирола и 1,4-дивинилбензола
- Разработка нового метода хемоселективного синтеза первичных, вторичных и третичных органофосфинов, основанного на реакции присоединения PH_3 к ненасыщенным субстратам.

- Разработка нового подхода к синтезу вторичных фосфинов, содержащих два различных заместителя при атоме фосфора, за счёт хемоселективного присоединения пара-замещённых стиролов к PH_3 .

Достоверность полученных результатов подтверждается однозначным установлением строения представленных в работе соединений совокупностью современных физико-химических методов исследования, а также воспроизводимостью полученных результатов; экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

Апробация работы

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, и 18 тезисов докладов. Материалы диссертации докладывались на XXIII, XXIV, XXV Нижегородских сессиях молодых ученых (Россия, Нижний Новгород, 2018, 2019, 2020 гг.), Открытых конкурсах-конференциях научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС OPEN CUP (Россия, Москва, 2017, 2018 гг.), Международных молодежных научных форумах «ЛОМОНОСОВ-2020» (Россия, Москва, 2020 г.) и «ЛОМОНОСОВ-2021» (Россия, Москва, 2021 г.), Всероссийских конференциях «IV Российский день редких земель» (Россия, Москва, 2018 г.) и «V Российский день редких земель» (Россия, Нижний Новгород, 2019 г.), XXI, XXIV Всероссийских конференциях молодых учёных-химиков (с международным участием) (Россия, Нижний Новгород, 2018, 2021 гг.), Всероссийской конференции «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем» (ChemSci-2019) (Россия, Москва, 2019 г.), 5-й Европейской конференции по неорганической химии (EICC-5) (Россия, Москва, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Россия, Москва, 2019 г.),

Международной конференции «Металлоорганическая химия со всего мира» (7-е Разуваевские чтения) (Россия, Нижний Новгород, 2019 г.), Юбилейной международной конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров (Россия, Москва, 2019 г.), II Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (Россия, Казань, 2019 г.), XII Международная конференция молодых ученых по химии «MENDELEEV 2021» (Россия, Санкт-Петербург, 2021 г.).

Личный вклад автора

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились лично автором совместно с научным руководителем и соавторами работ. ЯМР-спектры записаны к.х.н. Шавыриным А. С. (ИМХ РАН), ИК-спектры записаны к.х.н. Хамалетдиновой Н. М. (ИМХ РАН) и д.х.н. Кузнецовой О. В. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены Черкасовым А. В. (ИМХ РАН) и д.х.н. Фукиным Г. К. (ИМХ РАН), масс-спектры записаны к.х.н. Ковылиной Т. А. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О. В. (ИМХ РАН).

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 201 странице, состоит из введения, 3 глав, выводов, приложения и списка литературы. Работа содержит 18 таблиц, 47 схем и 30 рисунков. Библиографический список насчитывает 258 ссылок.

Конкурсная поддержка работы

Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 19-33-90273) и Российского Научного Фонда (гранты № 17-73-20262).

Глава I. Литературный обзор

Первая глава посвящена анализу литературных данных по синтезу, строению, стабильности и реакционной способности комплексов тяжелых щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm), содержащих координированные карбеновые лиганды различных типов. Рассматриваемые соединения включают циклопентадиенильные, галогенидные, амидные, боратные, алкоксидные, алкильные и алкинильные производные. Подробное изучение различных типов координационных соединений щелочноземельных металлов и РЗЭ указывает на особую роль лигандного окружения в стабилизации их ионов. Высокая оксофильность, большие ионные радиусы этих элементов, а также высокая реакционная способность их производных накладывают определенные ограничения на способы синтеза и типы применяемых карбеновых лигандов. В связи с этим особое значение имеет подбор лигандного окружения атома металла методами молекулярного дизайна.

1.1. Тенденции в исследованиях карбеновых комплексов тяжелых щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов.

Близость химических свойств и ионных радиусов тяжелых металлов II группы (Ca, Sr, Ba) и двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm) во многом определила основные направления развития исследований карбеновых комплексов на их основе. Первые публикации в данной области начали выходить через несколько лет после разработки в 1991 году группой Ардуэнго первого стабильного свободного N-гетероциклического карбена, (1,3-бис(1-адамантил)имидазол-2-илидена (**1**)) [37]. Большинство работ 1990-х годов, посвящённых карбеновым комплексам щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов, включали синтез их хорошо известных циклопентадиенильных производных с простейшими Ардуэнговскими карбенами и исследование их физико-химических свойств – в частности, механизмов связывания карбена с металлом. На следующем этапе развития химии карбеновых

производных щелочноземельных металлов и лантаноидов произошёл качественный рост разнообразия лигандов, синтетических методов и поиска потенциального применения получаемых комплексов. В настоящее время в области данного, уже весьма сформированного направления координационной химии сильно возросло количество публикаций, посвященных исследованиям реакционной способности карбеновых производных щелочно- и редкоземельных металлов и их возможного применения в качестве катализаторов. Данный факт связан, в первую очередь, с общим развитием координационной химии металлов II группы и лантаноидов и ростом разнообразия их карбеновых производных.

Графическое представление числа структурно охарактеризованных примеров карбеновых комплексов металлов II группы и двухвалентных лантаноидов на временной шкале (Схема 1), а также перечень карбеновых лигандов, применяемых для синтеза (Схема 2), позволяют сделать вывод об активном интересе к данным соединениям со стороны многих исследовательских групп и проследить основные тенденции молекулярного дизайна карбеновых производных щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов.

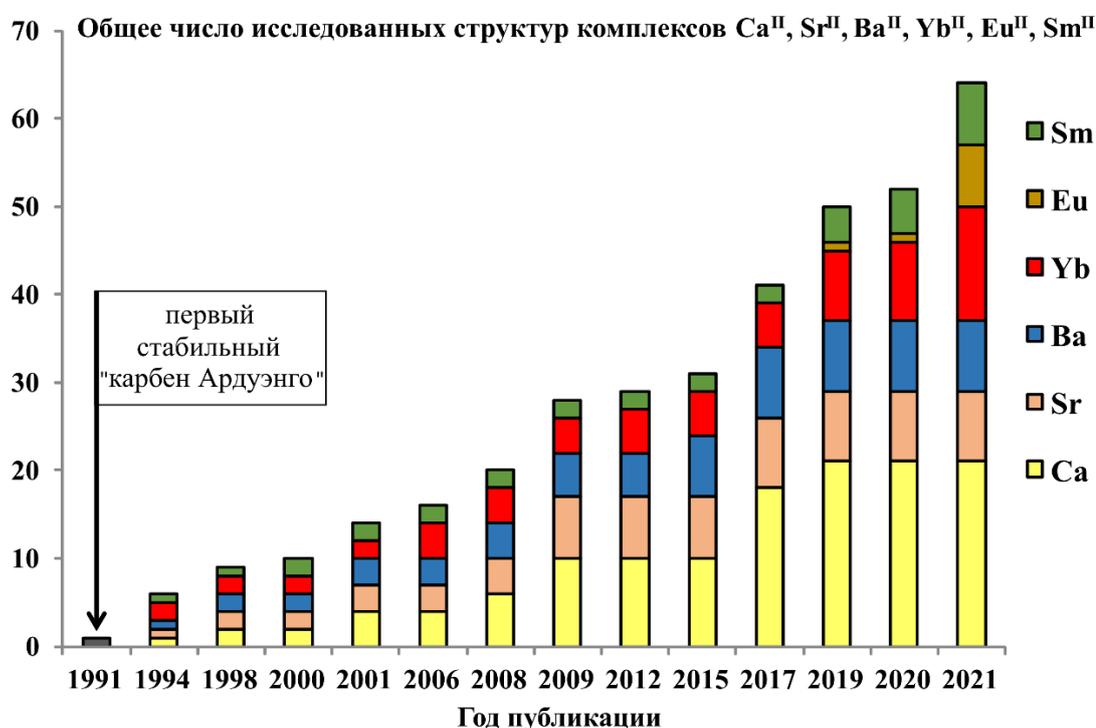


Схема 1. Развитие химии карбеновых производных щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов.

Как можно понять из анализа публикаций, наиболее популярными карбеновыми лигандами являются классические карбены Ардуэнго, в то же время наблюдается тенденция к поиску более донорных и прочно связывающихся с металлоцентром полидентатных карбеновых лигандов (Схема 2).

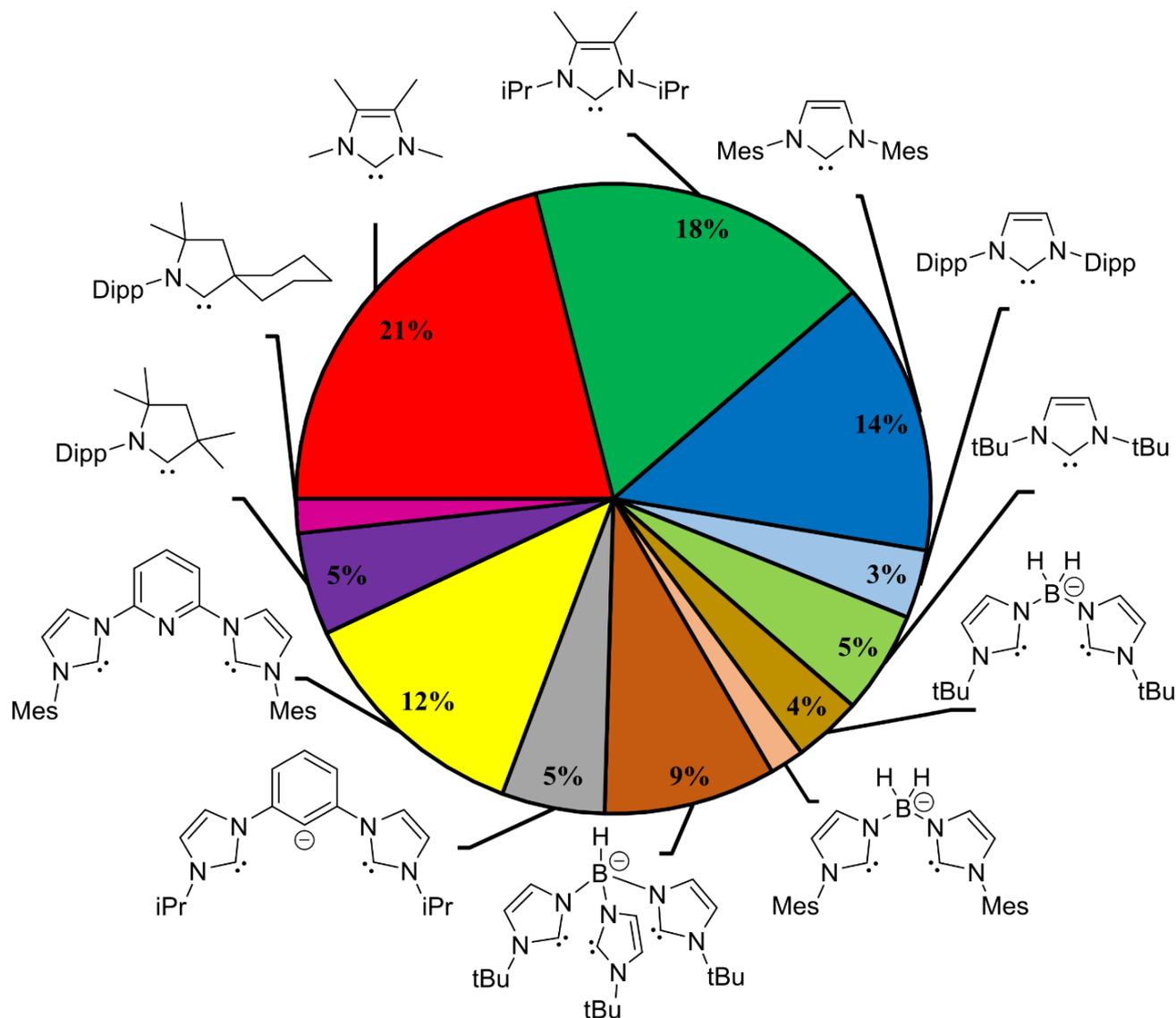


Схема 2. Структурное разнообразие лигандов использованных для синтеза карбеновых производных Ca, Sr, Ba, Yb, Eu, Sm в период с 1994-2022 гг.

Благодаря близости ионных радиусов и химических свойств тяжелых щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm), в развитии исследований их карбеновых производных наблюдаются схожие тенденции. Относительно слабое связывание карбенового лиганда с металлоцентром за счёт σ -донирования электронной плотности карбенового

углерода на металл при отсутствии обратного π -донирования накладывает значительные ограничения на устойчивость производных щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов по сравнению с d-переходными металлами (Схема 3).

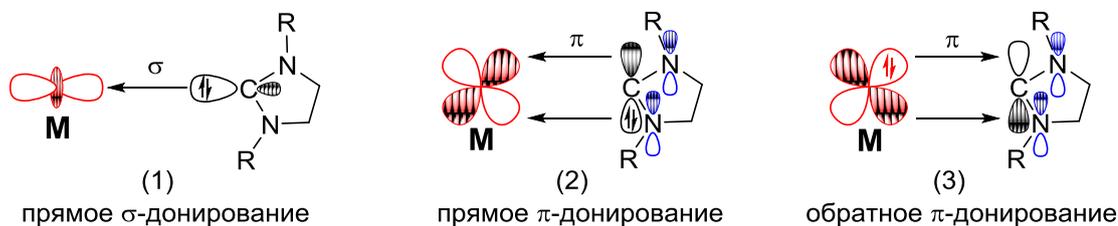


Схема 3. Механизмы связывания карбеновых лигандов с металлами.

Несмотря на это, наблюдается постоянный рост интереса к карбеновым производным РЗЭ и щелочноземельных металлов, что обусловлено перспективностью их применения в целом ряде каталитических превращений. Поскольку основным механизмом связывания карбенового лиганда с непереходными металлами или лантаноидами является прямое σ -донирование, оптимальным выбором для создания устойчивых производных данных металлов являются стабильные и в то же время сильные σ -донорные карбены. В данном литературном обзоре рассмотрены основные работы в данной области исследований, включающие синтез, исследование строения, физико-химических свойств и реакционной способности карбеновых производных Ca, Sr, Ba и Yb, Eu, Sm.

1.2. Комплексы тяжелых щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с карбеновыми лигандами.

Первое сообщение о комплексах щелочноземельных металлов, содержащих координированные N-гетероциклические карбеновые лиганды, относится к 1993 году. В этой короткой статье, был описан синтез и исследование двух аддуктов диэтилмагния с нуклеофильными стабильными карбенами, разработанными несколькими годами ранее в научной группе Ардуэнго [38]. По реакциям Et_2Mg с эквимольными количествами 1,3-бис(1-адамантил)имидазол-2-илидена (**1**) и 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илидена (**2**) в растворе толуола при

комнатной температуре были получены два первых карбеновых аддукта магния различного строения (Схема 5).

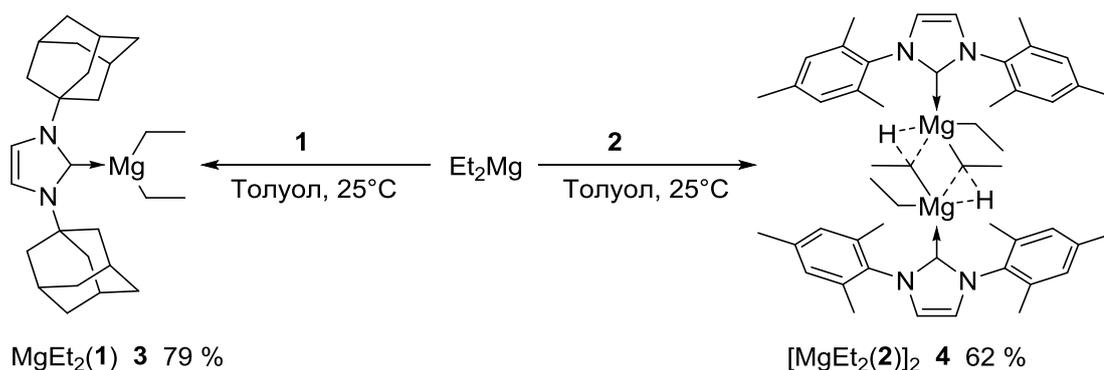


Схема 5. Синтез первых карбеновых аддуктов магния **3-4**.

Полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллические соединения, термически устойчивые, но чувствительные к влаге и кислороду воздуха, обладающие температурами плавления 145-148°C ($\text{MgEt}_2(1)$) и 360-363°C ($[\text{MgEt}_2(2)]_2$). Согласно данным рентгеноструктурного исследования, выполненного авторами, комплекс **2** в кристаллическом состоянии обладает димерной структурой, образованной мостиковыми CH_2 -атомами углерода этильных групп. При этом в 4-х членном $(\text{Mg}-\text{C})_2$ фрагменте димера наблюдается небольшая асимметрия (расстояния $\text{Mg}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ составляют 2.258 Å и 2.338 Å), а также наличие агостических взаимодействий (расстояния $\text{Mg}\cdots\text{H}(\text{CH})\text{CH}_3$ составляют 2.164 Å). Расстояние $\text{Et}_2\text{Mg}-\text{C}(2)$ составляет 2.279 Å. Результаты ^{13}C ЯМР исследования данных комплексов показали значительное (25-30 м.д.) смещение сигнала C^2 -углерода карбеновых лигандов в сторону сильного поля по сравнению со свободным NHC ($\delta_{\text{C}2}(\text{C}_6\text{D}_6, \text{м.д.}) = 211.4$ (**1**); 180.1(**3**); 219.7 (**2**); 194.8 (**4**)). Также авторами было отмечено, что различие формы сигналов протонов этильных групп производного $[\text{MgEt}_2(2)]_2$ в растворе бензола- d_6 и ТГФ- d_8 , а именно сильное уширение сигналов в последнем случае, может быть связано с разрушением димерной структуры исследуемого комплекса в присутствии координирующего растворителя ТГФ- d_8 .

Некоторое время спустя, в 1998 году, вышло развёрнутое исследование включающее синтез и изучение строения комплексов металлоценовых

производных всей группы щелочноземельных металлов с 1,3,4,5-тетраметилимидазол-2-илиденом (5) [39]. Путём реакций бис(пентаметилциклопентадиенильных) производных щелочноземельных металлов [40,41] 1 или 2 эквивалентами свободного карбена (5) [42] в растворе бензола или толуола были получены соответствующие аддукты с магнием, кальцием, стронцием, барием, содержащие один и два координированных лиганда (Схема 6).

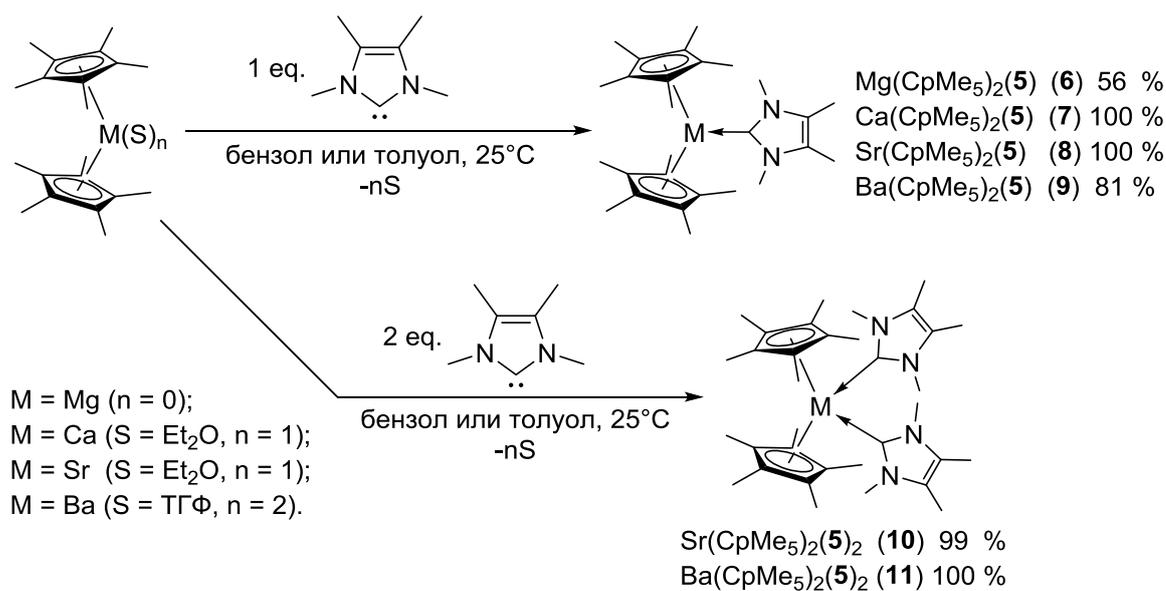


Схема 6. Синтез серии металлоценовых комплексов **6-11**.

Все полученные комплексы, представляют собой прозрачные кристаллические вещества с различными температурами плавления: 197-199°C (6, Mg), 298-301°C (7, Ca), 291-294°C (8, Sr), 257-259°C (9, Ba), 301-303°C (10, Sr), 239-241°C (11, Ba).

По данным РСА, в комплексах **6-8** металлоцентр находится в тригонально-планарном координационном окружении, при этом геометрия координационного окружения бария в Ba(CpMe₅)₂(5) (9) близка к тригонально-пирамидальной, а вектор Cp₂Ba←C(NHC) лежит вне плоскости имидазольного кольца. Расстояния Cp₂M–C(5) обусловлены ионными радиусами металлов и лежат в диапазоне 2.194–2.951 Å (Mg–Ba). Также соединения M(CpMe₅)₂(5) (M = Mg, Ca, Sr, Ba) обладают изоморфной структурой. В случае четырёхкоординационного аддукта Sr(CpMe₅)₂(5)₂, атом стронция находится в искаженно-тетраэдрическом

окружении, образованном двумя циклопентадиенильными и двумя карбеновыми лигандами. Авторы отметили сильное сходство в строении изоморфных комплексов $\text{Sr}(\text{CpMe}_5)_2(\mathbf{5})_2$ и $\text{Sm}(\text{CpMe}_5)_2(\mathbf{5})_2$ [43], что может быть объяснено близостью ионных радиусов металлов. Расстояния $\text{Cp}_2\text{Sr}-\text{C}(\mathbf{5})$ практически эквивалентны и составляют 2.854 Å и 2.868 Å. Данные ^{13}C ЯМР исследования комплексов $\text{M}(\text{CpMe}_5)_2(\mathbf{5})$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{M}(\text{CpMe}_5)_2(\mathbf{5})_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) демонстрируют смещение сигнала C^2 -карбенового углерода в область слабого поля при переходе от магния к барию: $\delta_{\text{C}2}$ (C_6D_6 , м.д.) = 185.7 (**6**, Mg); 196.2 (**7**, Ca); 198.2 (**8**, Sr); 203.5 (**9**, Ba); 203.7 (**10**, Sr); 208.8 (**11**, Ba)). Наблюдаемый эффект чётко продемонстрировал тенденцию уменьшения σ -донорного взаимодействия между карбеновым углеродом лиганда **5** и щелочноземельным металлоцентром с увеличением ионного радиуса металла и количества координированных карбенов.

Данные исследования получили продолжение в публикации группы Шумана, датированной 2001 годом. Для создания карбеновых комплексов щелочноземельных металлов был использован схожий по строению с **5**, но более объёмный лиганд – 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден **12** [44]. Авторы применили стандартный синтетический подход, заключающийся в реакции свободного карбена **12** с соответствующими металлоценовыми производными: $(\text{CpMe}_4)_2\text{Mg}$, $(\text{CptBuSiMe}_3)_2\text{Mg}$, $(\text{CpMe}_4)_2\text{Ca}(\text{NH}_3)(\text{TГФ})$, $(\text{CpMe}_4\text{iPr})_2\text{Ca}(\text{TГФ})$, $(\text{CpMe}_5)_2\text{Sr}(\text{TГФ})$, $(\text{CpMe}_4\text{tBu})_2\text{Ba}(\text{TГФ})_2$ (Схема 7). Аддукты щелочноземельных металлов **13-18** с карбеновым лигандом **12** были выделены путём кристаллизации из их растворов в толуоле с высокими выходами (75-91%). Было отмечено, что в случае синтеза карбенового аддукта бария $\text{Ba}(\text{CpMe}_4\text{tBu})_2(\mathbf{12})$, замещение двух координированных молекул ТГФ на лиганд **12** требует кипячения в растворе толуола в течение 12 часов.

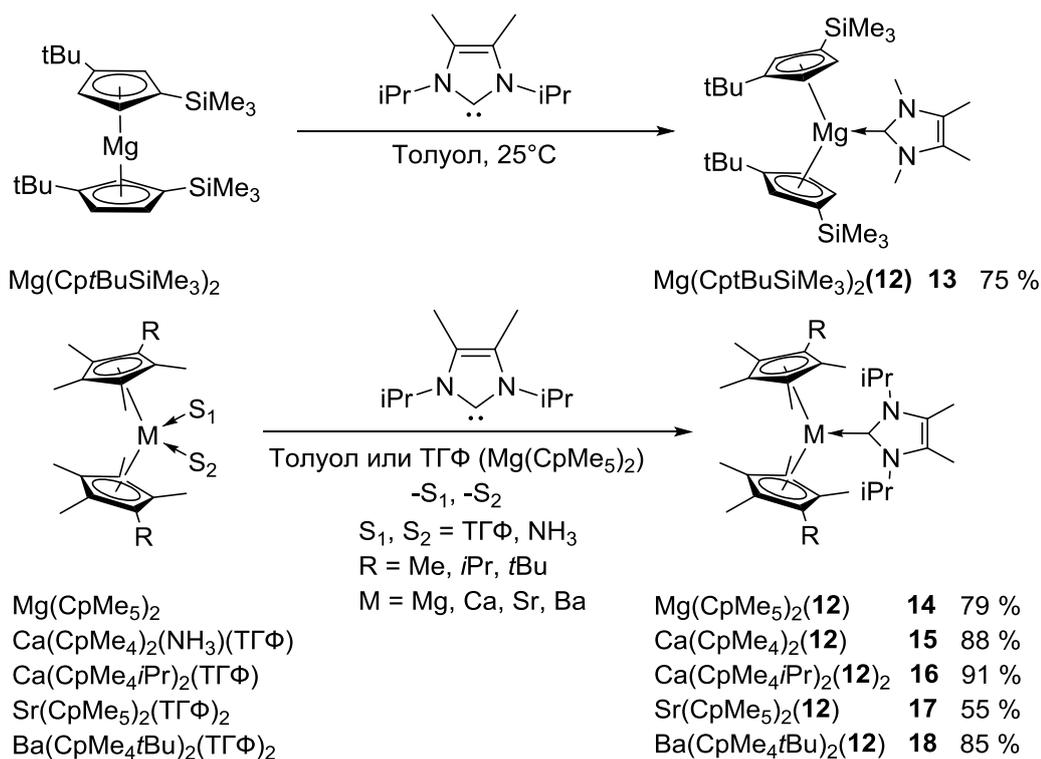


Схема 7. Синтез серии металлоценовых комплексов **9-14**.

Полученные соединения были изучены методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР спектроскопии и продемонстрировали схожее строение в сравнении с аналогичными металлоценовыми производными щелочноземельных металлов [39]. Катионы металлов также находятся в искаженном тригонально-планарном окружении (со значительными отличиями в случае бария), а расстояния $\text{Cp}_2\text{M}-\text{C}(\text{NHC})$ составляют 2.23 Å, 2.59 Å, 2.66/2.67 Å, 2.77 Å, 3.00 Å для **14** (Mg), **15** (Ca), **16** (Ca), **17** (Sr), **18** (Ba), соответственно. Применение лиганда **12**, обладающего большим стерическим объёмом по сравнению с **5**, и наличие объёмных заместителей в циклопентадиенильных фрагментах привело к некоторому увеличению расстояний $\text{Ca}-\text{C}(\text{NHC})$ в комплексах **15** и **16** по сравнению с $\text{Ca}(\text{CpMe}_5)_2(\mathbf{5})$ ($\text{Ca}-\text{C}(\text{NHC})$ 2.56 Å), и, напротив, к незначительному уменьшению в случае **17** по сравнению с комплексом $\text{Sr}(\text{CpMe}_5)_2(\mathbf{5})$ ($\text{Sr}-\text{C}(\text{NHC})$ 2.85–2.87 Å), в котором атом стронция находится в искаженном тетрагональном окружении.

Результаты ¹³C ЯМР исследования демонстрируют аналогичную ранее отмеченной тенденции картину смещения сигнала C²-карбенового углерода в

область слабого поля при переходе от магния к барию: δ_C (C_6D_6 , м.д.) = 190.5 (**15**, Ca); 195.9 (**16**, Ca); 200.4 (**17**, Ba). Стоит отметить, что в случае с (**14**, Mg), (**17**, Sr) авторы не наблюдали сигналов C^2 -карбенового углерода, что может быть связано с большим временем релаксации, характерным для C^2 -углерода в некоторых карбеновых комплексах [45].

Немного позднее широкую известность приобрели исследования группы профессора Майкла Хилла, опубликовавшей в 2008 году исследование способов получения амидных комплексов щелочноземельных металлов с карбенами Ардуэнго и их стабильности в растворе [46]. Обобщив ранее известные подходы к синтезу комплексов щелочно- и редкоземельных металлов, авторы выделили три основных направления:

- 1) лигандный обмен – замещение координированного растворителя в составе металлокомплекса на свободный карбен;
- 2) депротонирование соли имидазолия с использованием металлокомплекса с основными лигандами, выступающими в роли депротонирующих агентов;
- 3) перенос карбенового лиганда с одного металла на другой.

Авторы рассмотрели одностадийный подход к синтезу карбеновых комплексов щелочноземельных металлов, заключающийся во взаимодействии хлорида 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолия (**2**·HCl) и бисамидных производных $M[N(SiMe_3)_2]_2(TGF)_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$). Предполагалось, что механизм образования соответствующих аддуктов протекает через стадии депротонирования соли имидазолия *in situ* с образованием смешанного амид-хлоридного аддукта и последующего переноса карбена на непрореагировавший бисамидный комплекс или метатезиса хлоридного и амидного лигандов. Также было показано, что промежуточный хлорид-амидный комплекс кальция подвергается перераспределению лигандов в растворе дейтерированного толуола при 60°C за 14 часов, что приводит к низкому выходу (8%). Проведение реакции бисамида кальция с хлоридом 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазолия (**19** HCl) не позволило выделить из реакционной смеси желаемый карбеновый аддукт с высоким выходом, при этом комплекс $Ca[N(SiMe_3)_2]_2$ (**19**) был получен

альтернативным способом при помощи замены координированного ТГФ на карбеновый лиганд с выходом 52%. (Схема 8).

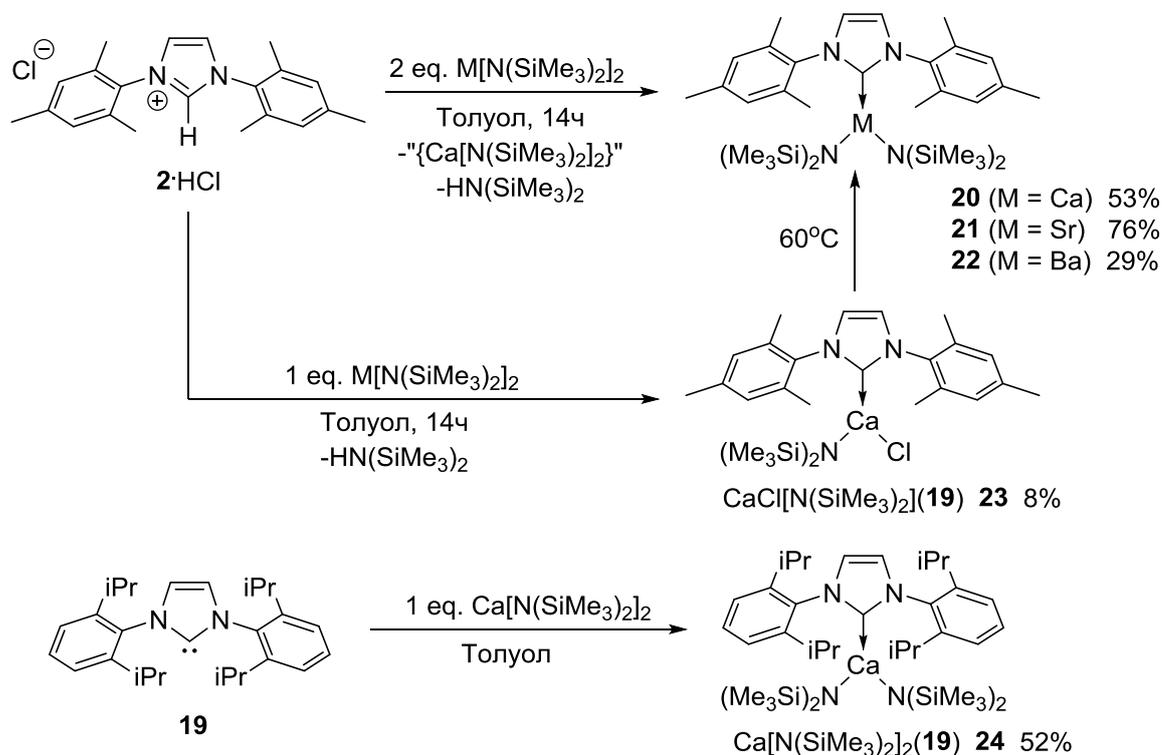


Схема 8. Синтез комплексов 20-24.

Кристаллические образцы комплексов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{2})$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{19})$ были получены кристаллизацией из их растворов в гексане и исследованы методом РСА. Монокристаллические образцы амид-хлоридного комплекса $\text{CaCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\mathbf{2})$ были выделены из его раствора в C_6D_6 . В серии аддуктов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{2})$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) металлоцентры находятся в тригонально-планарном координационном окружении (углы N-M-N: Ca 120° ; Sr 120° ; Ba $118,8^\circ$) с почти перпендикулярным расположением плоскости амидных лигандов по отношению к карбеновому фрагменту (двугранные углы N-M-C-N: Ca $75,7^\circ$; Sr $75,6^\circ$; Ba $68,6^\circ$ и $85,5^\circ$). Диапазон расстояний M-C (Ca-C $2,598$ ($\mathbf{2}$) Å; Sr-C $2,731$ ($\mathbf{3}$) Å; Ba-C $2,915$ ($\mathbf{4}$) Å) аналогичен ранее наблюдаемому в серии комплексов **14-18**. Увеличение расстояния Ca-C на 1.2% и изменение диэдральных углов (N-M-C-N: $46,9^\circ$ и $57,6^\circ$) в комплексе, содержащем координированный карбен **19**, по сравнению с аналогом **2** авторы связывают с большим объемом лиганда **19**. В случае мезитильных заместителей при

имидазольном ядре карбенового лиганда наблюдаются короткие контакты между металлом и орто-метильными группами мезитильного фрагмента (M-C(Me), M = Ca: 2.598 (2) Å; Sr: 2.731 Å). Подобные короткие контакты также характерны для ряда аналогичных карбеновых комплексов лантаноидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3$ (Ln = Y, La) [47]. Важной частью данной работы также является исследование взаимодействий полученных карбеновых аддуктов с другими основаниями Льюиса в растворе. Это дополняет исследования группы Херманна [39], указавшее на увеличение смещения сигнала карбенового углерода ^{13}C в ЯМР спектрах комплексов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**) (M = Ca, Sr, Ba) относительно свободного карбена в область слабого поля при увеличении льюисовской кислотности металлоцентра в ряду $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ [48,49]. Методом ЯМР спектроскопии было продемонстрировано, что в ряде комплексов наблюдается замещение координированного карбенового лиганда на основания Льюиса и образование смеси аддуктов различного состава (Схема 9).



Схема 9. Лигандный обмен в комплексах кальция с карбеновыми лигандами.

Так, при реакции двух эквивалентов 2-метоксиэтиламина, бис(пара-метилфенил)фосфина или дифениламина с $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**19**) наблюдалась декоординация карбенового лиганда. При взаимодействии $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**) (M = Ca, Sr, Ba) с трифенилфосфиноксидом также наблюдалось замещение свободного карбена, однако в случае трифенилфосфина и тетрагидрофурана декоординации ННС не наблюдалось. В то же время попытки синтезировать бис(карбеновый) аддукт кальция не увенчались успехом, несмотря на 2.1-кратный избыток карбенового лиганда в растворе $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{ТГФ})_2$. Таким образом, было продемонстрировано, что координация карбенов Ардуэнго сохраняется в растворе, однако в случае реакции с протонными субстратами и/или основаниями Льюиса в каталитически релевантных условиях наблюдается лигандный обмен и диссоциация карбенового комплекса.

В продолжение исследований данных исследований, в 2009 году группой Майкла Хилла были опубликованы три статьи о синтезе различных производных щелочноземельных металлов, содержащих координированные карбеновые лиганды [50–52]. Авторы предположили, что использование анионных бис- и трис(имидазолин-2-илиденил)боратных лигандов позволит предотвратить нежелательный лигандный обмен в комплексах щелочноземельных металлов. Препараты боратных карбеновых лигандов, полученные по общей методике, использовались в качестве исходных реагентов для синтеза карбеновых комплексов (Схема 10) [53].

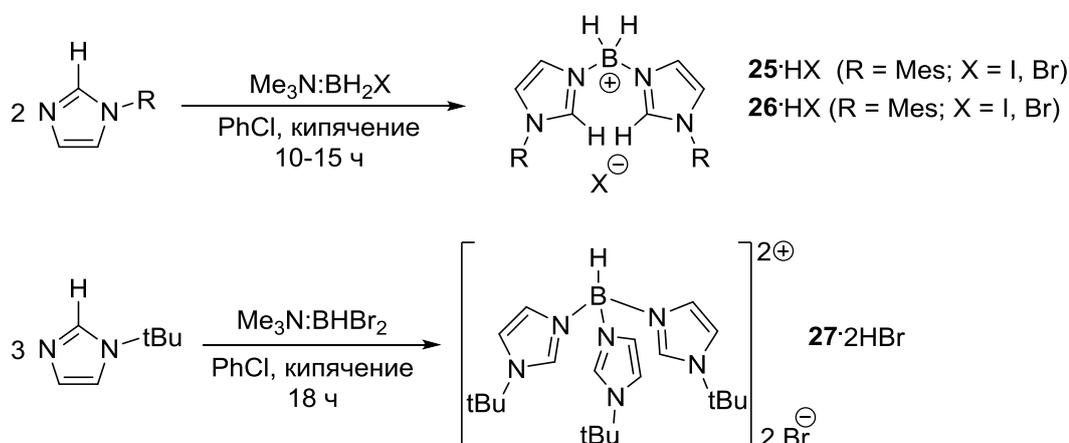


Схема 10. Синтез боратных лигандов **25**·HX (X = I, Br), **26**·HX (X = I, Br), **27**·2HBr.

Целевые координационные производные кальция и стронция были получены путём одностадийного многокомпонентного синтеза, заключающегося в добавлении ТГФ к смеси прекурсора карбенового лиганда, дигалогенида металла и бис(триметилсилил)амида калия в соотношении 1:1:3. (Схема 11).

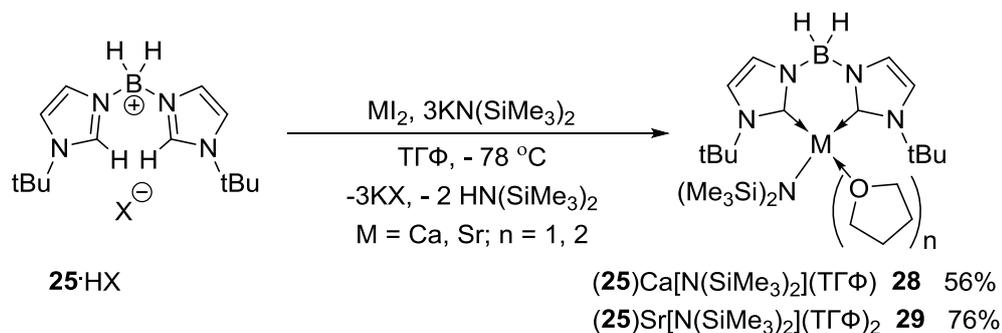


Схема 11. Синтез комплексов **28** и **29**.

Соединения $(25)M[N(\text{SiMe}_3)_2](\text{ТГФ})_n$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}; n = 1 (\text{Ca}), 2 (\text{Sr})$) были выделены с умеренными выходами (50-70%) из их растворов в гексане и исследованы методами ЯМР и РСА. Характеристические сигналы карбеновых атомов углерода 195 м.д. $\text{Ca-C}(\text{NHC})$ и 201.5 м.д. $\text{Sr-C}(\text{NHC})$ аналогичны ранее известным для схожих карбеновых аддуктов. ЯМР-эксперименты при разных температурах показали наличие агостических взаимодействий M-H-B и диастереотопной BH_2 -группы с барьером вращения между конформациями $\Delta G = 48.7$ кДж/моль при 238 К. Схожие взаимодействия M-H-B ранее наблюдались в бис(пиразолил)боратных комплексах [54].

Согласно данным РСА, в комплексе $(25)\text{Sr}[N(\text{SiMe}_3)_2](\text{ТГФ})_2$ атом стронция находится в искаженном псевдооктаэдрическом окружении, при этом наблюдается связывание лиганда по η^3 -типу. Расстояния $\text{Sr-C}(\text{NHC})$ составляют 2.757(4) и 2.739(3) Å и сравнимы с ранее измеренными для комплексов с нейтральными карбенами [39]. Слабое взаимодействие между атомом стронция и протоном BH_2 -группы характеризуется расстоянием M-H , составляющим 2.87(3) Å, что находится в диапазоне, характерном для ранее описанных боргидридных производных Sr [55,56].

Изменение соотношения реагентов с целью получения иодидных комплексов Ca, Sr привело к образованию соответствующих гомолептических боратных комплексов $(25)_2M(\text{ТГФ})$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) (Схема 12).

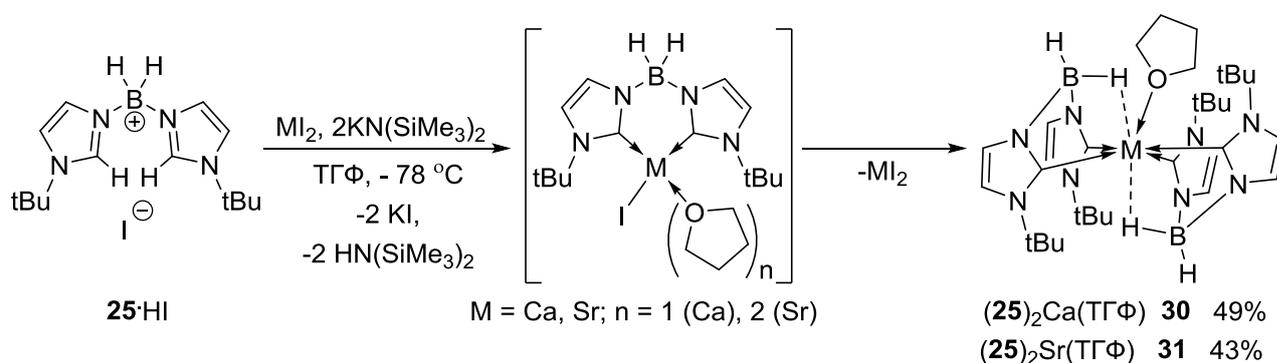


Схема 12. Синтез комплексов 30, 31.

Гомолептические производные **30** и **31** продемонстрировали аналогичные **28** и **29** закономерности связывания металлов с лигандом, что выражается в

схожих величинах химических сдвигов для карбеновых углеродов (Ca-C(NHC): 195.0 м.д.; Sr-C(NHC): 198.9 м.д.) и наличии агостических взаимодействий М-Н-В. Диапазон расстояний Ca-C составляет 2.583(3)-2.646(4) Å, как и для ранее опубликованных карбеновых комплексов кальция (NHC)CaX₂ (NHC = **5**, **12**, **2**, **19**; X = CpMe₅, N(SiMe₃)₂) [39,46] и бис(иминофосфоранил)метанидного производного кальция: 2.528(2)-2.805(1) Å [57].

Использование более объёмного карбенового лиганда привело к образованию аналогичного комплекса, однако он оказался неустойчивым при комнатной температуре и был охарактеризован только методом ЯМР, показавшим наличие характеристического сигнала Ca-C(NHC) ($\delta_c = 196.0$ м.д.). При этом авторам удалось описать структуру более устойчивого димерного иодидного комплекса, выделенного из реакционной смеси (Схема 13).

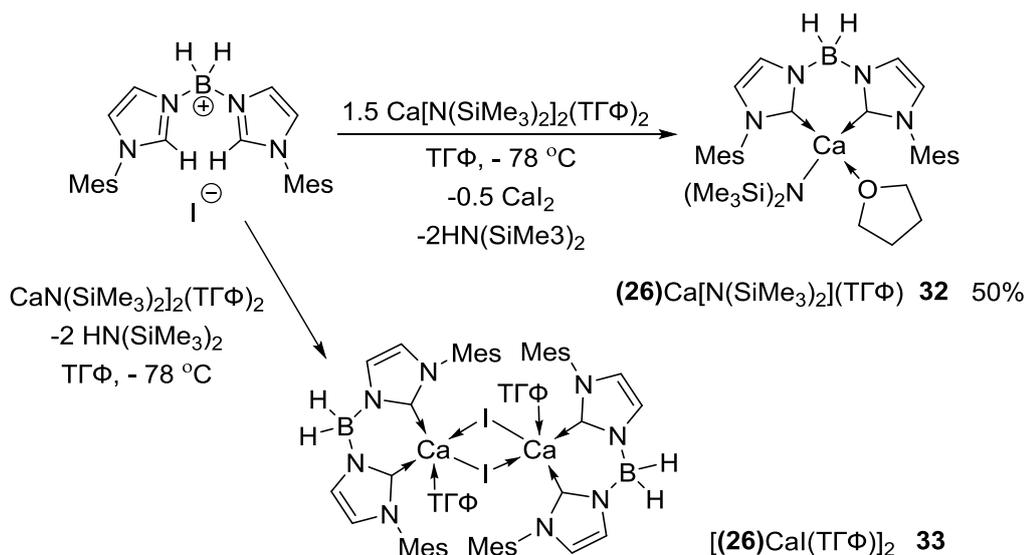


Схема 13. Синтез комплексов **32**, **33**.

Боратные лиганды реализуют тридентатный режим координации, в то время как присутствие иодидных лигандов подчеркивает склонность к процессам перераспределения лигандов в случае тяжелых щелочноземельных металлов. Для описания строения и механизмов связывания лигандов с металлоцентром авторами были применены DFT-расчёты, подтвердившие преимущественно ионный тип связи М-С с σ -донированием электронной плотности атома

карбенового углерода на атом металла и частично гидридный характер взаимодействий $M \cdots H-B$.

Логическим продолжением данной работы являлся переход к более объёмным полидентатным боратным лигандам, обеспечивающим стерическую защиту металлоцентра от реакций перераспределения лигандов. Используя аналогичный подход к синтезу комплексов, заключающийся в депротонировании прекурсора карбенового лиганда **27**·2HBr *in situ* при температуре -78°C и последующих реакций с ионидами соответствующих металлов, были получены соответствующие амидные производные **34-37**. В ряде случаев (Sr, Ba) наблюдалось расщепление связи B-N лиганда и координация 1-третбутилимидазольного фрагмента на металл. (Схема 14).

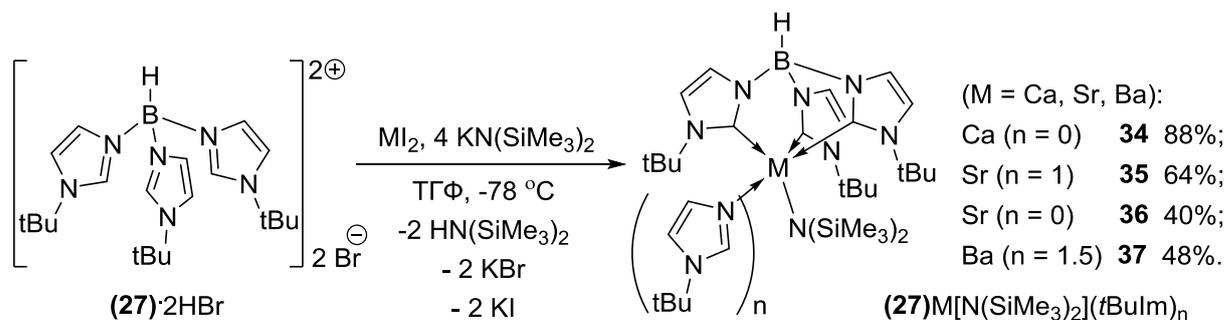


Схема 14. Синтез амидных комплексов **34-37**.

Кристаллические образцы соединений **34-37** были выделены из их растворов в толуоле при -20°C в выходами 48-88%. Данные ЯМР-исследования полученных комплексов продемонстрировали диапазон химических сдвигов характеристических сигналов $M-C(\text{NHC})$, аналогичный ранее опубликованным для подобных производных [39]: 196.2 м.д. (**34**), 201.5 м.д. (**35**), 198.7 (**36**), 205.9 м.д. (**37**). Наличие анионного боратного фрагмента в лиганде не оказывает значительного влияния на характер связывания карбенового углерода с металлоцентром. Строение полученных соединений было установлено методом рентгеноструктурного анализа. В комплексе $(27)\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{tBuIm})$ (**35**) атом стронция находится в искаженном квадратно-пирамидальном координационном окружении, в котором одно из плеч лиганда занимает аксиальное положение.

Расстояния Sr-C(NHC) составляют 2.776(3), 2.811(3), 2.749(3) Å и схожи с величинами, ранее опубликованными для карбеновых комплексов Sr [39,46].

В кристаллической ячейке соединения **37** присутствуют две различные молекулы, содержащие один или два координированных имидазольных фрагмента. В первом случае строение комплекса бария (**27**)Ba[N(SiMe₃)₂](*t*BuIm) аналогично производному стронция **35**. Во второй молекулярной единице (**27**)Ba[N(SiMe₃)₂](*t*BuIm)₂ атом бария находится в сильно искаженном псевдооктаэдрическом окружении, образованном «лицевой» (*fac*-) координацией трёх карбеновых фрагментов тридентатного лиганда, бис(триметилсилил)амидным фрагментом и двумя координированными молекулами 1-третбутилимидазола. Как и в стронциевом аналоге **35** C₃-симметричный карбеновый лиганд связывается с металлом по κ³-типу. Незначительные отклонения от идеальной C₃-симметрии для (**27**)M[N(SiMe₃)₂](*t*BuIm)_n (M = Sr, Ba; n = 1 (Sr), 1.5 (Ba)) обусловлены в первую очередь особенностями упаковки молекул в кристаллическую ячейку.

Расстояния Ba-C(NHC) в производном **37** составляют 2.977(3), 2.947(3), 2.978(3) Å и 2.904(3), 2.934(3), 2.953(3) Å (для молекул 1 и 2 в одной кристаллической ячейке), что сопоставимо с ранее известными для карбеновых комплексов бария, исследованных группой Ардуэнго [39] и авторами настоящего исследования [46].

Синтез гетеролептических иодидных комплексов кальция на базе лиганда **27** был осуществлён аналогично **35** и **37** с использованием 3-х эквивалентов KN(SiMe₃)₂. В результате в соотношении 9:1 были получены мономерные производные (**27**)CaI(*t*BuIm) и (**27**)CaI(ТГФ) и разделены дробной кристаллизацией из толуола при -20 °С, соединение **38** было выделено с выходом 68%) (Схема 15).

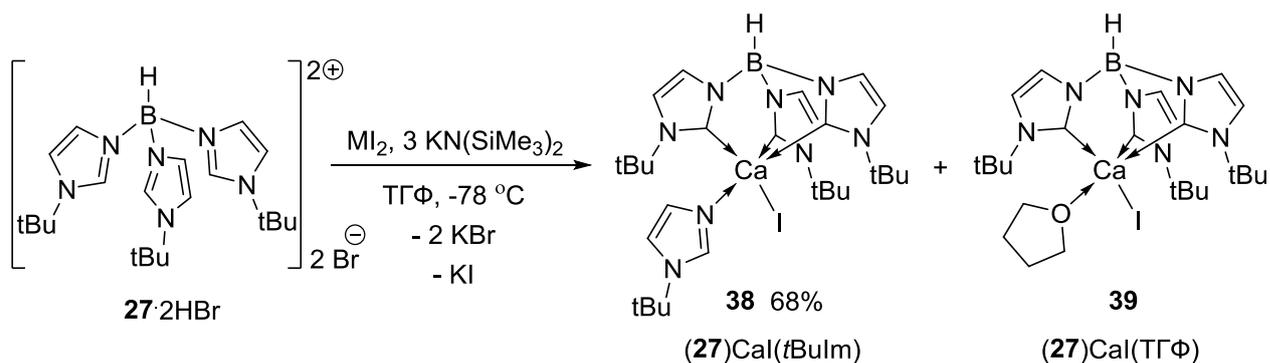


Схема 15. Синтез комплексов кальция **38-39**.

Исследование строения соединений **38** и **39** показало аналогичный **33** и **37** набор структурных особенностей. По данным ^{13}C ЯМР, для **38** и характеристический химический сдвиг координированных атомов углерода карбенового лиганда составляет 195.5 м.д. и лежит в стандартном диапазоне для карбеновых комплексов кальция [39]. Соединение **39** также было охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа, который продемонстрировал аналогичную **34** и **37** картину κ^3 -связывания карбенового лиганда с металлоцентром и сильно искаженное квадратно-пирамидальное координационное окружение. Расстояние Ca-I составляет 3.0490(9) Å незначительно отличается в меньшую сторону по сравнению с исследованными ранее иодидными производными [58–61]. Расстояния Ca-C(NHC) составляют 2.582(5), 2.510(5), 2.526(4) Å и лежат в стандартном диапазоне для карбеновых аддуктов кальция [44].

Производные кальция и стронция $[(27)\text{CaBr}]_2$ и $(27)_2\text{Sr}$ были получены аналогично **38** и **39** с использованием 1.5 эквивалентов бис(триметилсилил)амидов соответствующего металла и 1 эквивалента прекурсора лиганда **27·2HBr** в ТГФ при низкой температуре (Схема 16). Кристаллические образцы соединений **40** и **41** были получены из их растворов в толуоле при -20°C с выходами 69 и 54%, соответственно.

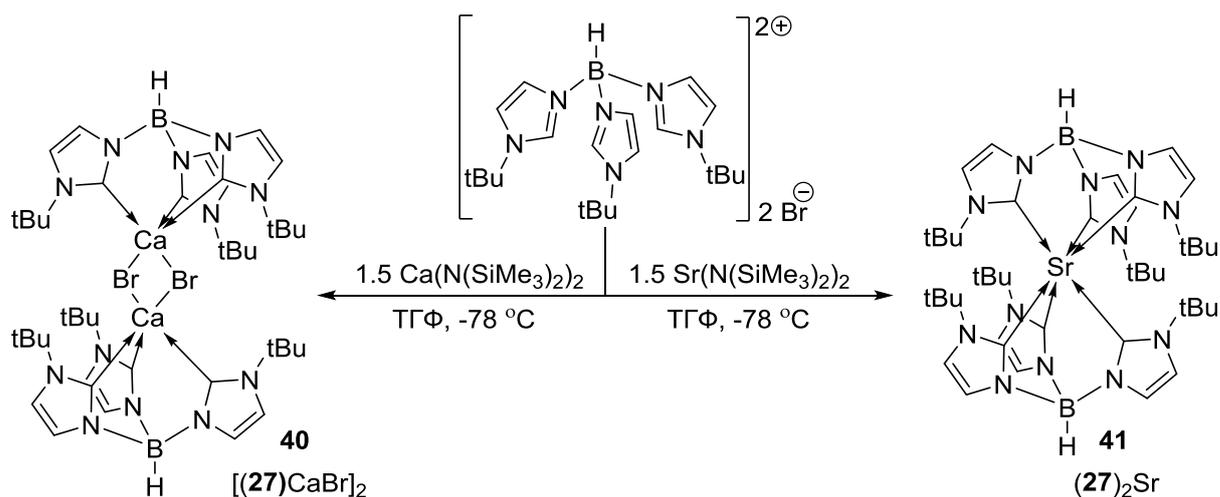


Схема 16. Синтез комплексов **40** и **41**.

Согласно данным $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР, характеристические сигналы карбеновых углеродов М-С(НМС) составляют 199.4 м.д. для **40** (Ca) и 201.6 м.д. для **41** (Sr). Так же, как в комплексах **35**, **37**, **39**, в соединении **40** металл находится в сильно искаженном квадратно-пирамидальном окружении [62]. Расстояния Ca-Br составляют 2.8930(4) и 2.9040(4) Å, что близко к известным ранее простейшим бромидным производным кальция $[(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{Ca}(\text{ТГФ})_3\text{Br}]_2$, $\text{CaBr}_2(\text{ТГФ})_4$ [63]. Расстояния Ca-C(НМС) составляют 2.544, 2.564, 2.559 Å, в чем не демонстрируют значимых отличий от других карбеновых аддуктов кальция [46]. В отличие от комплекса кальция **40**, соединение **41** является мономерным и гомолептическим, при этом атом стронция находится в октаэдрическом окружении, образованном двумя симметрично связанными тридентатными боратными лигандами, обладающими C_3 -симметрией относительно оси B-Sr-B. Расстояния Sr-C(НМС) в **41** составляют 2.810, 2.802(3), 2.805(3) Å и практически идентичны таковым в комплексе $(\text{27})\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{tBuIm})$. Во всей серии соединений величины N-B-N углов в лиганде изменяются незначительно в диапазоне от 109.5 (4)° до 113.2 (2)°, что указывает на относительную жесткость данного типа лигандов. Таким образом, авторами были получены и исследованы карбеновые комплексы кальция, стронция, бария с би- и тридентатными анионными боратными карбеновыми лигандами. Было показано, что их получение сопряжено с определенными трудностями, связанными с расщеплением связи B-N карбенового

лиганда и образованием ряда побочных продуктов, при этом соотношение исходных реагентов оказывает сильное влияние на образование целевых производных щелочноземельных металлов. Рентгеноструктурные исследования серии комплексов **35**, **37**, **38**, **39**, **40**, **41** также подтвердили общие закономерности связывания карбеновых лигандов с щелочноземельными металлами.

Одновременно с повышением интереса к новым типам ННС-лигандов, группой Зои Тёрнер был осуществлён синтез и исследование комплексов Mg, Ca, Sr, Ba с СААС-лигандами, что отражено в публикациях 2015-2016 годов [64]. Комплексы $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**42**) ($M = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**43**) ($M = \text{Mg}, \text{Ba}$) были получены по стандартной методике замещения ТГФ на карбеновый лиганд (Схема 17).

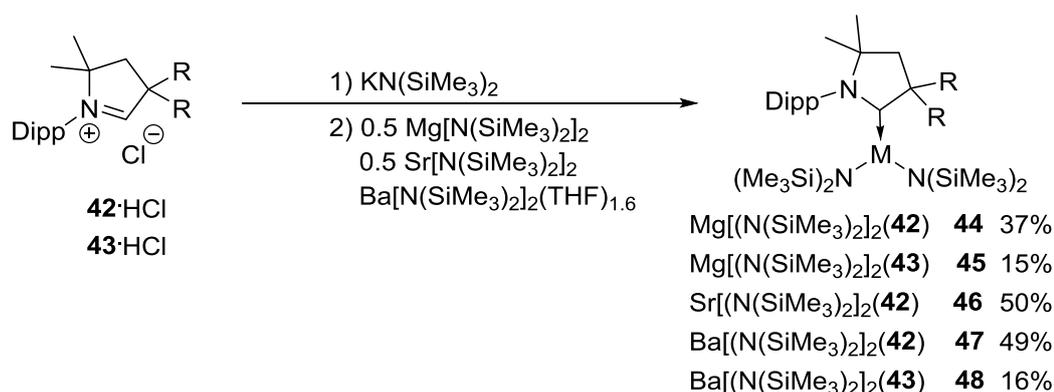


Схема 17. Синтез комплексов **44-48**.

Рентгеноструктурный анализ комплексов **44**, **45**, **47**, **48** продемонстрировал сходство строения трёхкоординационных амидных производных с ранее описанными аналогами [46]. Комплексы магния **44** и **45** имеют мономерное строение, при этом катионы магния находятся в искаженном тригонально-планарном координационном окружении, на что указывают величины валентных углов: $\text{C}(\text{CAAC})\text{-Mg-N}(\text{SiMe}_3)_2$ $112.28(8)^\circ$ (**44**), $111.65(4)^\circ$ (**45**); $\text{C}(\text{CAAC})\text{-Mg-N}(\text{SiMe}_3)_2$ $120.85(5)^\circ$ (**44**), $123.11(4)^\circ$ (**45**); $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Mg-N}(\text{SiMe}_3)_2$ $125.47(5)^\circ$ (**44**), $123.30(4)^\circ$ (**45**). Увеличение валентных углов связано со стерическим влиянием силилаמידных и диизопропильных заместителей амидных и карбенового лиганда (СААС). Расстояния $\text{Mg-C}(\text{CAAC})$ составляют $2.2931(12) \text{ \AA}$ (**44**) и $2.2989(12) \text{ \AA}$ (**45**), что сопоставимо с наибольшими величинами длин связей

Mg-C(NHC) в аналогичных соединениях (2.153–2.288 Å) [65,66]. В обоих случаях СААС лиганды изогнуты относительно алкил-аминокарбенового фрагмента лиганда.

Комплексы бария **47** и **48** были выделены в виде бессолевых аддуктов с соответствующими СААС лигандами, при этом кристаллы для рентгеноструктурного анализа были получены кристаллизацией из ТГФ, что указывает на низкую склонность к замещению СААС на ТГФ. Катионы металла в соединениях **47** и **48** находятся в искаженном тетраэдрическом окружении. Расстояния Ва–С(СААС) составляют 3.108(3) Å (**47**) и 3.1209(17) Å (**48**), что превышает ранее наблюдаемые в аналогичных аддуктах бария Ва–С(NHC) (2.915–3.002 Å) [46], также демонстрируя отклонения от плоскости координации. В спектрах ЯМР ^{13}C комплексов $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**42**) (M = Mg, Sr, Ba) диагностические сигналы карбеновых углеродов СААС значительно смещены в область сильного поля (266.6, 283.8 и 303.0 м.д. соответственно) относительно свободного карбена ($\delta_c(\text{СААС}) = 304.2$ м.д.). Наблюдается взаимосвязь с уменьшением льюисовской кислотности металлоцентра в ряду металлов $\text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ba}$, что также отражает меньшую энергетическую щель между синглетным и триплетным состояниями по сравнению с классическими ННС. Аналогичная зависимость величин химических сдвигов для СААС-карбеновых углеродов была ранее продемонстрирована в статьях Ардуэнго [39]. Было показано, что в случае бария большая величина химического сдвига, близкая к таковой у свободного карбена, указывает на большую длину связи Ва–С(СААС) и преимущественно электростатический характер взаимодействия [46].

В 2017 году группой профессора Маттиаса Вестерхаузена была опубликовано две статьи, посвященные исследованию комплексов щелочноземельных металлов с тридентатными бис(карбеновыми) лигандами, ранее успешно применявшимися для создания комплексов d-переходных металлов. Изучив предыдущий опыт использования полидентатных карбеновых лигандов [50–52], авторы предположили, что наиболее подходящим для связывания с тяжёлыми щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) является 2,6-

бис(3-мезитилимидазол-2-илиден)пиридин (**49**), способный связываться с металлами по пинцерному типу [67]. По реакциям эквимольных количеств разбавленных растворов CaI_2 , SrI_2 , BaI_2 и тетрафторборатного производного кальция ($[(\text{ТГФ})_5\text{CaI}]^+[\text{BPh}_4]^-$) в ТГФ с **49** была получена серия монолигандных производных $(\text{49})\text{CaI}_2(\text{ТГФ})$ (**50**), $(\text{49})\text{SrI}_2(\text{ТГФ})_2$ (**51**), $(\text{49})\text{BaI}_2(\text{ТГФ})_2$ (**52**) и бислигандный дикатионный комплекс кальция $\{(\text{49})_2\text{Ca}(\text{ТГФ})\}^{2+}\{2\text{I}\}^{2-}$ (**53**) практически не растворимый в ТГФ. Монокристаллические образцы были получены путём медленной диффузии разбавленных растворов лиганда и иодида соответствующего металла в ТГФ. В случае использования $[(\text{ТГФ})_5\text{CaI}]^+[\text{AlPh}_4]^-$ был получен катионный комплекс $\{(\text{49})\text{CaI}_2(\text{ТГФ})\}^+[\text{AlPh}_4]^-$ (**54**), обладающий более высокой растворимостью в ТГФ (Схема 18).

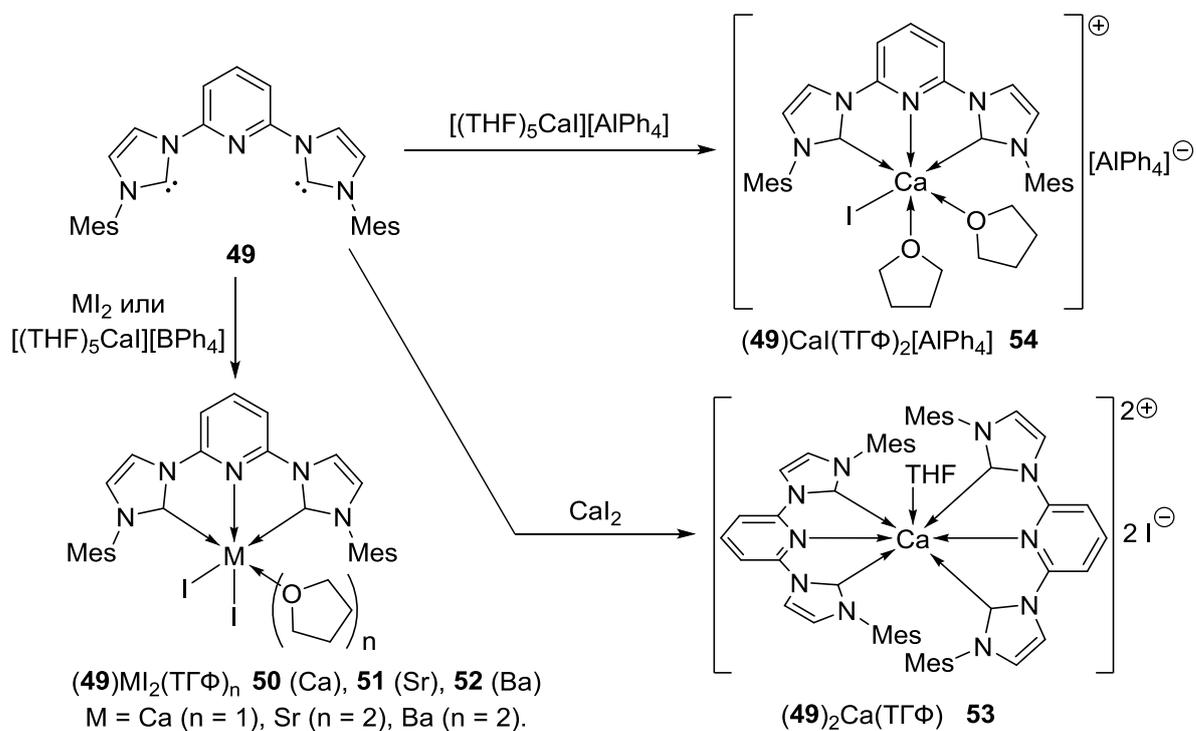


Схема 18. Синтез комплексов **50-54**.

Также авторам удалось получить дифениламидный комплекс кальция (**6**), используя два разных подхода – прямую реакцию бис(дифениламида)кальция и обменную реакцию комплекса $(\text{49})\text{CaI}_2(\text{ТГФ})$ с KNPh_2 (Схема 19).

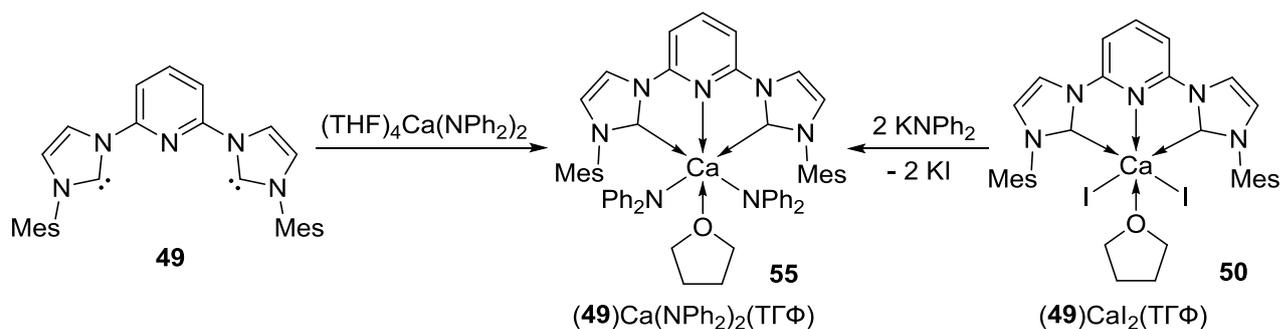


Схема 19. Синтез amidного комплекса кальция **55**.

Согласно данным рентгеноструктурного исследования, атом кальция в соединении $(49)CaI_2(THF)$ находится в искаженном октаэдрическом окружении, в то время как комплексы $(49)SrI_2(THF)_2$, $(49)BaI_2(THF)_2$ изоструктурны, а катионы металлов находятся в пентагонально-бипирамидальном окружении, что связано с большими ионными радиусами стронция и бария. В серии комплексов $(49)CaI_2(THF)$, $(49)SrI_2(THF)_2$, $(49)BaI_2(THF)_2$ валентные углы I-M-I очень близки и составляют $174.60(2)^\circ$, $177.13(1)^\circ$, $175.15(1)^\circ$ соответственно, а длины связей M-C(карбен) составляют Ca (2.525–2.537 Å), Sr (2.731–2.768 Å), Ba (2.914–3.1209 Å) что находится в стандартном диапазоне для родственных соединений [44]. В случае разделённой ионной пары $\{(49)_2Ca(THF)\}^{2+}\{2I\}^{2-}$, атом кальция находится в семикординационном окружении, образованном двумя тридентатными карбеновыми лигандами и координированной молекулой THF. Наличие внутримолекулярных π - π взаимодействий между пиридиновым фрагментом одного лиганда и мезитильной группой другого координированного лиганда приводит к заметному различию в расстояниях Ca-C(карбен) и Ca-N(Py) для двух лигандов: Ca-C(карбен) (2.565(4) / 2.577(4) Å против 2.701(4) / 2.631(4) Å), Ca-N(пиридин) (2.524(3) Å против 2.607 (3) Å). В катионном комплексе $\{(49)CaI(THF)_2\}^+\{AlPh_4\}^-$, атом кальция находится в шестикординационном окружении аналогично соединению $(49)CaI_2(THF)$, однако замена одного иодид-иона на координированную молекулу THF в аксиальной позиции приводит к небольшому удлинению расстояний Ca-C(карбен) по сравнению с $(49)CaI_2(THF)$ (2.525(3)/2.537(3) Å против (2.546(2)/2.573(2) Å) в $\{(49)CaI(THF)_2\}^+\{AlPh_4\}^-$. Бис(дифениламида) комплекс кальция демонстрирует схожесть в

расположении лигандов в координационном окружении кальция в сравнении с дииодидным комплексом $(49)CaI_2(ТГФ)$, при этом наличие объёмных амидных лигандов приводит к небольшому увеличению расстояний Ca–C(карбен), составляющих 2.614(5), 2.667(5) и 2.664(5), 2.618(5) Å для двух молекулярных единиц в кристаллической ячейке.

На следующем этапе авторами был разработан подход к синтезу арильных комплексов кальция на базе 2,6-бис(3-изопропилимидазол-2-илиден)бензола (**56H**), имеющими схожую с **49** геометрию [68]. В качестве основного метода получения целевых комплексов кальция была использована реакция прямого кальцинирования лиганда **56H** металлоорганическими соединениями кальция. Как было показано ранее, прямое металлизирование диаминокарбенов может приводить к побочным реакциям образования мезоионных карбеновых комплексов [69]. Несмотря на это, использование предложенного авторами подхода и выбор карбенового лиганда позволили избежать нежелательных реакций активации NHC фрагмента при реакции депротонирования бензольного фрагмента лиганда **56H**. В качестве исходных кальцийорганических производных использовались алкильные комплексы кальция Me_3SiCH_2CaX ($X = Br, I$) и $(Me_3SiCH_2)_2Ca$, получаемые *in situ* [70]. По реакции Me_3SiCH_2CaX ($X = Br, I$) с карбеновым лигандом **56H** в разных растворителях (тетрагидрофуран и тетрагидропиран) были получены соответствующие пинцерные арильные производные $(56)CaBr(ТГФ)$ и $(56)CaI(ТГП)$ (Схема 20).

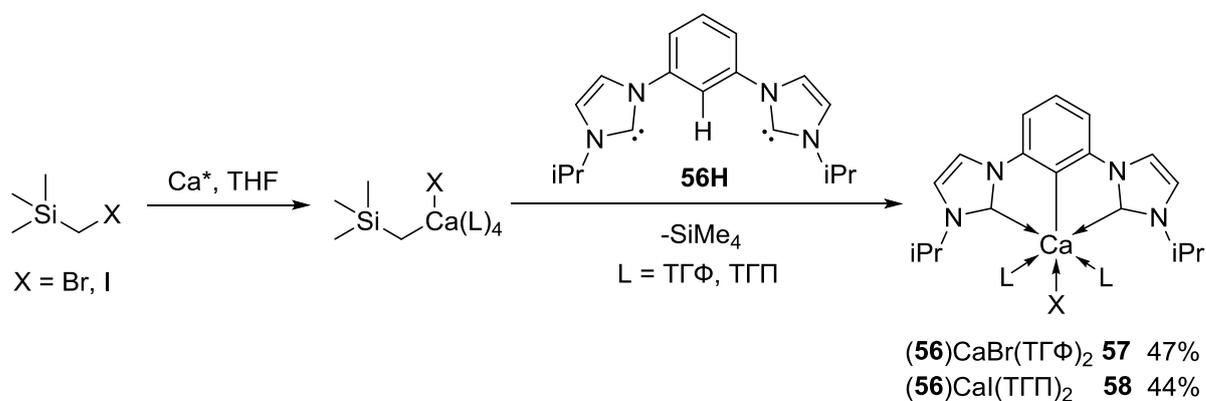


Схема 20. Синтез комплексов **57**, **58** по реакции металлизирования **56H**.

Способом прямого металлирования лиганда **56H** с использованием диалкильного комплекса кальция $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ был также получен бессольватный комплекс кальция бис[2,6-бис(3-изопропилимидазол-2-илиден)фенил]кальций (**56**)₂Ca (Схема 21).

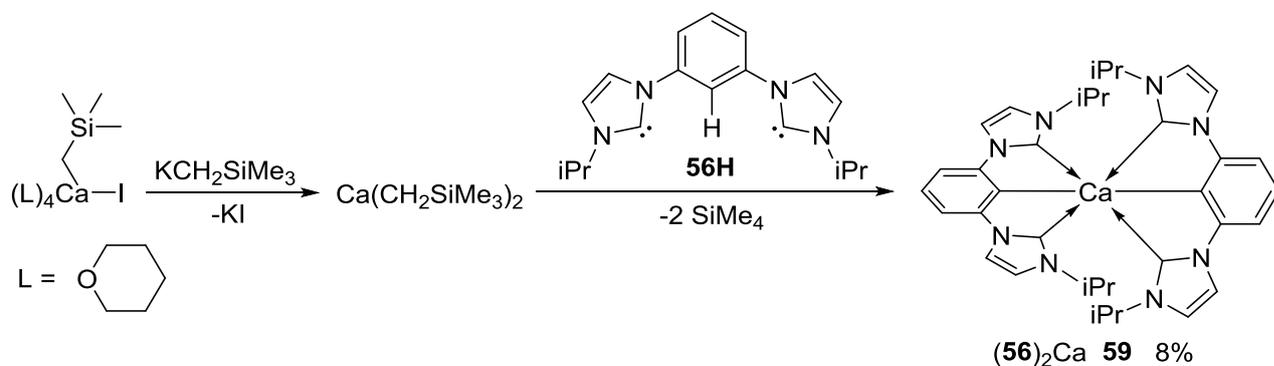


Схема 21. Синтез комплекса **59** по реакции металлирования **56**.

Как и ожидалось, $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры соединений (**56**)CaBr(ТГФ), (**56**)CaI(ТГП), (**56**)₂Ca показали смещение характеристического сигнала карбенового углерода в область сильного поля (197.3, 197.1, 199.9 м.д.) относительно исходного карбенового лиганда (213.2 м.д.). Согласно данным рентгеноструктурного исследования, в соединениях (**56**)CaBr(ТГФ) и (**56**)CaI(ТГП) катион кальция находится в искаженном октаэдрическом окружении, образованном одним тридентатным карбеновым лигандом **56**, атомом галогена и двумя координированными молекулами растворителя (ТГФ и ТГП). В бромидном комплексе (**56**)CaBr(ТГФ) расстояние Ca-C(ипсо-фенил) составляет 2.470 Å, что значительно меньше среднего расстояния Ca-C(NHC), составляющего 2.653 Å. Смещение катиона кальция к ипсо-атому углерода фенил-аниона приводит к увеличению углов N(NHC)–C(NHC)–Ca, составляющих 143.6(3) и 144.6(3)° соответственно. Длина связи Ca-Br составляет 2.8781(8) Å, что находится в стандартном диапазоне арилкальцийбромидных комплексов с шестикоординационным катионом кальция [71], находящемся в искаженно октаэдрическом координационном окружении; при этом наблюдается небольшое отклонение катиона кальция от арильной плоскости 354.4°. В иодидном комплексе (**56**)CaI(ТГП) расстояние Ca-C(ипсо-фенил) является одним из самых

коротких среди аналогичных производных кальция [72] и составляет 2.446(7) Å. Авторы предполагают, что такое уменьшение расстояния Ca-C(ипсо-фенил) относительно (56)CaBr(ТГФ) связано с меньшей донорной способностью координированного тетрагидропирана по сравнению с ТГФ. Близкое расположение катиона кальция к ипсо-атому углерода отражается на расстояниях Ca-C(NHC), составляющих 2.591(7) и 2.613(7) Å, и приводит к эффективному хелатированию иона кальция. Длина связи Ca-I составляет 3.0840(13) Å, что находится в диапазоне величин, характерных для схожих иодидных производных [70].

В комплексе (56)₂Ca, ион кальция находится в октаэдрическом координационном окружении, образованном за счет двух тридентатных карбеновых лигандов, связанных через атомы углерода. Расстояния Ca-C(ипсо-фенил) находятся в диапазоне 2.487(3)-2.520(3) Å и превышают наблюдаемые в (56)CaBr(ТГФ) и (56)CaI(ТГП), что указывает на сильное стерическое взаимное влияние лигандов и, как следствие, стерическое напряжение в структуре. Расстояния Ca-C(NHC) лежат в диапазоне 2.632(3)-2.693(3) Å, характерном для аналогичных производных кальция. Сравнение бислигандных комплексов (56)₂Ca и {(49)₂Ca(ТГФ)}²⁺{2I}²⁻ показало значительные отличия величин расстояний Ca-N(Py) и Ca-C(Ph), составляющих 2.524(3) и 2.607(3) Å, соответственно. Внутримолекулярные π-π взаимодействия мезитильных групп лиганда в {(49)₂Ca(ТГФ)}²⁺{2I}²⁻ приводят к появлению пространства для координации молекулы ТГФ на кальций и изменению координационного окружения. Напротив, в случае (56)₂Ca, изопропильные группы карбеновых фрагментов препятствуют координации дополнительных молекул в пространстве между двумя лигандами. Таким образом, в двух работах авторами была исследована серия комплексов щелочноземельных металлов с типами структурно схожих тридентатных бискарбеновых лигандов, подходы к их синтезу и особенности строения.

В 2019 году было опубликовано исследование влияния координационного окружения в алкильных комплексах кальция на каталитическую активность в реакциях кросс-дегидросочетания [73]. В качестве нейтральных лигандов

использовался ряд N-гетероциклических карбенов, в т.ч. 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден (**12**). Соединение $\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{ТГФ})_2$ оказалось наиболее активным предкатализатором кросс-дегидросочетания силанов с аминами, поэтому оно было исследовано наиболее детально. Реакция $\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ с двумя эквивалентами свободного карбена **12** при комнатной температуре приводила к образованию соответствующего аддукта, содержащего два координированных нейтральных карбена (Схема 22).

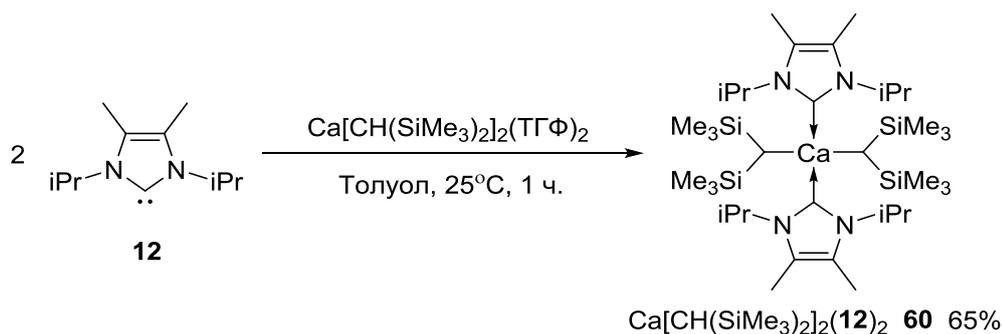


Схема 22. Синтез бис(алкильного) комплекса кальция **60**.

ЯМР-исследование полученного аддукта подтвердило полное замещение тетрагидрофурана на свободный карбен. В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектре комплекса $\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{12})_2$ наблюдалось смещение сигнала карбенового углерода в сторону сильного поля относительно сигнала свободного карбена ($\delta_{\text{C}}(\text{NHC}) = 205.9$, $\delta_{\text{C}}(\text{Ca}-\text{C}(\text{NHC})) = 193.9$ м.д.). Выделенные из раствора соединения $\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{12})_2$ в толуоле светло-желтые кристаллы были исследованы методом РСА. В комплексе $\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{12})_2$ катион кальция находится в искаженном тетраэдрическом окружении, образованном двумя алкильными и двумя карбеновыми лигандами. Расстояния $\text{Ca}-\text{C}(\text{NHC})$ составляют (2.65-2.66 Å), находясь в стандартном диапазоне величин для аналогичных соединений (2.60-2.67 Å) [44]. Короткие межатомные расстояния $\text{Ca}-\text{H}(\text{CSiMe}_2)$ (2.85 и 2.81 Å соответственно) и малые углы $\text{Ca}-\text{C}-\text{H}$ (в фрагменте $\text{Ca}-\text{CHSiMe}_2$) (98.89, 97.17°) предполагают наличие агостических взаимодействий между металлоцентром и CH -связью алкильной группы. Несмотря на относительную простоту синтеза и использование широко распространённых карбеновых лигандов, данная работа

является первым исследованием алкильных комплексов кальция, содержащих координированные карбеновые лиганды.

1.3. Комплексы двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm) с карбеновыми лигандами.

Пионерскими работами в области исследования карбеновых комплексов лантаноидов являются публикации групп Энтони Ардуэнго и Герберта Шумана, вышедшие в свет в 1994 году – почти сразу после работ, посвящённых стабильным свободным N-гетероциклическим карбенам. Первая публикация в данном направлении принадлежит группе Ардуэнго, впервые получившей и охарактеризовавшей циклопентадиенильные комплексы двухвалентного самария, содержащие координированные карбеновые лиганды [43]. По реакции тетрагидрофураната бис(пентаметилциклопентадиенил)самария $\text{Sm}(\text{CpMe}_5)_2(\text{ТГФ})$ с 1,3,4,5-тетраметилимидазол-2-илиденом (**5**) в толуоле был получен соответствующий карбеновый аддукт $\text{Sm}(\text{CpMe}_5)_2(\mathbf{5})$. Полученный комплекс в твёрдом состоянии имеет тёмно-зелёный цвет и обладает высокой температурой плавления (240–242 °С). При реакции со вторым эквивалентом свободного карбена происходит образование бис(карбенового) аддукта самария $\text{Sm}(\text{CpMe}_5)_2(\mathbf{5})_2$, обладающего меньшей температурой плавления (184–186 °С) и растворимостью в углеводородных растворителях, чем $\text{Sm}(\text{CpMe}_5)_2(\mathbf{5})$ и имеющего тенденцию к кристаллизации (Схема 23).

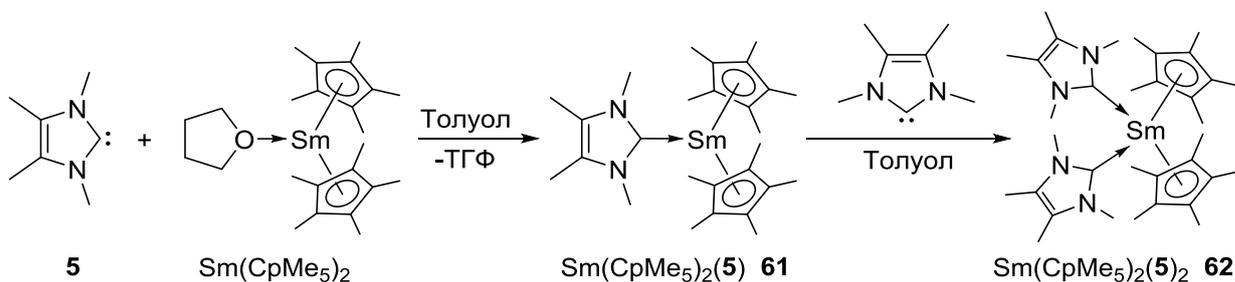


Схема 23. Синтез трёх- и четырёхкоординационных карбеновых аддуктов самария **61** и **62**.

Полученные из раствора в толуоле кристаллы **62** были исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Согласно данным РСА, в

кристаллическом состоянии комплекс **62** обладает псевдотетраэдрической геометрией с симметричным расположением двух циклопентадиенильных и двух карбеновых лигандов относительно оси симметрии второго порядка. Сигнал карбенового C²-углерода в ¹³C ЯМР спектре комплекса **62**, не наблюдался. Также было отмечено, что расстояния Sm-C(карбен) больше, чем у ранее известных подобных карбеновых аддуктов s-, p- и d-элементов [38,74–78]. Также группой Ардуэнго одной из первых была исследована координация карбена (**5**) с трёхвалентным лантаноидом. Комплекс Eu(acac)₃(**5**) был получен путём взаимодействия свободного карбена с суспензией трис(2,2,6,6-тетрамethylгептан-3,5-дионата)европия(III) в пентане с количественным выходом. (Схема 24).

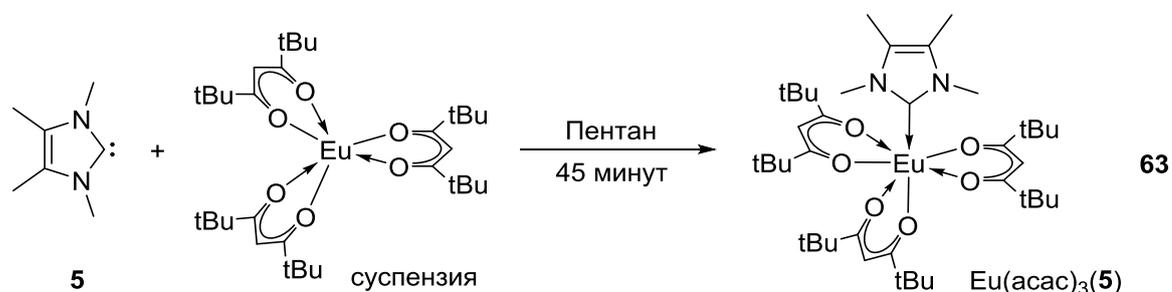


Схема 24. Образование карбенового аддукта с комплексом Eu(III).

По данным РСА для соединения **63**, лигандное окружение европия обладает пентагонально-бипирамидальной геометрией, причём карбен и один из атомов кислорода 3,5-диона занимают аксиальные позиции. Отмечено также, что в ¹³C ЯМР спектре комплекса **63**, сигнал координированного карбенового C²-углерода наблюдается в области ($\delta_C = 46.5$ м.д.), и значительно смещён в область слабого поля относительно свободного карбена **5** ($\delta_C = 214$ м.д.).

Параллельно с данной работой Ардуэнго, группа Шумана исследовала координацию N-гетероциклических карбенов на катионы двухвалентных лантаноидов [79]. В качестве исходных соединений для синтеза использовались олигометилированные бис(циклопентадиенил)производные самария (II), европия (II) и иттербия (II), которые обладают способностью не только менять степень окисления металлоцентра, но также имеют достаточно места для координации стерически требовательных карбенов ввиду изогнутой геометрии лигандного

окружения. Обработка комплекса бис(этилтетраметилциклопентадиенил)иттербия ($\text{Yb}(\text{CpMe}_4\text{Et})_2(\text{ТГФ})$) имидазол-2-илиденами **5** и **12** приводила к замене координированного ТГФ на карбеновый лиганд и образованию соответствующих органолантаноид-карбеновых аддуктов **64** и **65** с хорошими выходами. Полученные соединения обладали высокой термической стабильностью (температура разложения при 0.1 мбар составляет 229 °С для **64** и 155 °С – для **65**) и были выделены в виде чёрных кристаллов, хорошо растворимых в полярных и ароматических растворителях (тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, толуол и бензол), но плохо – в пентане и гексане (Схема 25) Интересной особенностью оказалась более высокая устойчивость карбеновых аддуктов **64** и **65** к воздействию воздуха и влаги по сравнению с исходным $\text{Yb}(\text{CpMe}_4\text{Et})_2(\text{ТГФ})$.

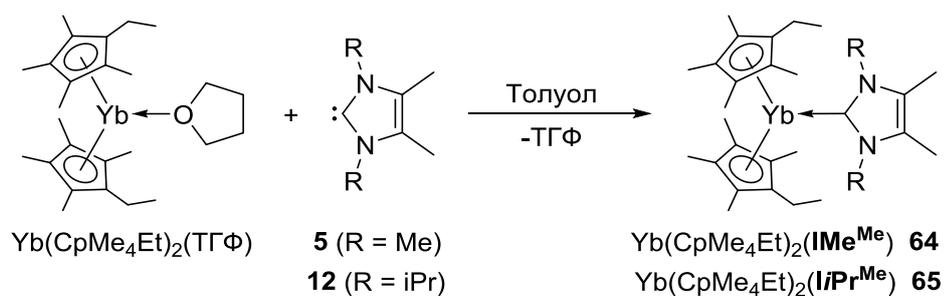


Схема 25. Синтез карбеновых аддуктов иттербия **64**, **65**.

Полученные результаты были обобщены в следующей работе группы Шумана, где было увеличено разнообразие используемых для синтеза металлокомплексов карбеновых и циклопентадиенильных лигандов (Схема 26) [80].

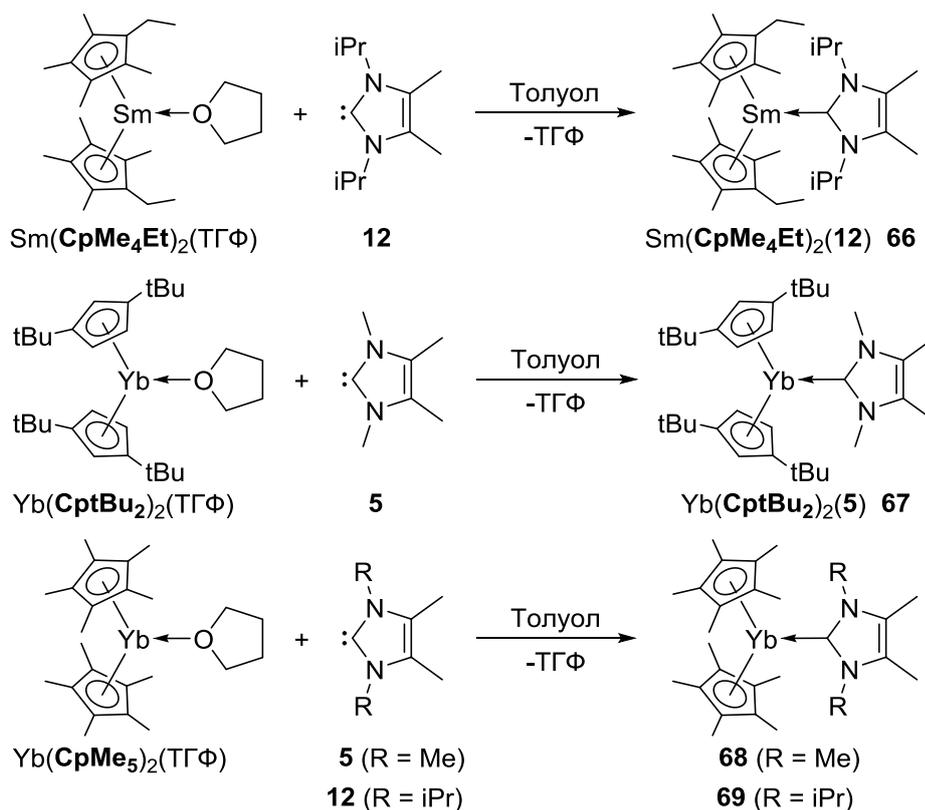


Схема 26. Синтез карбеновых аддуктов **66-69**.

Карбеновые аддукты иттербия и самария, полученные в данной работе группы Шумана, в структурном отношении схожи с предыдущими сериями аналогичных циклопентадиенильных производных данных металлов. После серии работ Шумана в 1994 году, наступил большой перерыв в области новых публикаций, посвящённых циклопентадиенильным комплексам лантаноидов с координированными карбеновыми лигандами.

Одним из подходов к синтезу карбеновых комплексов двухвалентных лантаноидов является введение нейтральных карбеновых лигандов в координационную сферу металлокомплекса, содержащих анионные лиганды, например, широко распространённые пиразолил-бораты. Данный подход был реализован в 2006 году группой Джозефа Такаца [81]. По реакции 1,3,4,5-тетраметилимидазолил-2-илидена (**5**) с исследованными ранее иодидным (**Tr**)YbI(TGF) и алкильным (**Tr**)Yb(CH₂SiMe₃)(TGF) трис-пиразолилборатными производными двухвалентного иттербия [82] были получены комплексы **70** и **71**. (Схема 27).

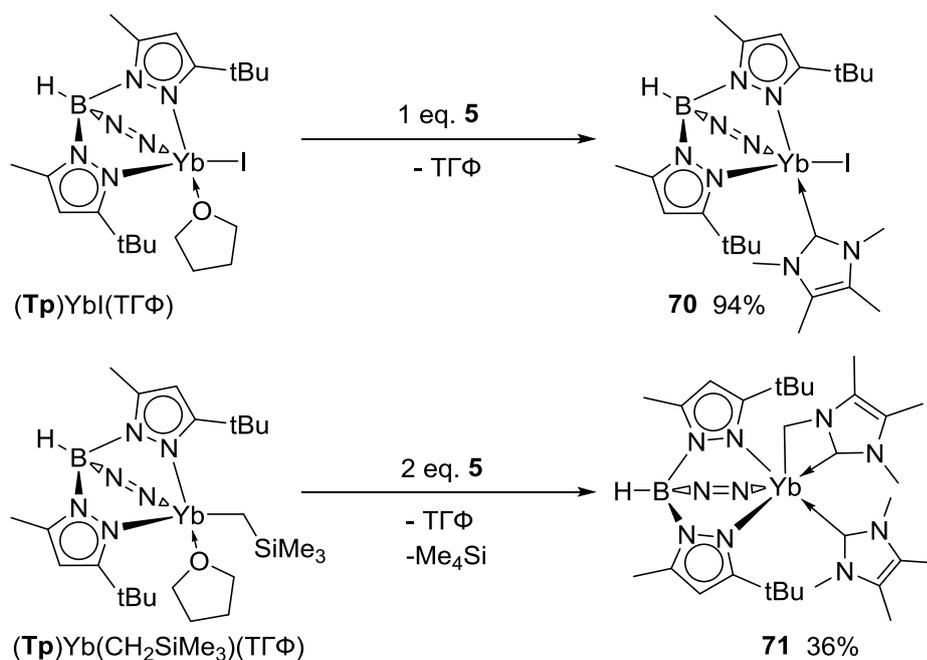


Схема 27. Синтез карбеновых производных **70-71**.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, координационное окружение катиона иттербия в комплексе **70** близко к квадратно-пирамидальному, при этом базальные позиции занимают два атома азота тридентатного лиганда, иодид-ион и атом углерода карбенового лиганда, а апикальную позицию занимает атом азота тридентатного лиганда. Расстояние $\text{Yb}-\text{C}(\text{NHC})$ составляет 2.641(6) Å и превышает таковое в $(\text{CpMe}_4\text{Et})_2\text{Yb}(\mathbf{5})$, равное 2.552(4) Å, что свидетельствует о сильном стерическом влиянии тридентатного лиганда на координацию карбена. Также по данным ^{13}C ЯМР было установлено, что химический сдвиг карбенового атома углерода в комплексе **70** составляет 199.8 м.д., что меньше по сравнению с $(\text{CpMe}_4\text{Et})_2\text{Yb}(\mathbf{5})$ ($\delta_{\text{C}} = 205.0$ м.д.). Данные особенности **70** демонстрируют, что характеристические химические сдвиги карбеновых углеродов не всегда имеют прямую корреляцию с длиной/силой связи металл-углерод в карбеновых комплексах и указывают на необходимость учёта влияния остальной части координационной сферы иона металла [39].

При проведении реакции алкильного комплекса иттербия $(\text{Tp})\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{TGF})$ с двумя эквивалентами свободного карбена **5** в бензоле происходила СН-активация одной из метильных групп при атоме азота карбенового лиганда, цвет раствора изменялся с желтого на фиолетовый. По

данным $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР соединения **71**, в спектре наблюдались два выраженных сигнала с химическими сдвигами 208.3 и 201.7 м.д. которые соответствуют карбеновым углеродам активированного и незатронутого СН-активацией карбенового лиганда. Катион иттербия в комплексе **71** находится в искаженном октаэдрическом окружении, образованном тридентатным лигандом связанным по κ^3 -типу, и двумя карбеновыми лигандами. Расстояние Yb-C(NHC) в металлоциклическом фрагменте C(NHC)-Yb-CH₂ составляет 2.609(5) Å, что меньше, чем в комплексе **70**, несмотря на увеличение координационного числа с 5 до 6. В то же время во втором NHC фрагменте расстояние Yb-C(NHC) составляет 2.710(5) Å. Расстояние Yb-CH₂(NHC) составляет 2.589(5) Å и сравнимо с аналогичным расстоянием Yb-CH₂SiMe₃ (2.528(4) Å) в (Tp)Yb(CH₂SiMe₃)(ТГФ) [82]. Таким образом, авторами были продемонстрированы новые подходы к синтезу карбеновых производных Ln(II) и редкий пример СН-активации карбенового лиганда, приводящей к его циклометаллированию и образованию **71**.

В ходе поиска эффективных предкатализаторов дегидрокаплинга силанов с аминами группа профессора Чуньмин Цуи исследовала амидные комплексы двухвалентного иттербия с координированными карбеновыми лигандами [83]. Два аддукта Yb[N(SiMe₃)₂]₂(NHC) с лигандами **2** и **12** были получены по стандартной методике замещения ТГФ в координационной сфере металла на 1 эквивалент свободного карбена (Схема 28).

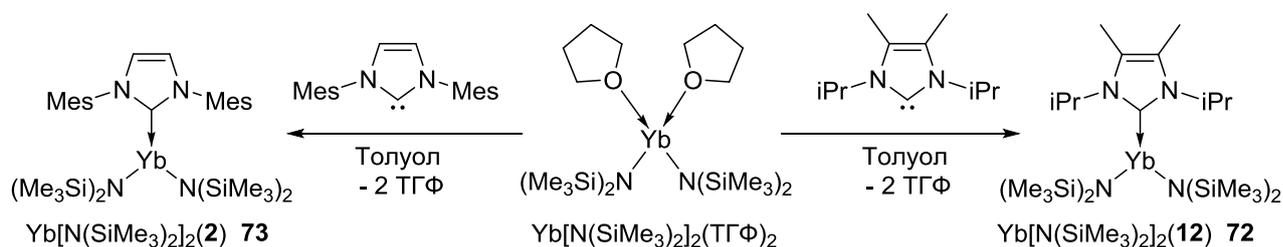


Схема 28. Синтез комплексов **72-73**.

Образцы комплексов Yb[N(SiMe₃)₂]₂(**12**) (**72**) и Yb[N(SiMe₃)₂]₂(**2**) (**73**) были выделены путём кристаллизации из их растворов в толуоле при -40 °С. Соединения **72** и **73** обладают термической стабильностью в растворе при 120°С, однако в случае **72** наблюдается медленное разложение. В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрах

72 и **73** присутствуют характеристические сигналы углерода координированного карбенового лиганда с химическими сдвигами 197.9 и 205.4 м.д., которые близки по величине к таковым в циклопентаденилиттербиевых комплексах $\text{Yb}(\text{CpMe}_4\text{Et})_2$ (**12**) [79,80,84]. Рентгеноструктурный анализ комплекса $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**) показал, что катион иттербия находится в тригонально-планарном координационном окружении, расстояние $\text{Yb}-\text{C}(\text{NHC})$ составляет 2.600(3) Å и незначительно превышает таковое в подобных аддуктах двухвалентного иттербия (2.552-2.598 Å) [79,80,84].

Результаты каталитических тестов с использованием в качестве предкатализаторов **72** и **73** продемонстрировали значительное превосходство в эффективности промотирования кросс-дегидрокаплинга широкого перечня аминов с силанами по сравнению с исходным бис(триметилсилил)амидом иттербия. Авторы предположили, что ключевую роль в эффективности данных предкатализаторов играет высокая σ -донорная способность карбеновых лигандов, при этом наличие координированного карбена позволяет стабилизировать образующиеся низкокоординационные гидридные каталитические частицы, предотвращая их олигомеризацию и деактивацию в течение длительного времени.

В 2016 году группой профессора Аарона Садоу было сообщено о синтезе редких примеров бис(алкильных) комплексов двухвалентных иттербия и самария, содержащих координированный N-гетероциклический карбеновый лиганд (**74**) [85]. Реакция ранее полученных авторами бисалкильных производных двухвалентных Yb и Sm с объёмным 1,3-дитретбутилимидазол-2-илиденом (**74**) в пентане приводила к замещению координированного ТГФ на карбеновый лиганд. Соединения $\text{Yb}[\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3]_2$ (**74**) (M = Yb, Sm) были выделены кристаллизацией из их растворов в пентане при -40 °С с выходами 55% и 40%, соответственно (Схема 29).

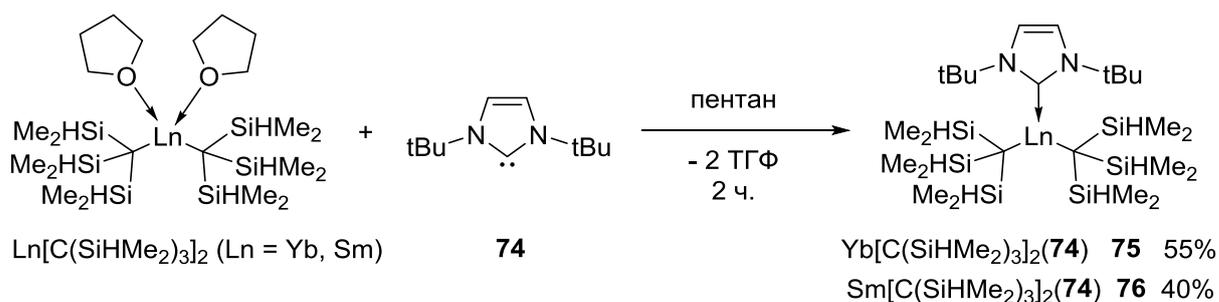


Схема 29. Синтез бисалкильных комплексов **75**, **76**.

Полученные соединения стабильны в инертной атмосфере при комнатной температуре в течение 2 дней, однако, при нагревании в растворе C_6D_6 происходит разложение с выделением $\text{HC}(\text{SiHMe}_2)_3$. Было отмечено, что кристаллы соединений $\text{Ln}[\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3]_2(\text{74})$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (**75**), Sm (**76**)) разлагаются в вакууме при комнатной температуре с выделением свободного карбена и $\text{HC}(\text{SiHMe}_2)_3$. По данным ^{13}C ЯМР исследования соединения **75**, химический сдвиг карбенового углерода составляет 196.9 м.д. и близок по величине к таковым в ранее исследованных комплексах алкильных производных лантаноидов [86,87]. Рентгеноструктурный анализ комплексов **75** и **76** показал, что в обоих случаях металлоцентр находится в искаженном тригонально-планарном координационном окружении ($\text{C}(\text{Alk})\text{-Ln-C}(\text{Alk}) > 120^\circ$), при этом конформации алкильных лигандов существенно отличаются за счёт наличия двух коротких контактов Yb-H в случае **75** и только одного Sm-H – в случае **76**. Данные отличия авторы связывают с большим ионным радиусом самария, превосходящим иттербий на 0.14 Å [13]. Расстояния Yb-C(NHC) и Sm-C(NHC) составляют 2.605 и 2.780 Å, соответственно, и близки к наблюдаемым в похожих комплексах [80]. Следует отметить, что производные $\text{Ln}[\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3]_2(\text{74})$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Sm}$) являлись первыми примерами бисалкильных комплексов двухвалентных иттербия и самария, содержащих координированный карбеновый лиганд.

Авторами данной работы также было установлено, что карбеновые комплексы $\text{Ln}[\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3]_2(\text{74})$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Sm}$) катализируют кросс-дегидросочетание органосиланов с первичными и вторичными аминами при комнатной температуре с образованием соответствующих аminosиланов и H_2 , в

то время как аналогичные алкильные производные, не содержащие карбенового лиганда, инертны по отношению к данным превращениям. Исследование механизма данного каталитического превращения показало, что зависимости $\ln([\text{Et}_2\text{NH}]/[\text{Ph}_2\text{SiH}_2])$ от времени для дегидросочетания, катализируемого $\text{Yb}[\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3]_2$ (**74**), являются линейными, что указывает на первый порядок реакции по силану и амину. Однако, авторы наблюдали отклонения от установленных зависимостей первого порядка при увеличении соотношения силан/амин и замедление скорости реакции, что указывает на ингибирование реакции при избытке силана. Кроме того, избыток карбенового лиганда или ТГФ также замедлял скорость реакции дегидросочетания. Полученные данные позволили предположить, что объёмный карбен, связанный с металлоцентром, способствует образованию комплексов с низкими координационными числами, что важно для стабилизации каталитически активных частиц в реакциях дегидросочетания. Предложенный авторами механизм реакции дегидросочетания представлен на схеме 30.

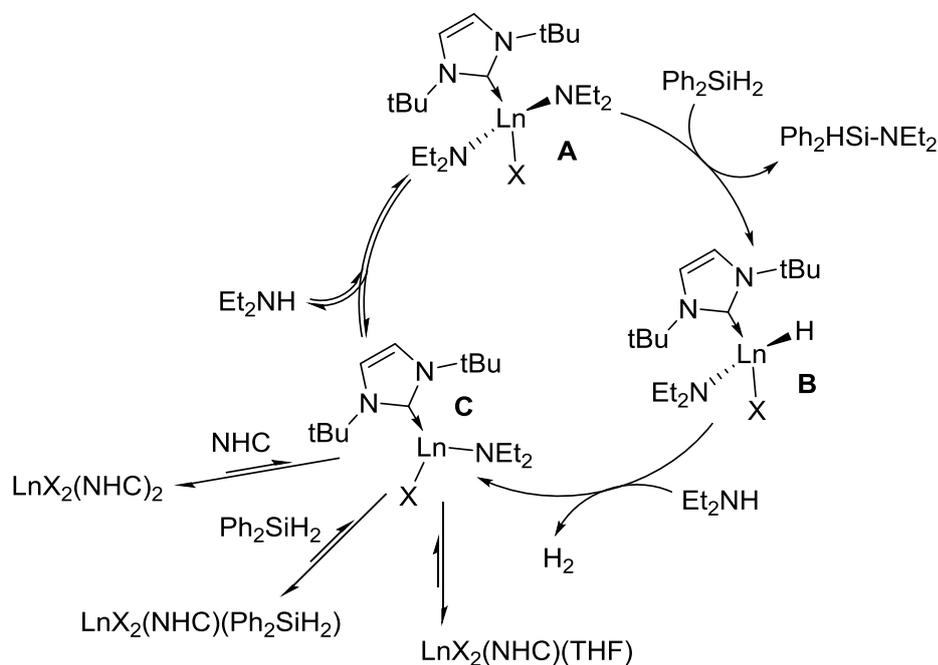


Схема 30. Предполагаемый механизм кросс-дегидросочетания аминов с силанами, катализируемого **75-76** [85].

Значительные успехи в области исследований комплексов двухвалентных лантаноидов с карбеновыми лигандами и их применения в катализе было

достигнуто группой профессора Чуньмин Цуй [88]. Синтез амидных производных иттербия осуществлялся по реакции двух эквивалентов свободного карбена **5** и **12** с $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{TГФ})_2$. Также, по реакции амидного комплекса $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{5})_2$ с дифенилфосфином был получен и охарактеризован первый пример фосfidного комплекса двухвалентного лантаноида, содержащего координированные карбеновые лиганды (Схема 31).

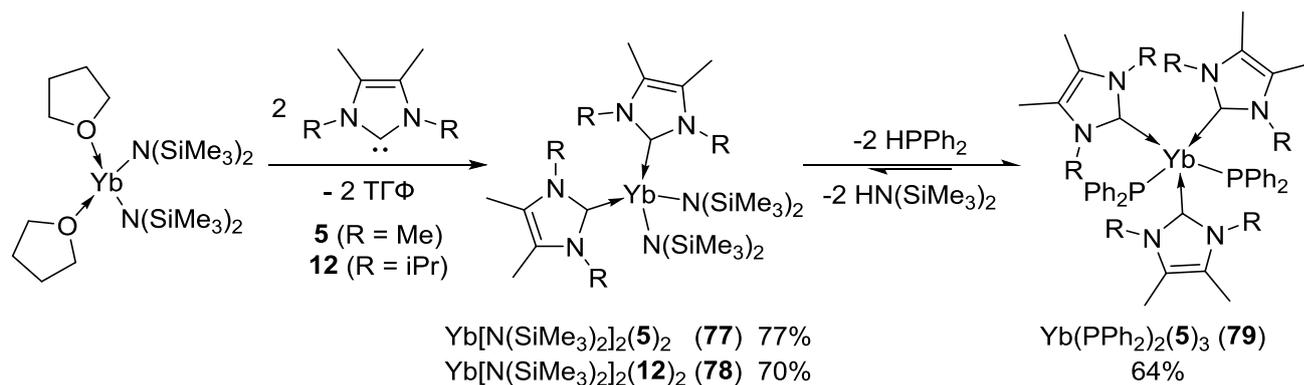


Схема 31. Синтез карбеновых производных $\text{Yb}(\text{II})$ **77-79**.

В случае взаимодействия бисамидного комплекса **77** с двумя эквивалентами Ph_2PH , помимо образования бисфосfidного комплекса, наблюдалось перераспределение карбеновых лигандов, в результате которого авторам удалось выделить трис(карбеновый) бис(фосfidный) комплекс иттербия **79** с выходом 64%. Согласно данным ^{13}C ЯМР соединения $\text{Yb}(\text{PPh}_2)_2(\mathbf{5})_3$, химический сдвиг карбеновых углеродов составляет 201.3 м.д., что аналогично таковому в исходном $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{5})_2$ ($\delta_{\text{C}} = 201.5$ м.д.), но отличается от химического сдвига, наблюдаемого в $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{12})_2$ ($\delta_{\text{C}} = 207.7$ м.д.) из-за различий в строении карбеновых лигандов. В $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектре комплекса $\text{Yb}(\text{PPh}_2)_2(\mathbf{5})_3$ был обнаружен сигнал с химическим сдвигом 10.7 м.д. (сигнал уширен) при комнатной температуре и 12.8 м.д. (сигнал не уширен) при 80 °С, который соответствует фосfidному лиганду (PPh_2). Согласно данным рентгеноструктурного анализа **77** и **79**, соединения являются мономерными, в $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{5})_2$ катион иттербия(II) находится в искаженном тетраэдрическом окружении, а в случае пятикоординационного фосfidного комплекса $\text{Yb}(\text{PPh}_2)_2(\mathbf{5})_3$ в тригонально-бипирамидальном. Расстояния $\text{Yb}-\text{C}(\text{NHC})$ в **79**

составляют 2.5859(19), 2.567(2) и 2.591(2) Å, что немного меньше, чем аналогичные величины в комплексе **77** (2.615(3) Å). Валентный угол P-Yb-P составляет 147.35°, а расстояния Yb-P равны 2.9645(7) и 2.8914(8) Å, что сравнимо с таковыми в ранее известном фосфидном комплексе (ТГФ)₄Yb(PPh₂)₂ (2.991 Å) [89,90].

Авторы исследовали комплексы **77-79** на предмет каталитической активности в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования. Было установлено, что Yb[N(SiMe₃)₂]₂(**5**)₂, Yb[N(SiMe₃)₂]₂(**12**)₂ являются одними из самых эффективных предкатализаторов рассматриваемых превращений. Более того, авторы впервые продемонстрировали возможность регенерации предкатализатора Yb[N(SiMe₃)₂]₂(**5**)₂ из образующегося после осуществления каталитического превращения фосфидного комплекса Yb(PPh₂)₂(**5**)₃ выпадающего в осадок. Кроме того, на базе своих и ранее известных механистических исследований [91], авторы описали каталитический цикл межмолекулярного гидрофосфинирования стиролов дифенилфосфином (Схема 32).

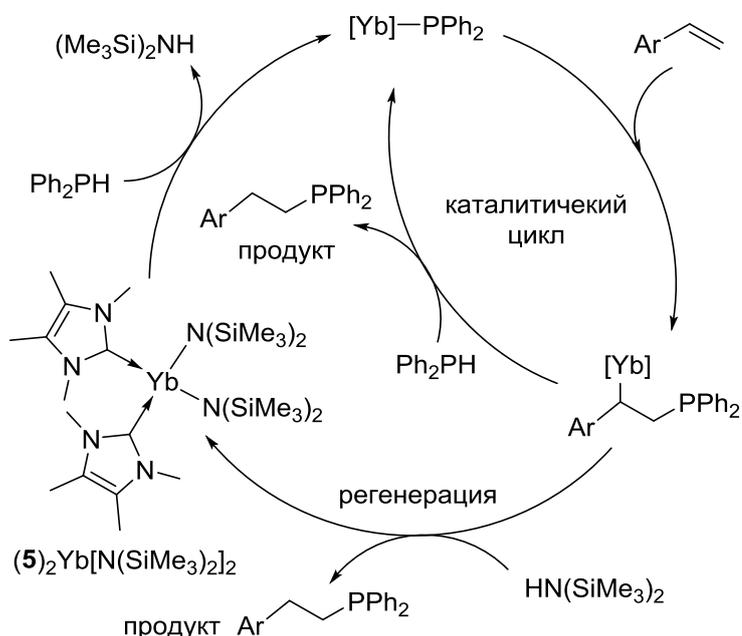


Схема 32. Механизм каталитического гидрофосфинирования на комплексе **77**.

Кроме того, было обнаружено, что фосфидный комплекс Yb(PPh₂)₂(**5**)₃ способен катализировать полимеризацию стирола с образованием атактических полистиролов с низкой молекулярной массой. При этом, по предположению авторов, истинными катализаторами гидрофосфинирования являются

относительно лабильные низкокоординационные фосфидные комплексы иттербия, а образующийся комплекс $\text{Yb}(\text{PPh}_2)_2(\mathbf{5})_3$ является продуктом деактивации истинного катализатора.

В 2019 году группой профессора Питера Роески был продемонстрирован довольно редкий подход к синтезу карбеновых комплексов лантаноидов, заключающийся в окислительно-восстановительном трансметаллировании иодидного комплекса серебра в реакции с металлическими европием и иттербием [92]. Данный способ получения карбеновых комплексов широко известен в химии d-переходных металлов [93–97], однако примеры аналогичных реакций в химии лантаноидов крайне малочисленны [98,99]. Применение данного подхода к электроположительным металлам группы лантаноидов (Eu, Yb) было описано авторами впервые. Реакции избытков свежеприготовленных порошков металлического европия и иттербия с иодидным комплексом серебра в ТГФ при комнатной температуре приводили к появлению оранжево-красной окраски реакционных смесей и выпадению осадков металлического серебра в течение 2 дней. Из полученных растворов были выделены в виде ярко-жёлтых и оранжевых кристаллов соответствующие иодидные комплексы европия и иттербия, содержащие координированный карбеновый лиганд $\text{LnI}_2(\mathbf{2})(\text{ТГФ})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$) (Схема 33).

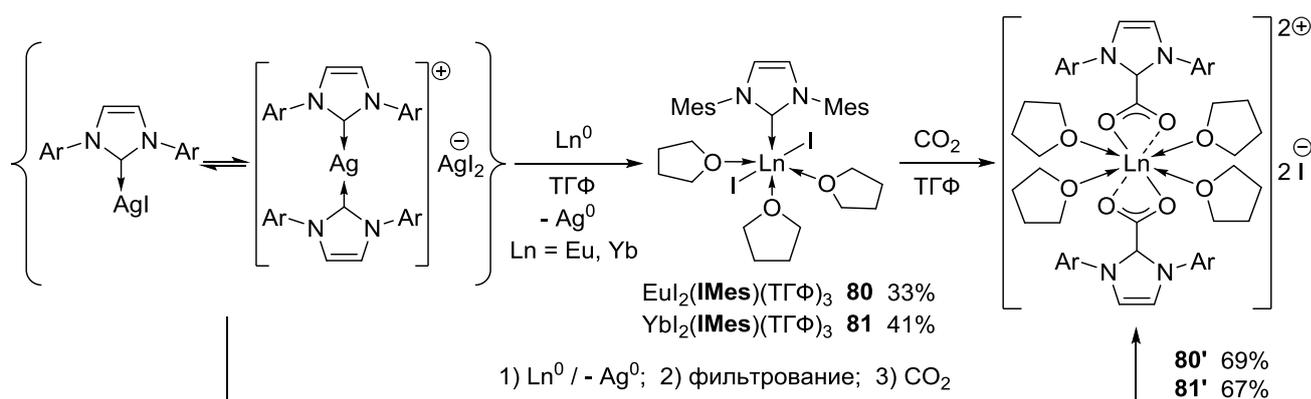


Схема 33. Синтез иодидных **80**, **81** и карбоксилатных комплексов **80'**, **81'**.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплексы $\text{EuI}_2(\text{ТГФ})_3(\mathbf{2})$ и $\text{YbI}_2(\text{ТГФ})_3(\mathbf{2})$ изоструктурны, а катионы металлов находятся в искаженном октаэдрическом координационном окружении, образованном карбеновым

лигандом, двумя иодид-анионами в транс-положениях и тремя координированными молекулами ТГФ. Расстояния Ln-C(NHC) составляют 2.749(6) Å для Eu-C(NHC) и 2.650(3) Å для Yb-C(NHC), что находится в стандартном диапазоне аналогичных производных двухвалентных лантаноидов [79] и согласуется с трендом увеличения ионных радиусов в ряду Yb(II) < Eu(II) < Sm(II) [13]. Расстояния Ln^{II}-X (Eu-I: 3.218(1) Å; Ln-O: 2.560(4) Å и Yb-I: 3.111(1) Å; Yb-O: 2.463(2) Å) также согласуются с описанной ранее закономерностью. Из-за парамагнетизма ионов двухвалентного европия спектры ЯМР комплекса Eu оказались неинформативными и содержали неразрешенный сильно уширенный сигнал, однако данные ¹H ЯМР позволили подтвердить образование диамагнитного комплекса иттербия **80**. При записи ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР спектров комплекса **80** в ТГФ-d₈ была зафиксирована диссоциация карбенового лиганда, что указывает на лабильность данного соединения в присутствии координирующих растворителей. Характеристический сигнал карбенового углерода, соответствующего фрагменту Ln-C(NHC) в комплексах **80** и **81**, зафиксировать при помощи ¹³C{¹H} ЯМР не удалось ни в C₆D₆, ни в ТГФ-d₈.

Также авторами была изучена реакционная способность комплексов EuI₂(ТГФ)₃(**2**) и YbI₂(ТГФ)₃(**2**) по отношению к СО₂, при этом ранее подобные исследования проводились лишь для трёхвалентных РЗЭ. Реакции СО₂ с растворами комплексов **80** и **81** в C₆D₆ приводили к внедрению СО₂ по связи Ln-C(NHC) и образованию соответствующих карбоксилатных производных **80'** и **81'**, выделенных путём перекристаллизации продуктов реакции из тетрагидрофурана с выходами 69 и 67%, соответственно. Исследование фотолюминесцентных свойств комплексов LnI₂(ТГФ)₃(**2**) (Ln = Eu, Yb) показало, что комплекс EuI₂(ТГФ)₃(**2**) демонстрирует фотолюминесценцию в диапазоне 350 нм с достижением квантового выхода 53%, чем превосходит (ТГФ)₂EuI₂, для которого данное значение составляет 31%. Таким образом, авторами был продемонстрирован редкий пример синтеза карбеновых производных двухвалентных лантаноидов путём окислительного трансметаллирования.

В 2021 году группой Чуньмин Цуи было опубликовано продолжение серии работ, направленных на исследование строения и реакционной способности амидных комплексов двухвалентных лантаноидов. В качестве объектов исследования были выбраны амидные комплексы самария, европия и иттербия с нейтральными карбеновыми лигандами [100]. Амидные производные самария и европия были синтезированы по стандартной методике – путём замещения ТГФ в координационной сфере металла на карбеновые лиганды (Схема 34).

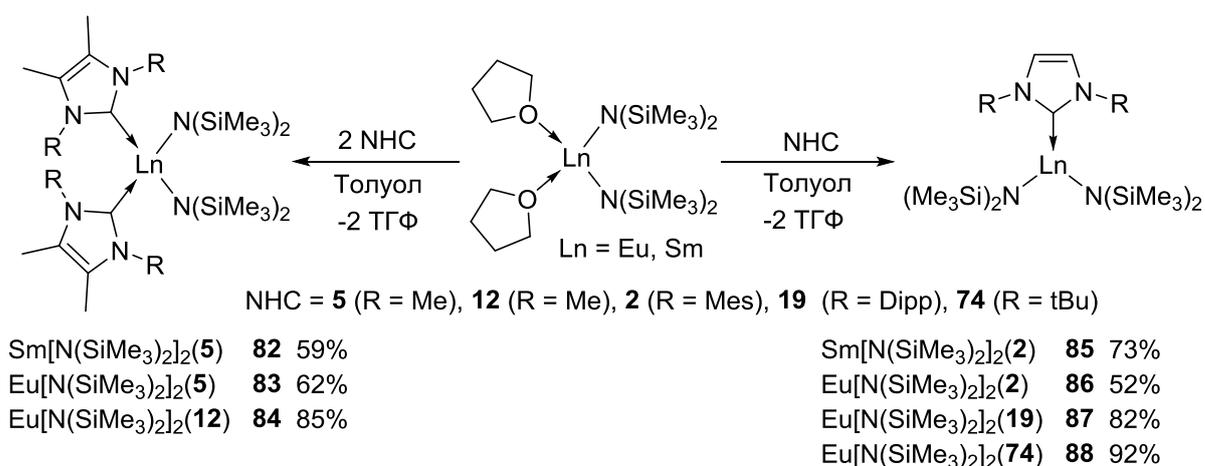


Схема 34. Синтез амидных комплексов **82-88**.

В случае использования карбеновых лигандов, содержащих объёмные ароматические заместители или трет-бутильные группы, были синтезированы трёхкоординационные производные европия и самария, что аналогично ранее описанным примерам производных стронция и бария [46]. Реакция амидных производных Eu и Sm с двумя эквивалентами менее объёмных ННС приводила к образованию соответствующих четырёхкоординационных производных, как в случае ранее описанных комплексов иттербия [88]. В кристаллическом состоянии комплексы **82-84** имеют схожее строение. Катионы металлов находятся в искаженном тетраэдрическом окружении, а расстояния Ln-C(NHC) составляют 2.762(4) Å (**82**, Sm), 2.808(6)/2.794(6) Å (**70**, Eu), 2.7518(13) Å (**71**, Eu) и сопоставимы с аналогичными карбеновыми производными этих металлов [83,85,92]. В случае комплексов **85-87** (NHC = **2**, **19**) катионы металлов находятся в тригонально-пирамидальном координационном окружении, однако в случае **88**

(NHC = **74**) использование карбенового лиганда, содержащего более объёмные трет-бутильные заместители, приводит к тригонально-планарной конфигурации металлоцентра.

В ряду комплексов $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**) [83], $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**), $(\text{2})\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ чётко прослеживается удлинение связей $\text{Ln}^{\text{II}}-\text{C}(\text{NHC})$ (Yb 2.600(3) Å, Eu 2.722(3) Å, Sm 2.730(5) Å), обусловленное увеличением ионных радиусов двухвалентных лантаноидов ($\text{Yb}(\text{II})$ 1.14 Å, $\text{Eu}(\text{II})$ 1.25 Å, $\text{Sm}(\text{II})$ 1.27; к.ч. = 8) [101], что также наблюдалось ранее для серии карбеновых производных щелочноземельных металлов ($\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Sr}(\text{II})$, $\text{Ba}(\text{II})$) [46]. Различия в стерической загруженности координационной сферы металлоцентра также проявляются в длинах координационных связей $\text{Eu}-\text{C}(\text{NHC})$ для $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**), $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**19**), $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**74**), составляющих 2.722(3), 2.750(8), 2.760(4) Å соответственно, что в случае $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ (NHC = **2**, **19**) связано с упаковкой молекул в кристаллах. Ранее данное явление наблюдалось в циклопентадиенильных производных $[(\text{CMe}_5)_5\text{Ln}(\mu-\eta^6:\eta^1\text{-Ph})_2\text{BPh}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Sm}$) [102].

Кроме подробного изучения строения и реакционной способности, авторы провели серию каталитических тестов и механистические исследования полимеризации с раскрытием цикла гас-LA, используя $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**12**)₂ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Sm}$), $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**5**)₂, $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**) в качестве предкатализаторов. Было обнаружено, что наиболее эффективным предкатализатором полимеризации с раскрытием цикла является комплекс $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**) позволяющий достигать 96% конверсии 200 эквивалентов гас-LA за 8 минут, что авторы связывают с большим ионным радиусом металла и эффективностью его стабилизации карбеновым лигандом.

Основываясь на опыте работы с карбеновыми производными двухвалентных лантаноидов, авторы решили изучить реакционную способность ранее полученного бис(амидного) комплекса иттербия $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**5**)₂ – удобного объекта для исследования реакций метатезиса σ -связи $\text{Ln}^{\text{II}}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ с протонными реагентами EH ($\text{E} = \text{C}, \text{N}, \text{O}$). Важной целью данной работы было

исследование влияния координированных карбеновых лигандов на стабилизацию металлоцентра по отношению к реакциям перераспределения лигандов. В качестве реагентов с подвижным атомом водорода были использованы трет-бутилацетилен, 1,3-диизопропиланилин и 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (Схема 35).

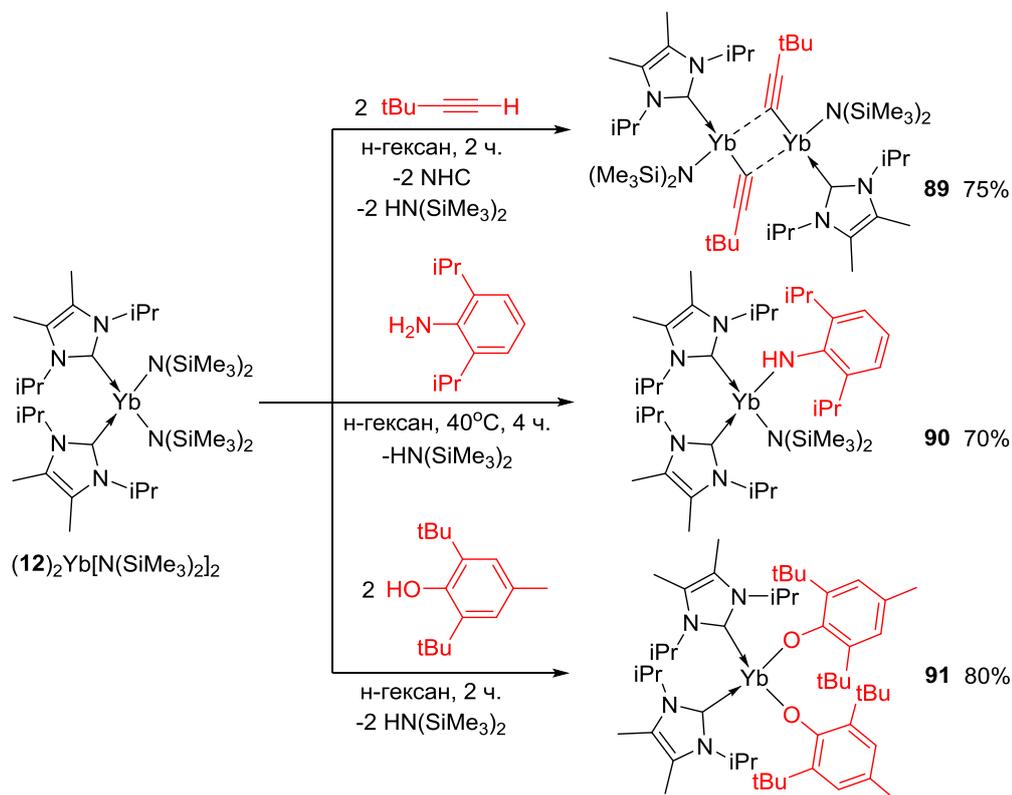


Схема 35. Исследование реакционной способности бисамидного комплекса иттербия $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{12})_2$.

Реакция $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{12})_2$ с 1 эквивалентом трет-бутилацетилена в растворе гексана при комнатной температуре приводила к декоординации одного из карбеновых лигандов и образованию гетеролептического амидо-алкинильного комплекса $\{\text{Yb}(\text{C}\equiv\text{CtBu})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\mathbf{12})\}_2$ (**89**) выделенного в виде тёмно-фиолетовых кристаллов с выходом 75%. Полученное соединение обладает высокой стабильностью в растворе и твёрдом состоянии (температура плавления 161°C). Согласно данным ЯМР на ядрах ^{13}C , к α - и β -атомам углерода алкильной группы относятся сигналы с химическими сдвигами 141.7 и 133.1 м.д. соответственно, что аналогично наблюдаемым в других алкинильных мостиковых

комплексах лантаноидов [103]. Химический сдвиг карбенового атома углерода составляет 199.9 м.д. и находится в стандартном диапазоне таковых для производных двухвалентного иттербия с карбеновыми лигандами [83]. Рентгеноструктурный анализ показал, что в биядерном комплексе $\{\text{Yb}(\text{C}\equiv\text{CtBu})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\mathbf{12})\}_2$ алкинильные лиганды выступают в качестве мостиков, причём фрагмент Yb-C-Yb-C строго планарный (сумма внутренних углов составляет 360°), при этом β -атомы углерода алкиновых фрагментов слегка отклоняются от плоскости 0.282 Å. Каждый из атомов иттербия имеет координационное число 4 и находится в искаженном тетраэдрическом окружении. Расстояния Yb-C(α -алкин) and Yb-C(β -алкин) составляют 2.550(3) и 3.004(2) Å и близки к наблюдаемым в комплексе иттербия, содержащем две η^2 -мостиговые алкинильные группы $\{[2-(\text{tBuN}\equiv\text{CH})\text{C}_8\text{H}_5\text{N}]\text{Yb}(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\}_2$. Большое различие между углами Yb-C \equiv C и Yb^{*}-C1 \equiv C ($\Delta = 60.9^\circ$) и относительно большая длина тройной связи (C \equiv C 1.224(4) Å) указывают на наличие слабого π -взаимодействия тройной связи с металлоцентром. Расстояния Yb-C(NHC) составляют 2.638(3) Å и также находятся в стандартном диапазоне для родственных карбеновых аддуктов иттербия [88].

Реакция эквимольных количеств 2,6-диизопропиланилина с бис(амидным) комплексом $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{12})_2$ в гексане при 40°C приводила к образованию гетеролептического производного $\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH})(\mathbf{12})_2$ (**90**) с выходом 70% в виде тёмно-зелёных кристаллов. Добавление дополнительного эквивалента анилина не приводило к замещению оставшейся бис(триметилсилил)амидной группы. Данное наблюдение, а также ЯМР исследование $\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH})(\mathbf{12})_2$ в растворе C_6D_6 указывает на относительную стабильность полученного комплекса к реакциям перераспределения лигандов. В ^{13}C ЯМР спектре, карбеновый атом углерода представлен в виде сигнала с химическим сдвигом 200.5 м.д., что находится в стандартном диапазоне для производных иттербия с карбеновым лигандом данного типа [88]. По данным РСА, атом иттербия находится в искаженном тетраэдрическом окружении, образованном двумя различающимися амидными

группами (2,6-*i*Pr₂C₆H₃NH, (Me₃Si)₂N) и двумя карбеновыми лигандами. Расстояния Yb-C(NHC) составляют 2.617(3) и 2.618(2) Å, что незначительно короче по сравнению с подобными производными иттербия [88] и может быть связано со стерическими эффектами амидных лигандов.

Реакция Yb[N(SiMe₃)₂]₂(**12**)₂ с 1 или 2 эквивалентами 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (ArOH), проведенная с целью оценить возможность синтеза гетеролептического амид-фенолятного комплекса иттербия, привела к образованию гомолептического бис(фенолятного) производного иттербия с сохранением координации двух карбеновых лигандов. По данным РСА, как и в бис(амидном) комплексе Yb(OAr)₂(**12**)₂ (**91**), катион иттербия находится в искаженном тетраэдрическом окружении, а расстояния Yb-C(NHC) в Yb[N(SiMe₃)₂]₂(**12**)₂ и Yb(OAr)₂(**12**)₂ практически не отличаются (2.665 Å против 2.669 Å, соответственно). Таким образом, авторами было проведено исследование реакционной способности амидных комплексов Yb, содержащих координированные карбеновые лиганды по отношению к алкину, анилину и фенолу. Изучение превращений карбеновых производных лантаноидов в реакциях с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, позволило оценить влияние лигандного окружения металла на реакционную способность комплексов, а также улучшить понимание роли данных производных в ранее описанных каталитических превращениях.

В 2021 году группой Чуньмин Цуи были впервые синтезированы и исследованы амидные комплексы иттербия и европия с координированными циклическими алкил-амино карбеновыми лигандами (СААС) [104]. Применение этих лигандов, обладающих необычно высокими σ-донорными свойствами, является довольно новым и интересным направлением развития химии редко- и щелочноземельных металлов. Ранее карбеновые лиганды данного типа показали хорошие результаты в стабилизации низкокоординационных соединений главной группы [105–111] и комплексов переходных металлов [112–117] а также хорошо проявили себя в ряде каталитических превращений [118–125].

Комплексы $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})(\text{TГФ})$ и $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})$ были синтезированы с выходами 53 и 49% по реакции бис(амидных) производных иттербия и европия $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ и $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{TГФ})_2$ с СААС лигандом **42** в растворе гексана (Схема 35). Стоит отметить, что в случае использования в качестве прекурсора $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{TГФ})_2$ реакции замещения ТГФ не происходило, что объясняется различием ионных радиусов металлов (1.02 и 1.17 Å для Yb(II) и Eu(II) к.ч. = 6) [101] и большим стерическим объёмом карбенового лиганда.

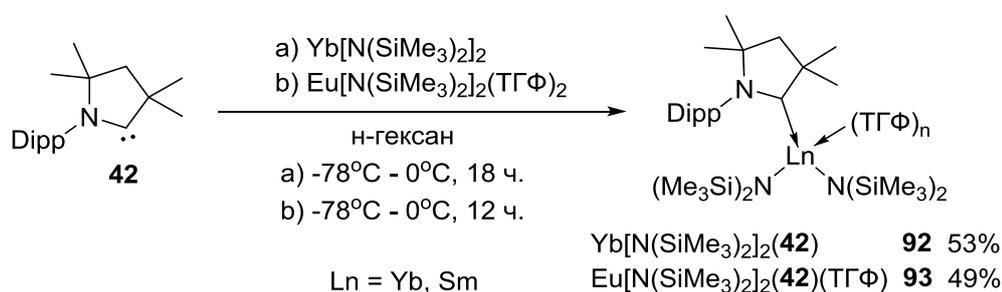


Схема 36. Синтез амидных комплексов **92-93**.

Полученные комплексы представляют собой тёмно-зелёные (в случае Yb(II)) или желтые (в случае Eu(II)) кристаллические вещества, стабильные в отсутствие кислорода и влаги. Согласно данным ^{13}C ЯМР исследования комплекса Yb, характеристический сигнал карбенового углерода, связанного с металлом, обладает необычно большим химическим сдвигом, составляющим 288.4 м.д., что связано с особенностями электронного строения СААС лиганда. Рентгеноструктурное исследование комплексов $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})$ и $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})(\text{TГФ})$ продемонстрировало, что их строение в кристаллическом состоянии значительно отличается за счёт различия ионных радиусов и координационных чисел (3 для Yb и 4 для Eu). В случае $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})$, катион иттербия находится в тригонально-пирамидальном координационном окружении, при этом металлоцентр значительно отклоняется от плоскости N(3)-N(2)-C(1) (0.459 Å) что может быть вызвано большим стерическим объёмом лиганда. Расстояние Yb-C(СААС) составляет 2.672(3) Å и заметно превышает наблюдаемое в NHC-аддуктах иттербия(II) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{2})$

2.600(3) Å [83]. В комплексе европия $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})(\text{TГФ})$ металлоцентр находится в искаженном тетраэдрическом координационном окружении, образованном двумя амидными группами и координированными молекулами **42** и ТГФ. Расстояние $\text{Eu}-\text{C}(\text{CAAC})$ составляет 2.945(3) Å, что больше, чем в $\text{Yb}-\text{C}(\text{CAAC})$ – это обусловлено ионным радиусом европия и более высоким координационным числом. Длина координационной связи $\text{Eu}-\text{C}(\text{CAAC})$ заметно превышает величины, наблюдаемые в ННС-аддуктах европия (2.722–2.808 Å) [100], что, как и в случае иттербия, может указывать на относительно слабое связывание СААС с ионами Ln^{II} . Преимущественно ионный характер связи СААС- Ln^{II} также был подтверждён DFT-расчётами.

Дальнейшие исследования авторов были направлены на исследование каталитической активности комплексов $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})$ и $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})(\text{TГФ})$ в реакциях гидросилилирования. Было показано, что наилучшие результаты были достигнуты с использованием амидного комплекса $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})(\text{TГФ})$, позволяющего осуществлять селективное присоединение первичных и вторичных силанов к арил- и силилалкенам с высокими выходами продуктов присоединения по правилу Марковникова. Высокая каталитическая активность комплекса $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{42})(\text{TГФ})$, вероятно, обусловлена большим ионным радиусом иона европия, а также влиянием СААС лиганда, обеспечивающего стабилизацию каталитических частиц в растворе.

Рассмотренные в литературном обзоре работы, посвящённые исследованиям производных тяжёлых щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm) с карбеновыми лигандами различных типов, дают общее представление о развитии данной области исследований на протяжении 1993-2021 гг. В последние годы наибольшее внимание стало привлекать изучение данных производных в качестве предкатализаторов реакций дегидросочетания силанов с аминами и гидрофосфинирования.

Глава II. Результаты и их обсуждение

Как было показано в литературном обзоре, к настоящему времени количество известных карбеновых производных тяжелых щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm) остаётся очень ограниченным. Принимая во внимание тот факт, что амидные производные двухвалентных этих металлов демонстрируют уникальную реакционную способность в различных каталитических превращениях, была поставлена задача синтеза серии амидных комплексов самария(II), иттербия(II) и кальция, содержащих координированные карбеновые лиганды различного строения.

В качестве объектов исследования из всей серии щелочноземельных металлов было решено рассмотреть амидные производные кальция, содержащие координированные 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден или 1,3-диметилимидазол-2-илиден. Из серии двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm) были выбраны два металла – Yb(II) и Sm(II), заметно отличающиеся величинами ионных радиусов. Близость ионных радиусов Ca(II) и Yb(II), обуславливающая изоструктурность большинства их производных, также даёт возможность оценить влияние природы металла и его электронной структуры на каталитическую активность соответствующих производных, а также соотношение роли стерического и электронного факторов в определении каталитической активности.

2.1 Синтез и исследование строения бис(амидных) комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II), содержащих координированные карбеновые лиганды.

Анализ перечня лигандов, рассмотренных ранее в литературном обзоре, позволил подобрать ряд карбенов для синтеза новых производных Ca, Yb(II), Sm(II) (Схема 1). Прекурсоры нейтральных карбеновых лигандов L^{1-7} были синтезированы по ранее известным методикам [126–130]. Свободные карбены были получены с использованием общих подходов к депротонированию солей имидазолия [126,128] и восстановлению соответствующих тиопроизводных [130].

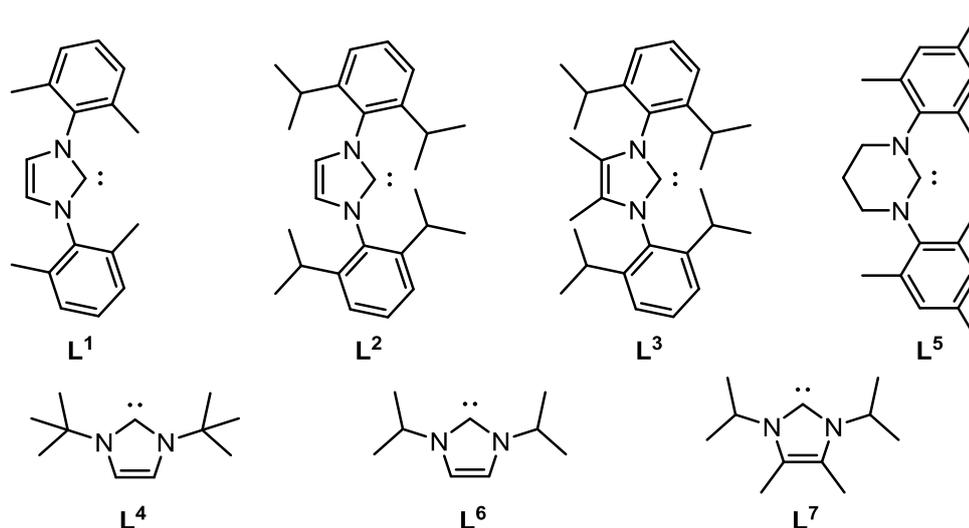


Схема 1. Нейтральные карбеновые лиганды (L^{1-7}), используемые в настоящей работе.

Полученные нейтральные карбеновые лиганды L^{1-7} отличаются строением и донорной способностью, но в то же время позволяют синтезировать структурно схожие серии карбеновых комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II). Как было показано в литературном обзоре, одним из наиболее удобных подходов к синтезу карбеновых комплексов двухвалентных лантаноидов и щелочноземельных металлов является реакция их производных со свободными карбенами, обычно в среде некоординирующего растворителя. Для получения бис(триметилсилил)амидных комплексов $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_n$ ($M = Ca(II), Yb(II), Sm(II); n = 1, 2$) с семью различными нейтральными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, отличающихся строением и σ -донорной способностью, была проведена серия реакций одного или двух эквивалентов соответствующих свободных карбенов (L^{1-7}) с бис(тетрагидрофуранатами) бис(триметилсилил)амидов $M[N(SiMe_3)_2]_2(THF)_2$ ($M = Sm(II), Yb(II), Ca(II)$) в растворе толуола (Схема 2).

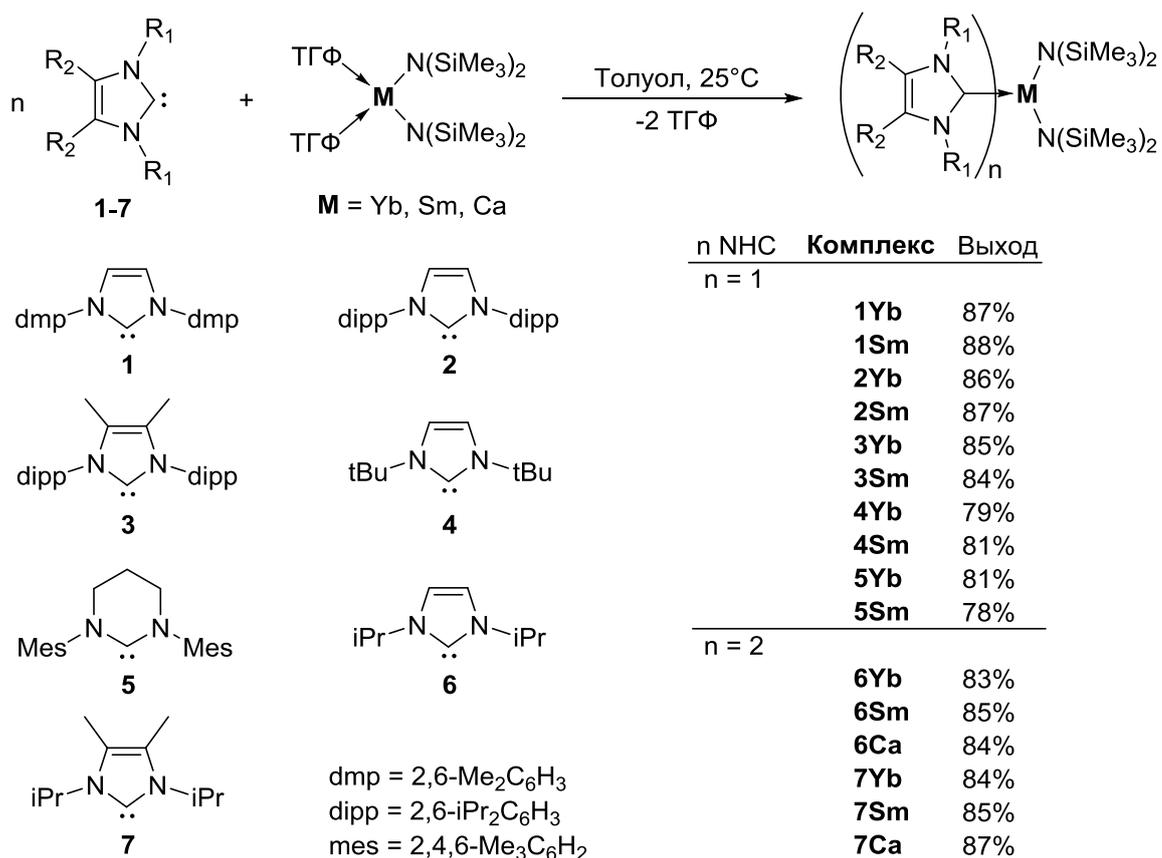


Схема 2. Синтез комплексов $L^{1-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$).

Во всех случаях в результате реакции происходило замещение координированных молекул тетрагидрофурана на карбеновые лиганды с образованием соответствующих моно- и бискарбеновых аддуктов. При использовании двух эквивалентов арилзамещённых имидазол-2-илиденов (L^{1-3}), 1,3-димезитил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-илидена (L^5) или 1,3-дитретбутилимидазол-2-илидена (L^4) происходило образование производных Sm(II) и Yb(II), содержащих лишь один координированный карбеновый лиганд. В случае использования двух эквивалентов лигандов L^{6-7} , содержащих менее объёмные заместители при атомах азота, удалось получить серию комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II), содержащих два координированных карбеновых лиганда. Комплексы $L^{1-7}M$ были выделены с выходами 78-88% в кристаллическом состоянии. Полученные соединения устойчивы в твёрдом состоянии, а также в растворах углеводородов в условиях отсутствия влаги и кислорода. Как оказалось, на состав комплексов $L^{1-7}M$ оказывает значительное влияние стерическая

загруженность карбенового лиганда. Так, карбены \mathbf{L}^{1-5} , содержащие объёмные 2,6- $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{iPr}$) или tBu заместители в 1,3-положениях карбенового лиганда образуют аддукты, содержащие один NHC лиганд, что приводит к серии комплексов общего состава $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($\text{NHC} = \mathbf{L}^{1-5}$, $\text{M} = \text{Yb(II)}, \text{Sm(II)}$). Напротив, использование лигандов \mathbf{L}^6 и \mathbf{L}^7 , содержащих менее объёмные изопропильные заместители в 1,3-положениях имидазольного фрагмента, позволяет получить бискарбеновые аддукты с общей формулой $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_2$ ($\text{NHC} = \mathbf{L}^{6-7}$, $\text{M} = \text{Ca(II)}, \text{Yb(II)}, \text{Sm(II)}$).

По вышеуказанным причинам попытки синтеза комплексов, содержащих два координированных карбеновых лиганда \mathbf{L}^{1-5} , не увенчались успехом и приводили лишь к образованию смеси соответствующих трёхкоординационных комплексов $\mathbf{L}^{1-5}\text{M}$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Sm}$) и исходных свободных карбенов \mathbf{L}^{1-5} . Ранее было показано, что трёхкоординационные бис(амидные) комплексы Ca(II) , содержащие координированные классические карбены Ардуэнго, склонны к диссоциации связи $\text{M}-\text{C}(\text{NHC})$ в условиях каталитических реакций [46], поэтому в данной работе не ставилась задача синтезировать аналогичные кальциевые производные.

Молекулярное и кристаллическое строение всех полученных комплексов было исследовано методами рентгеноструктурного анализа. Монокристаллические образцы всех комплексов были получены путём кристаллизации из насыщенных растворов в толуоле при температурах от $-20\text{ }^\circ\text{C}$ до $-30\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1-2 суток. В результате анализа полученных данных о строении серии комплексов $\mathbf{L}^{1-5}\text{M}$ ($\text{M} = \text{Yb(II)}, \text{Sm(II)}$) было установлено, что данные производные кристаллизуются различным образом. В случае $\mathbf{L}^1\text{Sm}$, $\mathbf{L}^3\text{Yb}$, $\mathbf{L}^4\text{Sm}$, $\mathbf{L}^4\text{Yb}$, $\mathbf{L}^5\text{Sm}$ и $\mathbf{L}^5\text{Yb}$ кристаллическая ячейка не содержит никаких сольватных молекул, а $\mathbf{L}^1\text{Yb}$, $\mathbf{L}^2\text{Yb}$, $\mathbf{L}^2\text{Sm}$ кристаллизуются в виде сольватных комплексов с половиной молекулы толуола $\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$. В свою очередь, элементарная кристаллическая ячейка $\mathbf{L}^3\text{Sm}$ содержит одну сольватную молекулу толуола. Структуры $\mathbf{L}^2\text{Yb}$, $\mathbf{L}^2\text{Sm}$; $\mathbf{L}^4\text{Yb}$, $\mathbf{L}^4\text{Sm}$; $\mathbf{L}^5\text{Yb}$, $\mathbf{L}^5\text{Sm}$ попарно изоморфны. Стоит отметить, что в случае $\mathbf{L}^1\text{Yb}$ независимая часть элементарной ячейки содержит две кристаллографически независимых молекулы комплекса, геометрические

параметры которых близки друг к другу, поэтому ниже обсуждаются длины связей и валентные углы для одной из них. Молекулярные структуры комплексов **1Sm** и **4Sm** представлены на рисунке 1.

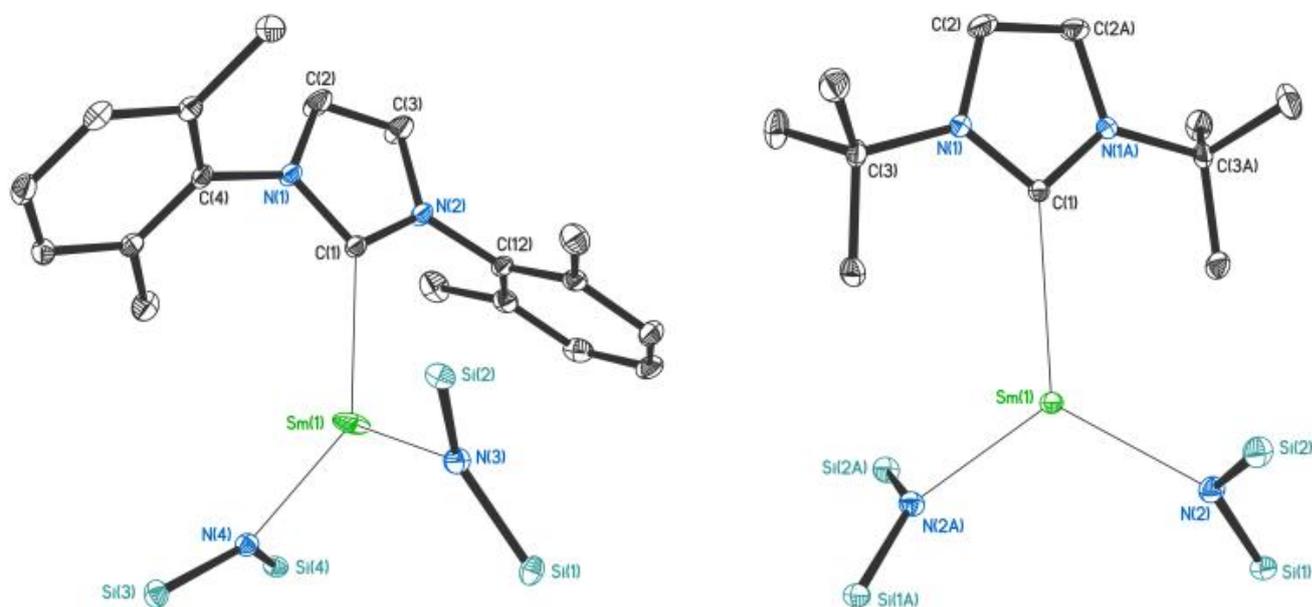


Рисунок 1. Молекулярные структуры комплексов **1Sm** (слева) и **4Sm** (справа). Метильные заместители амидных фрагментов $N(\text{SiMe}_3)_2$ и все атомы водорода не показаны, термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%.

Во всей серии комплексов $L^{1-5}M$ координационное окружение металлов образовано двумя моноанионными амидными фрагментами $N(\text{SiMe}_3)_2$ и атомом углерода карбенового лиганда. Ионы металлов в комплексах $L^{1-5}M$ находятся в тригонально-планарном координационном окружении, аналогичном наблюдаемому в ранее описанных комплексах $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{M}(\text{NHC})$ ($\text{NHC} = 1,3$ -бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден и 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден, $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [46], $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($\text{NHC} = 1,3$ -бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) [83,100] и $\text{M}[\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3]_2(\text{NHC})$ ($\text{NHC} = 1,3$ -ди-трет-бутилимидазол-2-илиден, $M = \text{Yb}, \text{Sm}$) [85].

С целью сравнения структурных особенностей были выбраны наиболее важные величины длин связей и валентных углов, представленные в таблице 1. Как показано в литературном обзоре, межатомное расстояние $M\text{-C}(\text{NHC})$

наиболее хорошо отражает особенности связывания карбенового лиганда с металлом и варьируется в зависимости от многих факторов, включающих стерические и электронные эффекты карбенового лиганда, а также взаимное влияние остальных лигандов, находящихся в координационном окружении.

Таблица 1. Длины связей (Å) и валентные углы (°) в серии трёхкоординационных комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Yb, Sm$).

Комплекс	M-N(SiMe ₃) ₂	M-C(NHC)	N-M-N _(амид)	N-C-N _(NHC)
L¹Yb	2.308(2)	2.592(2)	121.77(7)	102.8(2)
	2.324(2)			
L²Yb	2.326(2)	2.625(2)	122.22(5)	102.5(2)
	2.343(2)			
L³Yb	2.347(5)	2.654(6)	115.5(2)	101.3(5)
	2.360(6)			
L⁴Yb	2.326(2)	2.640(2)	117.10(6)	103.0(2)
	2.326(2)			
L⁵Yb	2.344(2)	2.664(2)	119.51(7)	116.39(18)
	2.342(2)			
L¹Sm	2.420(2)	2.739(2)	121.20(4)	102.8(2)
	2.433(2)			
L²Sm	2.429(2)	2.762(2)	120.60(5)	102.4(2)
	2.450(2)			
L³Sm	2.447(2)	2.876(2)	111.02(6)	101.9(2)
	2.447(2)			
L⁴Sm	2.435(2)	2.787(3)	119.55(8)	103.0(2)
	2.435(2)			
L⁵Sm	2.344(2)	2.807(3)	116.9(2)	115.8(3)
	2.448(3)			

В ряду комплексов $L^{1-3}M$ ($M = Yb, Sm$) длины связей M-N и M-C несколько увеличиваются с ростом объёма заместителей при атомах азота NHC лиганда (L^1M : H, 2,6-Me₂C₆H₃; L^2M : H, 2,6-iPr₂C₆H₃; L^3M : Me, 2,6-iPr₂C₆H₃), о чём свидетельствуют приведенные в таблице 1 величины. Расстояния M-N и M-C в L^4M немного короче, чем в L^3M , и сопоставимы с таковыми в L^2M . Валентные

углы N-M-N в комплексах $L^{1-4}M$ лежат в широких пределах: 115.5(2)–122.22 (5)° (Yb) и 111.02(6)–121.20(4)° (Sm). Интересно отметить, что в координационной сфере комплексов $L^{1-4}Yb$ и $L^{2-3}Sm$ наблюдаются короткие контакты между метильными фрагментами амидных групп $N(SiMe_3)_2$ и катионом металла (расстояния $M...C_{Me}$ 2.789 (8) – 3.180 (2) Å и 3.002 (2) – 3.057 (2) Å в случае производных Yb(II) и Sm(II), соответственно, Рисунок 2). Подобные агостические взаимодействия достаточно часто наблюдаются в бисамидных производных двухвалентных лантаноидов и щелочноземельных металлов [46,83,131].

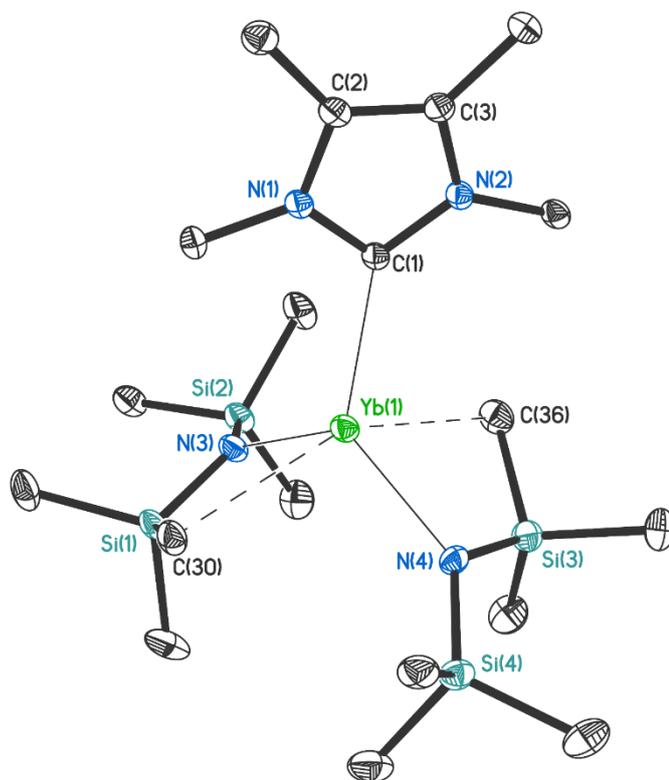


Рисунок 2. Молекулярная структура L^3Yb . Арильные заместители в 1,3-положениях карбенового лиганда и атомы водорода не показаны, термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 30%. Короткие контакты между ионом иттербия и метильными заместителями амидных групп $N(SiMe_3)_2$ обозначены пунктирными линиями.

В случае комплексов L^5M ($M = Yb, Sm$) наблюдаются некоторые отличия в строении от остального ряда бис(амидных) производных $L^{1-4}M$ ($M = Yb, Sm$), что обусловлено значительным отличием карбена L^5 от L^{1-4} . Стоит отметить, что

соединения L^5M ($M = Yb, Sm$) являются первыми примерами комплексов двухвалентных лантаноидов, содержащих координированные карбены с расширенным циклом. На сегодняшний день данные об особенностях строения схожих производных очень скудны и ограничены трёхкоординационными производными цинка [132] и никеля [133]. Молекулярное строение изоструктурных комплексов L^5M ($M = Yb, Sm$) в обобщенном виде представлено на рисунке 3.

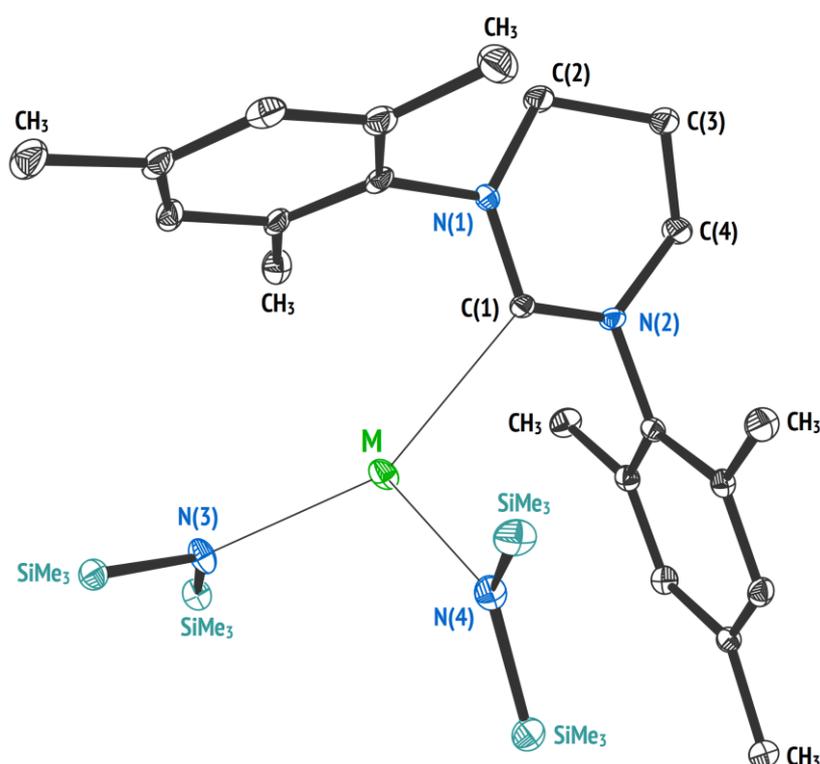


Рисунок 3. Молекулярная структура комплексов L^5M ($M = Yb, Sm$). Метильные заместители амидных фрагментов $N(SiMe_3)_2$ и все атомы водорода не показаны, термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 75%.

В комплексах L^5Yb и L^5Sm катионы металлов отклоняются от плоскостей $C(1)N(3)N(4)$ на 0.20 и 0.12 Å соответственно. Длины связей $Ln-C(NHC)$ в L^5Sm и L^5Yb (2.807(3) Å) и 2 (2.664(2) Å) несколько больше, чем наблюдаемые в родственных алкильных комплексах $(NHC)Ln[C(SiHMe_2)_3]_2$ ($Sm, 2,780(2), Yb, 2,605(2)$ Å). Кроме того, расстояние $Yb-C(NHC)$ в L^5Yb несколько длиннее по сравнению с комплексом с 5-членным NHC (2.600(3) Å)[83], что является следствием большего объема 6-членного карбенового лиганда L^5 . Двугранные

углы между плоскостями мезитильных колец NHC лиганда составляют $112.94(7)^\circ$ (L^5Yb) и $107.1(2)^\circ$ (L^5Sm). Расстояния $M-N_{(амид)}$ в L^5Yb (2.342(2), 2.344(2) Å) и $5Sm$ (2.448(3), 2.466(3) Å) близки к исходным четырёхкоординационным бис(амидным) комплексам $Ln[N(SiMe_3)_2]_2(ТГФ)_2$ (Sm, 2.423(8), 2.44(1); [134] Yb, 2.333(4), 2.347(4) Å [135]) и трёхкоординационному комплексу $Yb[(Me_3Si)_2N]_2(NHC)$ (Yb, 2.317(3), 2.323(2) Å) [85]. Расстояния $Ln...C_{Me}$ между ионами металлов и парой метильных групп бис(триметилсилил)амидных лигандов заметно короче (L^5Yb : 3.095(3), 3.114(3) Å; L^5Sm : 3.179(4), 3.230(4) Å), чем другие (L^5Yb : 3.680(3), 3.716(5) Å; L^5Sm : 3.622(4), 3.695(4) Å).

Монокристаллические образцы изоструктурных комплексов L^6Ca , L^6Yb , L^6Sm и L^7Ca , L^7Yb , L^7Sm были выделены в виде сольватов состава $L^6M \cdot \frac{1}{2}C_7H_8$ и $L^7M \cdot C_7H_8$, соответственно. Молекулярные структуры серии комплексов представлены на обобщенном рисунке 4, а наиболее важные величины длин связей и валентных углов обобщены в таблице 2.

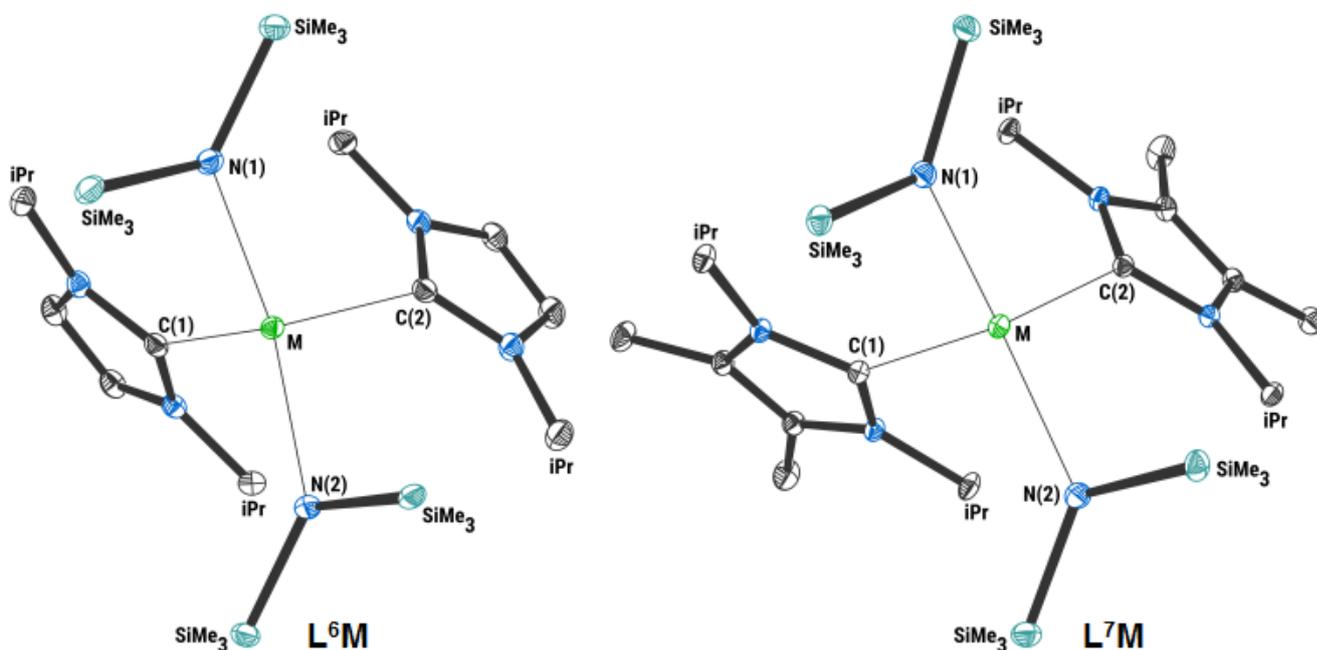


Рисунок 4. Молекулярная структура комплексов $L^{6-7}M$ ($M = Yb, Sm$). Метильные заместители амидных фрагментов $N(SiMe_3)_2$ и все атомы водорода не показаны, термические эллипсоиды вероятности указаны на уровне 75%.

Замещение двух координированных молекул тетрагидрофурана на две молекулы карбена **6** или **7** приводит к незначительному (0.04-0.07 Å) увеличению

длин связей $M-N(SiMe_3)_2$ по сравнению с исходными бис(амидными) производными $M[(Me_3Si)_2N]_2(TGF)_2$, что, вероятно, связано с большим объемом координированных карбенов по сравнению с ТГФ. Стоит отметить, что заметной разницы в расстояниях $M-C(NHC)$ в парах $L^{6-7}Ca$, $L^{6-7}Yb$ и $L^{6-7}Sm$ не наблюдается, а валентные углы $N-M-N$ в комплексах $L^{6-7}M$ ($M = Ca, Yb, Sm$) и исходных бис(амидах) $[(Me_3Si)_2N]_2M(TGF)_2$ практически идентичны. Валентные углы $C-M-C$ в комплексах $L^{6-7}M$ ($81.3(5)$ - $85.4(2)^\circ$) имеют значения, близкие к валентным углам $O-M-O$ в комплексах [134,136,137].

Таблица 2. Длины связей (Å) и валентные углы ($^\circ$) в серии четырёхкоординационных комплексов $L^{6-7}M$ ($M = Yb, Sm, Ca$).

Комплекс	$M-N(SiMe_3)_2$	$M-C(NHC)$	$N-M-N_{(амид)}$	$N-C-N_{(NHC)}$
L^6Yb	2.373(2)	2.637(2)	119.29(5)	102.7(2)
	2.375(2)	2.642(2)		
L^7Yb	2.363(5)	2.658(7)	115.2(2)	103.1(6)
	2.391(5)	2.671(7)		
L^6Sm	2.481(2)	2.780(2)	119.95(5)	102.7
	2.484(2)	2.784(2)		
L^7Sm	2.485(2)	2.803(2)	116.61(6)	103.4(2)
	2.490(2)	2.815(2)		
L^6Ca	2.347(2)	2.644(2)	120.78(4)	102.9(2)
	2.348(2)	2.649(2)		
L^7Ca	2.3524(8)	2.6714(9)	116.64(3)	103.40(7)
	2.3584(8)	2.6766(9)		

Таким образом, полученные данные о молекулярных структурах комплексов в сериях $L^{1-5}M$ ($M = Yb, Sm$) и $L^{6-7}M$ ($M = Ca, Yb, Sm$) хорошо демонстрируют влияние стерического насыщения координационной сферы и ионного радиуса металла на величины длин связей, валентных углов и особенности строения данных соединений. Применение монодентатных карбеновых лигандов L^{1-7} различного строения позволило существенно дополнить уже существующие примеры карбеновых аддуктов щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов.

2.2 Исследование каталитической активности комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Yb, Sm$) и $L^{6-7}M$ ($M = Ca, Yb, Sm$) в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования непредельных соединений

Фосфорорганические соединения находят широкое применение в качестве поверхностно-активных веществ, биологически активных молекул, строительных блоков для функциональных материалов, полимеров, лигандов в катализе ценных химических превращений, а также реагентов органического, неорганического и металлоорганического синтеза. Одним из наиболее привлекательных подходов к синтезу фосфорорганических соединений является реакция межмолекулярного гидрофосфинирования ненасыщенных соединений, в частности, непредельных углеводородов. Данная реакция обладает рядом преимуществ, таких как высокая атомная эффективность и множество возможностей для конструирования сложных фосфоросодержащих молекул. К настоящему времени известно множество методов осуществления межмолекулярного гидрофосфинирования, включающих реакции свободнорадикального [138,139] и УФ-инициируемого [140] присоединения к кратным связям, а также гидрофосфинирования в условиях кислотного [141] или суперосновного катализа [138,140,142–148]. Однако все эти подходы часто сопряжены с необходимостью использования активированных субстратов, относительно невысокой селективностью и образованием большого количества отходов.

Большой прогресс в развитии методов гидрофосфинирования был достигнут за счёт использования различных катализаторов на основе редко- и щелочноземельных металлов [9,17,88,91,149–159], однако их область применения существенно ограничена выбором олефиновых и фосфиновых субстратов (обычно – стирол, фенил-, дифенилфосфин). Стоит отметить, что гидрофосфинирование олефинов может быть также осуществлено без использования катализатора и растворителя, однако только в случае использования дифенилфосфина (Ph_2PH) [160,161]. Наряду с этим, одним из наиболее успешных и продуктивных подходов оказалось использование

алкильных комплексов циркония в каталитическом и фотокаталитическом вариантах [34,162–164].

2.2.1 Каталитическое гидрофосфинирование стирола первичными и вторичными фосфинами.

С целью исследования каталитической активности комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования стирола фенилфосфином была проведена серия сравнительных каталитических тестов. Тесты проводили при температуре $25^{\circ}C$ без использования растворителей в присутствии 0.4-2.0 мол.%. предкатализатора. Результаты каталитических тестов представлены в таблице 3. Все используемые предкатализаторы обладают высокой каталитической активностью, позволяя достигать количественных конверсий стирола и $PhPH_2$ менее чем за 2 часа. Также, примечательно, что скорости реакций, промотируемых $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) значительно превосходят таковые для ранее описанных амидных комплексов различных типов [17,88,150,151,157,159,165–168].

Установлено, что реакции присоединения стирола к фенилфосфину протекают с исключительной региоселективностью, приводя к образованию продуктов против правила Марковникова без каких-либо следов других региоизомеров. Кроме того, для всех каталитических тестов в случае использования эквимольных количеств стирола и $PhPH_2$ реакция проходит с образованием вторичного 2-фенилэтилфенилфофина с высокой хемоселективностью ($> 95\%$).

Результаты каталитических тестов комплексов $L^{1-7}M$ однозначно свидетельствовали о значительном влиянии размера иона металла и координированного основания Льюиса на скорость реакции присоединения стирола к фосфину. Сравнение каталитической активности ряда близких по строению комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) продемонстрировало тенденцию к увеличению скорости реакции при переходе от $Yb(II)$ к обладающему большим ионным радиусом $Sm(II)$. Таким образом, в каждой паре соединений $L^{1-5}M$ ($M =$

Sm, Yb) карбеновые аддукты двухвалентного самария проявляют более высокую каталитическую активность. Для достижения равных конверсий субстратов в случае использования комплексов самария требуется в среднем в два раза меньше времени, чем при использовании производных иттербия. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными наблюдениями, демонстрирующими значение ионного радиуса металла в данных превращениях [17,29,169].

Таблица 3. Каталитические тесты комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) в реакции межмолекулярного гидрофосфинирования стирола фенилфосфином.^a

$$\text{Ph-CH=CH}_2 + \text{PhPH}_2 \xrightarrow[\text{без растворителя, 25}^\circ\text{C}]{0.4-2 \text{ мольн. \% } L^{1-7}M} \text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(H)(Ph)-Ph} + \text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(Ph)(Ph)-CH}_2\text{-Ph}$$

$M = Ca, Yb, Sm$ **P1** **P2**

№	Предкат.	Загрузка (мольн. %)	Время, мин	Конв., % ^c	P1/P2 ^d
1	L¹Yb	2.0	120	81	98/2
2	L¹Sm	2.0	90	84	98/2
3	L²Yb	2.0	120	86	98/2
4	L²Sm	2.0	90	88	97/3
5	L³Yb	2.0	120	87	98/2
6	L³Sm	2.0	90	89	99/1
7	L⁴Yb	2.0	60	92	99/1
8	L⁴Sm	2.0	30	94	95/5
9	L⁵Yb	2.0	60	73	98/2
10	L⁵Sm	2.0	60	96	97/3
9	L⁶Yb	2.0	30	91	96/4
10 ^b	L⁶Yb	0.4	240	87	97/3
11	L⁶Sm	2.0	5	98	97/3
12 ^b	L⁶Sm	0.4	30	96	98/2
13	L⁶Ca	2.0	5	97	96/4
14 ^b	L⁶Ca	0.4	30	95	98/2
15	L⁷Yb	2.0	30	89	96/4
16 ^b	L⁷Yb	0.4	240	86	98/2
17	L⁷Sm	2.0	5	98	96/4
18 ^b	L⁷Sm	0.4	30	97	98/2
19	L⁷Ca	2.0	5	96	95/5
20 ^b	L⁷Ca	0.4	30	93	97/3

^aРеакции без растворителей [PhPH₂]₀:[стирол]₀:[предкат.]₀ = 50:50:1, [предкат.]₀ = 87.0 mM, T = 25 °C, ^b[PhPH₂]₀:[стирол]₀:[предкат.]₀ = 250:250:1, [предкат.]₀ = 17.4

mM, °Конверсии субстратов определялись методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; d Регио- и хемоселективность определялась методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Каталитическая активность ряда соединений L^{6-7}M ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$) отчетливо демонстрирует, что, кроме ионного радиуса металла, важнейшую роль играет лигандное окружение иона металла. В ряду L^{6-7}M ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$) все производные $\text{Sm}(\text{II})$ оказались более активными, чем изоструктурные им комплексы $\text{Yb}(\text{II})$, однако производные кальция, ионный радиус которого очень близок к таковому у иттербия, значительно превосходят производные $\text{Yb}(\text{II})$ в каталитической активности и сравнимы с производными $\text{Sm}(\text{II})$.

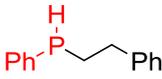
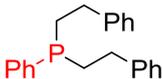
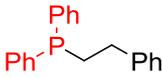
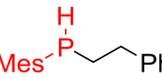
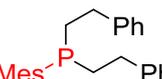
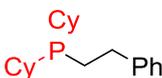
В ряду трёхкоординационных комплексов L^{1-3}M ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}$) не обнаружено явной зависимости эффективности каталитического превращения от природы координированного карбенового лиганда. В то же время комплексы L^{4-5}M ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}$), содержащие карбен с алифатическими заместителями в 1,3-положениях имидазольного остова и карбеновый лиганд с расширенным циклом, показали более высокую каталитическую активность по сравнению с аналогичными карбеновыми аддуктами L^{1-3}M ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}$). Данная особенность может быть связана с более сильными σ -донорными свойствами карбеновых лигандов L^4 и L^5 , обусловленными алифатическими заместителями в случае L^4 и строением расширенного цикла лиганда L^5 . Ранее было продемонстрировано, что значения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) $^1J_{\text{CH}}$ для фрагмента $\text{H}-\text{C}_{\text{NHC}}$ в предшественниках карбеновых лигандов непосредственно связаны с σ -донорными свойствами соответствующих карбенов [45,170,171]. Увеличение σ -донорности ННС имеет прямую корреляцию с уменьшением величин КССВ $^1J_{\text{CH}}$, о чём свидетельствует ряд ЯМР-исследований [171]. В данном случае, диапазон данных констант $^1J_{\text{CH}}$ изменяется от 200 и 219 Гц для лигандов L^5 и L^4 , соответственно, до 224 Гц для классических Ардуэнговских карбенов L^{1-3} . При этом использование комплексов, содержащих наиболее σ -донорный лиганд в серии – L^5 , не приводило к значительным различиям в каталитической активности в реакции присоединения стирола к фенилфосфину. В то же время различия в

активности амидных производных Sm и Yb, содержащих разные серии лигандов L^{1-3} или L^{4-5} , оказываются значительными. Наиболее примечательной особенностью оказалось резкое увеличение скоростей реакций при использовании в качестве предкатализаторов комплексов $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$), содержащих два координированных карбеновых лиганда L^6 или L^7 . Таким образом, четырёхкоординационные комплексы самария и кальция $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Ca$), содержащие в координационной сфере два карбеновых лиганда с алифатическими заместителями в 1,3-положениях имидазольного остова обладают наибольшей каталитической активностью среди всей серии рассматриваемых карбеновых аддуктов. Данные производные позволяют достигать количественных конверсий субстратов в течение 5 минут при загрузке 2 мольных процента и сохраняют высокую активность вплоть до 0.4 мольных процента, что значительно превосходит ранее известные амидные предкатализаторы [88].

На следующем этапе работы для оценки границ применимости синтетического метода гидрофосфинирования стирола была проведена серия каталитических тестов с использованием в качестве субстратов различных фосфинов, содержащих ароматические и алифатические заместители (Ph, Cy, 2,4,6-Me₃C₆H₃). С этой целью был выбран один из наиболее каталитически активных и одновременно простых бис(амидных) комплексов – L^6Sm . Дополнительно были протестированы комплексы L^5Sm , L^5Yb на предмет возможности двойного присоединения стирола к фенил- и мезитилфосфину.

Присоединение стирола к фосфинам, содержащим ароматические заместители, было успешно осуществлено при температуре 25°C за счёт использования 2 мольных процента предкатализатора L^6Sm . Реакции, как и в предыдущих случаях, проходили с высокой селективностью, что позволило легко выделить в чистом виде фосфины **P1–P6** с выходами 74–98%. В случае использования MesPH₂ и Cy₂PH, достигались максимальные значения хемо- и региоселективности, однако реакции присоединения протекали с заметно меньшими скоростями по сравнению с PhPH₂ (Таблица 4).

Таблица 4. Гидрофосфинирование стирола первичными и вторичными фосфинами, катализируемое L^6Sm , L^5Sm и L^5Yb .

№	Предкат.	Фосфин	Продукт реакции	Время (ч)	Выход (%) ^e	
1 ^a	L^6Sm	$PhPH_2$		P1	0.5	96
2 ^b	L^6Sm	$PhPH_2$		P2	2	89
3 ^c	L^5Sm	$PhPH_2$		P2	2	98
4 ^d	L^5Yb	$PhPH_2$		P2	8	92
5 ^a	L^6Sm	Ph_2PH		P3	1	97
6 ^a	L^6Sm	$MesPH_2$		P4	6	98
7 ^a	L^6Sm	$MesPH_2$		P5	12	84
8 ^c	L^5Sm	$MesPH_2$		P5	16	82
9 ^d	L^5Yb	$MesPH_2$		P5	40	78
10 ^a	L^6Sm	Cy_2PH		P6	24	95

^aРеакции без растворителей: [стирол]₀:[фосфин]₀: $[L^6Sm]_0 = 50:50:1$, $[L^6Sm]_0 = 87.0$ mM, T = 25 °C; ^b[стирол]₀:[фосфин]₀: $[L^6Sm]_0 = 100:50:1$ $[L^6Sm]_0 = 60.0$ mM; ^c[стирол]₀:[фосфин]₀: $[L^5Sm]_0 = 100:50:1$, T = 40 °C; ^d[стирол]₀:[фосфин]₀: $[L^5Yb]_0 = 1-0:50:1$, T = 40 °C; ^eВыходы выделенных продуктов, чистота продуктов подтверждена методами спектроскопии ЯМР 1H и $^{31}P\{^1H\}$ и элементного анализа.

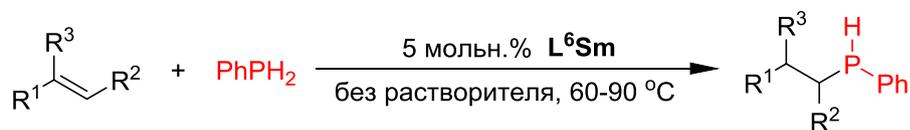
Было также показано, что стерические и электронные факторы фосфинового субстрата оказывают решающее влияние на скорость и селективность присоединения к стиролу. Алифатический дициклогексилфосфин (Cy_2PH) оказался заметно более инертным, чем его ароматический аналог, дифенилфосфин (Ph_2PH). Присоединение стирола к объёмному мезитилфосфину ($MesPH_2$) происходило значительно медленнее, чем к фенилфосфину ($PhPH_2$). Эти наблюдения хорошо согласуются с ранее опубликованными сообщениями о гидрофосфинировании стирола, катализируемого амидными комплексами щелочноземельных металлов [17,157,165].

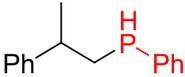
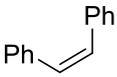
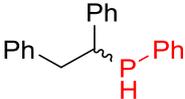
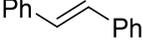
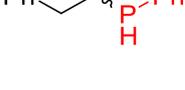
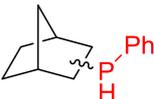
Бис(амидные) комплексы L^5M ($M = Sm, Yb$), содержащие нейтральные карбеновые лиганды с расширенным циклом, также проявили высокую каталитическую активность и селективность в реакциях двойного присоединения стирола к $PhPH_2$ при молярном соотношении субстратов $[стирол]_0:[PhPH_2]_0 = 2:1$. Комплексы L^5Yb и L^5Sm позволяют осуществлять синтез третичного фосфина $PhP(CH_2CH_2Ph)_2$ с количественными выходами и отличной хемоселективностью (Таблица 4, строки 3, 4). Комплекс L^5Sm проявляет заметно более высокую каталитическую активность: количественная конверсия достигается за 2 ч (в случае комплекса L^5Yb время достижения количественной конверсии увеличивается до 8 ч). Результаты каталитических тестов гидрофосфинирования стирола значительно превосходят большинство опубликованных предкатализаторов в плане каталитической активности и селективности и сравнимы лишь с четырёхкоординационными производными $L^{6-7}M$ ($M = Sm(II), Yb(II)$), продемонстрировавшими высочайшую эффективность.

2.2.2 Каталитическое гидрофосфинирование неактивированных алкенов и интернальных двойных связей.

Для лучшего понимания синтетических возможностей метода, комплексы L^6Sm , L^5Sm , L^5Yb были исследованы на предмет каталитической активности в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования двойных связей α -метилстирола, интернальных двойных связей и неактивированных α -олефинов. Для достижения наилучших результатов в гидрофосфинировании вышеуказанных субстратов были оптимизированы условия проведения реакций, в результате чего увеличена загрузка предкатализатора с 2 до 5 мольных процента и повышена температура реакционной смеси с 25 до 60-90°C (Таблица 5).

Таблица 5. Каталитическое гидрофосфинирование алкенов с $PhPH_2$, катализируемое L^6Sm .^a



№	Фосфине	Продукты	Время (h)	Конверсия. (%) ^{b,c}	
1 ^d			P7	0.5	98
2 ^e			P8	72	89
3 ^e			P9	72	91
4 ^e			P9	24	81

^aРеакции без растворителей: $[\text{PhPH}_2]_0:[\text{алкен}]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 20:20:1$, $T = 60^\circ\text{C}$,
^bКонверсии субстратов определялись методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$;
^cХемоселективность определялась методами спектроскопии ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; ^d $T = 60^\circ\text{C}$; ^e $T = 90^\circ\text{C}$.

Реакцию гидрофосфинирования 1,2-дизамещённой двойной связи α -метилстирола фенилфосфином (PhPH_2) проводили при температуре 60° в присутствии 5 мольных процентов L^6Sm , в результате чего за 30 минут была достигнута 98% конверсия субстратов с образованием продукта присоединения против правила Марковникова с идеальной регио- и хемоселективностью.

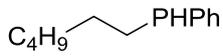
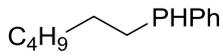
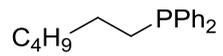
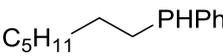
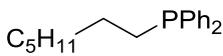
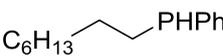
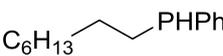
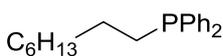
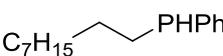
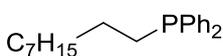
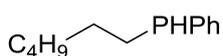
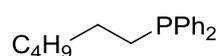
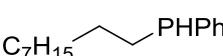
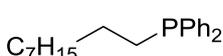
Также было обнаружено, что комплекс L^6Sm позволяет осуществлять присоединение фенилфосфина к интернальной двойной связи цис- и транс-стильбена. Проведение данных превращений требует значительно более высокой температуры (90°C) и времени реакций (72 ч). Продукт реакции был выделен с выходом 91% в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 1:1, что аналогично ранее описанным примерам реакций гидрофосфинирования стильбена, катализируемых алкильными производными кальция и двухвалентных лантаноидов [152].

Как оказалось, комплекс L^6Sm также может быть использован для гидрофосфинирования интернальной двойной связи напряженного цикла норборнена с фенилфосфином. Осуществление данного превращения также требует повышенной температуры (90°C) и 24 часа для получения 2-фенилфосфинонорбонана с выходом, составляющим 81%.

Стоит отметить, что комплекс **L⁶Sm** не проявил каталитической активности в реакциях гидрофосфинирования неактивированных α -олефинов и циклогексена. Попытки повысить конверсию за счет увеличения температуры реакционной смеси до 110 °С и увеличения загрузки предкатализатора до 10% не привели к желаемому результату, при этом наблюдался распад предкатализатора **L⁶Sm**, заключающийся в декоординации и димеризации карбенового лиганда. В связи с этим было решено подробно изучить каталитическую активность комплексов **L⁵Sm** и **L⁵Yb**, содержащих наиболее σ -донорный карбеновый лиганд (**L⁵**) из серии и обладающих повышенной термической стабильностью по сравнению с **L⁶Sm**.

Гидрофосфинирование неактивированных субстратов все еще остается сложной задачей: на сегодняшний день известно лишь несколько катализаторов, позволяющих осуществить данное превращение. Присоединение PhPH₂ или Ph₂PH к неактивированным 1-алкенам обычно протекает в более жестких условиях и с более низкими выходами продуктов (вторичных и третичных фосфинов) по сравнению с присоединением к стиrolам. Ожидалось, что применение объемного N-гетероциклического карбенового лиганда с расширенным циклом позволит избежать нежелательных процессов деактивации катализатора за счет стабилизации низкокоординационного металлоцентра Ln(II) и повышения растворимости каталитических частиц. Действительно, комплекс **L⁵Sm** продемонстрировал наилучшие результаты среди комплексов на основе редкоземельных элементов в катализе гидрофосфинирования неактивированных 1-алкенов PhPH₂ или Ph₂PH. Гидрофосфинирование 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена (RCH=CH₂, R = *n*-C₄H₉, *n*-C₅H₁₁, *n*-C₆H₁₃, *n*-C₇H₁₅) эквимольными количествами PhPH₂ или Ph₂PH в присутствии 5 мол. % предкатализатора **L⁵Sm** протекает с образованием соответствующих продуктов присоединения против правила Марковникова (**P10-P17**) с умеренными конверсиями (35-50%) (таблица 6).

Таблица 6. Гидрофосфинирование α -олефинов с фенил- и дифенилфосфином, катализируемое L^5Sm , L^5Yb .

№	Предкат.	R	Фосфин	Продукт	Время, ч	Конв., % ^c
1	L^5Sm		PhPH ₂	 P10	72	50
2	L^5Sm	<i>n</i> -C ₄ H ₉	PhPH ₂	 P10	120	81 ^b
3	L^5Sm		Ph ₂ PH	 P11	72	49
4	L^5Sm	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	PhPH ₂	 P12	72	47
5	L^5Sm		Ph ₂ PH	 P13	72	40
6	L^5Sm		PhPH ₂	 P14	72	43
7	L^5Sm	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	PhPH ₂	 P14	120	76 ^b
8	L^5Sm		Ph ₂ PH	 P15	72	39
9	L^5Sm	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	PhPH ₂	 P16	72	40
10	L^5Sm		Ph ₂ PH	 P17	72	35
11	L^5Yb	<i>n</i> -C ₄ H ₉	PhPH ₂	 P10	96	15
12	L^5Yb		Ph ₂ PH	 P11	96	12
13	L^5Yb	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	PhPH ₂	 P16	96	11
14	L^5Yb		Ph ₂ PH	 P17	96	10

^aРеакции без растворителя, [фосфин]₀:[алкен-1]₀:[предкат.]₀ = 20:20:1, [предкат.]₀ = 200.0 mM, T = 80 °C; ^b[фосфин]₀:[алкен-1]₀:[предкат.]₀ = 20:80:1 [предкат.]₀ = 80.0 mM; ^cКонверсия 1-алкенов определялась методом спектроскопии ЯМР ¹H; хемоселективность определялась методом спектроскопии ЯМР ³¹P{¹H}; региоселективность определялась методами спектроскопии ЯМР ¹H и ³¹P{¹H}.

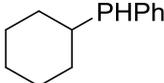
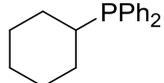
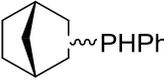
В случае PhPH₂, использование избытка олефина ([фосфин]₀:[алкен-1]₀=1:4) позволяет достичь увеличения конверсии до 76–81% (таблица 6, строки 2, 7), однако достижения количественной конверсии субстратов не происходит даже

при ужесточении условий проведения реакции (90 °С, 120 ч). Дальнейшее увеличение времени реакции и температуры (>100°С) приводит только к образованию продуктов дегидрокаплинга фосфинов (PhHPHPh и Ph₂PPPh₂). Кроме того, несмотря на проведение реакции в условиях четырехкратного мольного избытка 1-алкена, в отличие от стирола гидрофосфинирование с PhPH₂ протекает исключительно с образованием вторичных фосфинов. Продукт двойного присоединения в реакционной смеси не обнаружен. Как и в случае ранее опубликованных примеров Ln-катализируемых реакций гидрофункционализации, комплексы Sm(II) проявили более высокую каталитическую активность по сравнению с аналогами Yb(II), что можно объяснить большим ионным радиусом Sm(II). Каталитическая активность комплекса **L⁵Sm** незначительно снижается с увеличением длины цепи 1-алкена. Примечательно, что в аналогичных условиях комплексы с 5-членными NHC (NHC)₂M[N(SiMe₃)₂]₂ (M = Ca, Yb (II), Sm (II); NHC = 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден, 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден) демонстрируют полное отсутствие каталитической активности в реакциях гидрофосфинирования 1-гексена и 1-нонена PhPH₂ и Ph₂PH.

Комплекс **L⁵Sm** также позволяет проводить присоединение PhPH₂ и Ph₂PH к обычно инертным интернальным двойным связям циклогексена и норборнена. Каталитические тесты проводились при температуре 70 °С без использования растворителя. Использование комплекса **L⁵Sm** в качестве предкатализатора реакции присоединения PhPH₂ и Ph₂PH к циклогексену при эквимолярном соотношении субстратов позволило достичь конверсий 53% и 69% за 96 ч (таблица 7, № 1, 3). Увеличение времени проведения реакции до 168 ч и температуры до 90 °С одновременно с применением четырехкратного мольного избытка циклогексена позволяют увеличить конверсию, но лишь незначительно (62%). Увеличение времени реакции и температуры способствует протеканию побочного процесса дегидрокаплинга PhPH₂, но не двойного алкилирования PhPH₂. В случае Ph₂PH в аналогичных условиях достигается более высокая конверсия – 69 и 73%, соответственно (таблица 7, № 3, 4). Это наблюдение

полностью согласуется с ранее обнаруженной тенденцией. В случае норборнена, субстрата с более напряженным циклом, реакции с PhPH₂ и Ph₂PH протекают заметно быстрее: при 70 °С за 48 ч достигается конверсия 84 и 89 %. Присоединение PhPH₂ и Ph₂PH к норборнену, катализируемое **L⁵Sm**, приводит к образованию смесей эндо- и экзо-изомеров: 2-фенилфосфинорборнана и 2-дифенилфосфинорборнана соответственно (Таблица 7, № 5, 6).

Таблица 7. Гидрофосфинирование циклогексена PhPH₂ и Ph₂PH, катализируемое **L⁵Sm**.^a

№	алкен	фосфин	Продукт	Время, ч	Конверсия, % ^d
1		PhPH ₂	 P18	96	53
2				168	62 ^c
3		Ph ₂ PH	 P19	96	69
4				168	73 ^c
5		PhPH ₂	 P20	48	84
6		Ph ₂ PH	 P21	48	89

^aРеакции без растворителя, [фосфин]₀: [алкен]₀: [**L⁵Sm**]₀ = 20:20:1, [предкат.]₀ = 190.0 mM, T = 70 °С; ^b[фосфин]₀: [циклогексен]₀: [предкат.]₀ = 20:80:1 [предкат.]₀ = 70.0 mM, T = 90 °С; ^dКонверсия, регио- и хмоселективность определялись методами ¹H, ³¹P{¹H} спектроскопии ЯМР.

2.3 Каталитическое гидрофосфинирование ненасыщенных углеводородов с фосфином (PH_3).

К настоящему моменту реакции гидрофосфинирования непредельных углеводородов с PH_3 остаются практически неизученными. Между тем данная реакция является перспективным и универсальным способом синтеза широкого спектра первичных, вторичных и третичных фосфинов. PH_3 является простым, широко распространённым, дешёвым (по сравнению с PhPH_2 и др. замещёнными фосфинами) и доступным соединением, поэтому он является очень привлекательным реагентом для синтеза фосфорорганических соединений. Особую значимость каталитической реакции присоединения PH_3 к непредельным соединениям придаёт возможность разработки на её основе новой безхлорной атом-экономной природосберегающей технологии получения фосфорорганических соединений.

Первые примеры осуществления реакций каталитического гидрофосфинирования с применением фосфина были описаны группой профессора Пола Прингла и включали присоединение PH_3 к активированным ненасыщенным субстратам (акрилонитрил [172], этилакрилат [173], формальдегид [174]) промотируемое d-переходными металлами. Гомо- и гетеролептические амидные комплексы Ca(II) и Ln(II) , являющиеся эффективными предкатализаторами гидрофосфинирования стирола с Ph_2PH и PhPH_2 , оказались полностью инертными при использовании PH_3 [149,158,159,165]. Из всего многообразия производных редко- и щелочноземельных металлов, только один амидо-фенолятный комплекс иттербия $\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2$, содержащий координированный аза-краун-макроциклический фрагмент [150], позволил осуществить присоединение PH_3 к стиrolу. Однако данный комплекс имеет существенный недостаток – низкую стабильность, обусловленную расщеплением аза-краун-макроциклического фрагмента при комнатной температуре в течение 4 суток в растворе C_6D_6 с выделением этилена.

Несмотря на то, что применение указанного комплекса продемонстрировало возможность синтеза первичных, вторичных и третичных фенилэтилфосфинов с высокими селективностью, конверсиями и скоростями реакций, данный синтетический подход оставался никак неизученным до настоящего момента.

Несмотря на впечатляющие успехи, достигнутые в катализе различных превращений за счёт применения комплексов d-переходных металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами [95,175–185], каталитические приложения карбеновых производных редко- и щелочноземельных металлов до сих пор остаются малоизученными [83,85,88,99,100,186,187]. Анализ примеров использования карбеновых производных кальция и двухвалентных лантаноидов в различных каталитических превращениях позволил предположить, что электронодонорные свойства, дентатность координированных оснований Льюиса, способность стабилизировать низкокоординационные каталитические частицы и поддерживать их концентрацию в реакционной смеси являются ключевыми факторами, влияющими на каталитическую активность данных производных [7,150].

В связи с вышеизложенными фактами представляется целесообразным исследование полученной серии бис(амидных) комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) в качестве простых и легкодоступных предкатализаторов для реакций присоединения RH_3 к ненасыщенным углеводородам.

2.3.1 Каталитическое гидрофосфинирование стирола с RH_3 .

Для осуществления каталитических тестов и препаративных реакций с использованием RH_3 был рассмотрен опыт группы Трофимова, достигшей в данном направлении наибольшего успеха. Используемый группой Трофимова подход, заключающийся в генерировании RH_3 *in situ* и его немедленном введении в реакцию, не обеспечивает точного контроля соотношения реагентов и чистоты фосфина. Поэтому было решено использовать высокочистый газообразный фосфин, применяемый в производстве полупроводниковых материалов в электронной промышленности и широко представленный на рынке

промышленных газов, в баллоне высокого давления. Разработанная в ходе выполнения данной работы экспериментальная установка представлена на схеме 3. Установка состоит из баллона высокого давления с газообразным фосфином (1), оборудованным игольчатым вентилем (2) для точной дозировки газа, соединённым через трубки с промежуточным сосудом известного объёма (3) и цифровым газовым манометром (4), а также двух вентилей (5, 6), разделяющих промежуточную ёмкость, переходник для присоединения реактора или ЯМР-ампулы (7) и вакуумную линию.

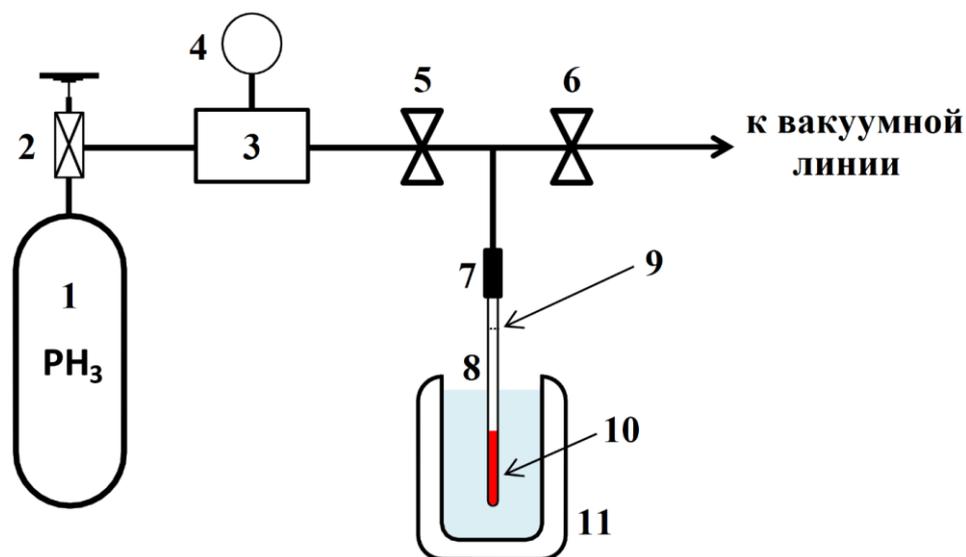


Схема 3. Схематическое описание установки для точного измерения и добавления газообразных веществ в реактор или ЯМР-ампулу из баллона высокого давления.

Для осуществления каталитических тестов и препаративных реакций во всех случаях использовали единый подход, заключающийся в предварительном приготовлении дегазированной смеси ненасыщенного субстрата, предкатализатора и растворителя (10) и последующем добавлении требуемого количества фосфина путём его полной конденсации в реактор или ЯМР-ампулу (8) при охлаждении жидким азотом (11) до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (до достижения показаний манометра 0 ммНг). После полного добавления фосфина к реакционной смеси реактор или ЯМР-ампулу герметизировали (место запаивания – 9, показано на схеме 3) и помещали в заданные условия (температура, перемешивание).

В результате проведения серии каталитических тестов комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) в реакциях гидрофосфинирования стиролов фосфином (PH_3) было обнаружено, что карбеновые аддукты $L^{1-4}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) проявляют высокую каталитическую активность в данных превращениях. Присоединение PH_3 к стиролу в присутствии комплексов L^4M ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) проходит в очень мягких условиях – при комнатной температуре, однако наибольшей эффективности для всех рассматриваемых предкатализаторов достигает при 60 °С. Сравнительные каталитические тесты для наиболее эффективных предкатализаторов представлены в таблице 8.

Таблица 8. Гидрофосфинирование стирола с PH_3 ($[PH_3]_0:[\text{стирол}]_0 = 1:1$), катализируемое комплексами L^4M ($M = Sm, Yb$), $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Ca$).

$$PH_3 + Ph-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{без растворителя, } 60^\circ C]{\begin{array}{l} 2 \text{ мольн. \% } L^{1-5}M (M = Sm, Yb), \\ 0.4-2 \text{ мольн. \% } L^{6-7}M (M = Sm, Yb, Ca) \end{array}} Ph-CH_2-CH_2-PH_2 + Ph-CH_2-CH_2-PH$$

P22 **P23**

№	Прекаат.	Загрузка (мольн. %)	Время (ч)	Конв. (%) ^c	P22/P23^d
1	L⁴Yb	2.0	4	76 (70 ^[e])	95/5
2	L⁴Sm	2.0	4	90 (81 ^[e])	94/6
3	L⁶Ca	2.0	1.5	95 (83 ^[e])	93/7
4 ^b	L⁶Ca	0.4	8	93 (85 ^[e])	96/4
5	L⁶Sm	2.0	1.5	98 (91 ^[e])	96/4
6 ^b	L⁶Sm	0.4	8	97 (92 ^[e])	97/3
7	L⁷Ca	2.0	1.5	93 (84 ^[e])	95/5
8 ^b	L⁷Ca	0.4	8	92 (83 ^[e])	94/6
9	L⁷Sm	2.0	1.5	97 (90 ^[e])	95/5
10 ^b	L⁷Sm	0.4	8	95 (88 ^[e])	95/5

^aРеакции без растворителя: $[PH_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{предкат.}]_0 = 50:50:1$, $[\text{предкат.}]_0 = 140.0 \text{ mM}$, $T = 60 \text{ }^\circ C$; ^b $[PH_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{предкат.}]_0 = 250:250:1$, $[\text{предкат.}]_0 = 28.0 \text{ mM}$, $T = 60 \text{ }^\circ C$; ^cКонверсии субстратов определяли методами спектроскопии ЯМР 1H и $^{31}P\{^1H\}$; ^dХемоселективность реакции определялась методом спектроскопии ЯМР $^{31}P\{^1H\}$; ^eВыходы выделенного 2-фенилэтилфосфина.

Как оказалось, присоединение стирола к фосфину во всех случаях приводит к образованию продукта присоединения против правила Марковникова – 2-фенилэтилфосфина с хемоселективностью до 97% и незначительного количества бис(2-фенилэтил)фосфина (~3%). В случае применения комплексов $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Ca$) однократное присоединение стирола к фосфину происходило с высокой скоростью даже при небольших загрузках предкатализатора и достижением величин TON до 245 и TOF до 30 ч^{-1} в течение 8 часов.

2.3.2. Кинетические исследования реакции присоединения PH_3 к стиролу, катализируемой соединениями $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$).

После проведения предварительных каталитических тестов, показавших возможность применения бис(амидных) производных $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) для промотирования реакций гидрофосфинирования с использованием PH_3 , было решено провести детальное исследование кинетических закономерностей данных превращений.

Была проведена серия реакций стирола с PH_3 в растворе C_6D_6 при температуре 298 К. Мониторинг реакции осуществлялся при помощи спектроскопии ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ путём регистрации спектров ЯМР через заданный промежуток времени (600 секунд) до достижения конверсии 20% в серии сравнительных тестов. На рисунке 5 представлен пример набора ЯМР спектров, демонстрирующий изменение состава реакционной среды. Полученные наборы ЯМР спектров были обработаны с использованием программы Bruker Topspin, что позволило определить конверсию субстратов по соотношениям интегральных интенсивностей областей химсдвигов -139.2 м.д. (2-фенилэтилфосфин) и -241.3 м.д. (PH_3), соответствующих продукту реакции и исходному PH_3 . Определение наблюдаемых констант скоростей реакции было осуществлено в программе Microsoft Excel, что показано на рисунках 6–8.

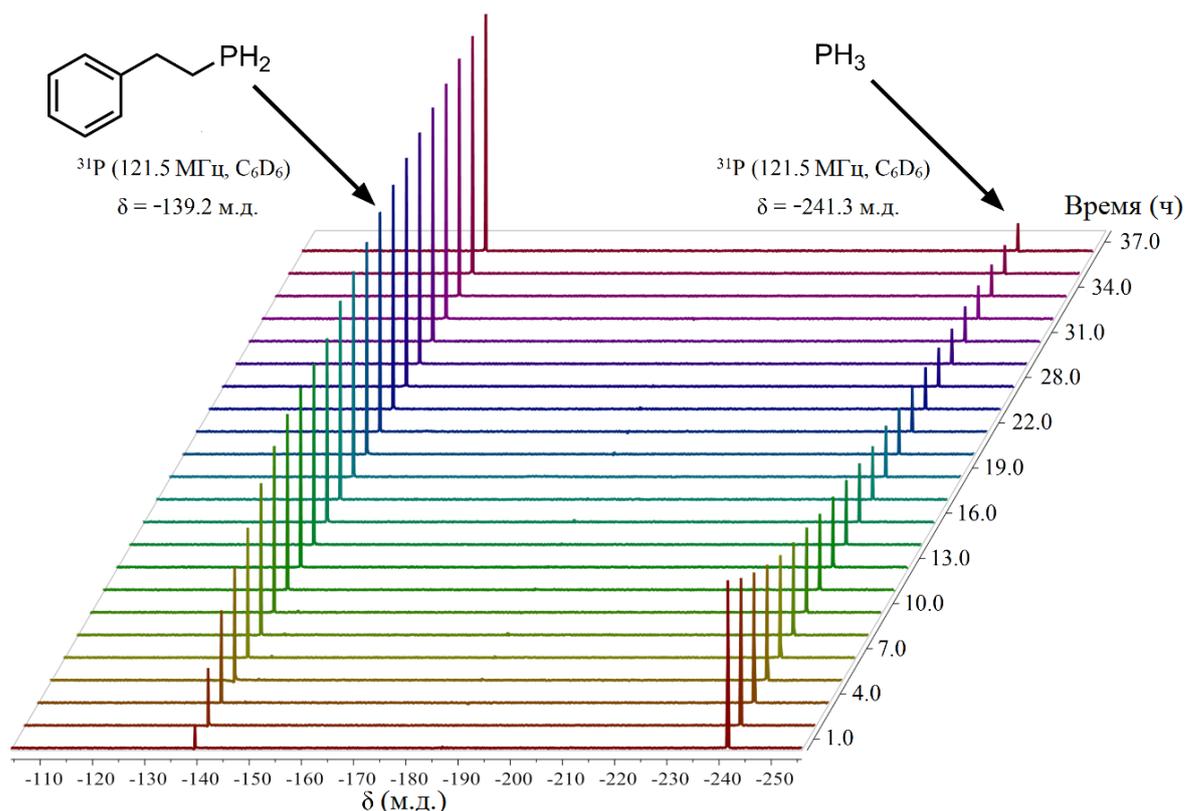


Рисунок 5. Пример набора ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектров реакции гидрофосфинирования стирола с фосфином, катализируемой L^6Sm . Реакция в C_6D_6 при $25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30\text{ mM}$, $[\text{PH}_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 20:20:1$.

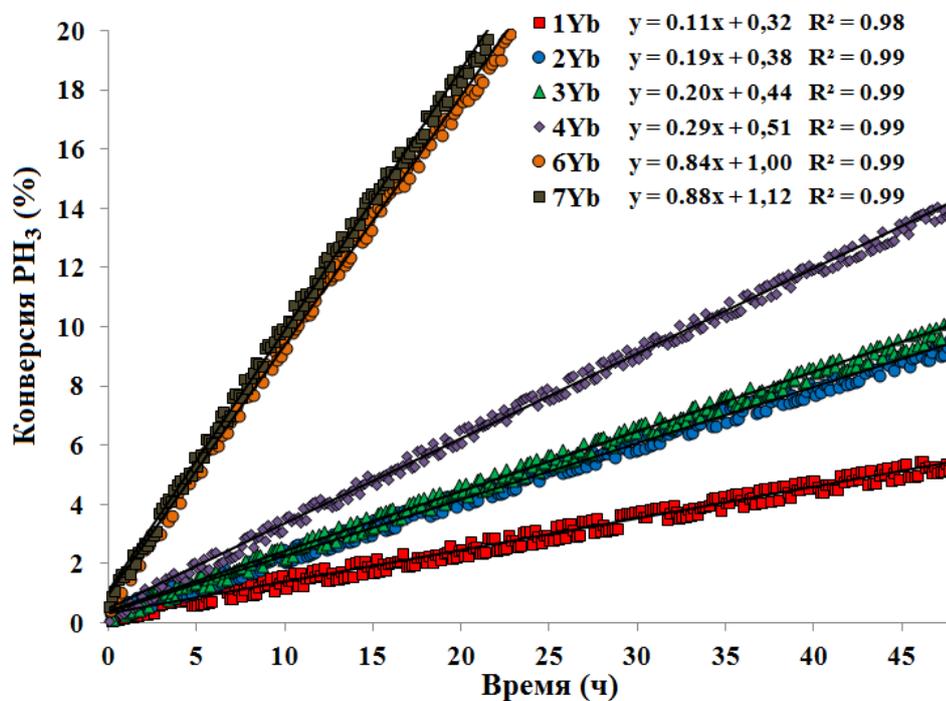


Рисунок 6. График зависимости степени превращения PH_3 от времени реакции гидрофосфинирования стирола фосфином, промотируемой соединениями L^{1-4}Yb ,

$L^{6-7}Yb$. Реакция в C_6D_6 при $25\text{ }^\circ C$, $[предкат.]_0 = 30.0\text{ mM}$,
 $[RN_3]_0:[стирол]_0:[предкат.]_0 = 20:20:1$, объём реакционной смеси 0.8 см^3 .

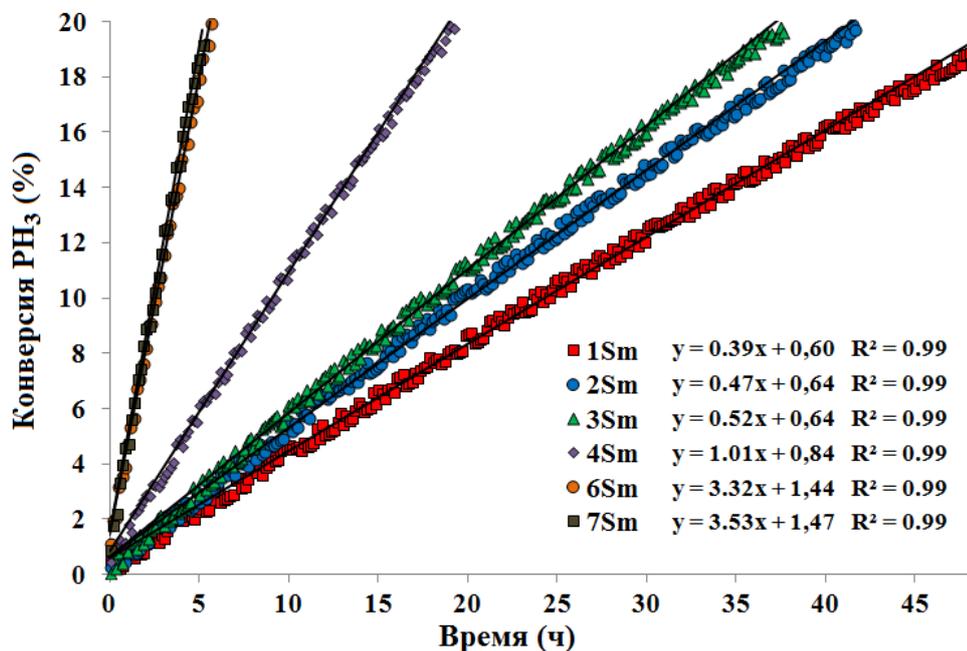


Рисунок 7. График зависимости степени превращения RN_3 от времени реакции гидрофосфинирования стирола фосфином, промотируемой соединениями $L^{1-4}Sm$, $L^{6-7}Sm$. Реакция в C_6D_6 при $25\text{ }^\circ C$, $[предкат.]_0 = 30.0\text{ mM}$,
 $[RN_3]_0:[стирол]_0:[предкат.]_0 = 20:20:1$, объём реакционной смеси 0.8 см^3 .

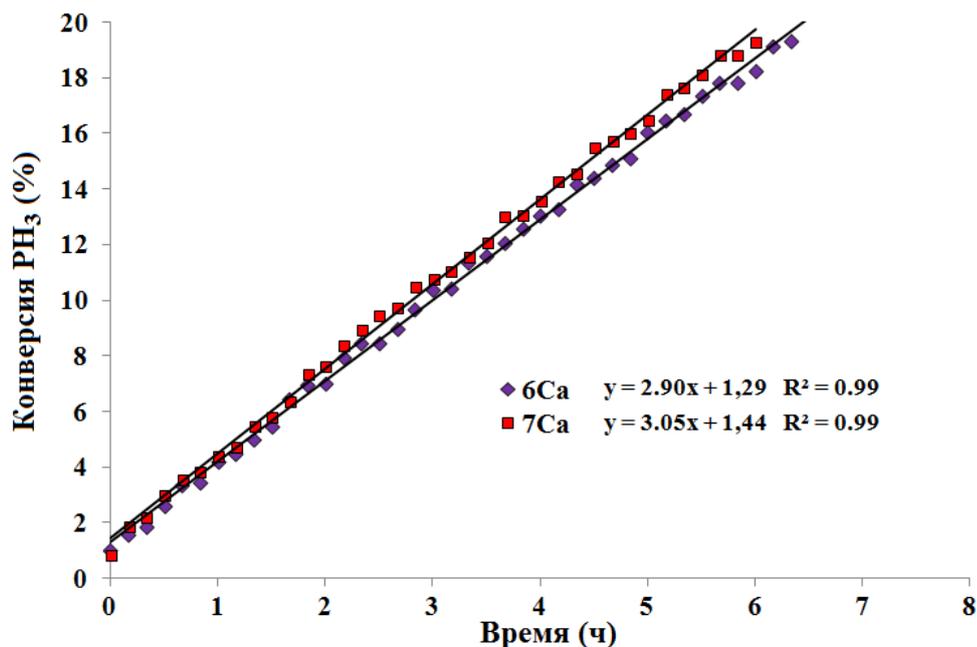


Рисунок 8. График зависимости степени превращения RN_3 от времени реакции гидрофосфинирования стирола фосфином, промотируемой соединениями $L^{6-7}Ca$.

Реакция в C_6D_6 при 25 °С, [предкат.]₀ = 30.0 mM, $[PH_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{предкат.}]_0 = 20:20:1$, объём реакционной смеси 0.8 см³.

Результаты кинетического мониторинга реакции стирола с PH_3 , катализируемой соединениями $L^{1-4}M$ ($M = Sm, Yb$), $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$), позволили определить константы скоростей реакций и провести анализ взаимосвязи между скоростью каталитического превращения и составом лигандного окружения иона металла, а также, что особенно важно, с σ -донорными свойствами координированных карбеновых лигандов. Как было отмечено ранее, удобным способом оценки σ -донорности карбенов является величина константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{CH}$ Н-С(карбен) в соответствующих прекурсорах лиганда. Величины данных констант ранее были определены для многих карбеновых лигандов [171].

Анализ наблюдаемых величин констант скоростей реакции присоединения PH_3 к стиролу и величин, характеризующих σ -донорность карбеновых лигандов, объединённых в таблице 9, продемонстрировал тенденцию, аналогичную наблюдаемой ранее для реакции присоединения $PhPH_2$ к стиролу, катализируемой $L^{1-4}M$ ($M = Sm, Yb$), $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) (Таблица 3).

Таблица 9. Наблюдаемые константы скоростей реакции присоединения стирола к PH_3 катализируемой соединениями $L^{1-4}M$ ($M = Sm, Yb$) и L^{6-7} (m, Yb, Ca).^a

		$PH_3 + Ph\text{---}CH=CH_2 \xrightarrow[M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_n; C_6D_6, 25^\circ C]{k_{1obs}} Ph\text{---}CH_2\text{---}CH_2\text{---}PH_2$			
Координированный карбеновый лиганд	$^1J_{CH}$ [Гц] ^b	Наблюдаемая константа скорости реакции ($ч^{-1} \cdot 10^2$)			
		Yb	Sm	Ca	
1 L^1	225.20	0.11	0.39	-	
2 L^2	223.70	0.19	0.47	-	
3 L^3	224.04	0.20	0.52	-	
4 L^4	219.35	0.29	1.01	-	
5 2 eq. L^6	219.50	0.84	3.32	3.05	
6 2 eq. L^7	218.00	0.88	3.53	2.90	

^aРеакция в растворе C_6D_6 при $25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{предкат.}]_0 = 30\text{ mM}$, $[\text{RN}_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{предкат.}]_0 = 20:20:1$, объём реакционной смеси 0.8 cm^3 .
^bКонстанты спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{CH}}$ для соответствующих карбеновым лигандам L^{1-4} , L^6 , L^7 солей имидазолия, характеризующие σ -донорные свойства данных лигандов.

Как оказалось, четырёхкоординационные бис(амидные) комплексы $L^{6-7}M$ ($M = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$), содержащие два координированных карбена, позволяют достигать наибольших величин скорости присоединения RN_3 к стиролу, являясь самыми эффективными предкатализаторами данного превращения среди прочих изучаемых в данной работе и ранее опубликованных в печати. Комплексы $L^6\text{Sm}$ и $L^7\text{Sm}$ обладают наибольшей каталитической активностью ($k_{\text{lobs}}(L^6\text{Sm}) = 3.32 \cdot 10^{-2}\text{ ч}^{-1}$, $k_{\text{lobs}}(L^7\text{Sm}) = 3.53 \cdot 10^{-2}\text{ ч}^{-1}$).

В случае серии трёхкоординационных комплексов $L^{1-4}M$ ($M = \text{Sm}, \text{Yb}$) наблюдается заметная тенденция к увеличению каталитической активности комплексов ($k_{\text{lobs}}(L^1\text{Sm}) = 0.43 \cdot 10^{-2}\text{ ч}^{-1}$ против $k_{\text{lobs}}(L^4\text{Sm}) = 1.02 \cdot 10^{-2}\text{ ч}^{-1}$) с ростом σ -донорности координированного карбенового лиганда ($^1J_{\text{CH}}(\mathbf{1}) = 225.2\text{ Гц}$ против $^1J_{\text{CH}}(\mathbf{4}) = 219.5\text{ Гц}$)[171].

Сравнение наблюдаемых констант скоростей реакций, промотируемых комплексами L^4M и L^6M ($M = \text{Sm}, \text{Yb}$) с карбеновыми лигандами, обладающими одинаковыми σ -донорными свойствами ($^1J_{\text{CH}}(L^4) = 219.35\text{ Hz}$ против $^1J_{\text{CH}}(L^6) = 219.50\text{ Hz}$), демонстрирует, что присутствие двух карбеновых лигандов в координационной сфере металла значительно увеличивает каталитическую активность $L^6\text{Sm}$, $L^6\text{Yb}$ по сравнению с трёхкоординационными комплексами $L^4\text{Sm}$, $L^4\text{Yb}$ ($0.29 \cdot 10^{-2}\text{ ч}^{-1}$ ($L^4\text{Yb}$) против $0.84 \cdot 10^{-2}\text{ ч}^{-1}$ ($L^6\text{Yb}$); $1.01 \cdot 10^{-2}\text{ ч}^{-1}$ ($L^4\text{Sm}$) против $3.32 \cdot 10^{-2}\text{ ч}^{-1}$ ($L^6\text{Sm}$)). Наблюдаемый эффект можно объяснить стабилизацией каталитически активных частиц, образующихся в ходе каталитического превращения, за счёт обеспечения их растворимости, а также задания необходимых электронных свойств каталитического центра за счёт высокой σ -донорной способности карбенового лиганда [88].

Ввиду высокой каталитической активности и доступности комплекса $L^6\text{Sm}$, данное соединение было выбрано для дальнейшего изучения механизма

присоединения PH_3 к стиролу, а также установления возможностей данного синтетического метода.

2.3.3. Изучение механизма реакции присоединения PH_3 к стиролу, катализируемой комплексом $\text{L}^{\text{b}}\text{Sm}$.

Как было замечено ранее, кинетические закономерности реакции присоединения PH_3 к стиролу не были исследованы вплоть до настоящего момента.

С целью установление порядков реакций по реагентам и определения кинетического уравнения реакции были исследованы кинетические закономерности реакции однократного алкилирования PH_3 стиролом. Каталитические реакции и анализ полученных данных ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-мониторинга осуществляли по ранее описанным методикам [188].

С целью установления порядка по PH_3 и стиролу были проведены две серии реакций при различных соотношениях $[\text{PH}_3]_0/[\text{L}^{\text{b}}\text{Sm}]_0$ при постоянных начальных концентрациях стирола и при различных соотношениях $[\text{стирол}]_0/[\text{L}^{\text{b}}\text{Sm}]_0$ при постоянных начальных концентрациях PH_3 . В первом случае изменение начальных концентраций фосфина практически не повлияло на скорость каталитического превращения, что выражается в близости наблюдаемых констант скорости реакций (13.00 ч^{-1} ; 11.86 ч^{-1} ; 11.39 ч^{-1}) при 8, 4 и 2-кратных избытках стирола относительно $[\text{PH}_3]_0$, соответственно (рисунок 9). При 8-кратном избытке стирола полученная зависимость степени превращения от времени имеет линейный характер, что указывает на нулевой порядок реакции по PH_3 .

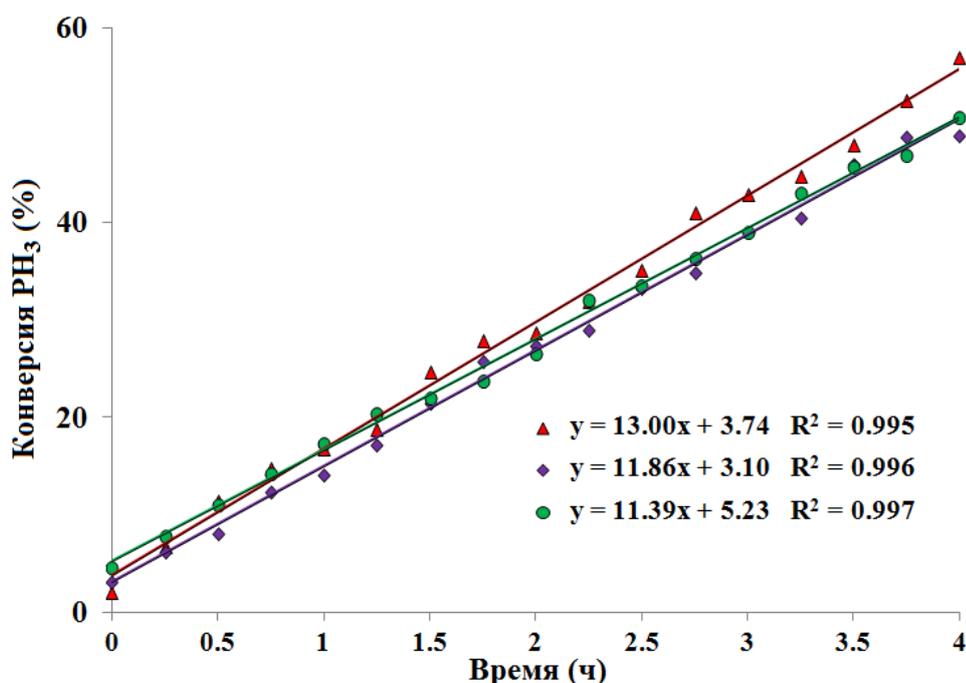


Рисунок 9. График зависимости степени превращения RN_3 от времени реакции гидрофосфинирования стирола RN_3 , катализируемой комплексом L^6Sm . C_6D_6 , 25°C , $[\text{предкат.}]_0 = 30.0 \text{ mM}$, $[\text{RN}_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{предкат.}]_0 = \text{X}:80:1$, $\text{X} = 10, 20, 40$, объём реакционной смеси 0.8 см^3 .

Во втором случае изменение начальных концентраций стирола в диапазоне $0.25\text{--}0.50$ моль/л приводило к значительным изменениям скорости каталитического превращения, что продемонстрировано на рисунке 10.

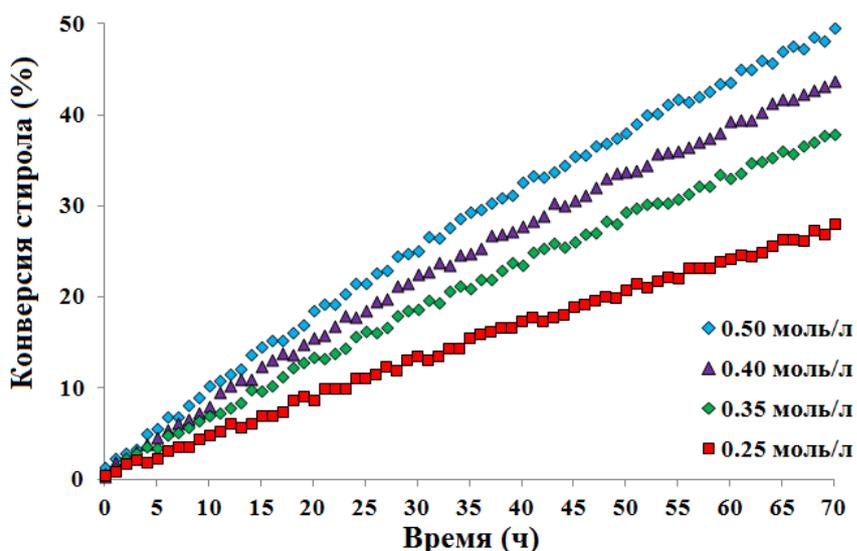


Рисунок 10. График зависимости степени превращения стирола от времени реакции гидрофосфинирования стирола RN_3 , катализируемой комплексом L^6Sm .

C_6D_6 , 25 °C, $[предкат.]_0 = 20.0$ mM, $[PH_3]_0:[стирол]_0:[предкат.]_0 = 50:X:1$, X = 50, 40, 35, 25, объём реакционной смеси 0.8 см³.

Было обнаружено, что зависимости логарифмов степеней превращения ($\ln([стирол]_0/[стирол])$) от времени при разных концентрациях стирола, представленные на рисунке 11, являются линейными ($R^2 = 0.998-0.999$) и указывают на первый порядок реакции.

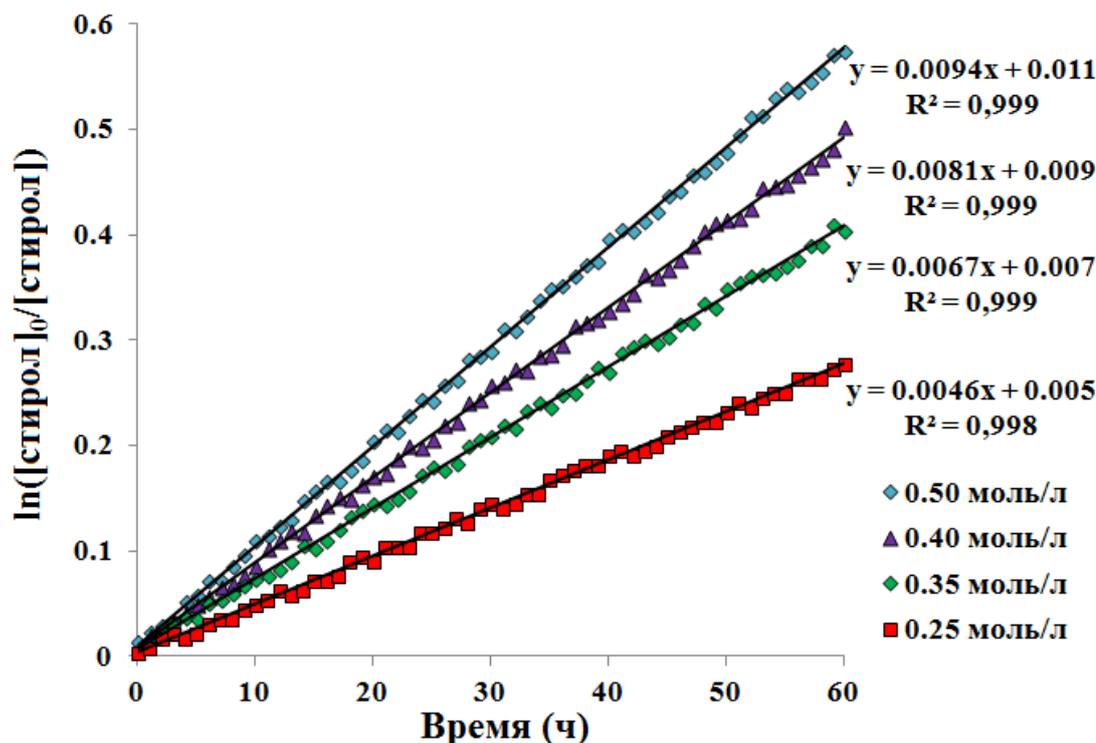


Рисунок 11. Графики зависимостей логарифма степени превращения стирола от времени реакций гидрофосфинирования стирола фосфином, промотируемой комплексом L^6Sm . C_6D_6 , 25 °C, $[предкат.]_0 = 20.0$ mM, $[PH_3]_0:[стирол]_0:[предкат.]_0 = 50:X:1$, X = 50, 40, 35, 25, объём реакционной смеси 0.8 см³.

Для уточнения частного порядка реакции по стиrolу, был проведён анализ наблюдаемых начальных скоростей реакции (k_{1obs}), являющихся тангенсами углов наклона прямых, представленных на рисунке 11. На рисунке 12 представлен график в координатах $\lg(k_{1obs})-\lg([стирол]_0)$, служащий для подтверждения предполагаемого порядка реакции. Как и ожидалось, рассматриваемая зависимость оказалась линейной ($R^2 = 0.987$) с тангенсом угла наклона,

составляющим 1.08, что чётко согласуется с предположением о первом порядке реакции по стиролу.

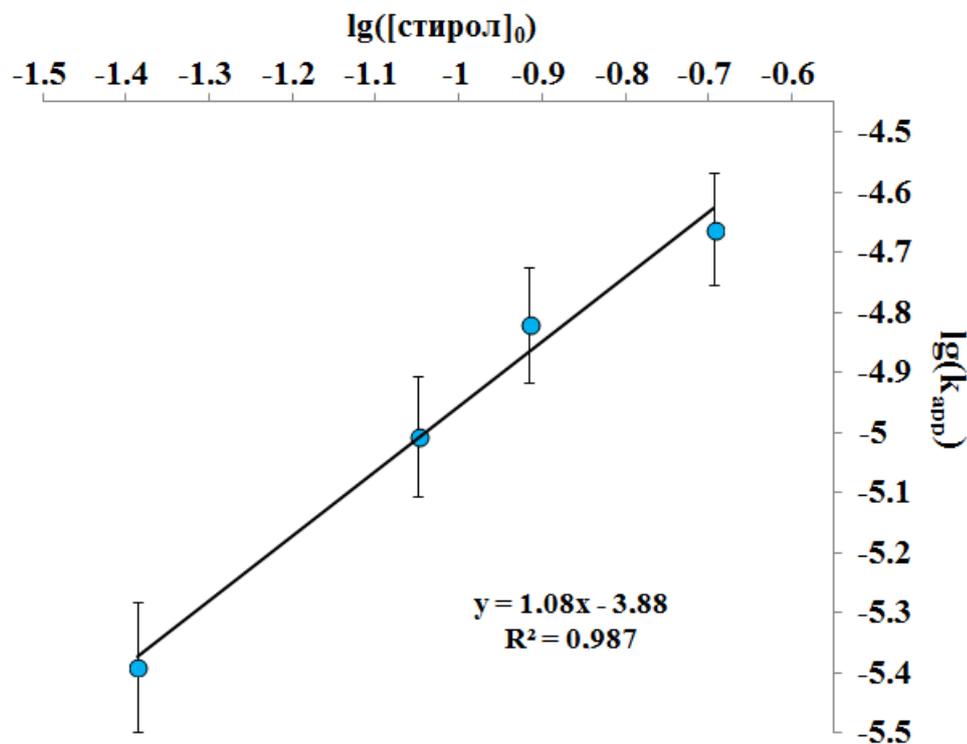


Рисунок 12. График зависимости $\lg(k_{\text{obs}})$ от $\lg([\text{стирол}]_0)$ для реакций гидрофосфинирования стирола фосфином, промотируемых комплексом L^6Sm . C_6D_6 , 25 °C, $[\text{предкат.}]_0 = 20.0 \text{ mM}$, $[\text{PH}_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{предкат.}]_0 = 50:\text{X}:1$, $\text{X} = 50, 40, 35, 25$, объём реакционной смеси 0.8 cm^3 .

Аналогичный подход был применён для определения частного порядка реакции по катализатору. Для этого был проведён мониторинг реакций присоединения стирола к фосфину при постоянном соотношении $[\text{PH}_3]/[\text{стирол}]$ и варьировании начальных концентраций катализатора в диапазоне 12.2–54.8 ммоль/л. Как и ожидалось, увеличение загрузки предкатализатора в диапазоне от 1.25 до 5.50% приводило к значительному увеличению скоростей реакций, что отражено на рисунке 13. Во всём диапазоне начальных концентраций предкатализатора зависимости логарифмов степеней превращения стирола ($\ln([\text{стирол}]_0/[\text{стирол}])$) от времени реакций оказались линейными, позволив легко определить начальные скорости реакций по тангенсам углов наклона прямых, что отражено на рисунке 14.

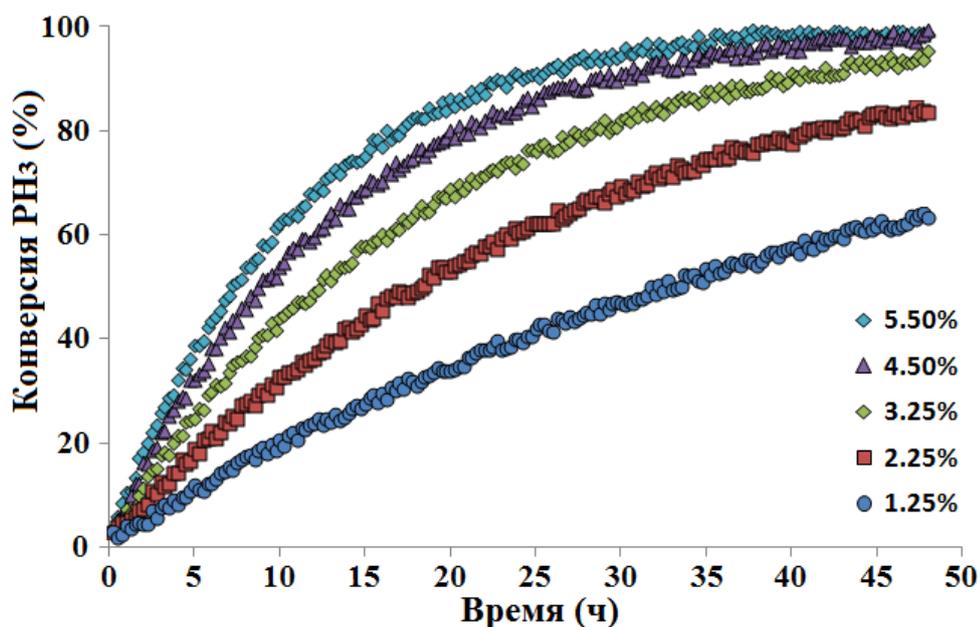


Рисунок 13. Кинетические кривые накопления продукта реакции (2-фенилэтилфосфин) в каталитической реакции стирола с PH_3 при разных начальных концентрациях комплекса L^6Sm (12.2; 22.3; 32.5; 44.6; 54.8 ммоль/л). C_6D_6 , 25 °С, $[стирол]_0 = [PH_3]_0 = 1.0$ моль/л, объём реакционной смеси 0.6 мл.

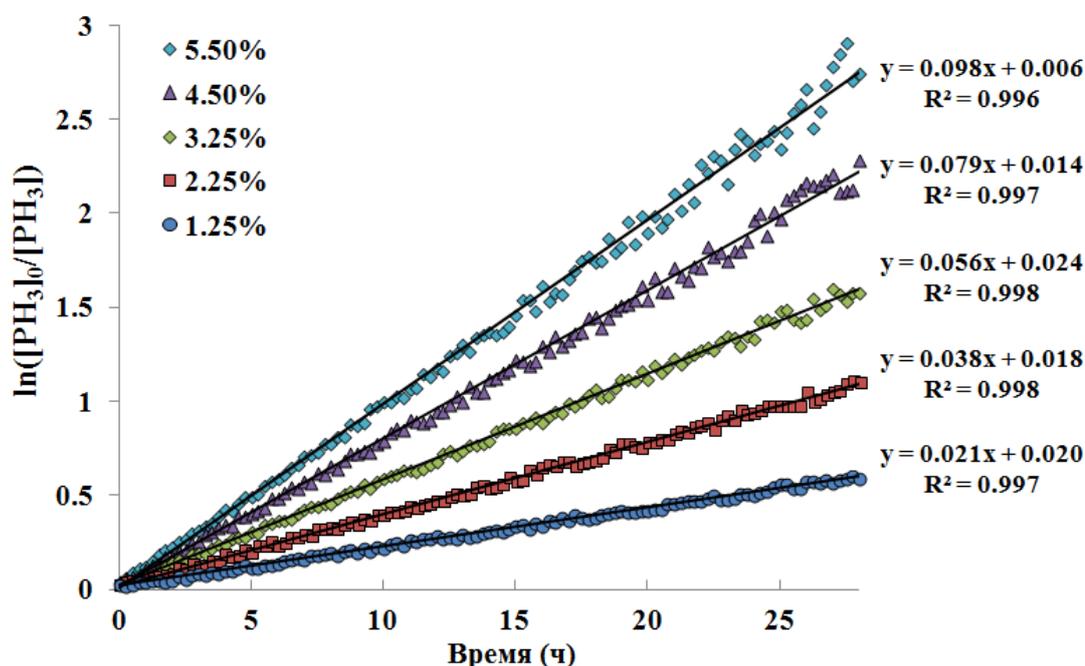


Рисунок 14. Графики зависимостей логарифма степени превращения стирола от времени реакций каталитического гидрофосфинирования стирола фосфином при разных начальных концентрациях комплекса L^6Sm (12.2; 22.3; 32.5; 44.6; 54.8 ммоль/л). C_6D_6 , 25 °С, $[стирол]_0 = [PH_3]_0 = 1.0$ моль/л, объём реакционной смеси 0.6 мл.

Анализ полученных данных позволил определить начальные скорости реакций для разных загрузок предкатализатора. Было обнаружено, что график зависимости начальных скоростей реакции от начальных концентраций предкатализатора $\lg(k_{\text{obs}}) - \lg([\text{L}^6\text{Sm}]_0)$ является линейным, а тангенс угла наклона составляет 1.027, подтверждая первый порядок реакции по L^6Sm .

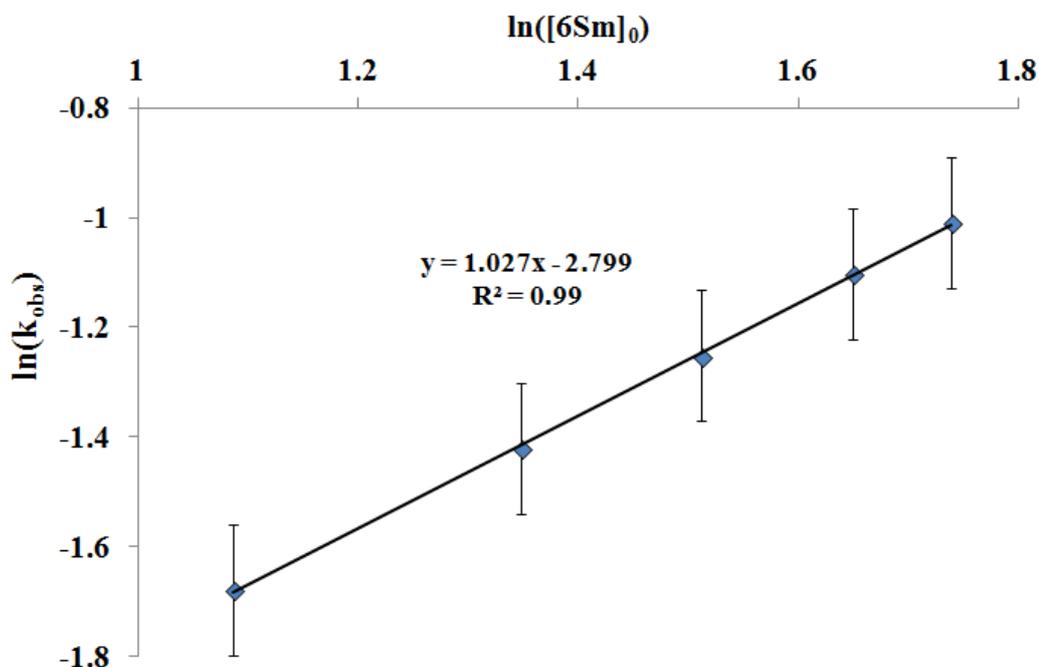


Рисунок 15. График зависимости $\lg(k_{\text{obs}})$ от $\lg([\text{L}^6\text{Sm}]_0)$ для реакций каталитического гидрофосфинирования стирола фосфином при разных начальных концентрациях комплекса L^6Sm (12.2; 22.3; 32.5; 44.6; 54.8 ммоль/л). Реакция в растворе C_6D_6 при 25 °С, $[\text{стирол}]_0 = [\text{PH}_3]_0 = 1.0$ моль/л, объём реакционной смеси 0.6 мл.

Таким образом, путём анализа кинетических закономерностей в реакции стирола с PH_3 , катализируемой L^6Sm , удалось предположить уравнение скорости реакции для данного превращения: $v = k[\text{стирол}]^1[\text{L}^6\text{Sm}]^1$. Обнаруженная закономерность отлично согласуется с ранее известными исследованиями реакций гидрофосфинирования стирола с RhPH_2 и Rh_2PH , предполагающими механизм катализа данного превращения производными кальция [29,155,165] и двухвалентного иттербия [88,150], представленный на схеме 4. Рассматриваемый каталитический цикл предполагает две ключевые стадии после образования каталитически активных (в данном случае фосfidных) частиц: внедрение

двойной C=C связи алкена по связи М-Р и стадия протонолиза связи М-С образовавшегося на предыдущей стадии интермедиата за счёт метатезиса σ -связи М-С (интермедиат) с Н-Р (фосфин). Поскольку стадия внедрения алкена по связи М-Р протекает медленно и является лимитирующей, скорость реакции не зависит от концентрации PH_3 .

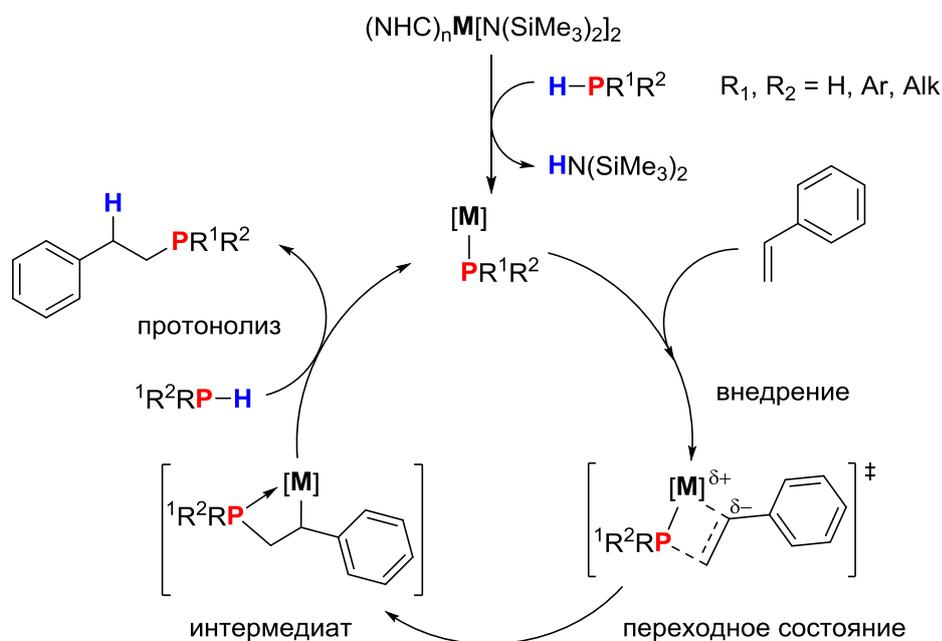


Схема 4. Предполагаемый механизм реакций гидрофосфинирования алкенов, катализируемых производными $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_n$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$).

Для оценки влияния природы координированного основания Льюиса на каталитическую активность были проведены каталитические тесты гидрофосфинирования стирола PH_3 в присутствии комплексов $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{M}(\text{L})_2$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$; $\text{L} = \text{Et}_2\text{O}, \text{ТГФ}$) с кислородсодержащими основаниями Льюиса. Примечательно, что исследованные бис(амидные) комплексы, содержащие координированные ТГФ или диэтиловый эфир, не проявили никакой каталитической активности, что, как и ранее, указывает на решающую роль координированных ННС на стабилизацию каталитически активных частиц.

Были также проведены исследования механизма реакции путём проведения стехиометрических реакций катализатора с субстратами. Реакции $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sm}(\text{L})_2$ с PH_3 (C_6D_6 , мольное соотношение 1:2), несмотря на наличие или отсутствие стирола в реакционной смеси, приводили к образованию

нерастворимых осадков чёрного цвета. Аналогичный эффект наблюдался и в случае иттербия и кальция. Предполагается, что наиболее вероятной причиной отсутствия каталитической активности в большинстве случаев является низкая растворимость фосfidных производных в неполярных растворителях. К сожалению, все попытки выделить и охарактеризовать предполагаемые фосfidные каталитические частицы в реакции L^6Sm с PH_3 в соотношениях 1:1 и 1:2 оказались неуспешными из-за их лабильности в растворе и склонности к деактивации в некаталитических условиях (отсутствие стирола).

Ранее профессором Цуи с коллегами было показано, что реакция $Yb[N(SiMe_3)_2]_2(L)_2$ ($L = 1,3,4,5$ -тетраметилимидазол-2-илиден) с Ph_2PH в стехиометрическом соотношении 1:2 приводит к образованию фосfidного комплекса иттербия $Yb(PPh_2)_2(L)_3$, который авторам удалось выделить из реакционной смеси [88]. Выделенный фосfidный комплекс оказался менее каталитически активным, чем исходный бис(амидный) комплекс иттербия. Данное наблюдение можно объяснить образованием более реакционноспособных низкокоординационных производных (предположительно – фосfidных комплексов). В случае действия $HN(SiMe_3)_2$ на $Yb(PPh_2)_2(L)_3$ наблюдалось его полное превращение в исходный бис(амидный) комплекс $Yb[N(SiMe_3)_2]_2(L)_2$ с восстановлением каталитической активности.

Также, в дополнение к оценке влияния координированного основания Льюиса на каталитическую активность бис(амидных) комплексов в реакциях гидрофосфинирования стирола с PH_3 , были проведены каталитические тесты свободных карбенов L^4 , L^6 , L^7 на предмет способности промотировать данные превращения в отсутствие ионов металлов. Как оказалось, свободные карбены также способны катализировать присоединение PH_3 к стиrolу, однако со значительно меньшей скоростью, чем соответствующие карбеновые аддукты L^4Sm , L^6Sm , L^7Sm . Кинетический мониторинг реакции присоединения PH_3 к стиrolу в присутствии свободного карбена **6** показал, что реакция протекает с высокой селективностью и демонстрирует кинетические закономерности (нулевой порядок реакции по фосфину), аналогичные наблюдаемым в случае

использования комплекса L^6Sm . Графики зависимости конверсии фосфина от времени в реакции 8-ми кратного избытка стирола с PH_3 для реакций, промотируемых L^6Sm и свободным карбеном **6**, представлены на рисунке 16. Скорость реакции присоединения PH_3 к стиролу в случае катализа комплексом L^6Sm почти в 5 раз превышает скорость, наблюдаемую при использовании свободного карбена L^6 ($k_{obs1}(L^6Sm)/k_{obs1}(L^6) = 4.67$), что указывает на ключевую роль металлоцентра и конфигурации его координационного окружения в данном превращении.

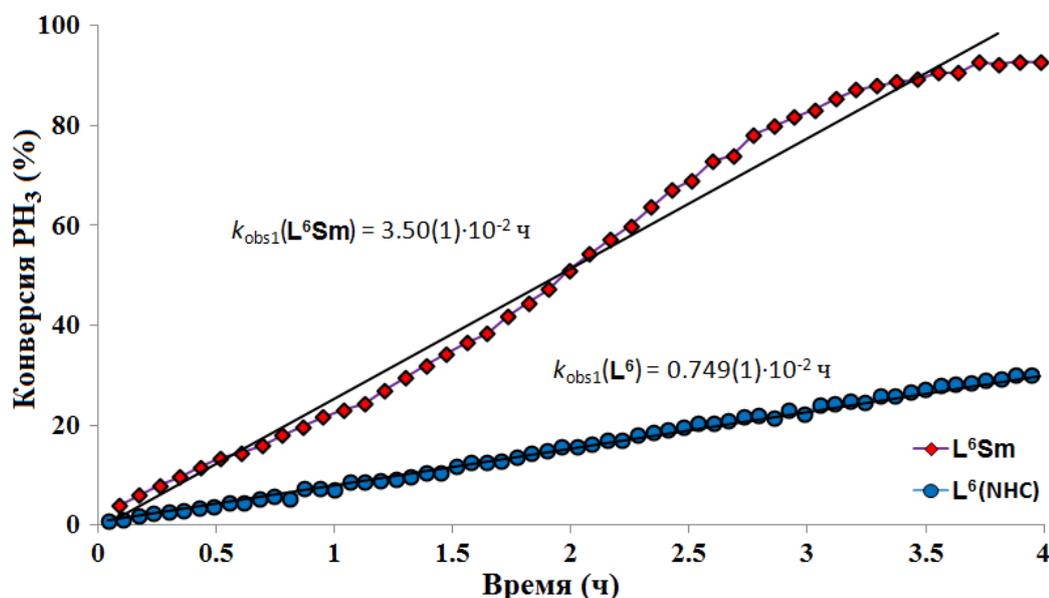


Рисунок 16. Сравнительный кинетический мониторинг реакции стирола с PH_3 в присутствии L^6Sm и L^6 (свободный карбен). C_6D_6 , $25^\circ C$, $[PH_3]_0:[стирол]_0:[предкатализатор]_0 = 20:160:1$; объём реакционной смеси 0.67 см^3 ; $[предкатализатор]_0 = 30.0 \text{ mM}$.

Способность свободных карбенов катализировать гидрофосфинирование стирола впервые была продемонстрирована в данной работе. Как известно, синглетные карбены являются сильными основаниями Льюиса[189], способными легко активировать малые молекулы, такие как H_2 , NH_3 [190] и PH_3 [191] за счёт их формального окислительного присоединения к карбеновому углероду. В одном из редчайших примеров исследования реакционной способности свободных карбенов в реакциях гидрофосфинирования алкинов дифенилфосфином было продемонстрировано (экспериментально и методом DFT-моделирования), что

данное превращение предположительно протекает через соответствующий аддукт $\text{Ph}_2\text{P-H-C(NHC)}$ [192]. Данное наблюдение позволяет предположить, что в нашем случае имеет место аналогичный механизм превращения с участием RN_3 , а вероятный интермедиат $\text{Ph}_2\text{P-H-C(NHC)}$ играет роль истинного катализатора (вместо фосfidных комплексов Sm(II) в случае L^6Sm). Поскольку исследование поведения свободных карбенов выходит за рамки данной работы и относится к направлению органокатализа, данное явление в дальнейшем не изучалось.

2.3.4. Исследование реакции постадийного алкилирования RN_3 стиролом, катализируемой комплексом L^6Sm .

Как было показано ранее, в случае присоединения стирола к PhRN_2 возможно образование продуктов однократного и двукратного присоединения – вторичного и третичного фосфина, в зависимости от соотношения реагентов. В случае использования RN_3 в качестве фосфинового субстрата также возможно многократное присоединение олефина, что делает эту реакцию привлекательным методом синтеза первичных, вторичных и третичных органофосфинов. При проведении реакции эквимольных количеств стирола и RN_3 происходило селективное образование первичного 2-фенилэтилфосфина и незначительного количества вторичного бис(2-фенилэтил)фосфина (2–7%). С целью исследования возможности селективного постадийного алкилирования RN_3 стиролом и причин высокой хемоселективности данного превращения был проведён кинетический ЯМР-мониторинг реакции 8-ми эквивалентов стирола с 1 эквивалентом RN_3 , промотируемой комплексом L^6Sm в C_6D_6 при температуре 25°C . Ожидалось, что использование избытка стирола позволит проследить образование первичного, вторичного и третичного фосфинов (2-фенилэтилфосфин, бис(2-фенилэтил)фосфин и трис(2-фенилэтил)фосфин) в ходе реакции, а также проанализировать моменты начала их накопления. Реакция проводилась в соответствии с описанной ранее методикой для реакций с использованием RN_3 (Схема 3, страница 84), мониторинг изменения состава реакционной смеси осуществлялся методом спектроскопии ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ в течение 90 часов.

Интеграция интенсивностей сигналов $\delta(^{31}\text{P})$: -241.3 м.д. (PH_3), -139.2 м.д. ($\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{PH}$), -70.2 м.д. ($(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$), -28.1 м.д. ($(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$) с их последующей нормировкой относительно исходного фосфина ($[\text{PH}_3] = [\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2] + [(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}] + [(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}]$) позволило точно определить состав смеси фосфинов и степень превращения каждого из них. На рисунке 17 представлены спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, демонстрирующие изменение состава смеси в ходе каталитического превращения.

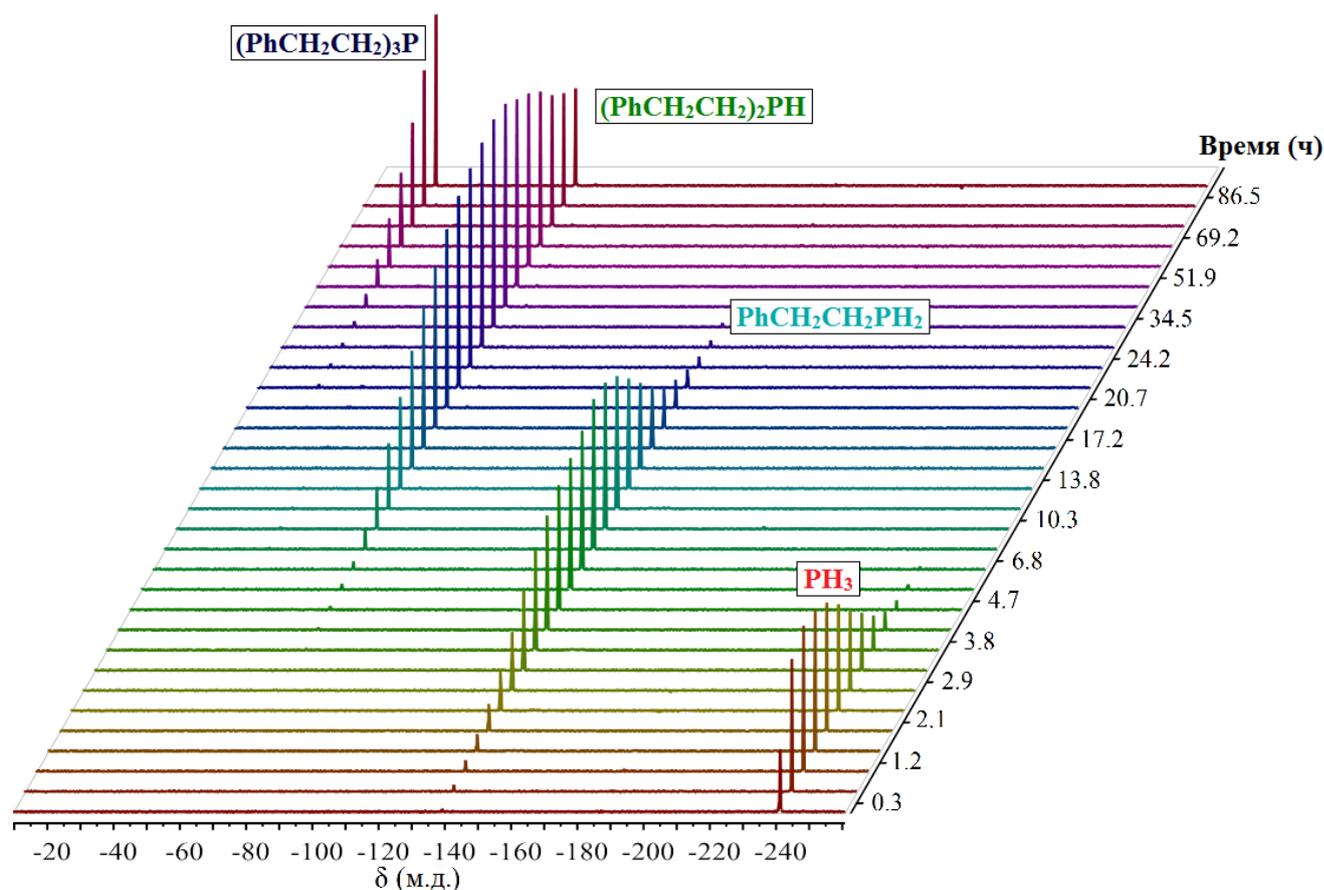


Рисунок 17. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ реакции последовательного присоединения стирола к PH_3 , промотируемой L^6Sm . C_6D_6 , 25 °С, $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30.0 \text{ mM}$, $[\text{PH}_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 20:160:1$, объём реакционной смеси 0.67 cm^3 .

После обработки экспериментальных данных был установлен кинетический профиль реакции, представленный на рисунке 18. Кинетический профиль реакции гидрофосфинирования избытка стирола с фосфином демонстрирует хемоселективное постадийное образование первичного, вторичного и третичного фосфинов. На первой стадии наблюдается селективное превращение PH_3 в

$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$, при этом накопление продукта двукратного присоединения $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$ начинается только через 4 часа протекания реакции, после почти полного израсходования PH_3 . Аналогичный эффект также наблюдался на второй стадии реакции, образование третичного фосфина начиналось только через 28 часов, после полного израсходования первичного фосфина $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$.

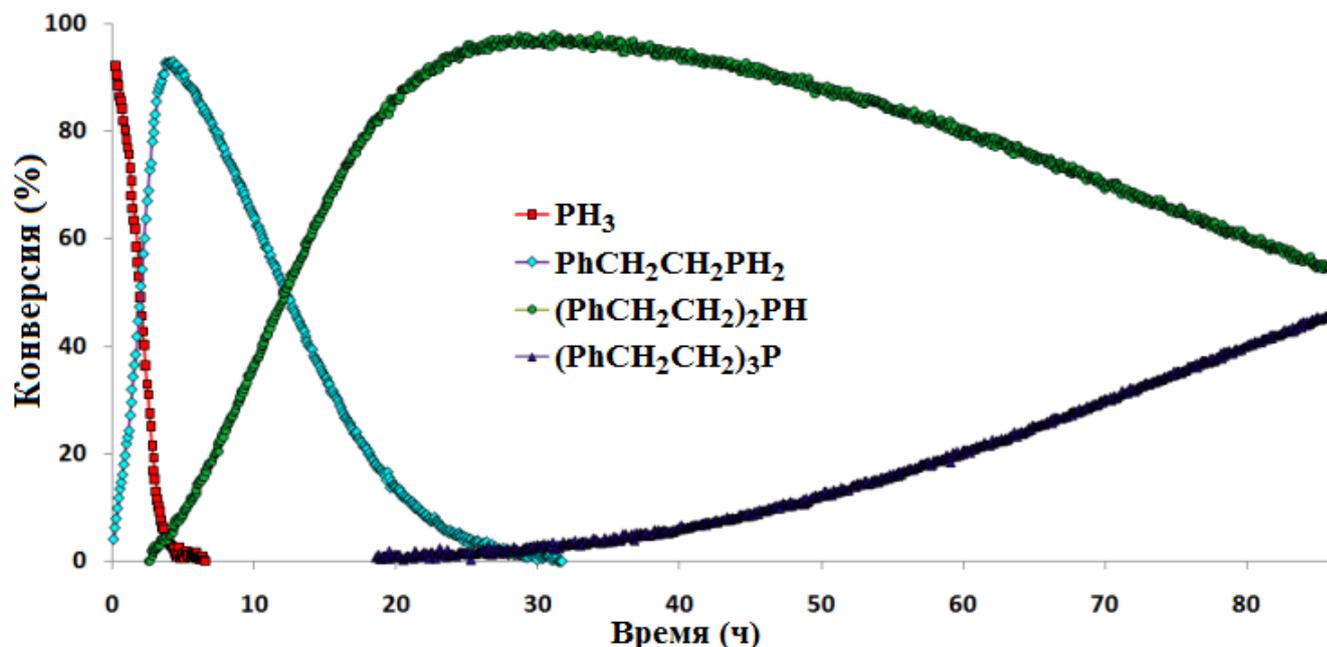


Рисунок 18. Кинетический профиль реакции последовательного присоединения стирола к PH_3 , промотируемой L^6Sm . Реакция в C_6D_6 при $25\text{ }^\circ\text{C}$., $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30.0\text{ mM}$, $[\text{PH}_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 20:160:1$, объём реакционной смеси 0.67 cm^3 .

Отдельное изучение каждой из трёх стадий реакций позволило установить, что зависимости степени превращения PH_3 , $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ и $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$ от времени имеют линейный характер вплоть до 90% конверсии и отражают нулевой порядок по фосфиновым субстратам на всех стадиях. На рисунках 19, 20, 21 представлены графические зависимости конверсий PH_3 , $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ и $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$ от времени реакции.

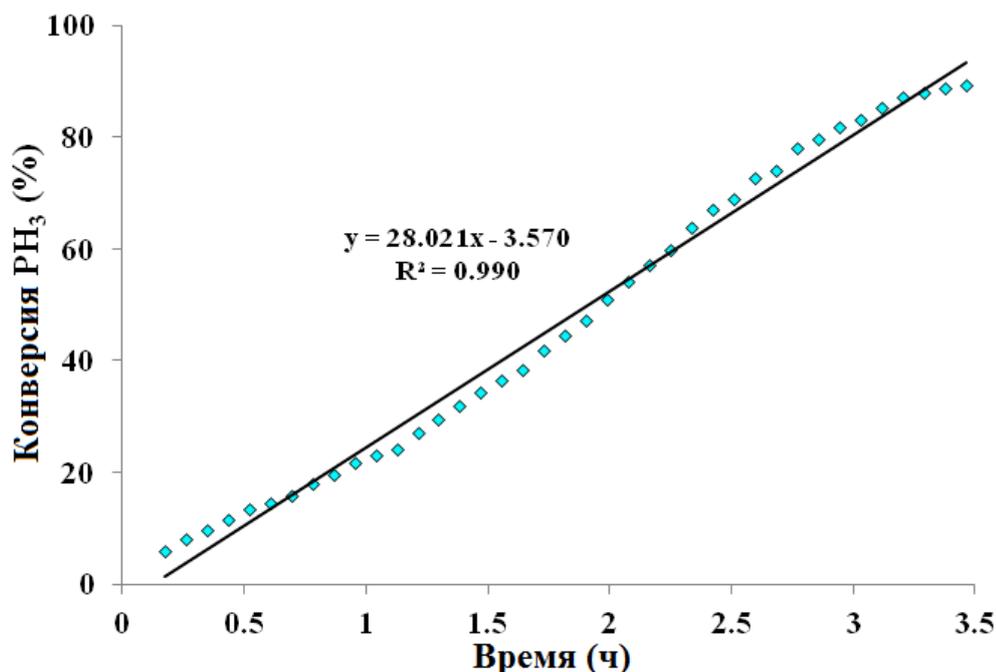


Рисунок 19. Зависимость конверсии PH_3 от времени в реакции последовательного присоединения стирола к PH_3 , катализируемой L^6Sm . C_6D_6 , 25°C , $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30.0$ mM, $[\text{PH}_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 20:160:1$, объём реакционной смеси 0.670 см³.

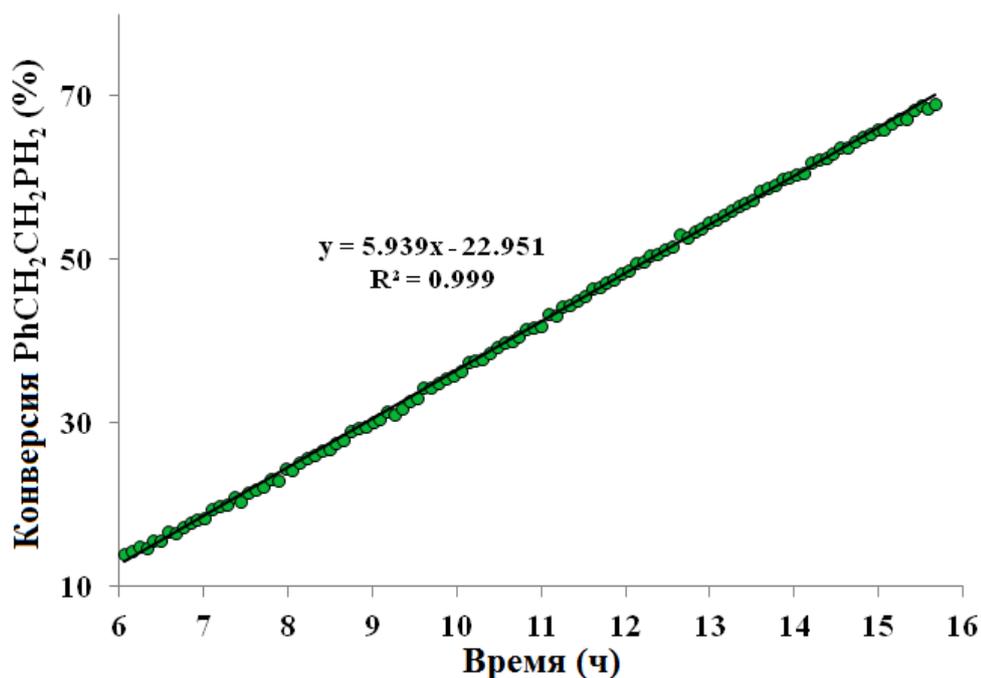


Рисунок 20. Зависимость конверсии $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ от времени в реакции последовательного присоединения стирола к PH_3 , катализируемой L^6Sm . C_6D_6 , 25°C , $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30.0$ mM, $[\text{PH}_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 20:160:1$, объём реакционной смеси 0.670 см³.

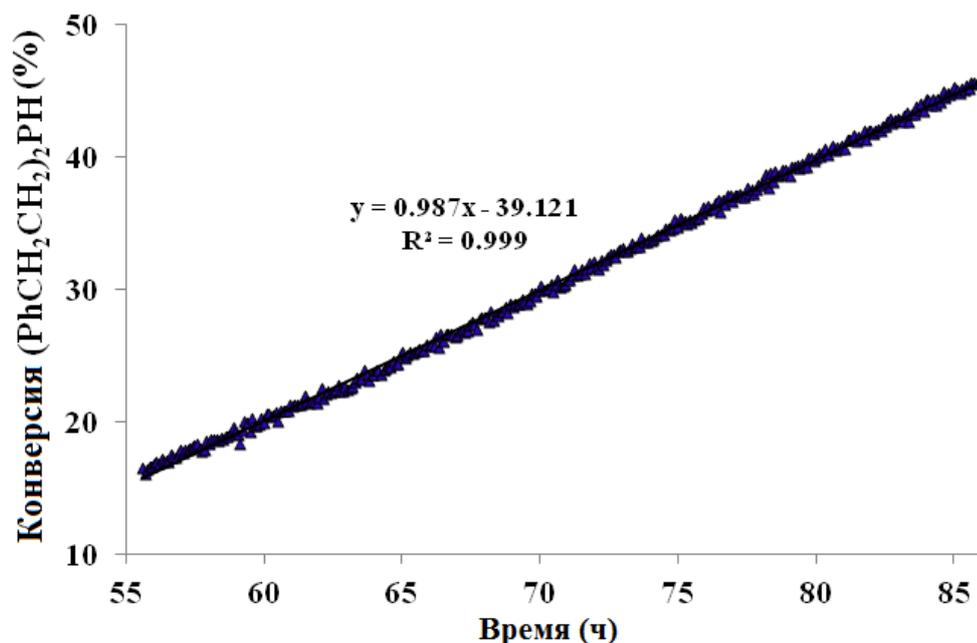


Рисунок 21. Зависимость конверсии $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$ от времени в реакции последовательного присоединения стирола к PH_3 , катализируемой L^6Sm . C_6D_6 , 25°C , $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30.0 \text{ mM}$, $[\text{PH}_3]_0:[\text{стирол}]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 20:160:1$, объём реакционной смеси 0.670 cm^3 .

Определённые из полученных экспериментальных данных наблюдаемые константы скоростей для трёх стадий реакции отличаются значительно (в ~ 4 -5 раз) и составляют $k_{\text{obs1}} = 3.50(1) \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$, $k_{\text{obs2}} = 8.32(1) \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$, $k_{\text{obs3}} = 1.65(1) \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ для первой, второй и третьей стадии, соответственно, и могут вносить вклад в увеличение хемоселективности. Аналогично были рассчитаны скорости накопления $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$, $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$, $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$, которые составляют $k_1 = 1.6812(1) \cdot 10^{-1} \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 3.4980(1) \cdot 10^{-2} \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $k_3 = 5.9400(1) \cdot 10^{-3} \text{ моль л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Однако тот факт, что накопление вторичного фосфина начинается лишь только после полного израсходования PH_3 , указывает на влияние состава реакционной смеси не только на скорость, но и на направление реакции. Аналогичные наблюдения были ранее представлены для реакции двух эквивалентов стирола с фенилфосфином, катализируемой амидо-фенолятным комплексом Yb(II) , содержащим аза-краун-эфирный фрагмент [150]. Было показано, что, даже при практически сравнимых величинах констант скоростей

первой и второй стадии реакции ($k_1 = 8.275(1) \cdot 10^{-3}$ моль л⁻¹; $k_2 = 6.815(1) \cdot 10^{-3}$ моль л⁻¹), продукт второй стадии практически не образуется до израсходования PhPH₂.

Данные наблюдения позволяют предположить, что ключевыми факторами, определяющими высокую хемоселективность на всех стадиях, являются не только различия в константах скоростей присоединения PH₃, PhCH₂CH₂PH₂, (PhCH₂CH₂)₂PH к стиролу, но и различия в природе фосфинов, присутствующих и образующихся в реакционной смеси в момент каталитического превращения. Кроме того, следует учитывать и тот факт, что скорость метатезиса σ-связи М-С(интермедиат) с Н-Р(фосфин) намного превышает скорость внедрения двойной С=С связи по связи М-Р(фосфид) [88,193–195]. Природа фосфинов, присутствующих в растворе, а именно реакционная способность связи Н-Р(фосфин) прямо связана с их РН-кислотностью. Известно из справочных данных, что величины рКа фосфинов отличаются значительно (рКа(ДМСО) = 24.1 (PH₃), 22.4 (PhPH₂), 26.7 (Ph₂PH)) [196]. Наличие конкурирующих реакций метатезиса М-С(интермедиат) с Н-Р(фосфин), которые протекают на стадии регенерации катализатора, приводит к образованию фосфидных комплексов с наиболее “кислым” фосфином в ходе реакции. Благодаря этой особенности, присутствие в реакционной смеси PH₃, активно участвующего в реакциях метатезиса за счёт более высокой кислотности по сравнению с PhCH₂CH₂PH₂, обуславливает блокирование пути образования фосфида {М-РСН₂СН₂Ph} и его дальнейшего превращения в третичный фосфин Ph(СН₂СН₂PH₂)₂. Закономерно, что после израсходования PH₃ начинается накопление вторичного фосфина, относящегося ко второй стадии реакции. Аналогичный эффект наблюдается и на третьей стадии реакции.

Дополнительные каталитические тесты с комплексами **L⁶Sm**, **L⁷Sm**, **L⁶Ca**, **L⁷Ca** в реакциях присоединения двух или трёх эквивалентов стирола к PH₃ также продемонстрировали возможность хемоселективного синтеза вторичного и третичного фосфинов, контролируемого соотношением субстратов. Как можно видеть из таблицы 10, проведение вышеуказанных реакций без растворителя, при температуре 70°С с использованием 2 мольных процентов предкатализатора во

всех случаях позволяет достигать количественных конверсий за 16–48 часов без потери хемоселективности (Таблица 10).

Таблица 10. Присоединение двух и трёх эквивалентов стирола к PH_3 катализируемое L^{6-7}M ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Ca}$).^a

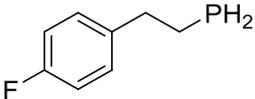
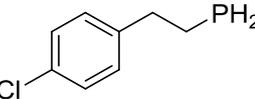
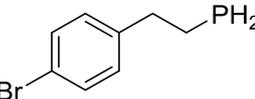
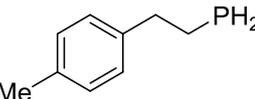
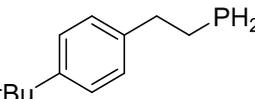
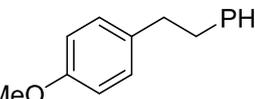
№	Предкат.	[стирол] ₀ : [PH ₃] ₀	Время, ч	P22 : P23 : P24 ^[c]
1	L⁶Sm	2:1	16	2:95:3
2		3:1	48	0:1:99
3	L⁷Sm	2:1	16	3:95:2
4		3:1	48	0:2:98
5	L⁶Ca	2:1	16	0:94:6
6		3:1	48	0:1:99
7	L⁷Ca	2:1	16	2:93:5
8		3:1	48	0:1:99

^aРеакции без растворителей: $[\text{PH}_3]_0: [\text{стирол}]_0: [\text{предкат.}]_0 = 50:100:1$, $[\text{предкат.}]_0 = 75.0 \text{ mM}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$; ^b $[\text{PH}_3]_0: [\text{стирол}]_0: [\text{предкат.}]_0 = 50:150:1$, $[\text{предкат.}]_0 = 50.0 \text{ mM}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$; ^cКонверсия и хемоселективность определялись методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при конверсии стирола $> 95\%$

2.3.5. Гидрофосфинирование замещенных стиролов PH_3 .

Для оценки влияния электронных свойств олефинового субстрата на скорость межмолекулярного гидрофосфинирования с PH_3 были проведены каталитические тесты с использованием стиролов, содержащих различные электронодонорные- и электроноакцепторные заместители в пара-положении фенильного кольца. В качестве предкатализатора был выбран комплекс L^6Sm , показавший ранее наилучшие результаты в гидрофосфинировании стирола с PH_3 . Результаты каталитических тестов, представленные в таблице 11, и демонстрируют синтетические возможности данного метода для получения первичных фосфинов различного строения.

Таблица 11. Присоединение пара-замещённых стиролов с PH_3 катализируемое L^6Sm .^a

№	Продукт	Время (ч)	Конверсия (%) ^b	prim-P /sec-P ^c
1	 P25	1	96	89/11
2	 P26	0.1	96	91/9
3	 P27	0.1	95	88/12
4	 P28	4	97	97/3
5	 P29	16	94	98/2
6	 P30	24	95	98/2

^aРеакции без растворителей: $[\text{PH}_3]_0 : [\text{X-стирол}]_0 : [\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 50:50:1$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$,

^bКонверсия определялась методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$;

^cХемоселективность определялась методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$;

^dВыход выделенного продукта.

Было установлено, что электроноакцепторные заместители (Cl, Br) значительно увеличивают скорость реакции гидрофосфинирования (таблица 11, № 2, 3), в то же время электронодонорные заместители (OMe, tBu) заметно её снижают (таблица 11, № 5, 6). Неожиданно оказалось, что электроноакцепторный атом F в пара-положении фенильного кольца стирола не оказывает существенного влияния на скорость реакции, которая близка к таковой у незамещённого стирола. (таблица 11, № 1; таблица 8, № 5).

Влияние природы заместителя в пара-положении ароматического кольца стирола было дополнительно исследовано при помощи ЯМР-мониторинга реакций фосфина (PH_3) с пара-замещёнными стиrolами (4-X-стирол, X = F, Cl, Br, H, tBu, Me, OMe). Постановка реакции и её мониторинг методом ЯМР осуществлялся по ранее описанной методике при эквимольном соотношении субстратов и загрузке предкатализатора 2 мольных процента. Полученные результаты графически представлены на рисунке 22 и демонстрируют различия в скорости каталитического превращения при наличии разных заместителей (X).

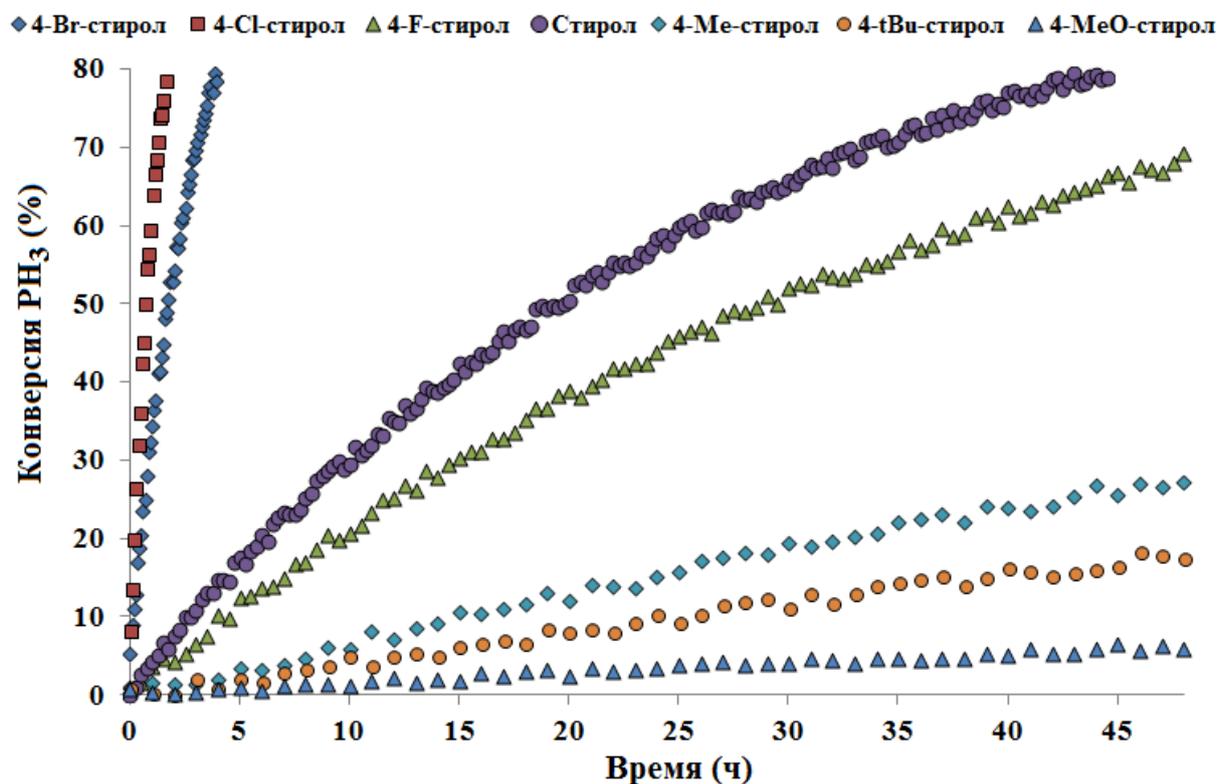


Рисунок 22. Зависимость конверсии RN_3 от времени в реакциях присоединения к пара-замещённым стиролом, катализируемых L^6Sm . C_6D_6 , $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{RN}_3]_0:[\text{p-X-стирол}]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 20:20:1$; объём реакционной смеси 0.6 см^3 ; $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30.0 \text{ mM}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}, \text{F}, \text{Me}, \text{tBu}, \text{OMe}$.

Как было поразано ранее, реакция присоединения RN_3 к стиролу имеет первый порядок по стиролу. Для определения и сравнения наблюдаемых констант скоростей реакций данные кинетического мониторинга были представлены в координатах $\ln([\text{стирол}]_0/[\text{стирол}])$ – время и представлены на рисунке 23. Величины наблюдаемых констант скоростей реакции (k_{obs}) сильно варьируются (от $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ (4-MeO-стирол) до 0.9269 ч^{-1} (4-Cl-стирол)) в зависимости от заместителя в пара-положении ароматического кольца стирола, достигая наибольших значений в случае Cl-, Br- заместителей и наименьших – для MeO-заместителя.

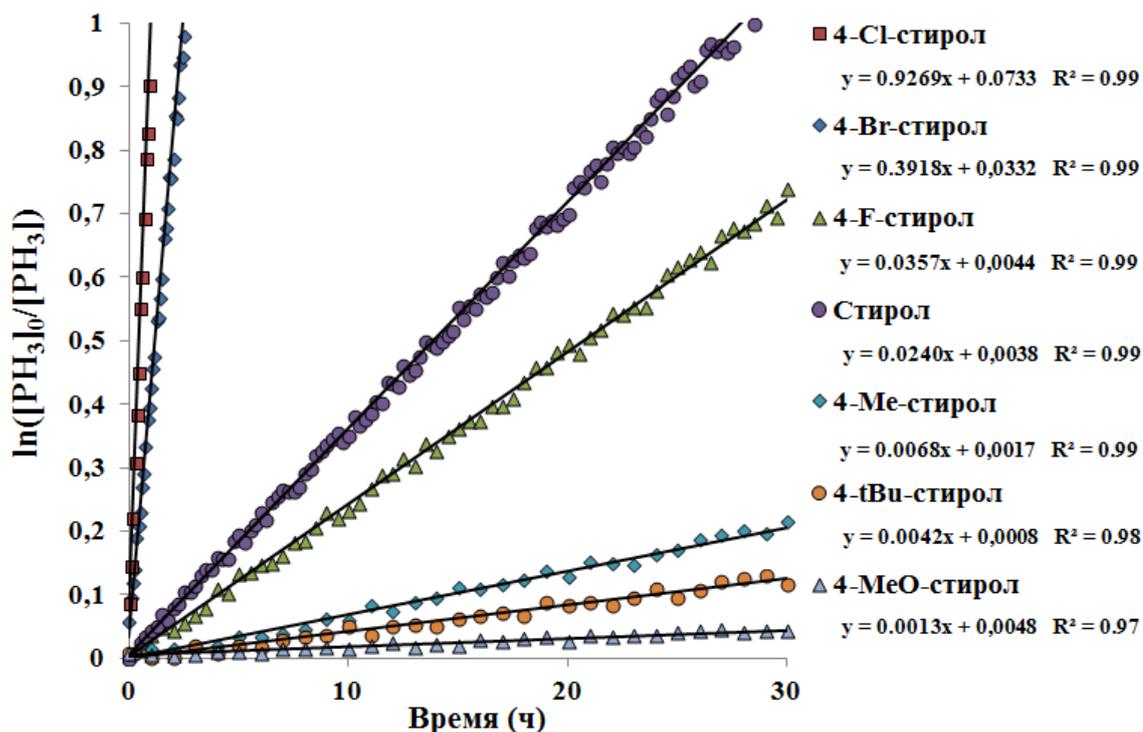


Рисунок 23. Графики зависимостей $\ln([PH_3]_0/[PH_3])$ от времени реакций каталитического гидрофосфинирования пара-замещённых стиролов PH_3 , катализируемых L^6Sm . C_6D_6 , 25 °C; $[PH_3]_0:[4-X-стирол]_0:[L^6Sm]_0 = 20:20:1$; $[L^6Sm]_0 = 30.0$ mM; X = Cl, Br, H, F, Me, tBu, OMe; объём реакционной смеси 0.6 см³.

Аналогичные наблюдения были ранее описаны для реакций присоединения $PhPH_2$ [151,165] и Ph_2PH [165,173] к пара-замещённым стиролам, однако разброс величин наблюдаемых констант скорости реакции был значительно меньше. Как было показано ранее при помощи DFT-расчётов, предполагается, что электронодонорные группы дестабилизируют увеличение отрицательного заряда в бензильных интермедиатах образующихся на стадии внедрения двойной связи стирола (C=C) по связи (M-P), затрудняя тем самым достижение переходного состояния в лимитирующей стадии внедрения алкена. Электроакцепторные заместители, напротив, стабилизируют отрицательный заряд в бензильных интермедиатах, ускоряя стадию внедрения алкена [157].

2.3.6. Синтез вторичных и третичных фосфинов за счёт реакции селективного присоединения стиролов к PH_3 , катализируемой L^6Sm .

Как было показано ранее, комплексы L^6Sm , L^7Sm , L^6Ca , L^7Ca позволяют осуществлять постадийное присоединение стирола к PH_3 , обеспечивая хемоселективное образование первичных, вторичных и третичных фосфинов. В связи с этим, применение пара-замещённых стиролов в данных превращениях способно разнообразить область применения данной реакции, как синтетического метода. Для этой цели была проведена серия каталитических тестов без растворителя при температуре 60°C в присутствии 5 мольных процентов комплекса L^6Sm в качестве предкатализатора. Как оказалось, данный подход позволяет синтезировать вторичные фосфины **P31–P33** с высокой хемоселективностью, аналогичной таковой в случае применения незамещённого стирола, и выходами выделенных продуктов реакции в диапазоне 89–93% (Схема 5). Таким образом, была продемонстрирована способность комплекса L^6Sm промотировать двойное присоединение F-, Cl-, Br-содержащих пара-замещённых стиролов к PH_3 без потери селективности и каталитической активности.

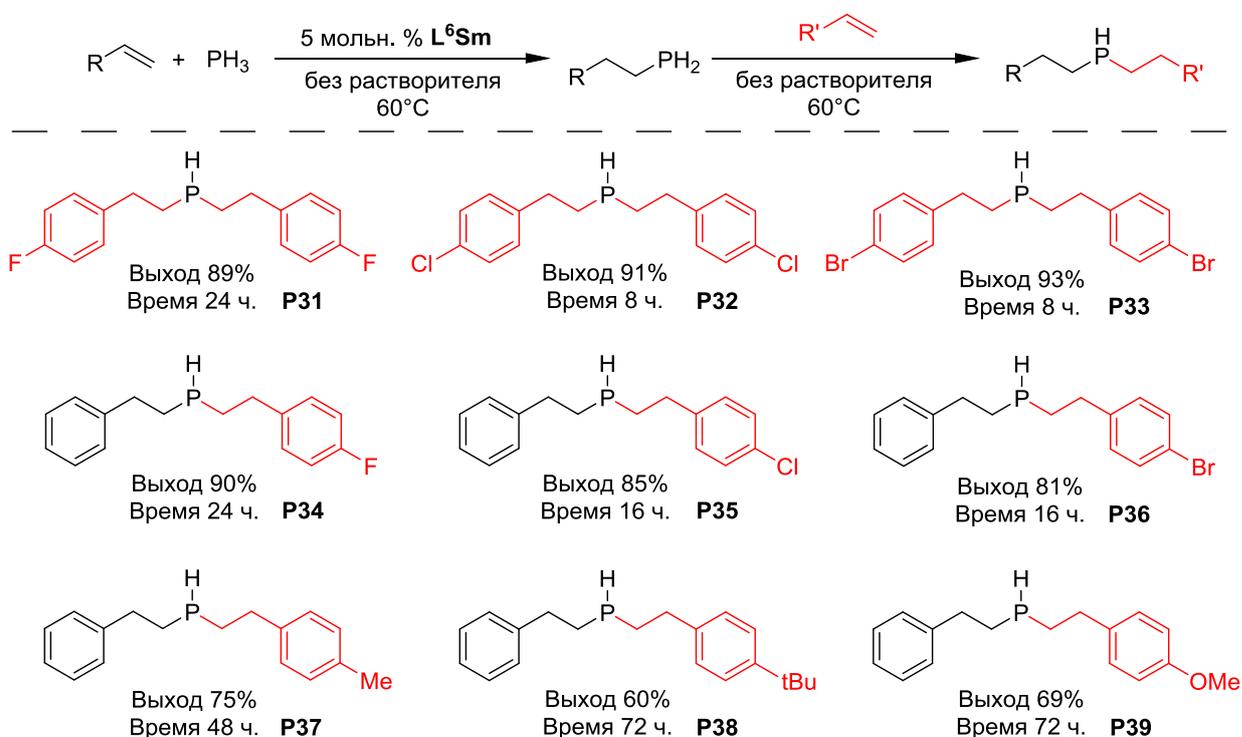


Схема 5. Синтез вторичных фосфинов путём одnoreакторной двустадийной реакции, катализируемой L^6Sm , и выделенные продукты гидрофосфинирования.

Поскольку, реакция последовательного присоединения стирола к PH_3 , катализируемая L^6Sm , протекает с высокой хемоселективностью, использование данной особенности для разработки метода синтеза фосфинов, содержащих различные заместители при атоме фосфора, представляет особый интерес. Для реализации данной идеи была реализована серия двухстадийных каталитических тестов. Первую стадию реакции проводили без растворителя при температуре 60°C с соотношением субстратов: $[\text{стирол}]_0/[\text{PH}_3]_0/[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 20:20:1$. По истечении 2-х часов в реакционную смесь, содержащую образовавшийся на первой стадии 2-фенилэтилфосфин, добавляли соответствующий пара-замещенный стирол 4-Х-стирол ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{tBu}$) и проводили вторую стадию реакции при 60°C в течение 16–72 часов.

В результате применения данного синтетического подхода была получена и охарактеризована серия вторичных фосфинов **P34-P39** с общей формулой $(4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)\text{PH}$. После оптимизации времени второй стадии реакции, присоединение бром-, хлор-, фторзамещённых стиролов к 2-фенилэтилфосфину происходило с наибольшей скоростью 16–24 ч позволяя достигать выходов целевых продуктов 81–90%, в то время как присоединение метил-, трет-бутил-, метоксизамещённых стиролов происходило значительно медленнее (48–72 ч) с выходами выделенных продуктов 60–75%.

2.3.7. Каталитическое гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола, 2-винилпиридина и фенилацетилена с PH_3 .

С целью расширения границ применимости метода гидрофосфинирования алкенов PH_3 , катализируемого комплексами L^{6-7}M ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$), было протестировано множество непредельных субстратов, таких как 1-алкены (гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1), циклические алкены (циклогексен, норборнен), диены (2,3-диметилбутадиен, норборнадиен), цис- и транс-стильбены. Во всех перечисленных случаях комплексы L^{6-7}M ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$) не проявили никакой каталитической активности в данных реакциях. В связи с этим было решено рассмотреть возможность применения активированных субстратов (1,4-

дивинилбензол, 2-винилпиридин) для синтеза фосфинов различного строения, а также исследовать синтетические возможности метода в реакции фенилацетилена с PH_3 .

Реакция каталитического контролируемого присоединения 1,4-дивинилбензола к PH_3 представляет высокий интерес для синтетической химии фосфорорганических соединений, поскольку 1,4-дивинилбензол может служить полезным строительным блоком для P-функционализированных полимерных материалов и ряда новых фосфорорганических соединений. Проведение серии каталитических тестов с различными соотношениями $[1,4\text{-дивинилбензол}]_0 / [\text{PH}_3]_0$ показало, что состав продуктов присоединения сильно зависит от соотношения исходных реагентов (Схема 6).

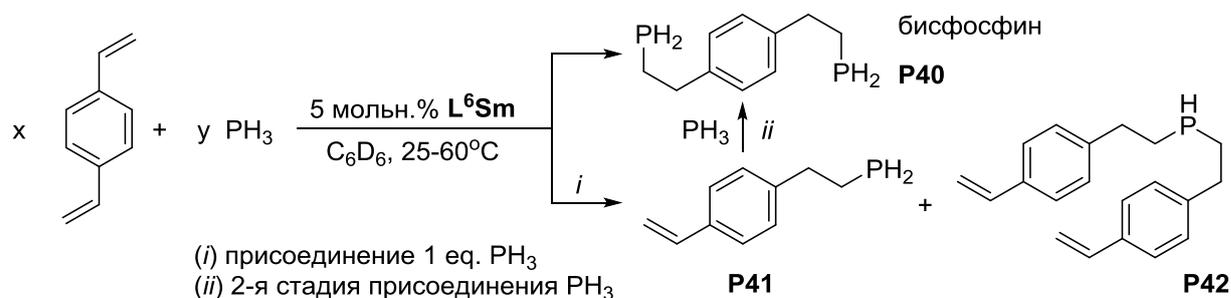


Схема 6. Гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола фосфином PH_3 , катализируемое L^6Sm .

Было установлено, что при проведении реакции 1,4-дивинилбензола с PH_3 при температуре 25°C в соотношении 1:4 и присутствии 1 мольного процента предкатализатора L^6Sm за 2 часа происходит преимущественное образование продукта присоединения двух молекул фосфина – 1,4-бис(2-фосфиноэтил)бензола (**P40**) с хемоселективностью 70%. Благодаря относительно низкой реакционной способности продукта двойного присоединения фосфина, 1,4-бис(2-фосфиноэтил)бензола, удалось выделить из реакционной смеси с выходом 61% после оптимизации условий реакции (Таблица 12, № 2).

Проведение данной реакции в аналогичных условиях, но при эквимольном соотношении фосфина и 1,4-дивинилбензола, приводит к образованию смеси продуктов присоединения: 1,4-бис(2-фосфиноэтил)бензол, 2-(4-

винилфенил)этилфосфин, бис(2-(4-винилфенил)этил)фосфин в соотношении **P40:P41:P42** = 3:69:28 (Таблица 12, №3). При дальнейшем увеличении соотношения дивинилбензол:фосфин наблюдалось преимущественное образование бис(2-(4-винилфенил)этил)фосфина с умеренной хемоселективностью.

Таблица 12. Гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола фосфином PH_3 катализируемое L^6Sm .^a

№	[1,4-дивинилбензол] ₀ : $[\text{PH}_3]_0$	Время (ч)	Конверсия (%) ^c	P40/P41/P42 ^d
1	1:4	2	89	70/24/6
2 ^b	1:4	4	95 (61 ^e)	76/20/4
3	1:1	2	85	3/69/28
4	2:1	1	87	0/17/83
5	4:1	1	89	0/10/90
6 ^b	4:1	1	97	0/11/89

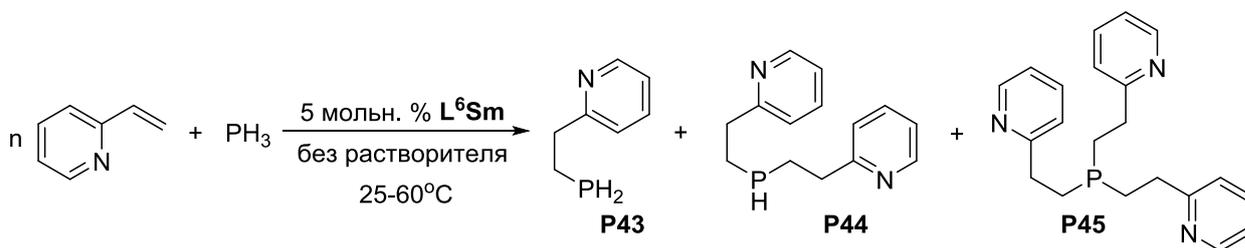
^aРеакция в C_6D_6 ; $[\text{PH}_3]_0$: $[1,4\text{-дивинилбензол}]_0$: $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 100$:X:1 (X= 25; 100; 200; 400) $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30.0 \text{ mM}$, T = 25 °C; ^bT = 60 °C. ^cКонверсия фосфина определялась при методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. ^dХемоселективность реакций определялись методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. ^eВыделенный продукт.

Стоит отметить, что образование продуктов однократного и двойного присоединения дивинилбензола к PH_3 протекает значительно легче и требует меньше времени по сравнению с двойным присоединением PH_3 . Так при эквимольном соотношении субстратов в продуктах реакции практически отсутствует 1,4-бис(2-фосфиноэтил)бензол (**P40**), а при значительном избытке фосфина присутствует значительное количество 2-(4-винилфенил)этилфосфина (**P41**). Данный эффект может быть объяснён различием скоростей присоединения 1,4-дивинилбензола и 2-(4-винилфенил)этилфосфина к PH_3 . Поскольку двойное присоединение PH_3 к 1,4-дивинилбензолу предположительно проходит через стадию образования **P41**, присоединение PH_3 к винильной группе 2-(4-винилфенил)этилфосфина протекает значительно медленнее, чем присоединение PH_3 к дивинилбензолу. Это связано с различием в природе заместителей в пара-положении ароматического кольца (винильная группа ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) и фосфиноэтильная группа ($\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) в **P41**). Как было отмечено ранее,

электроакцепторные группы (винильная в случае дивинилбензола) увеличивают скорость реакции присоединения к фосфину, а электронодонорные (фосфиноэтильная в **P41**) заметно снижают.

На следующем этапе была исследована каталитическая реакция гидрофосфинирования 2-винилпиридина – активированного ненасыщенного субстрата, обладающего склонностью к полимеризации. Для этих целей была проведена серия каталитических тестов с различным соотношением исходных субстратов. Было установлено, что реакция присоединения 2-винилпиридина к PH_3 , катализируемая L^6Sm при температуре 25°C без использования растворителя, приводит к образованию смеси первичного (**P43**), вторичного (**P44**) и третичного (**P45**) 2-(2-пиридил)этилфосфинов в различных соотношениях (Таблица 13).

Таблица 13. Присоединение 2-винилпиридина к PH_3 , катализируемое L^6Sm при разных соотношениях субстратов.^a



№	$[\text{2-винилпиридин}]_0/[\text{PH}_3]_0$	Время (ч)	Конверсия (%)	P43/P44/P45 ^c
1	1:2	4	91	90/10/0
2	1:1	2	90	86/14/0
3	2:1	2	93	16/82/2
4	4:1	2	67	0/49/51
5	6:1	8	59	0/33/67
6 ^b	6:1	8	89	0/19/81

^aРеакция без растворителя: $[\text{PH}_3]_0:[\text{2-винилпиридин}]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 50:\text{X}:1$ ($\text{X} = 25, 50, 100, 200, 300$), $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30.0 \text{ mM}$, $\text{T} = 25^\circ\text{C}$; ^b $\text{T} = 60^\circ\text{C}$. ^cКонверсия и хемоселективность определялись при помощи ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопии.

Продемонстрировано, что при соотношениях $[\text{2-винилпиридин}]_0:[\text{PH}_3]_0 = 1:2$ и $1:1$ происходит селективное образование первичного 2-(2-пиридилэтил)фосфина (**P43**) с конверсией до 91% и хемоселективностью 90%. При увеличении соотношения $[\text{2-винилпиридин}]_0:[\text{PH}_3]_0$ до 2:1, 4:1 и 6:1

наблюдалось снижение хемоселективности и конверсий реакций. Однако в оптимизированных условиях реакции при соотношении исходных субстратов [2-винилпиридин]₀:[PH₃]₀ = 6:1 и температуре 60°C удалось достичь конверсии 89% и хемоселективности реакции 81% с преимущественным образованием трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина (**P45**).

Таким образом, было продемонстрировано, что реакция 2-винилпиридина с PH₃, катализируемая **L⁶Sm**, позволяет в одну стадию синтезировать трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин – ценный лиганд для комплексов d-переходных металлов [197].

Также была исследована каталитическая активность комплекса **L⁶Sm** в реакции присоединения терминальной тройной связи (C≡C) фенилацетилена к PH₃. Как оказалось, независимо от начального соотношения субстратов (от [PhC≡CH]₀[PH₃]₀ = 4:1 до 1:4), в реакции фенилацетилена с фосфином происходило исключительное образование третичного трис(*Z*-стирил)фосфина (**P33**). Для исследования возможных причин данного явления был проведён ЯМР мониторинг реакции фенилацетилена с PH₃ при соотношении [PhC≡CH]₀[PH₃]₀ = 5:1 в растворе C₆D₆ при температуре 25°C в присутствии 5 мольных процентов предкатализатора **L⁶Sm**. Кинетический мониторинг данной реакции посредством спектроскопии ЯМР ³¹P{¹H} показал, что на всём протяжении реакции в спектре реакционной смеси наблюдаются лишь два сигнала, относящихся к исходному PH₃ (δ(³¹P) = -241.3 м.д.) и трис(*Z*-стирил)фосфину (δ(³¹P) = -59.9 м.д. [198]). Таким образом, было показано, что образование третичного фосфина является наиболее предпочтительным и происходит в самом начале реакции.

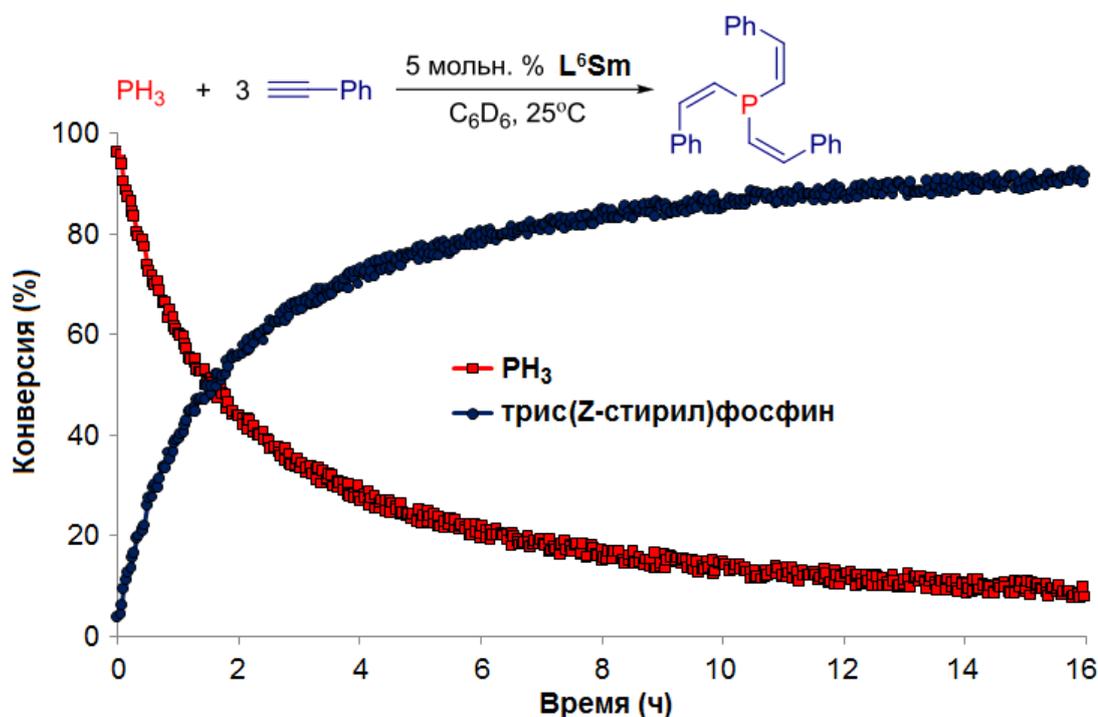


Рисунок 24. Зависимости конверсии PH_3 и накопления продукта реакции от времени в реакции фенилацетилена с PH_3 , катализируемой L^6Sm . Реакция в C_6D_6 при температуре 25°C , $[\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0:[\text{PH}_3]_0:[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 200:20:1$; объём реакционной смеси 0.67 см^3 ; $[\text{L}^6\text{Sm}]_0 = 30.0 \text{ mM}$.

Высокую хемоселективность реакции образования трис(Z-стирил)фосфина также можно объяснить увеличением реакционной способности предполагаемых промежуточных продуктов реакции (Z-стирилфосфина и бис(Z-стирил)фосфина) относительно PH_3 , за счёт наличия в продуктах электроноакцепторных фрагментов (стирильный радикал ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$), повышающий Р-Н кислотность фосфина), и как следствие быстрое превращение интермедиатов в продукт трёхкратного присоединения.

2.4. Синтез и исследование строения гетеролептических амидных комплексов L^8Ca и L^8Yb с пинцерным карбеновым лигандом.

Как было показано в предыдущей части работы, карбеновые производные щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов проявляют высокую каталитическую активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования ненасыщенных субстратов. Во всех рассматриваемых примерах были использованы монодентатные нейтральные N-гетероциклические карбеновые лиганды. В литературном обзоре было показано, что пинцерные карбеновые лиганды, обеспечивающие прочное связывание с металлоцентром и повышенную стабильность по отношению к перераспределению лигандов, являются перспективными объектами исследования. Несмотря на это, распространение пинцерных ННС в координационной химии редко- и щелочноземельных металлов остаётся довольно ограниченным, поэтому дизайн лигандных платформ, пригодных для создания комплексов с катионами данных металлов, по-прежнему остается актуальным.

Анализ ряда перспективных лигандных платформ на базе ННС, содержащих дополнительные N-донорные группы, успешно используемых в химии d-переходных металлов, показал, что одними из наиболее привлекательных донорных групп в составе полидентатных ННС являются пиколильные заместители [199–220]. Простота синтеза таких лигандов и лёгкость варьирования стерических и электронных свойств, а также хемилабильное поведение делают их отличной платформой для синтеза производных редко- и щелочноземельных металлов. Кроме того, реакционная способность 2-пиколильной группы позволяет переключать тип связывания лиганда с металлоцентром за счёт образования анионной ен-амидной группы, что приводит к превращению лабильной координационной связи металл-азот в прочную ковалентную [208,210,213,221].

В связи с этим, в данной части работы ставилась задача создания новой платформы на базе пинцерных карбеновых лигандов для комплексов и щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов и исследование

каталитической активности данных производных в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования.

2.4.1. Синтез, исследование строения и реакционной способности хлорида 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)-1H-имидазолия.

Предшественник ННС, содержащий две донорные 2-пиколильные группы, был получен по реакции соответствующего имидазола с алкилгалогенидом в присутствии основания. В качестве строительных блоков использовались 4,5-диметилимидазол, полученный по известной методике [222], и коммерчески доступный 2-(хлорметил)пиридин гидрохлорид, которые кипятились в абсолютном этаноле на протяжении двух суток в присутствии NaHCO_3 в качестве основания я.

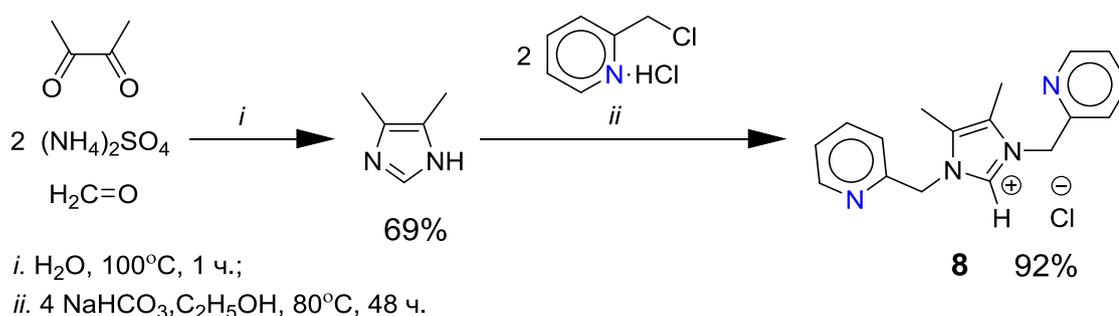


Схема 7. Синтез соединения $\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$.

Бежевый микрокристаллический порошок соли имидазолия $\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$ был получен перекристаллизацией продукта реакции из смеси дихлорметан - диэтиловый эфир (20:80) с выходом, близким к количественному (92%). Соединение $\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$ хорошо растворимо в дихлорметане, метаноле, этаноле и нерастворимо в диэтиловом эфире. Монокристаллические образцы соли имидазолия $\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем медленного концентрирования насыщенного раствора $\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$ в дихлорметане при комнатной температуре. Согласно данным PCA $\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$ кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$. Молекулярная структура соединения $\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$ изображена на рисунке 25, основные длины связей и валентные углы приведены в таблице 14, а кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента, представлены в таблице 14.

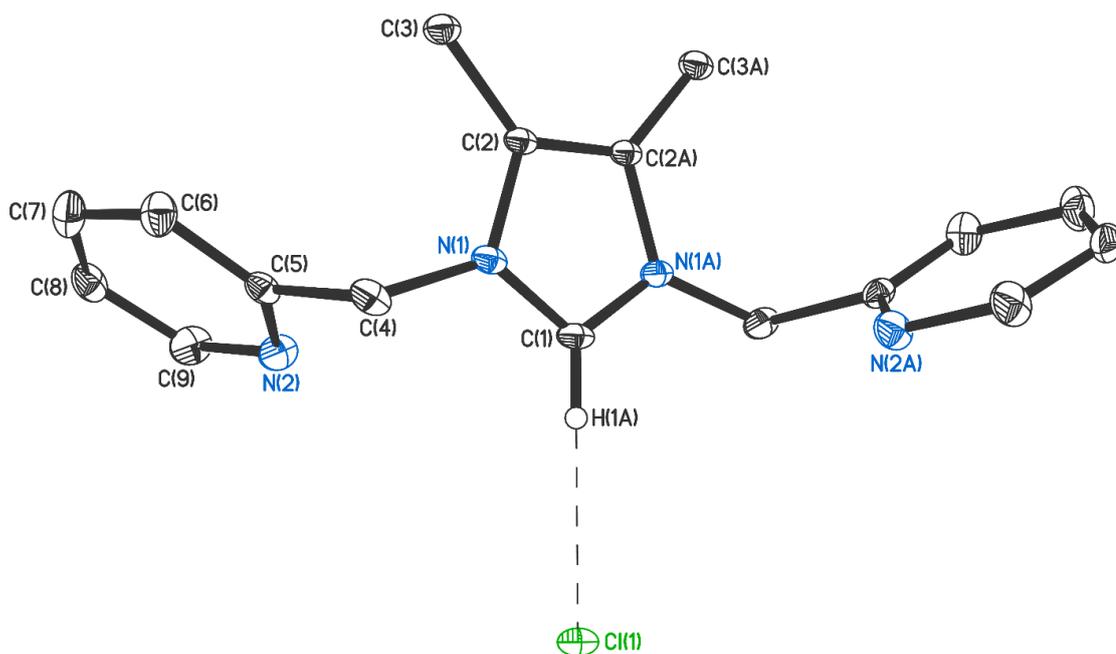


Рисунок 25. Молекулярная структура соединения $L^8H \cdot HCl$. Тепловые эллипсоиды приведены с 10% вероятностью. Атомы водорода, за исключением H(1A), не показаны.

Молекула **9** располагается в частном положении на оси второго порядка, проходящей через центральный атом имидазольного фрагмента C(1) и связанный межмолекулярным взаимодействием C(1)–H(1A)···Cl(1) атом хлора, являющийся противоионом. Межатомное расстояние H(1A)···Cl(1) составляет 2.43 Å, что свидетельствует о наличии водородной связи. Оба пиридиновых фрагмента ориентированы почти перпендикулярно плоскости имидазольного ядра с одинаковыми валентными углами N(1)–C(4)–C(5) 111.8(2)° и двугранным углом между плоскостями, составляющим 82.60°, что находится в диапазоне, характерном для подобных соединений.

Одной из важнейших характеристик карбеновых лигандов является их σ -донорная способность, для оценки которой наиболее удобным представляется метод ЯМР, заключающийся в определении прямой константы спин-спинового взаимодействия 1H – ^{13}C между про-карбеновым атомом углерода и протоном, непосредственно связанным с этим углеродом. В результате ЯМР-исследования соединения $L^8H \cdot HCl$ было установлено, что константа спин-спинового взаимодействия $^1J_{CH}$ между C(1) и H(1A), определенная из двумерного 1H – ^{13}C

HSQC спектра без подавления расщепления на ядрах ^{13}C (Рисунок 26), составляет 222.8 Гц. Данная величина находится в стандартном диапазоне для аналогичных бис-N-алкил- и бис-N-арилзамещённых солей имидазолия (218–225 Гц) [171].

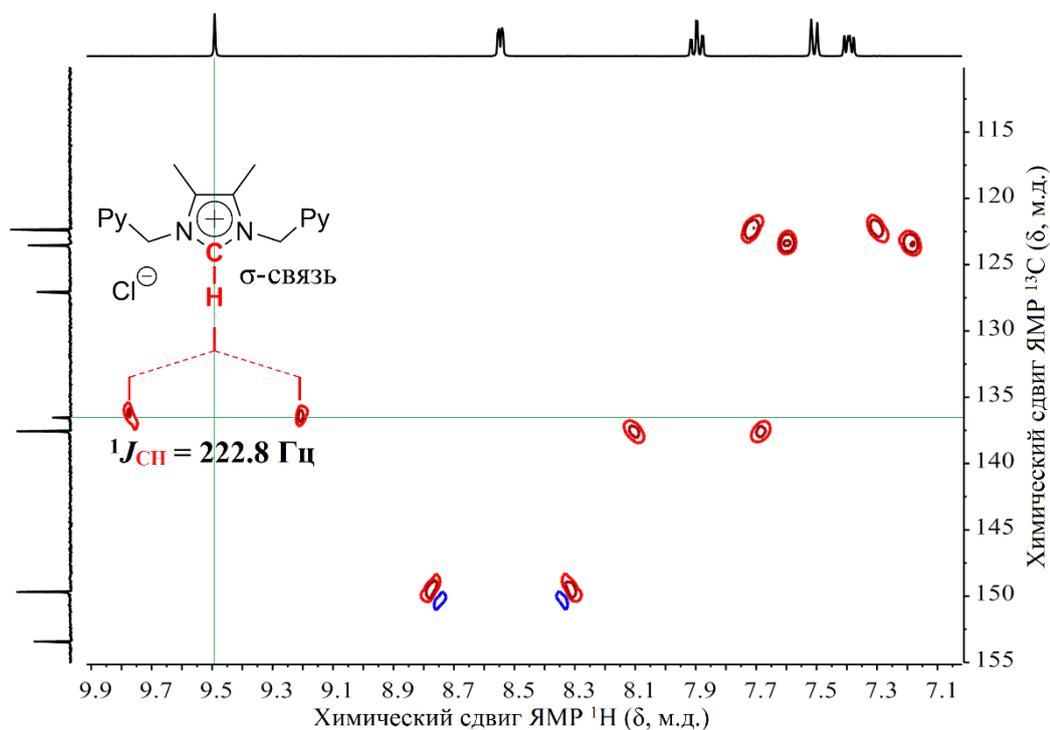


Рисунок 26. Определение константы спин-спинового взаимодействия между атомами C(1)–H(1A) в соединении $\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$ по его двумерному спектру ЯМР ^1H – ^{13}C HSQC.

Таблица 14. Основные длины связей (d) и величины валентных углов (ω) в соединении $\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$.

Связь	$d/\text{Å}$	Угол	$\omega/\text{град}$
N(1)–C(1)	1.321(2)	N(1)–C(1)–N(1A)	108.9(2)
N(1)–C(2)	1.398(2)	N(1)–C(4)–C(5)	111.8(2)
C(2)–C(2A)	1.352(4)	C(1)–N(1)–C(4)	124.9(2)
C(2)–C(3)	1.484(2)	N(2)–C(5)–C(4)	115.9(2)
N(1)–C(4)	1.461(2)		
C(4)–C(5)	1.513(2)		
N(2)–C(5)	1.338(2)		
N(2)–C(9)	1.344(2)		
C(1)–H(1A)	0.90(3)		
Cl(1)...H(1A)	2.43(3)		

Известно, что свободные карбены на основе тетраалкилзамещённых имидазолов с объёмными заместителями при атомах азота обладают умеренной стабильностью и являются удобными стартовыми реагентами для получения металлокомплексных соединений. Альтернативным подходом к синтезу карбеновых комплексов является прямое взаимодействие соли имидазолия с соединениями, содержащими основные лиганды, которые играют роль депротонирующих агентов. В общем случае, депротонирование тетраалкилзамещённых имидазолов под действием оснований приводит к образованию свободного карбена или соответствующего димера в зависимости от стерических или электронных свойств карбена [181]. С целью получения свободного карбена, изучения его стабильности и возможности его использования в синтезе металлокомплексных соединений была проведена реакция депротонирования соли имидазолия $L^8H \cdot HCl$. Реакция $L^8H \cdot HCl$ с $KN(SiMe_3)_2$ в качестве основания проводилась в ТГФ в отсутствие кислорода и влаги воздуха при температуре $-78^\circ C$ и последующем перемешивании реакционной смеси при комнатной температуре в течение 16 часов. Однако вместо ожидаемого свободного карбена из реакционной смеси был выделен продукт его димеризации и последующей перегруппировки (**L9**). 1,1'-Бис(2-пиридинилметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазол) **L9** был выделен в виде желтых кристаллов из насыщенного раствора в толуоле с выходом 90%. Соединение **L9** умеренно растворимо в ароматических растворителях, однако плохо растворимо в гексане.

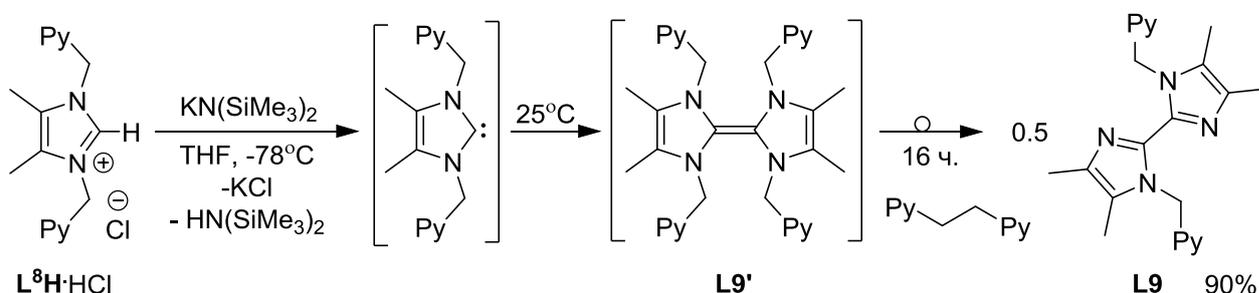


Схема 8. Образование соединения **L9**.

Подобное поведение N-алкилзамещённой соли имидазолия при депротонировании ранее наблюдалось для бензимидазольных производных [223].

Депротонирование солей бензимидазолия приводит к образованию дибензотетраазафульваленов, которые подвергаются перегруппировке с расщеплением одной или двух экзоциклических связей N–R, в зависимости от объёма заместителей при атоме азота [224]. Аналогично, в случае депротонирования соединения $L^8H \cdot HCl$, образуется димер $L9'$, который подвергается [3,3]-сигматропной перегруппировке, приводящей к отщеплению двух пиколильных заместителей, образованию $L9$ и выделением дипиридилэтана. Образование 1,2-бис(2-пиридил)этана в результате реакции было подтверждено методами ЯМР и ГХ-МС.

Кристаллы соединения $L9$, пригодные для проведения рентгеноструктурного исследования, были получены при охлаждении его насыщенного раствора в толуоле при $-30^\circ C$ в течение суток. Соединение $L9$ кристаллизуется в пространственной группе $P-1$. Молекулярная структура $L9$ изображена на рисунке 27, основные длины связей и валентные углы приведены в таблице 15, а кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента представлены в таблице 15. Согласно данным РСА, центральный фрагмент молекулы 2,2'-бис(4,5-диметилимидазола) $L9$ является плоским и симметричным относительно центра инверсии, расположенного ровно в середине N_2C-CN_2 связи. Длины связей $C(1)=N(2)$ и $C(1)-N(1)$ (sp^2) очень близки и составляют 1.3289(14) и 1.3732(13) Å, соответственно. Сумма валентных углов $C(1)-N(1)-C(2)$, $C(1)-N(1)-C(6)$ и $C(2)-N(1)-C(6)$ при атоме азота $N(1)$ в $L9$ близка к 360° и составляет 358.9° , указывая на то, что связанные с 2-пиколильными заместителями атомы азота обладают тригонально-планарной геометрией. Пиридиновые фрагменты расположены перпендикулярно плоскости 2,2-биимидазола, двугранный угол между плоскостями пиридиновых колец и 2,2-биимидазола составляет 88.46° , что типично для подобных соединений [225].

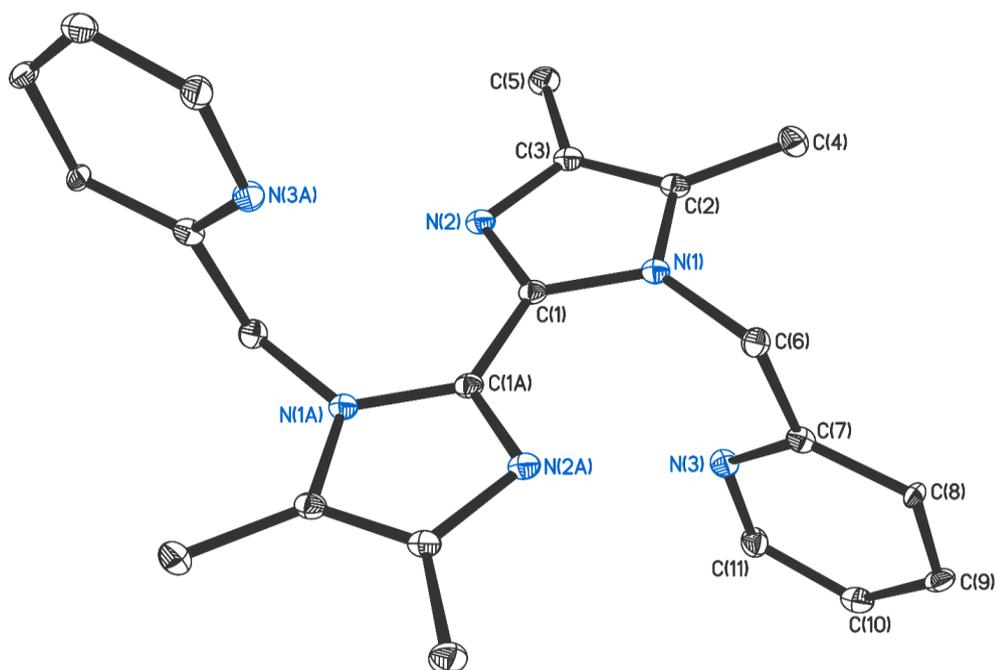


Рисунок 27. Молекулярная структура соединения **L9**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таблица 15. Основные длины связей (d) и величины валентных углов (ω) в соединении **L9**.

Связь	$d/\text{Å}$	Угол	$\omega/\text{град}$
N(1)–C(1)	1.3732(13)	N(2)–C(1)–N(1)	110.99(8)
N(1)–C(2)	1.3890(14)	C(1)–N(1)–C(2)	107.03(8)
N(1)–C(6)	1.4587(14)	C(1)–N(1)–C(6)	128.97(8)
N(2)–C(1)	1.3289(14)	C(2)–N(1)–C(6)	122.90(8)
N(2)–C(3)	1.3840(14)	N(1)–C(6)–C(7)	114.3(4)
C(1)–C(1A)	1.467(2)		
C(2)–C(3)	1.3654(15)		

Таким образом, было установлено, что депротонирование хлорида 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)-1H-имидазолия с $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ приводит к образованию замещенного 1,1'-бис(2-пиридинилметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазола) **L9**, являющегося результатом димеризации целевого карбена и последующей перегруппировки биимидазольного остова. Данный факт указал на необходимость применения альтернативного подхода для синтеза комплексов на базе рассматриваемого лиганда.

2.4.2. Синтез и исследование строения гетеролептических амидных комплексов L^8Ca и L^8Yb с пинцерным карбеновым лигандом L^8 .

На следующем этапе работы был осуществлён синтез пинцерных карбеновых комплексов L^8M ($M = Ca, Yb$). Катионы кальция и двухвалентного иттербия были выбраны ввиду близости ионных радиусов. В результате взаимодействия 1.5 эквивалентов бисамидов $M[N(SiMe_3)_2]_2(TGF)_2$ ($M = Ca, Yb$) с соединением $L^8H \cdot HCl$ происходили реакции депротонирования соли имидазолия и деароматизации пиридина с образованием гетеролептических пинцерных амидных комплексов L^8M ($M = Ca, Yb$). Кроме того, реакция сопровождалась выделением $HN(SiMe_3)_2$ (Схема 9). Комплексы L^8Ca и L^8Yb были проанализированы методами ЯМР и РСА. При помощи спектроскопии ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, HSQC, HMQC было установлено наличие дигидропиридинового фрагмента в составе координированного лиганда, ковалентно связанного с атомом металла, а также наличие диастереотопных протонов метиленовой группы, реализующей мостиковое связывание незатронутого С-Н активацией пиридинового и имидазольного фрагментов.

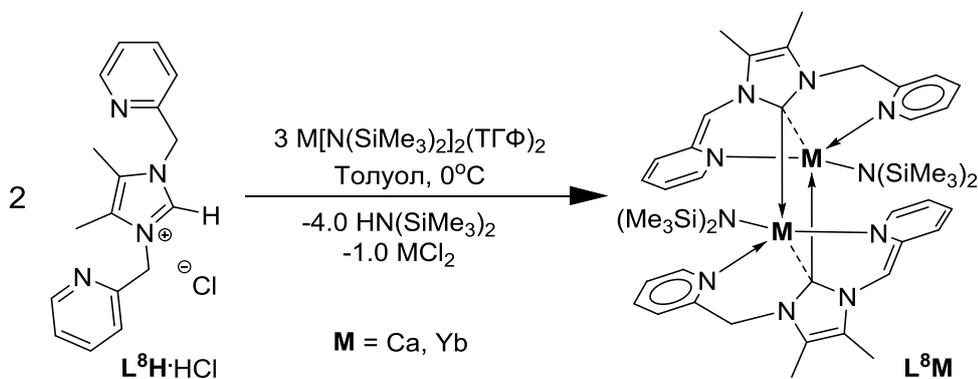


Схема 9. Синтез амидных комплексов $Yb(II)$ и $Ca(II)$ с карбеновым лигандом L^8

Для установления строения комплексов L^8M ($M = Ca, Yb$) в кристаллическом состоянии было проведёно рентгеноструктурное исследование, результаты которого подтвердили данные ЯМР-исследования, указывавшие на деароматизацию одного пиридинового фрагмента лиганда.

В ^1H ЯМР спектрах соединений L^8Ca и L^8Yb , записанных в C_6D_6 , наблюдаются очень схожие наборы сигналов протонов карбенового лиганда и характеристический сигнал $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ группы с величиной химического сдвига 0.10 м.д. ^1H ЯМР спектр комплекса L^8Ca , демонстрирующий описанные ранее особенности, приведён на рисунке 28.

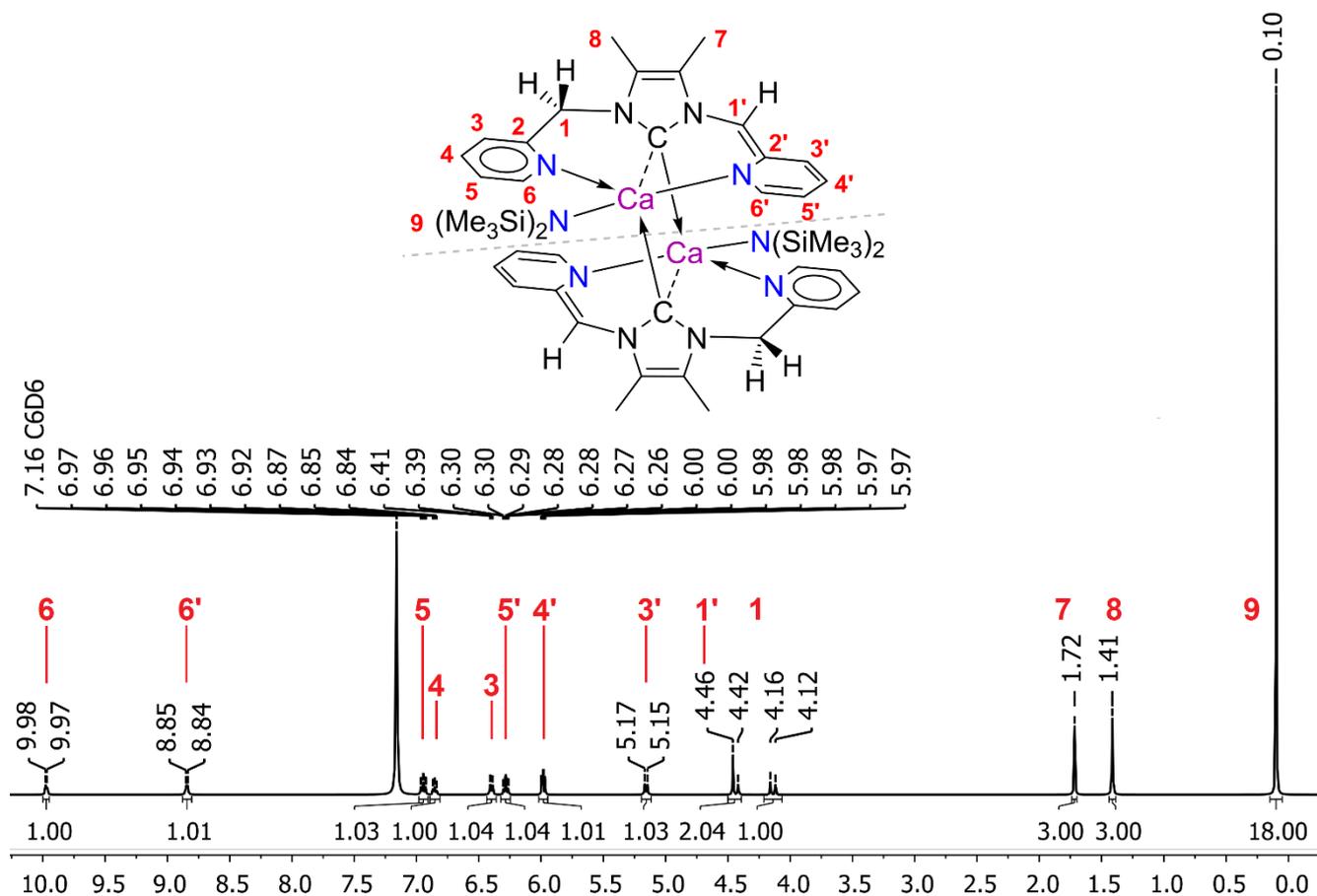


Рисунок 28. ^1H ЯМР спектр комплекса L^8Ca .

Наличие двух сигналов CH_3 -группы карбенового фрагмента со значительно отличающимися химическими сдвигами, составляющими 1.41, 1.72 м.д. в L^8Ca и 1.39, 1.71 м.д. в L^8Yb , демонстрирует различную природу заместителей при атомах азота карбенового фрагмента. Синглет с химическим сдвигом 4.46 м.д. в L^8Ca и 4.42 м.д. в L^8Yb соответствует экзоциклическим протонам CH -метиновой группы (протон при атоме С12 показан на рисунке 29). Сигналы диастереотопных протонов CH_2 -группы представлены двумя дублетами ($^2J_{\text{HH}} = 16.6$ Гц) с химическими сдвигами 4.14, 4.44 м.д. в случае L^8Ca и 4.06, 4.28 м.д. в случае L^8Yb (протоны при атоме С6 показаны на рисунке 29). В ароматической области

спектра в равных соотношениях представлены два набора сигналов протонов, соответствующих деароматизированному пиридиновому фрагменту (5.16 (д), 5.98 (т), 6.28 (ддд), 8.84 (д) м.д. в L^8Ca ; 5.18 (д), 6.00 (т), 6.31 (ддд) и 8.83 (д) м.д. в L^8Yb) и координированному пиридину (6.40 (д), 6.85 (т), 6.95 (тд), 9.97 (д) м.д. в L^8Ca ; 6.38 (д), 6.84 (т), 7.02 (тд) и 9.94 (д) м.д. в L^8Yb). Смещение характеристических сигналов C_5N -фрагмента лиганда в область сильного поля (5.16, 5.98, 6.28 м.д. в L^8Ca и 5.18, 6.00, 6.31 м.д. в L^8Yb) по сравнению с таковыми в исходной соли имидазолия $L^8H \cdot HCl$ (7.39 (ддд), 7.51 (д), 7.90 (тд) м.д.) также чётко свидетельствует о деароматизации одного из C_5N -колец лиганда. В спектре ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ сигналы с химическими сдвигами 191.8 и 199.8 м.д. соответствуют C_2 -карбеновым атомам углерода в комплексах L^8Ca и L^8Yb , соответственно ($Ca-C_{NHC}$ и $Yb-C_{NHC}$), находясь при этом в стандартном диапазоне химических сдвигов в карбеновых комплексах Ca [39] и Yb [79].

Монокристаллические образцы комплексов L^8Ca и L^8Yb , пригодные для РСА, были выделены из их насыщенных растворов в толуоле при охлаждении до температуры $-30^\circ C$. Как установлено методом рентгеноструктурного анализа, комплексы L^8Ca и L^8Yb изоструктурны, каждый из них кристаллизуется в виде двух кристаллографически независимых молекул в асимметрической ячейке в пространственной группе $P1$. Из-за близости параметров данных молекул далее обсуждается только одна (для каждого из двух комплексов L^8Ca и L^8Yb). Молекулярные структуры комплексов $8M$ ($M = Ca, Yb$) обобщённо представлены на рисунке 29, а наиболее важные межатомные расстояния и валентные углы приведены в таблице 16. Комплексы L^8Ca и L^8Yb обладают centrosymmetricными димерными структурами, образованными двумя μ^2 -атомами углерода карбеновых фрагментов лигандов. Центральный фрагмент димера содержит плоский прямоугольный M_2C_2 -металлоцикл с немного различающимися величинами расстояний $M-C(NHC)$ (2.7320(18) и 2.6113(18) Å (L^8Ca); 2.753(3) и 2.614(3) Å (L^8Yb)). В молекулярных структурах L^8Ca и L^8Yb каждый из двух карбеновых лигандов связан с металлоцентрами посредством двух $M-N$ и одной $M-C$ связей, образуя соответствующие димерные NCN -

пинцерные комплексы. Металлоциклы MNCN в мономерных фрагментах L^8Ca и L^8Yb не являются плоскими: взаимное расположение плоскостей пиридиновых фрагментов и имидазольного остова близко к перпендикулярному, что отражено в величинах межплоскостных углов: (77.54 и 84.66° (L^8Ca); 78.38 и 86.25° (L^8Yb)). Каждый карбеновый атом углерода связан с двумя катионами металла, образуя M-C(NHC)-M фрагмент с валентными углами (88.03° (L^8Ca) и $86.91(8)^\circ$ (L^8Yb)) и отличающимися длинами связей M-C(NHC). Длины эндоциклических координационных связей M-C(карбен) в металлоцикле MNCN ($2.6113(18)$ Å (2); $2.614(3)$ Å (3)) заметно превышают расстояния M'-C(карбен) до второго катиона металла в симметричной части димера ($2.732(18)$ Å (2); $2.753(3)$ Å (3)).

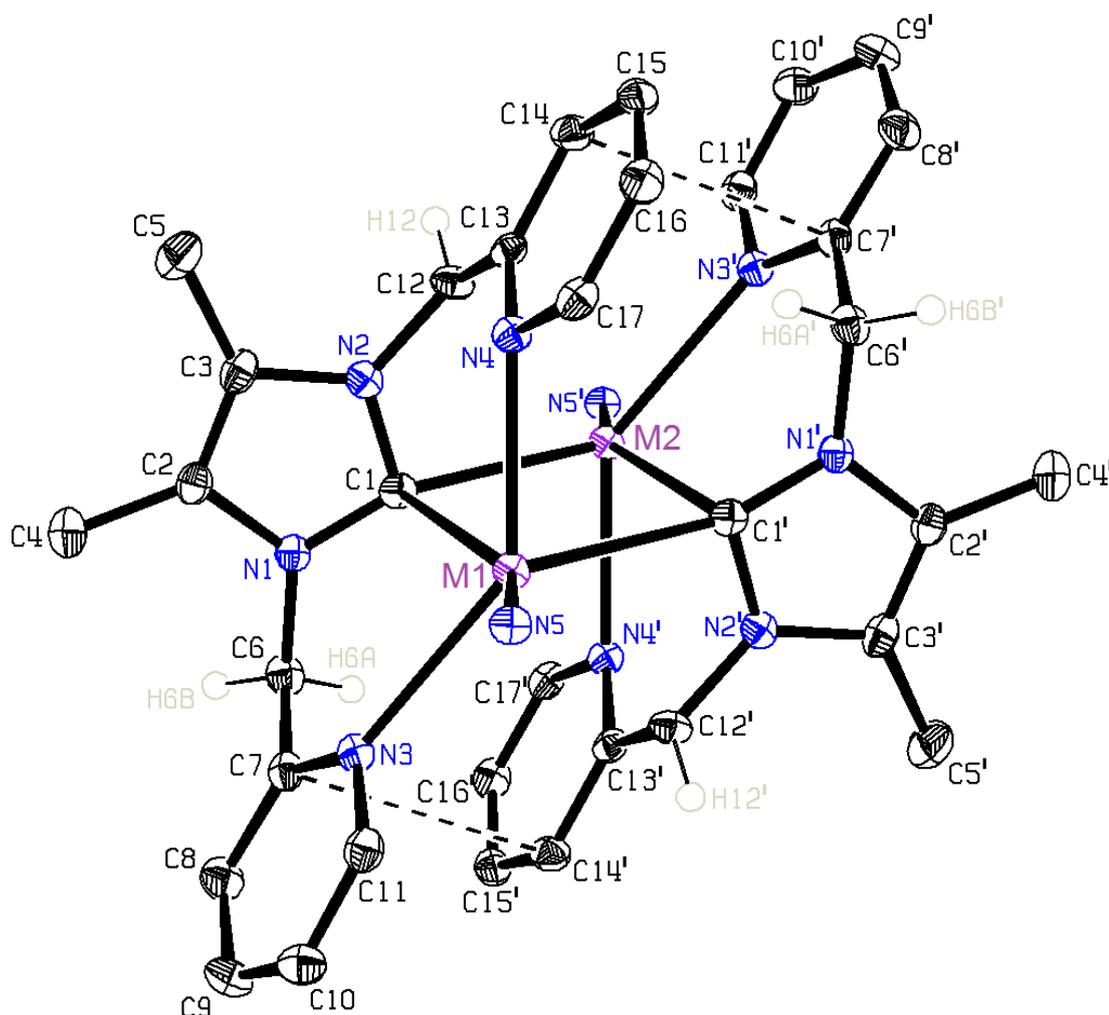


Рисунок 29. Молекулярное строение комплексов L^8M ($M = Ca, Yb$). Атомы водорода (за исключением H6A, H6B, H12, H6A', H6B', H12') не показаны.

Следует отметить, что мостиковая координация карбеновых лигандов ранее наблюдалась лишь в нескольких примерах карбеновых производных Li [226], Cu [207,227] и Ni [228] и до настоящего момента не была обнаружена в комплексах редко- и щелочноземельных металлов. Как было показано методом ЯМР, одна из пиколильных групп лиганда ($-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) подвергается депротонированию CH_2 -фрагмента под действием аниона $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ и последующей перегруппировке в енамид-анион ($-\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^-$). Это приводит к различным длинам связей М-N(пиридил) в силу различной природы связи (одна связь – координационная, другая – ковалентная). Так, длины связей М-N($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^-$) в комплексах L^8Ca и L^8Yb составляют 2.5241(15) и 2.547(2) соответственно, что заметно короче связей М-N(Py), составляющих 2.626(15) и 2.635(2) Å. Длины связей М(1А)-N(3А) и М(1А)-N(4А) находятся в диапазоне, характерном для родственных соединений (2.52 против 2.43~2.48 Å для производных Ca(II) [229,230] и 2.54 против 2.42 Å для производных Yb(II) [136,231]). Расстояния C(12)-C(13) (фрагмент $\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^-$) в L^8Ca и L^8Yb составляют 1.397(3) и 1.410(4) Å соответственно, что характерно для двойной связи C=C, а в случае C(6)-C(7) (фрагмент $\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) равны 1.508(3) и 1.505(4) Å, что близко к одинарной связи [232].

Наборы усреднённых межатомных расстояний в фрагментах ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^-$) комплексов L^8Ca и L^8Yb указывают на наличие чередующихся коротких и длинных связей (C(13)-C(14)-C(15)-C(16): 1.43, 1.35, 1.40, 1.37 Å), характерных для деароматизированного пиридина. В то же время различия в длинах связей C(6)-C(7) и C(12)-C(13), достигающие 0.1 Å, а также валентных углов C(6)-C(7)-N(3) и C(12)-C(13)-N(4) (117,81° против 120,19°) подтверждают изменение гибридизации атома C(12) с sp^3 на sp^2 в результате депротонирования/перегруппировки лиганда. Расстояния между атомами М'-C(12) (Ca: 2.860 Å, Yb: 2,852(3) Å) и углы C(1)-М'-C(12) (Ca: 52.52°, Yb: 52.63(9)) указывают на наличие коротких контактов между катионами металла и sp^2 -гибридизованными атомами углерода C(12). Дополнительную роль в стабилизации димерной структуры может играть наличие π - π взаимодействий пиридиновых и пиридилных фрагментов двух симметрично расположенных

лигандов. Амидные группы $N(SiMe_3)_2$ ориентированы в противоположных направлениях относительно центра симметрии димера, а длины связей $M-N(SiMe_3)_2$ находятся в стандартном диапазоне, характерном для родственных амидных комплексов $M(II)$ ($M = Ca, Yb$) [91,136,159,165,166,231,233–236]. Результаты рентгеноструктурного исследования полученных комплексов указывают на потенциальную возможность их использования в катализе гидрофункционализации ненасыщенных соединений, за счёт наличия изолированных друг от друга реакционных центров, связанных с лабильными амидными группами $N(SiMe_3)_2$.

Таблица 16. Избранные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) в комплексах L^8Ca и L^8Yb .

	L^8Ca ($M = Ca$)	L^8Yb ($M = Yb$)
Расстояния (Å)		
M(1)–N(3)	2.6260(15)	2.635(2)
M(1)–N(4)	2.5241(15)	2.547(2)
M(1)–N(5)	2.3316(15)	2.352(2)
M(1)–C(1)	2.7320(18)	2.753(3)
M(1)–C(1)#1	2.6113(18)	2.614(3)
M(1)–C(12)#1	2.8600(19)	2.852(3)
M(1)–M(1)#1	3.7137(7)	3.6931(3)
C(7A)–C(14A)	3.362	3.358
C(6)–C(7)	1.508(3)	1.505(4)
C(12A)–C(13)	1.397(3)	1.410(4)
Валентные углы (°)		
C(1)#1–M(1)–C(1)	91.97(5)	93.09(8)
M(1)#1–C(1)–M(1)	88.03(5)	86.91(8)
C(1)#1–M(1)–C(12)#1	52.52(5)	52.63(9)
N(5)–M(1)–N(3)	91.28(5)	91.60(8)
N(5)–M(1)–N(4)	93.37(5)	93.18(8)
N(4)–M(1)–N(3)	140.56(5)	140.75(7)
N(5)–M(1)–C(1)	151.23(5)	151.26(8)
N(2)–C(1)–N(1)	103.02(15)	103.5(2)

2.5. Исследование каталитической активности комплексов L^8Ca и L^8Yb в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования непредельных соединений.

Комплексы L^8Ca и L^8Yb были исследованы в качестве предкатализаторов межмолекулярных реакций гидрофункционализации ненасыщенных соединений. На основании полученных данных о строении исследуемых комплексов L^8Ca и L^8Yb было предположено, что прочная связь лиганда с металлоцентром окажет положительное влияние на стабильность по отношению P-/N-/O- донорным субстратам.

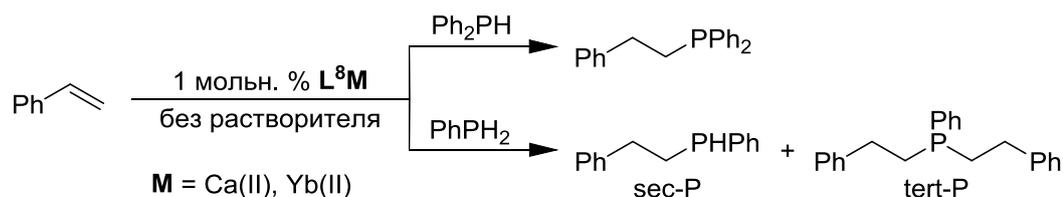
2.5.1. Каталитическое гидрофосфинирование стирола первичными и вторичными фосфинами, катализируемое L^8Ca и L^8Yb .

В соответствии с ожиданиями изоструктурные амидные комплексы L^8M ($M = Ca, Yb$), содержащие хемилабильный пинцерный NHC-лиганд, проявили уникальную каталитическую активность и селективность в реакциях гидрофосфинирования стирола фенил- и дифенилфосфином. Каталитические эксперименты проводились в присутствии 1 мол. % предкатализатора и без использования растворителя при 25 °С. В результате исследования было установлено, что в присутствии L^8M ($M = Ca, Yb$) количественные превращения исходных субстратов достигаются в течение 5–30 минут. Реакции присоединения фенил- и дифенилфосфина к стиrolу в присутствии комплексов L^8Ca и L^8Yb протекают с исключительной региоселективностью с образованием продуктов присоединения против правила Марковникова. Более того, присоединение $PhPH_2$ к стиrolу приводит к преимущественному (> 95%) образованию вторичного фосфина (втор-Р) в случае проведения данной реакции при исходном мольном соотношении субстратов 1:1.

С целью исследования возможности двойного алкилирования $PhPH_2$, были проведены каталитические тесты при молярном соотношении субстратов $[стирол]_0:[PhPH_2]_0 = 2:1$. Комплексы L^8Ca и L^8Yb позволяют осуществлять синтез третичного фосфина $PhP(CH_2CH_2Ph)_2$ с количественными выходами и отличной

хемоселективностью (Таблица 16, строки 2, 5). Комплекс L^8Ca проявляет заметно более высокую каталитическую активность: количественная конверсия достигается за 5 минут (в случае комплекса L^8Yb время достижения количественной конверсии увеличивается до 30 минут).

Таблица 16. Гидрофосфинирование стирола $PhPH_2$ и Ph_2PH , катализируемое L^8Ca и L^8Yb .



№	Предкат.	фосфин	[стирол] ₀ : [фосфин] ₀	Время (мин)	Конверсия (%)	втор-Р/трет-Р
1	L^8Ca	$PhPH_2$	1:1	5	97	96/4
2 ^b	L^8Ca	$PhPH_2$	2:1	30	99	1/99
3	L^8Ca	Ph_2PH	1:1	5	95	-
4	L^8Yb	$PhPH_2$	1:1	30	95	98/2
5 ^b	L^8Yb	$PhPH_2$	2:1	60	96	3/97
6	L^8Yb	Ph_2PH	1:1	30	93	-

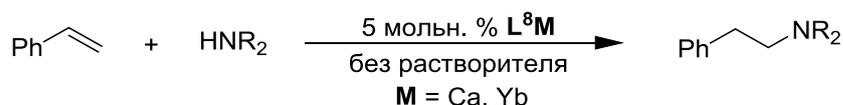
^aРеакции без растворителя, [стирол]₀: [фосфин]₀: [предкат.]₀ = 100:100:1, [предкат.]₀ = 40.0 mM, T = 25 °C; ^b[стирол]₀: [фосфин]₀: [предкат.]₀ = 100:200:1 [предкат.]₀ = 30.0 mM; ^cКонверсия стирола определялась методом спектроскопии ЯМР 1H и $^{31}P\{^1H\}$. ^dРегио- и хемоселективность определялась методами спектроскопии ЯМР 1H и $^{31}P\{^1H\}$.

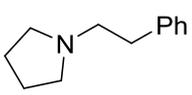
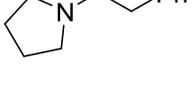
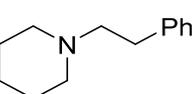
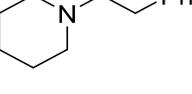
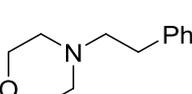
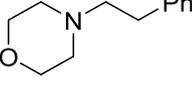
Результаты каталитических тестов гидрофосфинирования стирола значительно превосходят большинство аналогичных катализаторов в плане каталитической активности и селективности и сравнимы лишь с ранее опубликованными аналогами на основе карбеновых комплексов $Ln[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_2$, продемонстрировавшими высочайшую эффективность.

Исследование каталитических реакций гидроаминирования алкенов последнее время приобретает растущую актуальность, поскольку реакции прямого присоединения аминов к непредельным соединениям позволяет получать ценные биологически активные соединения наименее затратными

и атом-экономными путями. Были проведены каталитические тесты, направленные на установление возможности применения полученных предкатализаторов для осуществления данных превращений. Кроме этого, ожидалось, что применение хемилабильного пинцерного N-гетероциклического карбенового лиганда позволит избежать нежелательных процессов деактивации катализатора и увеличит каталитическую активность амидных комплексов Ca(II) и Yb(II). Действительно, комплексы L^8Ca и L^8Yb продемонстрировали высокую каталитическую активность в катализе гидроаминирования стирола пирролидином, пиперидином и морфолином, позволяя достигать высоких конверсий (>90%) в мягких условиях (40°C) за 1–6 часов. (Таблица 17).

Таблица 17. Гидроаминирование стирола пирролидином, пиперидином и морфолином, катализируемое L^8Ca и L^8Yb .^a



№	Предкат.	Амин	Продукт	Время, ч	Конверсия, % ^{b,c}
1	L^8Ca			6	96
2	L^8Yb			16	89
3	L^8Ca			8	91
4	L^8Yb			30	87
5	L^8Ca			4	92
6	L^8Yb			48	74

^aРеакции без растворителя, [амин]₀: [алкен]₀: [L^8M]₀ = 20:20:1, [предкат.]₀ = 190.0 mM, T = 60 °C; ^bКонверсия определялась методом спектроскопии ЯМР ¹H. ^cРегио- и хемоселективность определялась методами спектроскопии ЯМР ¹H и ³¹P{¹H}.

Как и в случае ранее опубликованных примеров реакций гидроаминирования стирола в присутствии амидов Ca и Yb(II), комплекс кальция проявил значительно более высокую каталитическую активность по сравнению с изоструктурным иттербиевым аналогом. Примечательным

фактом также является то, что использование морфолина, содержащего дополнительный донорный атом кислорода, не привело к деактивации предкатализатора, в отличие от ранее известных примеров подобных каталитических тестов, что, вероятно, обусловлено наличием прочно связанного с металлоцентром пинцера лиганда. Проведение серии каталитических реакций гидрофосфинирования и гидроаминирования путём использования простых модельных реакций с распространёнными субстратами – стирол, фенил-/дифенилфосфин, пирролидин, пиперидин, морфолин позволило оптимизировать условия и определить наиболее подходящий предкатализатор для дальнейших исследований (**L⁸Ca**).

2.5.2. Каталитическое гидрофосфинирование и гидроаминирование 1,4-дивинилбензола вторичными фосфинами и аминами.

Для изучения синтетических возможностей реакций гидрофосфинирования и гидроаминирования алкенов в серии каталитических тестов был использован бифункциональный олефиновый субстрат – 1,4-дивинилбензол, обладающий двумя реакционноспособными винильными фрагментами. Стоит отметить, что существует лишь несколько примеров использования 1,4-дивинилбензола в реакциях гидрофосфинирования [160,166].

В результате проведённого исследования было впервые осуществлено селективное гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола фенил- и дифенилфосфином. Было установлено, что реакция каталитического присоединения фенилфосфина к кратным связям 1,4-дивинилбензола при соотношении субстратов 1:1 приводит к образованию макроцикла, содержащего 2 атома фосфора – 4,10-дифенил-4,10-дифосфа-1,7(1,4)-добензолациклододекафана (**P47**).

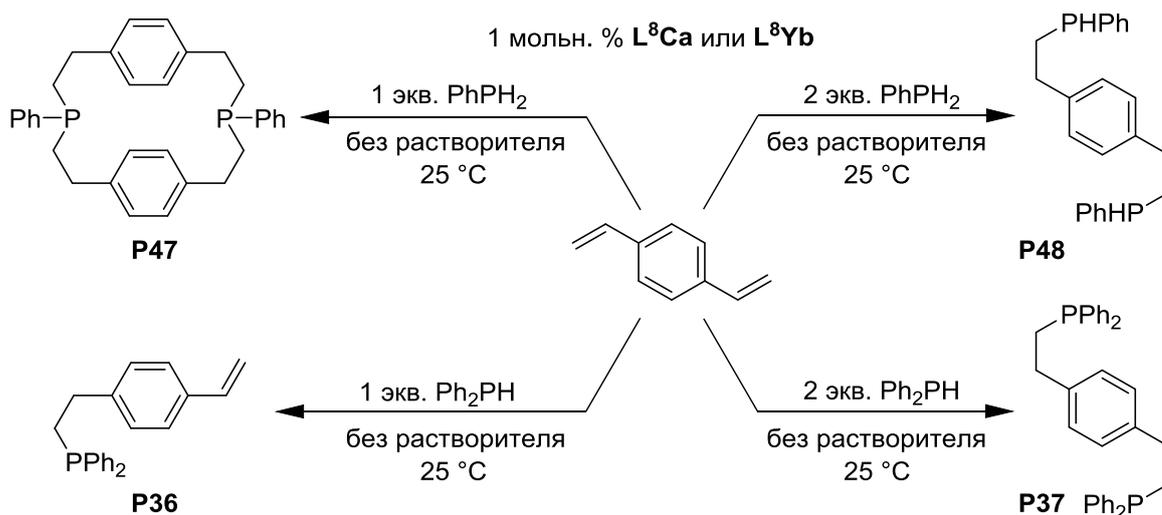


Схема 10. Каталитическое гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола 1 или 2 эквивалентами $PhPH_2$ и Ph_2PH .

Строение полученного макроцикла **P34** было подтверждено мультитядерной ЯМР спектроскопией, масс-спектрометрией и элементным анализом. При использовании 1 мольн. % предкатализаторов L^8Ca или L^8Yb , реакции присоединения фенилфосфина к 1,4-дивинилбензолу в соотношении 1:1 и образования макроцикла проходят при комнатной температуре с высокой скоростью (1 час) и селективностью более 90% (Схема 10). Полученное соединение представляет высокий интерес для координационной химии d-переходных металлов, поскольку относится к редкому типу бидентатных макроциклических фосфиновых лигандов.

Каталитическое гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола двумя эквивалентами фенилфосфина в присутствии 1 мольн. % предкатализаторов L^8Ca или L^8Yb при температуре 40 °C позволило получить продукт двойного присоединения фенилфосфина (**P35**) (Таблица 18). Образование продукта двойного присоединения фенилфосфина к 1,4-дивинилбензолу было также ранее зафиксировано в схожих каталитических превращениях, с применением предкатализаторов на основе амидных комплексов кальция, однако со значительно худшей селективностью [166].

Таблица 18. Гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола с Ph_2PH и $PhPH_2$, катализируемое L^8Ca и L^8Yb .

№	Предкат.	Фосфин	Время (мин)	Конверсия (%)	P47/P48; P49/P50
1	L⁸Ca	1 eq. PhPH ₂	60	95	95/5; –
2	L⁸Ca	2 eq. PhPH ₂	30	97	2/98; –
3	L⁸Ca	1 eq. Ph ₂ PH	5	99	–; 89/11
4	L⁸Ca	2 eq. Ph ₂ PH	30	93	–; 1/99
5	L⁸Yb	1 eq. PhPH ₂	150	95	96/4; –
6	L⁸Yb	2 eq. PhPH ₂	90	96	3/97; –
7	L⁸Yb	1 eq. Ph ₂ PH	20	95	–; 90/10
8	L⁸Yb	2 eq. Ph ₂ PH	90	97	–; 2/98

^aРеакция без растворителей, [фосфин]₀: [1,4-дивинилбензол]₀: [предкат.]₀ = 100:100:1, [предкат.]₀ = 45.0 mM, T = 25 °C; ^b[фосфин]₀: [1,4-дивинилбензол]₀: [предкат.]₀ = 100:50:1 [предкат.]₀ = 60.0 mM; ^cКонверсия и хемоселективность определялись методами спектроскопии ЯМР ¹H и ³¹P{¹H}.

Аналогичным образом была проведена серия каталитических тестов с использованием дифенилфосфина в качестве фосфинового субстрата, обладающего лишь одной реакционноспособной группой (P-H). В результате серии экспериментов при различных соотношениях исходных субстратов и последующей оптимизации условий реакции было установлено, что присоединение дифенилфосфина к 1,4-дивинилбензолу позволяет селективно синтезировать продукты однократного и двухкратного присоединения Ph₂PH по кратным связям (Схема 10). Как и в случае присоединения фенилфосфина, реакции протекают при низких нагрузках предкатализатора (1 мольн. %), в мягких условиях (40°C) и за умеренное время (1-2 ч).

Продукт двукратного присоединения дифенилфосфина к 1,4-дивинилбензолу был выделен в виде бесцветных кристаллов и охарактеризован методами мультядерной ЯМР спектроскопии. Строение выделенного продукта – 1,4-бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензола (**P50**) удалось установить методом рентгеноструктурного анализа полученных из CDCl₃ монокристаллов, который показал сходство молекулярного строения данного соединения с редкими типами бисфосфинов, применяемых в качестве лигандов для комплексов d-переходных металлов (Рисунок 30) [166][237].

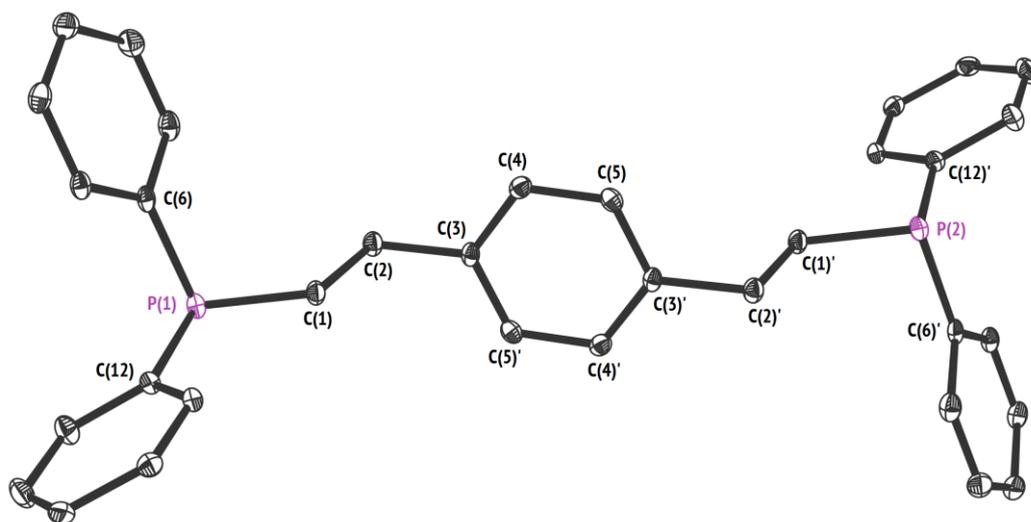


Рисунок 30. Молекулярное строение **P50**. Атомы водорода не показаны.

При эквимольном соотношении дифенилфосфина и 1,4-дивинилбензола основным продуктом реакции являлся продукт однократного присоединения - 4-винилфенилэтил(дифенил)фосфин (**P50**). При использовании наиболее активного предкатализатора L^8Ca за 5 минут была достигнута конверсия в 99% при хемоселективности реакции 89%. Благодаря высокой хемоселективности реакции однократного присоединения дифенилфосфина к 1,4-дивинилбензолу была продемонстрирована возможность одностадийного получения нового класса непредельных соединений – 4-винилфенилэтилфосфинов, которые могут быть использованы для дальнейшей функционализации по винильной группе.

Кроме селективного гидрофосфинирования двойных связей, была осуществлена тандемная реакция присоединения пирролидина и дифенилфосфина к 1,4-дивинилбензолу. Реакция эквимольных количеств 1,4-дивинилбензола и пирролидина или пиперидина в присутствии 5 мольн. % L^8Ca при температуре 40 °С приводила к образованию продукта однократного присоединения за 6 часов, после чего к реакционным смесям добавляли 1 эквивалент дифенилфосфина. Через 16 часов нагревания реакционной смеси при температуре 60 °С были получены продукты тандемных реакции присоединения с выходами 67 и 65 % в случае 1-(4-(2-(дифенилфосфино)этил)фенилэтил)пирролидина (**P51**) и 1-(4-(2-(дифенилфосфино)этил)фенилэтил)пиперидина (**P52**) соответственно (Схема 11).

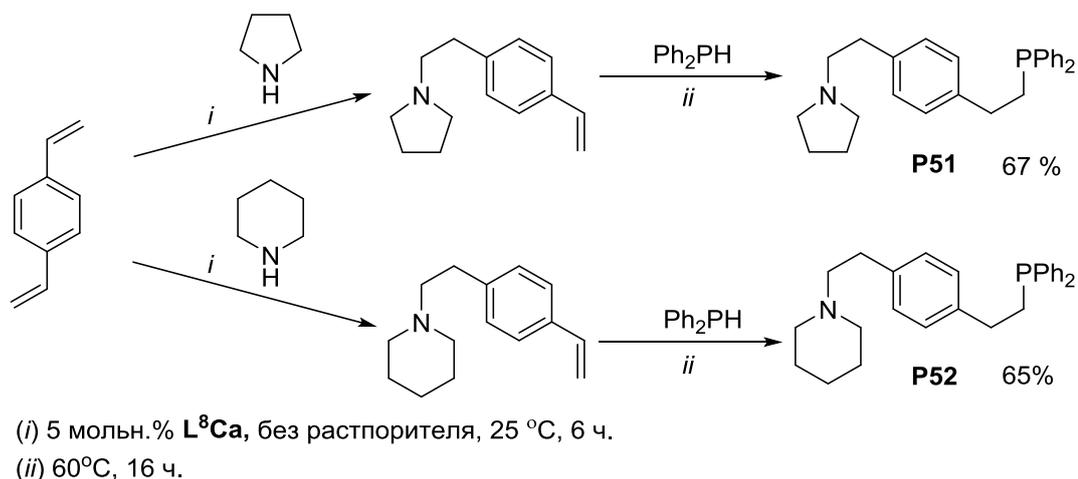


Схема 11. Тандемная реакция гидрофункционализации 1,4-дивинилбензола.

Образование полученных соединений также было полностью подтверждено современными физико-химическими методами (ЯМР, ГХ-МС, элементный анализ). Осуществление тандемной реакции гидрофункционализации с использованием вторичных аминов и фосфинов продемонстрировало широкие синтетические возможности исследуемых реакций, катализируемых амидным комплексом L^8Ca , а также возможность селективного синтеза бифункциональных третичных фосфинов/аминов.

Глава III. Экспериментальная часть.

3.1 Физико-химические методы исследования.

Элементный анализ. С-,Н-,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 [238,239].

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 ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P регистрировали на приборах BrukerDPX 200, BrukerAvanceNEO 300, BrukerAvanceIII 400. Химические сдвиги определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей. Химические сдвиги приведены в миллионных долях, для ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ относительно SiMe_4 , для $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ относительно CFCl_3 , для $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ относительно H_3PO_4 (водн). Отнесение сигналов выполнено на основе одномерных (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) 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-K α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей выполнено с помощью программных пакетов APEX3 [240] и CrysAlisPro [241]. Учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с помощью программных пакетов SADABS [242] и SHELX [243,244]. 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 ($U_{jso} = 0.08 \text{ \AA}^3$) Программа Platon/SQUEEZE [245] использовалась для анализа геометрических параметров структур комплексов. Графические изображения молекул, отражающие параметры тепловых колебаний атомов, получены с использованием программы ZORTER [246]. 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 (ТГФ), диэтиловый эфир, гексан, бензол и толуол сушили над бензофенонкетилем натрия, затем тщательно дегазировали, и конденсировали в вакууме в реакционную ампулу непосредственно перед использованием. Этиловый спирт был абсолютирован кипячением над СаО и перегонкой над СаН₂. Безводные YbI₂(ТГФ)₂, SmI₂(ТГФ)₃, CaI₂(ТГФ)₂ [247], Sm[(Me₃Si)₂N]₂(ТГФ)₂ [134], [(Me₃Si)₂N]₂Yb(ТГФ)₂ [248], Ca[(Me₃Si)₂N]₂(ТГФ)₂ [137] были получены в соответствии с опубликованными методиками. Реагенты для синтеза карбеновых лигандов **L**¹⁻⁸: 2,6-диметиланилин, 2,4,6-триметиланилин, 2,6-диизопропиланилин, трет-бутиламин, изопропилбромид, глиоксаль, диацетил, параформ, 4М раствор

НСI в диоксане, триэтилортоформиат, сульфат аммония, 2-пиколилхлорид гидрохлорид были приобретены у фирм Acros Organics и АО "Химреактив" и использовались без дополнительной очистки. Ненасыщенные субстраты: гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1; циклогексен, норборнен; норборнадиен, 2,3-диметилбутадиен; цис-стильбен, транс-стильбен; стирол, 4-бромстирол, 4-хлорстирол, 4-фторстирол, 4-метилстирол, 4-трет-бутилстирол, 4-метоксистирола, 2-винилпиридин; α -метилстирол; фенилацетилен; 1,4-дивинилбензол были приобретены у компаний Sigma-Aldrich, Acros Organics и были перегнаны в вакууме над СаН₂ и тщательно дегазированы перед использованием. Фенилфосфин, мезитилфосфин, дифенилфосфин, дициклогексилфосфин, пирролидин, пиперидин, морфолин были приобретены у компании Synor Ltd и очищены путём просушивания над СаН₂ и последующей перегонки в вакууме перед использованием. Фосфин (РН₃) в баллоне высокого давления был приобретён в АО НПП «Салют» и использовался без дополнительной очистки.

3.3. Методики синтеза.

Синтез Yb[N(SiMe₃)₂]₂(L¹) (L¹Yb). Раствор свободного карбена L¹ (0.276 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору [(Me₃Si)₂N]₂Yb(ТГФ)₂ (0.638 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Темно-красный остаток был перекристаллизован из толуола при -30°C. После удаления маточного раствора темно-красные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 30 минут. Комплекс L¹Yb выделен с выходом 87% (0.710 г). ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 298 К): δ = 0.22 (с, 36H, CH₃ SiMe₃), 2.03 (с, 12H, CH₃, орто-Me), 2.11 (с, 3H, CH₃, толуол), 6.00 (с, 2H, CH=CH, имидазол), 6.92-7.02 (м, 6H, Ar, (CH₃)₂C₆H₃), 7.02-7.10 (м, 2.5H, Ar, толуол) м.д. ¹³C{¹H} ЯМР (101 МГц, C₆D₆, 298 К): δ = 55.7 (с, SiMe₃), 18.4 (с, пара-Me, Me₂C₆H₃), 121.9 (с, HC=CH, имидазол), 129.5 (с, мета-C), 129.8 (с, пара-C), 135.3 (с, орто-C), 137.9 (с, ипсо-C), 205.2 (с, C, карбен) м.д. ИК (Nujol, KBr, v/cm⁻¹): 586

(с), 607 (с), 663 (s), 749 (ср), 777 (сл), 830 (с), 870 (с), 884 (ср), 943 (ср), 973 (ср), 1056 (с), 1169 (ср), 1238(с), 1655 (сл), 1557 (с), 1596 (сл), 1868 (сл), 1948 (сл) см^{-1} ; Элементный анализ (%) для $\text{C}_{31}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Yb}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ (816.26 г·моль $^{-1}$): С 50.76; Н 7.41; N 6.86; Yb 21.20; Найдено: 50.42; Н 7.19; N 6.55; Yb 21.11.

Синтез $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^1)$ (L^1Sm). Раствор свободного карбена L^1 (0.276 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sm}(\text{TГФ})_2$ (0.615 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Чёрный остаток был перекристаллизован из толуола при -30°C . После удаления маточного раствора чёрные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 30 минут. Комплекс L^1Sm выделен с выходом 88% (0.658 г). ИК (Nujol, KBr, v/cm^{-1}): 576 (с), 605 (с), 664 (s), 756 (ср), 777 (сл), 830 (с), 870 (с), 883 (ср), 943 (ср), 990 (ср), 1070 (с), 1168 (ср), 1244(с), 1551 (с), 1595 (сл), 1651 (сл), 1867 (сл), 1947 (сл); Элементный анализ (%) для $\text{C}_{31}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Sm}$ (747.50 г·моль $^{-1}$): С 49.81; Н 7.55; N 7.50; Sm 20.11; Найдено: С 49.40; Н 7.22; N 7.18; Sm 20.00.

Синтез $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^2)$ (L^2Yb). Раствор свободного карбена L^2 (0.389 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}(\text{TГФ})_2$ (0.638 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Темно-красный остаток был перекристаллизован из толуола при -30°C . После удаления маточного раствора темно-красные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 30 минут. Комплекс L^2Yb выделен с выходом 86% (0.798 г). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.24$ (s, 36H, CH_3 SiMe_3), 0.97 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 12H, CH_3 , *i*Pr), 1.40 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 12H, CH_3 , *i*Pr), 2.11 (s, 3H, CH_3 толуол), 2.68 (септ, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 4H, CH, *i*Pr), 6.44 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, имидазол), 6.98-7.33 (m, 6H, Ar, Dipp), 7.02-7.10 (m, 2.5H, Ar, толуол) м.д. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 6.3$ (s, $SiMe_3$), 24.2 (s, CH_3 , *iPr*), 25.5 (s, CH_3 , *iPr*), 28.8 (s, CH , *iPr*), 124.1 (s, $CH=CH$, имидазол), 124.9 (s, мета-С, Ar), 130.8 (s, пара-С, Ar), 136.0 (s, орто-С, Ar), 145.8 (s, ипсо-С, Ar); 21.4, 125.7, 128.4, 129.3, 137.9 (Ar, толуол) м.д. ИК (Nujol, KBr, ν/cm^{-1}): 590 (с), 607 (с), 664 (с), 694 (сл), 765 (с), 827 (с), 870 (с), 886 (с), 943 (ср), 1043 (с), 1097 (ср), 1180 (ср), 1247(с), 1329 (сл), 1592 (сл), 1881 (сл), 1953 (сл); Элементный анализ (%) для $C_{39}H_{72}N_4Si_4Yb \cdot \frac{1}{2}C_7H_8$ (928.47 г·моль⁻¹): С 54.98; Н 8.25; N 6.03; Yb 18.64; Найдено: С 51.63; Н 8.59; N 5.76; Yb 18.65.

Синтез $Sm[N(SiMe_3)_2]_2(L^2)$ (L^2Sm). Раствор свободного карбена L^2 (0.389 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(Me_3Si)_2N]_2Sm(TGF)_2$ (0.615 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Чёрный остаток был перекристаллизован из толуола при $-30^\circ C$. После удаления маточного раствора чёрные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 30 минут. Комплекс L^2Sm выделен с выходом 87% (0.788 г). ИК (Nujol, KBr, ν/cm^{-1}): 582 (с), 604 (с), 663 (с), 695 (сл), 757 (с), 832 (с), 866 (с), 885 (с), 936 (ср), 1051 (с), 1094 (ср), 1180 (ср), 1248(с), 1330 (сл), 1592 (сл), 1876 (сл), 1951 (сл). Элементный анализ (%) для $C_{39}H_{72}N_4Si_4Sm \cdot \frac{1}{2}C_7H_8$ (905.78 г/моль): С, 56.36; Н, 8.46; N, 6.19; Sm, 16.60. Найдено: С, 56.03; Н, 8.13; N, 5.96; Sm, 16.35.

Синтез $Yb[N(SiMe_3)_2]_2(L^3)$ (L^3Yb). Раствор свободного карбена L^3 (0.417 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(Me_3Si)_2N]_2Yb(TGF)_2$ (0.638 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Темно-красный остаток был перекристаллизован из толуола при $-30^\circ C$. После удаления маточного раствора темно-красные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 30 минут. Комплекс L^3Yb выделен

с выходом 85% (0.813 г). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.24$ (с, 36H, CH_3 , SiMe_3), 0.94 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 12H, CHMe_2), 1.33 (с, 6H, CMe), 1.40 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 12H, CHMe_2), 2.11 (с, 3H, CH_3 толуол), 2.56 (септ, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 4H, CH , $i\text{Pr}$), 6.99 – 7.24 (м, 6H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 6.5$ (с, SiMe_3), 9.5 (с, Me), 23.5 (с, Me, $i\text{Pr}$), 26.0 (с, Me, $i\text{Pr}$), 28.7 (с, CH , $i\text{Pr}$), 125.3 (s, мета-C, Ar), 128.6 (с, $\text{MeC}=\text{CMe}$, имидазол), 130.7 (s, пара-C, Ar), 134.5 (с, орто-C, Ar), 145.8 (с, ипсо-C, Ar), 203.6 (с, C, карбен); 21.4, 125.7, 128.4, 129.3, 137.9 (Ar, толуол). м.д. ИК (Nujol, KBr, v/cm^{-1}): 588 (с), 606 (с), 660 (с), 694 (ср), 769 (с), 786 (сл), 824 (с), 870 (с), 886 (с), 936 (ср), 1036 (с), 1107 (сл), 1184 (ср), 1237 (с), 1243 (с), 1308 (сл), 1365 (с), 1377 (с), 1462 (с), 1495 (сл), 1592 (сл), 1605 (сл), 1649 (сл), 1673 (сл), 1809 (сл), 1885 (сл), 1947 (сл). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{41}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Yb}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ (956.55 г/моль): С 55.88; Н 8.43; N 5.86; Yb 18.09. Найдено: С 55.45; Н 8.19; N 5.64; Yb 17.84.

Синтез $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^3)$ (L^3Sm). Раствор свободного карбена L^3 (0.417 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}(\text{TГФ})_2$ (0.615 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Чёрный остаток был перекристаллизован из толуола при -30°C . После удаления маточного раствора чёрные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 30 минут. Комплекс L^3Sm выделен с выходом 84% (0.823 г). ИК (Nujol, KBr, v/cm^{-1}): 585 (с), 606 (с), 660 (с), 694 (ср), 769 (с), 786 (сл), 824 (с), 868 (с), 884 (с), 936 (ср), 1044 (с), 1106 (сл), 1181 (ср), 1236 (с), 1245 (с), 1310 (сл), 1365 (с), 1378 (с), 1463 (с), 1495 (сл), 1591 (сл), 1605 (сл), 1648 (сл), 1677 (сл), 1806 (сл), 1883 (сл), 1950 (сл). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{41}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Sm}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (771.08 г/моль): С 58.83; Н 8.64; N 5.72; Sm 15.34. Найдено: С 58.50; Н 8.60; N 5.51; Sm 15.11.

Синтез $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^4)$ (L^4Yb). Раствор свободного карбена L^4 (0.180 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}(\text{TГФ})_2$

(0.638 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Темно-красный остаток был перекристаллизован из толуола при -30°C . После удаления маточного раствора темно-красные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 30 минут. Комплекс L^4Yb выделен с выходом 79% (0.605 г). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.40$ (с, 36H, CH_3 SiMe_3), 1.37 (с, 18H, Me_3C), 2.11 (с, 3H, CH_3 толуол), 6.34 (с, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.02-7.13 (м, 5H, Ar, толуол) м.д. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 5.6$ (с, SiMe_3), 31.2 (с, C, Me_3C), 57.0 (с, C, CMe_3), 118.1 (с, $\text{CH}=\text{CH}$, имидазол), 174.0 (с, C, карбен); 21.4, 125.7, 128.4, 129.3, 137.9 (Ar, толуол) м.д. ИК (Nujol, KBr, v/cm^{-1}): 521 (сл), 588 (с), 607 (с), 634 (м), 660 (с), 750 (с), 762 (с), 825 (с), 871 (сл), 885 (сл), 932 (сл), 968 (сл), 1055 (с), 1107 (сп), 1139 (сл), 1197 (сп), 1235 (с), 1366 (сл), 1399 (с), 1462 (с), 1558 (сл), 1577 (сл). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{23}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Yb}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (766.25 г/моль): C 47.02; H 8.42; N 7.31; Yb 22.58. Найдено: C 46.79; H 8.19; N 7.18; Yb 22.31.

Синтез $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^4)$ (L^4Sm). Раствор свободного карбена L^4 (0.180 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}(\text{TGF})_2$ (0.615 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Чёрный остаток был перекристаллизован из толуола при -30°C . После удаления маточного раствора чёрные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 30 минут. Комплекс L^4Sm выделен с выходом 81% (0.602 г). ИК (Nujol, KBr, v/cm^{-1}): 520(сл), 578 (с), 605(с), 633 (сп), 658 (с), 752 (с), 758 (с), 828 (с), 870 (сл), 882 (сл), 932 (сл), 969 (сл), 1000 (сл), 1071 (с), 1107 (сп), 1139 (сл), 1198 (сп), 1237 (с), 1398 (с), 1557 (сл), 1576 (сл). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{23}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Yb}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (743.56 г/моль): C 48.46; H 8.68; N 7.54; Sm 20.22. Найдено: C 48.43; H 8.63; N 7.53; Sm 20.23.

Синтез $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^5)$ (L^5Yb). Раствор свободного карбена L^5 (0.320 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}(\text{TГФ})_2$ (0.638 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Темно-красный остаток был перекристаллизован из толуола при -30°C . После удаления маточного раствора темно-красные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^5Yb выделен с выходом 81% (0.660 г). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.23$ (с, 36H, CH_3 SiMe₃), 1.31 (пент., $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Гц, 2H, CH_2), 2.14 (с, 6H, пара- CH_3), 2.18 (с, 12H, орто- CH_3), 2.35 (т, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6.87 (с, 4H, мета-Н, Ar) м.д. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 6.0$ (с, С, SiMe₃), 18.8 (с, С, орто- CH_3), 20.5 (с, С, CH_2), 20.9 (с, С, пара- CH_3), 44.2 (с, С, $\text{CH}_2\text{-N}$), 131.3 (с, С, пара-С, Ar), 135.2 (с, С, мета-С, Ar), 138.7 (с, С, орто-С, Ar), 141.4 (с, С, ипсо-С, Ar) м.д. ИК (Nujol, KBr, ν/cm^{-1}): 479 (сл), 500 (сл), 517 (ср), 532 (сл), 589 (с), 608 (ср), 662 (с), 689 (сл), 748 (сл), 765 (сл), 826 (с), 859 (сл), 870 (ср), 885 (ср), 933 (сл), 972 (сл), 988 (ср), 1035 (с), 1102 (сл), 1200 (с), 1239 (с), 1296 (с), 1608 (ср), 1656 (сл). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Yb}$ (814.29 г/моль): С 50.15; Н 7.92; N 6.88; Yb 21.25. Найдено: С 49.88; Н 7.64; N 6.57; Yb 21.41.

Синтез $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^5)$ (L^5Sm). Раствор свободного карбена L^5 (0.320 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sm}(\text{TГФ})_2$ (0.615 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Чёрный остаток был перекристаллизован из толуола при -30°C . После удаления маточного раствора чёрные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^5Sm выделен с выходом 78% (0.617 г). ИК (Nujol, KBr, ν/cm^{-1}): 475 (сл), 500 (сл), 517 (ср), 529 (сл), 584 (с), 606 (ср), 661 (с), 683 (сл), 747 (сл), 759 (сл), 822 (с), 859 (сл), 870 (ср),

884 (ср), 932 (сл), 972 (сл), 985 (ср), 1050 (с), 1102 (сл), 1199 (с), 1240 (с), 1298 (с), 1608 (ср), 1656 (сл). Элементный анализ (%) для $C_{34}H_{64}N_4Si_4Sm$ (791.60 г/моль): С 51.59; Н 8.15; N 7.08; Sm 18.99. Найдено: С 51.23; Н 8.00; N 7.22; Sm 18.75.

Синтез $Yb[N(SiMe_3)_2]_2(L^6)_2$ (L^6Yb). Раствор свободного карбена L^6 (0.305 г, 2.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(Me_3Si)_2N]_2Yb(TGF)_2$ (0.638 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 30 минут. Бесцветный остаток был перекристаллизован из толуола при $-20^\circ C$. После удаления маточного раствора тёмно-красные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^6Yb выделен с выходом 84% (0.709 г). 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.51$ (с, 36H, CH_3 $SiMe_3$), 1.07 (д, $^3J_{HH} = 6.5$ Гц, 24H, Me, *iPr*), 2.11 (с, 1.5H, CH_3 толуол), 4.73 (септ, $^3J_{HH} = 6.5$ Гц, 4H, CH, *iPr*), 6.35 (с, 2H, $CH=CH$), 7.09 (м, 2.5H, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 6.7$ (с, $SiMe_3$), 24.3 (с, Me, *iPr*), 51.9 (с, CH, *iPr*), 116.0 (с, $CH=CH$), 125.7, 129.3, 137.9 (Ar, толуол). ИК (Nujol, KBr, ν/cm^{-1}): 555 (сл), 590 (сл), 605(сл), 660(с), 720 (с), 765 (ср), 820 (с), 880 (с), 930 (ср), 980 (ср), 1030, (с), 1100 (ср), 1130 (ср), 1160 (сл), 1210 (с), 1245 (с), 1305 (ср), 1545 (с), 1600 (с). Элементный анализ (%) для $C_{41}H_{84}CaN_6Si_4$ (844.37 г/моль): С С 47.65; Н 8.59; N 9.95; Yb 20.50. Найдено: С 47.57; Н 8.48; N 9.86; Yb 20.57.

Синтез $Sm[N(SiMe_3)_2]_2(L^6)_2$ (L^6Sm). Раствор свободного карбена L^6 (0.305 г, 2.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(Me_3Si)_2N]_2Sm(TGF)_2$ (0.615 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 30 минут. Чёрный остаток был перекристаллизован из толуола при $-20^\circ C$. После удаления маточного раствора чёрные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^6Sm выделен с выходом 85% (0.697 г). ИК (Nujol, KBr, ν/cm^{-1}): 555 (сл), 580 (сл), 610(сл), 660(с), 720 (с),

765 (ср), 820 (с), 880 (с), 930 (ср), 980 (ср), 1040 (с), 1100 (сл), 1130 (сл), 1160 (сл), 1205 (с), 1250 (с), 1305 (ср), 1545 (сл), 1610 (сл). Элементный анализ (%) для $C_{33.50}H_{72}N_6Si_4Sm$ (821.68 г/моль): С 48.97; Н 8.83; N 10.23; Sm 18.30. Найдено: С 48.87; Н 8.75; N 10.18; Sm 18.25.

Синтез $Ca[N(SiMe_3)_2]_2(L^6)_2 (L^6Ca)$. Раствор свободного карбена L^6 (0.305 г, 2.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(Me_3Si)_2N]_2Ca(TGF)_2$ (0.505 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 30 минут. Бесцветный остаток был перекристаллизован из толуола при $-20^\circ C$. После удаления маточного раствора бесцветные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^6Ca выделен с выходом 84% (0.597 г). 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.49$ (с, 36H, CH_3 SiMe₃), 1.09 (д, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, 24H, CH_3 , *i*Pr), 2.11 (с, 1.5H, CH_3 , толуол), 4.66 (септ, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, 4H, CH , *i*Pr), 6.36 (с, 2H, $CH=CH$), 7.09 (м, 2.5H, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 6.9$ (с, SiMe₃), 21.4 (с, CH_3 , толуол), 24.3 (с, Me, *i*Pr), 52.1 (с, CH , *i*Pr), 115.9 (с, $CH=CH$), 125.7, 129.3, 137.9 (Ar, толуол). ИК (Nujol, KBr, ν/cm^{-1}): 550 (сл), 585 (сл), 610 (сл), 660 (с), 720 (с), 765 (м), 820 (с), 880 (с), 930 (м), 980 (м), 1030 (с), 1100 (м), 1130 (м), 1160 (сл), 1210 (с), 1245 (с), 1310 (м), 1545 (сл), 1610 (сл). Элементный анализ (%) для $C_{33.50}H_{72}CaN_6Si_4$ (711,41 г/моль): С 56.56; Н 10.20; Ca 5.63; N 11.81. Найдено: С 56.45; Н 10.09; Ca 5.71; N 11.70.

Синтез $Yb[N(SiMe_3)_2]_2(L^7)_2 (L^7Yb)$. Раствор свободного карбена L^7 (0.361 г, 2.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(Me_3Si)_2N]_2Yb(TGF)_2$ (0.638 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Чёрный остаток был перекристаллизован из толуола при $-20^\circ C$. После удаления маточного раствора чёрные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^7Yb выделен

с выходом 83% (0.786 г). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.49$ (с, 36H, CH_3 , SiMe_3), 1.35 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 24H, CHMe_2), 1.62 (с, 12H, CMe), 2.11 (с, 3H, CH_3 толуол), 4.31 (септ, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, CH, *i*Pr), 7.09 (м, 5H, Ar, толуол) м.д. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 6.0$ (с, SiMe_3), 9.3 (с, Me), 24.0 (с, Me, *i*Pr), 50.2 (с, CH, *i*Pr), 122.9 (с, $\text{CH}=\text{CH}$), 125.7, 129.3, 137.9 (Ar, толуол). ИК (Nujol, KBr, ν/cm^{-1}): 550 (сл), 590 (сл), 610(сл), 660(с), 720 (с), 765 (ср), 820 (с), 880 (с), 930 (ср), 980 (ср), 1035 (с), 1100 (ср), 1130 (ср), 1160 (сл), 1205 (сл), 1245 (с), 1340 (ср), 1635 (сл). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{41}\text{H}_{84}\text{YbN}_6\text{Si}_4$ (946.54 г/моль): 52.03; H 8.94; N 8.88; Yb 18.28. Найдено: C 51.97; H 8.83; N 8.77; Yb 18.29.

Синтез $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^7)_2$ (L^7Sm). Раствор свободного карбена **7** (0.361 г, 2.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sm}(\text{TГФ})_2$ (0.615 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Чёрный остаток был перекристаллизован из толуола при -20°C . После удаления маточного раствора чёрные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^7Sm выделен с выходом 85% (0.785 г). ИК (Nujol, KBr, ν/cm^{-1}): 545 (сл), 580 (сл), 605(сл), 660(с), 720 (с), 765 (ср), 820 (с), 880 (с), 930 (ср), 980 (ср), 1040, (с), 1100 (сл), 1130 (сл), 1160 (сл), 1205 (сл), 1250 (с), 1345 (ср), 1630 (сл). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{41}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{Si}_4\text{Sm}$ (923.85 г/моль): C 53.30; H 9.16; N 9.10; Sm 16.28. Найдено: C 53.25; H 9.10; N 8.97; Sm 16.34.

Синтез $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^7)_2$ (L^7Ca). Раствор свободного карбена **7** (0.361 г, 2.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ca}(\text{TГФ})_2$ (0.505 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 1 часа. Бесцветный остаток был перекристаллизован из толуола при -20°C . После удаления маточного раствора бесцветные кристаллы были промыты холодным

толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^7Ca выделен с выходом 87% (0.707 г). 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.40$ (с, 36H, CH_3 SiMe₃), 1.42 (д, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, 24H, CH_3 , *i*Pr), 1.64 (с, 12H, CMe), 2.11 (с, 3H, CH_3 толуол), 4.06 (септ, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, 4H, CH , *i*Pr), 7.09 (м, 5H, Ar) м.д. $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 6.0$ (с, SiMe₃), 9.0 (с, Me), 24.3 (с, Me, *i*Pr), 49.7 (с, CH , *i*Pr), 122.5 (с, $CH=CH$), 125.7, 129.3, 137.9 (Ar, толуол). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 550 (сл), 585 (сл), 610 (сл), 660 (с), 720 (с), 765 (ср), 820 (с), 880 (с), 930 (ср), 970 (ср), 1035 (с), 1100 (сл), 1130 (ср), 1160 (ср), 1205 (сл), 1245 (с), 1345 (ср), 1630 (сл). Элементный анализ (%) для $C_{41}H_{84}CaN_6Si_4$ (813.58 г/моль): С 60.53; Н 10.41; Са 4.93; N 10.33. Найдено: С 60.47; Н 10.33; Са 5.01; N 10.29.

Синтез $[L^8YbN(SiMe_3)_2]_2$ (L^8Yb). Раствор $[(Me_3Si)_2N]_2Yb(ТГФ)_2$ (1.276 г, 2.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к суспензии соли имидазолия L^8HCl (0.315 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 4 часов. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 30 минут. Полученный тёмно-красный остаток был обработан 20 мл толуола, раствор профильтрован, сконцентрирован и охлаждён до $-30^\circ C$, что привело к образованию тёмно-красных кристаллов. После удаления маточного раствора тёмно-красные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^8Yb выделен с выходом 83% (0.545 г). 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.10$ (с, 18H, CH_3 , SiMe₃), 1.39 (с, 3H, CH_3), 1.71 (с, 3H, CH_3), 4.06 (д, $^2J_{HH} = 16.6$ Гц, 1H, метилен- CH_2), 4.28 (д, $^2J_{HH} = 16.6$ Гц, 1H, метилен- CH_2), 4.42 (с, 1H, метин- CH), 5.18 (д, $^3J_{HH} = 8.7$ Гц, 1H, $CH-3$, дигидропиридин), 6.00 (т, $^3J_{HH} = 6.1$ Гц, 1H, $CH-4$, дигидропиридин), 6.31 (ддд, $^3J_{HH} = 8.7$ Гц, $^3J_{HH} = 6.5$ Гц, $^4J_{HH} = 1.8$ Гц, 1H, $CH-5$, дигидропиридин), 8.83 (д, $^3J_{HH} = 5.2$ Гц, 1H, $CH-6$, дигидропиридин), 6.38 (д, $^3J_{HH} = 7.8$ Гц, 1H, $CH-3$, пиридин), 6.84 (т, $^3J_{HH} = 6.5$ Гц, 1H, $CH-4$, пиридин), 7.02 (тд, $^3J_{HH} = 6.9$ Гц, $^4J_{HH} = 1.8$ Гц, 1H, $CH-5$, пиридин), 9.94 (д, $^3J_{HH} = 5.2$ Гц, 1H, $CH-6$,

пиридин). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 2.7$ (с, SiMe_3), 8.3 (с, CH_3 , метиновая сторона), 8.6 (с, CH_3 , метиленовая сторона), 51.0 (с, метин- CH), 71.6 (с, CH), 105.4 (с, С-4, 1,2-дигидропиридин), 112.9 (с, С-3, дигидропиридин), 122.3 (с, С-3, Py), 122.7 (с, С-4, пиридин), 125.7 (с, $\text{MeC}=\text{CMe}$, метиленовая сторона), 131.0 (с, $\text{Me}(\text{C})=\text{CMe}$, метиновая сторона), 133.6 (с, С-6, дигидропиридин), 137.0 (с, С-6, пиридин), 148.8 (с, С-5, дигидропиридин), 152.1 (с, С-5, пиридин), 156.3 (с, С-2, пиридин), 166.0 (с, С-2, дигидропиридин), 199.8 (с, С-карбен). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 468 (сл), 514 (с), 555 (с), 584 (с), 603 (с), 623 (сл), 639 (сл), 660 (с), 699 (ср), 734 (с), 755 (с), 762 (сл), 824 (с), 832 (с), 877 (с), 933 (с), 984 (сл), 1003 (сл), 1040 (с), 1100 (ср), 1153 (с), 1180 (ср), 1205 (сл), 1235 (сл), 1244 (с), 1276 (с), 1302 (с), 1519 (с), 1568 (сл), 1605 (с), 1642 (сл). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{Ca}_2\text{N}_{10}\text{Si}_4\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (1313.69 г/моль): С 48.46; Н 5.98; N 10.66, Yb 26.35; Найдено: С 48.42; Н 5.96; N 10.64, Yb 26.30.

Синтез $[\text{L}^8\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (L^8Ca). Раствор $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ca}(\text{TГФ})_2$ (1.01 г, 2.000 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к суспензии соли имидазолия $\text{L}^8\cdot\text{HCl}$ (0.315 г, 1.000 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 4 часов. Все летучие соединения были удалены на вакуум, а твердый остаток высушен в вакууме в течение 30 минут. Полученный тёмно-красный остаток был обработан 20 мл толуола, раствор профильтрован, сконцентрирован и охлаждён до -30°C , что привело к образованию тёмно-красных кристаллов. После удаления маточного раствора тёмно-красные кристаллы были промыты холодным толуолом и высушены в динамическом вакууме в течение 10 минут. Комплекс L^8Ca выделен с выходом 79% (0.413 г). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 0.10$ (с, 18H, CH_3 , SiMe_3), 1.41 (с, 3H, Me), 1.72 (с, 3H, Me), 4.14 (д, $^2J_{\text{HH}} = 16.6$ Гц, 1H, метилен- CH_2), 4.44 (д, $^2J_{\text{HH}} = 16.6$ Гц, 1H, метилен - CH_2), 4.46 (с, 1H, метин- CH), 5.16 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц, 1H, CH -3, дигидропиридин), 5.98 (т, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Гц, 1H, CH -4, дигидропиридин), 6.28 (ддд, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц, 1H, CH -5, дигидропиридин), 8.84 (д, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Гц, 1H, CH -6, дигидропиридин), 6.40 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, 1H, CH -3,

пиридин), 6.85 (т, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, 1H, CH-4, пиридин), 6.95 (тд, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц, 1H, CH-5, пиридин), 9.97 (д, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Гц, 1H, CH-6, пиридин). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 2.7$ (с, SiMe_3), 8.3 (с, CH_3 , метиновая сторона), 8.6 (с, CH_3 , метиленовая сторона), 50.6 (с, метилен- CH_2), 71.7 (с, метин- CH), 105.1 (с, С-4, дигидропиридин), 112.8 (с, С-3, дигидропиридин), 121.8 (с, С-3, пиридин), 122.7 (с, С-4, пиридин), 125.7 (с, $\text{MeC}=\text{C}\text{Me}$, метиленовая сторона), 130.8 (с, $\text{Me}(\text{C})=\text{C}\text{Me}$, метиновая сторона), 133.6 (с, С-6, дигидропиридин), 137.4 (с, С-6, пиридин), 149.2 (с, С-5, дигидропиридин), 152.8 (с, С-5, пиридин), 156.5 (с, С-2, Рy), 165.7 (с, С-2, дигидропиридин), 191.8 (с, С-карбен). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm^{-1} : 465 (сл), 516 (с), 565 (с), 586 (с), 605 (с), 624 (сл), 641 (сл), 661 (с), 700 (ср), 736 (с), 755 (с), 764 (сл), 824 (с), 839 (с), 881 (с), 932 (с), 982 (сл), 1006 (сл), 1047 (с), 1098 (ср), 1153 (с), 1180 (ср), 1198 (сл), 1234 (сл), 1250 (с), 1280 (с), 1308 (с), 1520 (с), 1572 (сл), 1603 (с), 1639 (сл). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{Ca}_2\text{N}_{10}\text{Si}_4\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (1047.77 г/моль): С 60.76; Н 7.50; Са 7.65; N 13.37; Найдено: С 60.74; Н 7.48; Са 7.60; N 13.35.

Синтез 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)-1H-имидазолия хлорида ($\text{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$). Подход к синтезу соединения **1** был основан на ранее опубликованной литературной методике [249]. Смесь 4,5-диметилимидазола (2.40 г, 25 ммоль), 2-(хлорметил)пиридина (8.20 г, 50 ммоль), гидрокарбоната натрия (8.40 г, 100 ммоль) в 100 мл абсолютного этилового спирта кипятили с обратным холодильником в течение 48 часов. По окончании реакции раствор приобрёл бордовый цвет. Летучие вещества были удалены в вакууме, после чего твёрдый остаток экстрагировали 200 мл дихлорметана. Раствор сушили над MgSO_4 , фильтровали и сконцентрировали до объёма 20 мл. Медленное добавление 100 мл диэтилового эфира привело к образованию бежевого осадка, который отделяли декантацией и сушили в вакууме 1 ч. Выделено 7.22 г, 92% **9**. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, $J/\text{Гц}$): $\delta = 2.12$ (с, 6H, CH_3), 5.65 (с, 4H, CH_2), 7.39 (ддд, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$, 2H, H(5)Py), 7.51 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, 2H, H(3)Py), 7.90 (тд, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц, 2H, H(4)Py), 8.55 (ддд, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц, $^5J_{\text{HH}}$

= 0.9 Гц, 2H, H(6)Py), 9.49 (с, 1H, СН-имидазол). ЯМР ^1H - ^{13}C HSQC эксперимент без подавления расщепления на ядрах ^{13}C : δ = 9.49 (д, $^1J_{\text{CH}}$ = 222.8 Гц, 1H, СН-имидазол). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ = 8.1 (с, CH_3), 50.7 (с, CH_2), 122.4 (с, C(3)Py), 123.5 (с, C(5)Py), 127.1 (с, C(4), C(5), имидазол), 136.5 (с, C(2), имидазол), 137.6 (с, C(4)Py), 149.7 (с, C(6)Py), 153.5 (с, C(2)Py). Найдено (%): С 64.65; Н 5.74; N 17.68. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClN}_4$. Вычислено (%): С 64.86; Н 6.08; N 17.80; ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 464 (ср), 470 (ср), 517 (сл), 575 (с), 590 (сл), 608 (сл), 626 (сл), 647 (сл), 669 (с), 681 (сл), 727 (сл), 763 (с), 785 (ср), 843 (ср), 893 (сл), 912 (с), 961 (сл), 977 (сл), 997 (с), 1051 (с), 1087 (сл), 1096 (сл), 1151 (с), 1207 (с), 1226 (сл), 1242 (сл), 1283 (сл), 1310 (м), 1364 (с), 1402 (ср), 1440 (с), 1562 (с), 1571 (с), 1594 (с), 1638 (с), 1709 (сл), 1806 (ср).

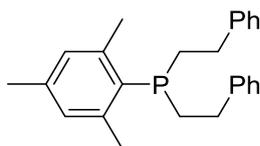
Синтез 1,1'-бис(2-пиридинилметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазола) (L9). К суспензии 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)-1H-имидазолия хлорида (3.15 г, 1.00 ммоль) в 10 мл ТГФ при -78°C был добавлен раствор $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.99 г, 1.00 ммоль), после чего реакционная смесь перемешивалась в течение 16 часов при комнатной температуре. Все летучие соединения были удалены в вакууме, бордовый маслянистый остаток растворён в 40 мл толуола и профильтрован. Полученный раствор был сконцентрирован до объёма 10 мл и к нему медленно добавили 50 мл гексана, что привело в образованию желтого осадка **L9**. Выход **L9** 3.35 г, 90%. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , $J/\text{Гц}$) δ = 2.10 (с, 6H, CH_3), 2.34 (с, 6H, CH_3), 5.84 (с, 4H, CH_2), 7.20-7.28 (м, 2H, H(4)Py), 7.47 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 2H, H(3)Py), 7.76 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 2H, H(5)Py), 8.24 (д, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Гц, 2H, H(6)Py). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 МГц, CDCl_3) δ = 9.3 (с, CH_3 , C(5), имидазол), 10.7 (с, CH_3 , C(4), имидазол), 50.2 (с, CH_2), 123.6 (с, C(3)Py), 124.1 (с, C(4)Py), 129.2 (с, C(5), имидазол), 129.3 (с, C, C(2), имидазол), 131.3 (с, C(4), имидазол), 139.5 (с, C(5)Py), 147.7 (с, C(6)Py), 152.0 (с, C(2)Py). Найдено (%): С, 70.70; Н, 6.25; N, 22.24. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6$. Вычислено (%): С, 70.94; Н, 6.49; N, 22.56. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 454 (сл), 486 (сл), 580 (ср), 611 (сл), 627 (сл), 688 (сл), 730 (сл), 758 (с), 783 (ср), 825 (сл), 886 (сл), 958 (сл), 994 (с), 1048 (ср),

1089 (сл), 1116 (сл), 1148 (сл), 1159 (сл), 1244 (сл), 1288 (сл), 1307 (сл), 1343 (сл), 1432 (сп), 1569 (сп), 1592 (с).

Общая методика проведения каталитических реакций гидрофункционализации ненасыщенных субстратов с использованием первичных, вторичных фосфинов и вторичных аминов. Препарат (0.010*X ммоль) (X = 0.4, 1.0, 2.0, 5.0 мольн. %) помещали в стеклянную ампулу и добавляли фосфиновый субстрат (1.00 ммоль, 100/X экв.) и алкен (1.00 ммоль; 100/X экв.) в инертной атмосфере при комнатной температуре. Полученную реакционную смесь герметизировали и выдерживали при температуре 25, 60, 70, 80 или 90°C (в зависимости от предварительно определённых условий) в течение заданного времени на предварительно нагретой масляной бане. При осуществлении tandemных реакций гидроаминирования/гидрофосфинирования с вторичными аминами и дифенилфосфином первую стадию реакции проводили аналогичным образом: препарат **L⁸Ca** (0.050 ммоль, 5 мольн. %) помещали в стеклянную ампулу и пирролидин или пиперидин (1.00 ммоль, 20 экв.) и 1,4-дивинилбензол (1.00 ммоль, 20 экв.), перемешивали реакционную смесь в инертной атмосфере в течение 6 часов при температуре 25°C. На второй стадии tandemной реакции к реакционной смеси дифенилфосфин (1.00 ммоль, 20 экв.) и выдерживали реакционную смесь при температуре 60°C в течение 16 часов. Затем реакционные смеси охлаждали до комнатной температуры, добавляли CDCl₃ в инертной атмосфере и записывали ¹H и ³¹P{¹H} ЯМР спектры. Конверсию определяли путем интегрирования сигналов исходных субстратов и сигналов продуктов реакций присоединения в ¹H и ³¹P{¹H} ЯМР спектрах. Сигналы продуктов реакций присоединения в ЯМР спектрах сравнивались с ранее опубликованными данными. Спектры ЯМР продуктов гидрофосфинирования **P1-P4, P6-P21, P48**, полученных каталитических тестов, совпадают с ранее опубликованными соединениями [17,88,142,152,162,164,197,198,250–258], поэтому далее подробно не рассматриваются. Новые фосфины **P5, P16, P17, P49, P51, P52**, полученные в ходе работы были очищены путём микроперегонки

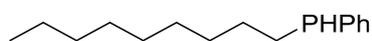
реакционных смесей в вакууме. Фосфины **P47** и **P50** были выделены путём медленной кристаллизации их растворов в CDCl_3 . Новые и недостаточно подробно охарактеризованные при помощи ЯМР спектроскопии фосфины **P5**, **P16**, **P17**, **P47**, **P49**, **P50**, **P51**, **P52** были исследованы комплексом стандартных физико-химических методов (элементный анализ, мультаядерная ЯМР спектроскопия):

(2,4,6-триметилфенил)бис(2-фенилэтил)фосфин (**P5**)



Продукт выделен в виде вязкого бесцветного масла (0.303 г, 84%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 2.10 – 2.24 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.31 (с, 3Н, пара- CH_3 , Mes) 2.31 – 2.43 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.58 (с, 6Н, орто- CH_3 , Mes), 2.61-2.84 (м, 4Н, $\beta\text{-CH}_2$), 6.91 (с, 2Н, мета-Н, Mes), 7.14-7.25 (м, 6Н, мета/пара-Н, Ph), 7.25-7.34 (м, 4Н, орто-Н, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 21.0 (с, пара- CH_3 , Mes), 23.6 (д, $^3J_{\text{CP}} = 18.7$ Гц, орто- CH_3 , Mes), 29.1 (д, $^1J_{\text{CP}} = 13.8$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 33.8 (д, $^2J_{\text{CP}} = 21.8$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 126 (с, пара-С, Ph), 128.2 (с, орто-С, Ph), 128.4 (с, мета-С, Ph), 129.9 (д, $^3J_{\text{CP}} = 3.8$ Гц, мета-С, Mes), 139.2 (д, $^1J_{\text{CP}} = 1.8$ Гц, ипсо-С, Ar), 143.0 (д, $^3J_{\text{CP}} = 13.8$ Гц, ипсо-С, Ar), 145.0 (д, $^2J_{\text{CP}} = 14.3$ Гц, ипсо-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -30.1 (с, Р). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{P}$ (360.48 г/моль): С 83.30; Н 8.11; Найдено: С 83.41; Н 8.07.

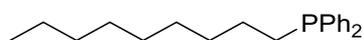
н-нонил(фенил)фосфин (**P16**).



Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.087 г, 37%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ (м.д.) = 0.89 (т, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 3Н, CH_3), 1.20 – 1.38 (м, 12Н), 1.40 – 1.56 (м, 2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.66 – 1.80 (м, 2Н, CH_2P), 4.12 (дт, $^1J_{\text{HP}} = 209.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 1Н), 7.24 – 7.33 (м, 3Н, Ph), 7.43 – 7.53 (м, 2Н) (м, 2Н, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3): δ (м.д.) = 14.1 (с, CH_3), 22.7 (с, CH_2CH_3), 23.4 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$), 28.30 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.0$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 29.2 (с, CH_2), 29.3 (с, CH_2), 29.4 (с, CH_2), 31.9 (с, CH_2), 35.40 (д, $^4J_{\text{CP}} = 14.8$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}$), 128.2 (с, мета-С), 128.4 (с, пара-С),

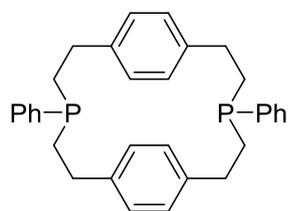
134.5 (д, $^2J_{\text{CP}} = 15.0$ Гц, орто-С), 134.9 (д, $^1J_{\text{CP}} = 15.4$ Гц, ипсо-С). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3): δ (м.д.) = -52.0 (с, РН). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{P}$ (236.34 г/моль): С 76.23; Н 10.66. Найдено: С 76.27; Н 10.59.

н-нонил(дифенил)фосфин (Р17).



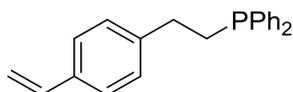
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.099 г, 32%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 0.90 (т, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 3Н, CH_3), 1.20 – 1.28 (м, 10Н, CH_2), 1.38 – 1.46 (м, 4Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.04 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц, 2Н, PCH_2), 7.27–7.33 (м, 6Н, Ph), 7.37–7.45 (м, 4Н, Ph). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 14.1 (с, CH_3), 22.6 (с, CH_2CH_3), 25.9 (д, $^2J_{\text{CP}} = 16.0$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}$), 28.1 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.5$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$), 29.1 (с, CH_2), 29.2 (с, CH_2), 29.4 (с, CH_2), 31.2 (д, $^3J_{\text{CP}} = 12.8$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 31.8 (с, CH_2), 128.2 (д, $^3J_{\text{CP}} = 6.8$ Гц, мета-С), 128.4 (с, пара-С), 132.6 (д, $^2J_{\text{CP}} = 18.4$ Гц, орто-С), 139.1 (д, $^1J_{\text{CP}} = 13.6$ Гц, ипсо-С). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -16.1 (с, Р). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{P}$ (312.44 г/моль): С 80.73; Н 9.36. Найдено: С 80.79; Н 9.32.

4,10-дифенил-4,10-дифосфия-1,7(1,4)-добензаацклододекафан (Р47)



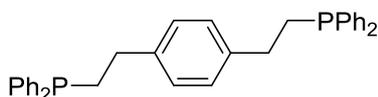
Продукт выделен в виде твёрдой воскообразной бесцветной массы (0.349 г, 73%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 2.02 – 2.19 (м, 4Н, $\text{CH}_2\text{-P}$), 2.58 – 2.80 (м, 4Н, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 7.08 (с, 4Н, Ar), 7.37 – 7.47 (м, 3Н, мета-/пара-Н, Ph), 7.57 – 7.67 (м, 2Н, орто-Н, Ph). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 30.0 (д, $^1J_{\text{CP}} = 10.6$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-P}$), 31.7 (д, $^2J_{\text{CP}} = 14.5$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ar}$), 128.2 (с, орто-С, Ar), 128.6 (д, $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Гц, мета-С, Ph), 129.2 (с, пара-С, Ph), 132.5 (д, $^2J_{\text{CP}} = 18.5$ Гц, орто-С, Ph), 133.6 (д, $^1J_{\text{CP}} = 15.2$ Гц, ипсо-С, Ph), 140.2 (д, $^3J_{\text{CP}} = 11.6$ Гц, ипсо-С, Ar). ^{31}P ЯМР (121 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -22.2 (с, Р). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{P}_2$ (480.57 г/моль): С 79.98; Н 7.13. Найдено: С 79.93; Н 7.26.

дифенил(4-винилфенилэтил)фосфин (Р49)



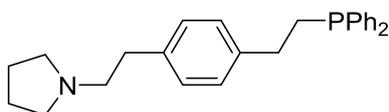
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.266 г, 84%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 2.47 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$, 6.5 Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 2.81 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 5.26 (д, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$ Гц, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$), 5.77 (д, $^2J_{\text{HH}} = 17.6$ Гц, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$), 6.75 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 17.6$, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$ Гц, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$), 7.20 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, 2H, мета-Н, Ar), 7.39 – 7.45 (м, 6H, мета-/пара-Н, Ph), 7.39 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, 2H, орто-Н, Ar), 7.50 – 7.60 (м, 4H, орто-Н, Ph). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 29.9 (д, $^1J_{\text{CP}} = 10.8$ Гц, $\text{CH}_2\text{-P}$), 31.8 (д, $^2J_{\text{CP}} = 17.0$ Гц, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 113.2 (с, $\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$), 126.3 (с, мета-С, Ar), 128.4 (с, орто-С, Ar), 128.6 (д, $^2J_{\text{CP}} = 7.0$ Гц, мета-С, Ph), 128.9 (с, пара-С, Ph), 132.8 (д, $^2J_{\text{CP}} = 18.3$ Гц, орто-С, Ph), 135.6 (с, пара-Аr), 136.6 (с, $\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$), 137.6 (д, $^1J_{\text{CP}} = 9.3$ Гц, ипсо-С, Ph), 142.1 (д, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Гц, ипсо-С, Ar). ^{31}P ЯМР (121 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -15.2 (с, P). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{P}$ (316.38 г/моль): С 83.52; Н 6.69. Найдено: С 83.43; Н 6.81.

1,4-бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензол (P50)



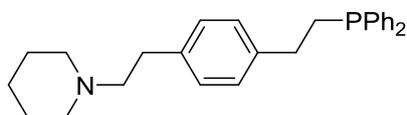
Продукт выделен из раствора в CDCl_3 в виде бесцветных кристаллов (0.457 г, 91%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 2.45 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$, 6.2 Гц, 4H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 2.77 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 7.13 (с, 4H, Ar), 7.34 – 7.43 (м, 12H, мета-/пара-, Ph), 7.48 – 7.58 (м, 8H, орто-Н, Ph). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 30.0 (д, $^1J_{\text{CP}} = 9.4$ Гц, $\text{CH}_2\text{-P}$), 31.6 (д, $^2J_{\text{CP}} = 16.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 128.2 (с, орто-/мета-С, Ar), 128.6 (д, $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Гц, мета-С, Ph), 129.0 (с, пара-С, Ph), 132.8 (д, $^2J_{\text{CP}} = 18.0$ Гц, орто-С, Ph), 137.4 (д, $^1J_{\text{CP}} = 7.6$ Гц, ипсо-С, Ph), 140.1 (д, $^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Гц, ипсо-С, Ar). ^{31}P ЯМР (121 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -15.1 (с, P). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{P}_2$ (502.58 г/моль): С 81.26; Н 6.42. Найдено: С 81.19; Н 6.55.

1-(4-(2-(дифенилфосфино)этил)фенилэтил)пирролидин (P51)



Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.258 г, 67%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.79 – 1.91 (м, 4Н, CH_2 , $\text{N}(\text{CH}_2)_4$), 2.33 – 2.47 (м, 2Н, CH_2P), 2.58 – 2.67 (м, 4Н, $\text{N}(\text{CH}_2)_4$), 2.67 – 2.82 (м, 4Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.81 – 2.93 (м, 2Н, CH_2N), 7.13 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Гц, 2Н, Ar), 7.18 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Гц, 2Н, Ar), 7.30 – 7.42 (м, 6Н, мета/пара-Н, Ph), 7.43 – 7.56 (м, 4Н, орто-Н, Ph). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 23.5 (с, $\beta\text{-CH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_4$), 30.2 (д, $^1J_{\text{CP}} = 13.0$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 31.8 (д, $^2J_{\text{CP}} = 17.9$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 35.3 (с, $\beta\text{-CH}_2$, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 54.2 (с, $\alpha\text{-CH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_4$), 58.3 (с, $\alpha\text{-CH}_2$, $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$), 128.1 (с, пара-С, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 128.4 (д, $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Гц, мета-С, Ph), 128.5 (с, пара-С, Ph), 128.7 (с, мета-С, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 132.7 (д, $^2J_{\text{CP}} = 18.5$ Гц, орто-С, Ph), 138.0 (с, ипсо-С, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 138.6 (д, $^1J_{\text{CP}} = 13.2$ Гц, ипсо-С, Ph), 140.2 (д, $^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Гц, ипсо-С, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{P}$). ^{31}P ЯМР (121 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -16.0 (с, P). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{NP}$ (387.51 г/моль): С 80.59; Н 7.80; N 3.61. Найдено: С 80.69; Н 7.74; N 3.62.

1-(4-(2-(дифенилфосфино)этил)фенилэтил)пиперидин (P52)

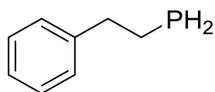


Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.261 г, 65%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.42 – 1.54 (м, 4Н, $\gamma\text{-CH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 1.58 – 1.72 (м, 8Н, $\beta\text{-CH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 2.43 – 2.54 (м, 8Н, $\alpha\text{-CH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 2.66 – 2.78 (м, 4Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.78 – 2.90 (м, 4Н, $\beta\text{-CH}_2$), 7.14 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, 2Н, Ar), 7.18 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, 2Н, Ar), 7.30 – 7.40 (м, 6Н, мета/пара-Н, Ph), 7.43 – 7.50 (м, 4Н, орто-Н, Ph). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 24.5 (с, $\gamma\text{-CH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 26.1 (с, $\beta\text{-CH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 30.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.1$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 31.8 (д, $^2J_{\text{CP}} = 16.5$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$, $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{P}$), 33.4 (с, $\beta\text{-CH}_2$, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 54.6 (с, $\alpha\text{-CH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 61.4 (с, $\alpha\text{-CH}_2$, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 128.5 (с, пара-С, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 128.6 (д, $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Гц, мета-С, Ph), 128.7 (с, мета-С, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 129.0 (с, пара-С, Ph), 132.7 (д, $^2J_{\text{CP}} = 18.3$ Гц, орто-С, Ph), 138.2 (с, ипсо-С, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 138.6 (д, $^1J_{\text{CP}} = 13.2$ Гц, ипсо-С, Ph), 140.4 (д, $^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Гц, ипсо-С, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{P}$). ^{31}P ЯМР (121 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.)

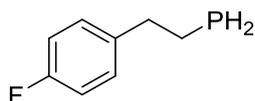
= -16.0 (с, Р). Элементный анализ (%) для $C_{27}H_{32}NP$ (401.53 г/моль): С 80.76; Н 8.03; N 3.49. Найдено: С 80.82; Н 7.99; N 3.47.

Общая методика проведения каталитических реакций гидрофосфинирования с использованием PH_3 .

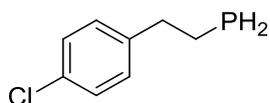
Прекатализатор L^6Sm ($0.010 \cdot X$ ммоль) ($X = 0.4, 1.0, 2.0, 5.0$ мольн. %) помещали в стеклянную ампулу и добавляли фосфиновый субстрат (1.00 ммоль, $100/X$ экв.) и алкен (1.00 ммоль; $100/X$ экв.) в инертной атмосфере при комнатной температуре. Необходимое количество PH_3 измеряли при помощи манометра высокой точности и сосуда известного объёма. Фосфин добавляли к смеси олефинового субстрата и прекатализатора путём его полной конденсации в стеклянную ампулу или ЯМР-ампулу при охлаждении жидким азотом до -196 °С (до достижения показаний манометра 0 ммНг. После полного добавления фосфина к реакционной смеси реактор или ЯМР-ампулу герметизировали и выдерживали при заданной температуре требуемое время. Для получения вторичных фосфинов **P34-P39**, первую стадию реакции проводили аналогичным образом, после чего к образовавшейся реакционной смеси добавляли 4-Х-стирол ($X = Br, Cl, F, Me, tBu, MeO$), герметизировали реакционную смесь и выдерживали при температуре 60 °С заданное время. Затем реакционные смеси охлаждали до комнатной температуры, добавляли $CDCl_3$ в инертной атмосфере и записывали 1H и $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР спектры. Конверсию определяли путем интегрирования сигналов исходных субстратов и сигналов продуктов реакций присоединения в 1H и $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР спектрах. Сигналы продуктов реакций присоединения в ЯМР спектрах сравнивались с ранее опубликованными данными. Спектры ЯМР продуктов гидрофосфинирования **P23, P24, P43-P46**, полученных каталитических тестов, совпадают с ранее опубликованными соединениями. Фосфины **P22, P25- P40**, полученные в ходе работы были очищены путём микроперегонки реакционных смесей в вакууме. Новые и недостаточно подробно охарактеризованные при помощи ЯМР спектроскопии фосфины **P22, P25-P40**, были исследованы комплексом стандартных физико-химических методов (элементный анализ, мультаядерная ЯМР спектроскопия):

2-фенилэтилфосфин (P22)

Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.127 г, 92%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.73 – 1.95 (м, 2Н, α - CH_2), 2.73 (дт, $^1J_{\text{HP}} = 194.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Гц, 2Н, HP), 2.85 (к, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 2Н, β - CH_2), 7.14 – 7.39 (м, 5Н, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 15.9 (д, $^3J_{\text{HP}} = 9.2$ Гц, α - CH_2), 39.2 (д, $^2J_{\text{HP}} = 3.0$ Гц, β -CH), 126.2 (с, пара-С, Ph), 128.4 (с, орто-С, Ph), 128.5 (с, мета-С, Ph), 142.1 (д, $^4J_{\text{HP}} = 4.9$ Гц, ипсо-С, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -139.5 (с, PH_2). Элементный анализ (%) для $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{P}$ (138.15 г/моль): С 69.55; Н 8.03; Найдено: С 69.42; Н 8.11.

2-(4-фторфенил)этилфосфин (P25)

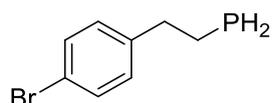
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.126 г, 81%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.72 – 1.88 (м, 2Н, α - CH_2), 2.69 (дт, $^1J_{\text{HP}} = 195.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, 2Н, HP), 2.80 (к, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, 2Н, β - CH_2), 6.94-7.02 (м, 2Н, мета-Н, Ar), 7.10-7.16 (м, 2Н, орто-Н, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 16.1 (д, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Гц, α - CH_2), 38.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 3.0$ Гц, β - CH_2), 115.3 (д, $^2J_{\text{CF}} = 21.1$ Гц, мета-С, Ar), 129.7 (д, $^3J_{\text{CF}} = 7.8$ Гц, орто-С, Ar), 137.7 (дд, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Гц, $^3J_{\text{CF}} = 3.2$ Гц, ипсо-С, Ar), 161.6 (д, $^1J_{\text{CF}} = 243.8$ Гц, пара-С, Ar). ^{19}F ЯМР (282 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -117.3 (с, F, $\text{F-C}_6\text{H}_4$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -139.2 (с, PH_2). Элементный анализ (%) для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FP}$ (156.14 г/моль): С 61.54; Н 6.46; F 12.17; Найдено: С 61.44; Н 6.53; F 12.40.

2-(4-хлорфенил)этилфосфин (P26)

Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.145 г, 84%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.71 – 1.84 (м, 2Н, α - CH_2), 2.70 (дт, $^1J_{\text{HP}} = 195.2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Гц, 2Н, HP), 2.80 (к, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, 2Н, β - CH_2), 7.11 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц, 2Н, орто-Н,

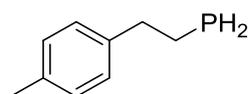
Ar), 7.26 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Гц, 2H, мета-Н, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 15.7 (д, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 38.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 2.8$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 128.6 (с, мета-С, Ar), 129.6 (с, орто-С, Ar), 131.8 (с, пара-С, Ar), 141.0 (д, $^3J_{\text{CP}} = 10.1$ Гц, ипсо-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -138.5 (с, PH_2). Элементный анализ (%) для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClP}$ (172.59 г/моль): С 55.67; Н 5.84; Найдено: С 55.54; Н 5.92.

2-(4-бромфенил)этилфосфин (P27)



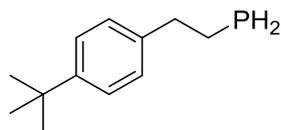
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.171 г, 79%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.72 – 1.86 (м, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.69 (дт, $^1J_{\text{HP}} = 195.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 2H, HP), 2.78 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 7.05 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, 2H, орто-Н, Ar), 7.41 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, 2H, мета-Н, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 15.7 (д, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 38.5 (д, $^1J_{\text{CP}} = 2.9$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 120.0 (с, пара-С, Ar), 130.2 (с, мета-С, Ar), 131.6 (орто-С, Ar), 140.9 (д, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Гц, ипсо-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -138.8 (с, PH_2). Элементный анализ (%) для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BrP}$ (217.05 г/моль): С 44.27; Н 4.64; Найдено: С 44.18; Н 4.72.

2-(4-метилфенил)этилфосфин (P28)



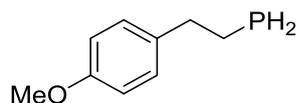
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.138 г, 91%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.72 – 1.88 (м, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.33 (с, 3H, пара-Ме), 2.70 (дт, $^1J_{\text{HP}} = 195.3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 2H, HP), 2.79 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 7.07 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, 2H, орто-Н, Ar), 7.11 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, 2H, мета-Н, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 16.1 (д, $^2J_{\text{CP}} = 8.8$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 21.2 (с, С, пара-Ме), 38.8 (д, $^1J_{\text{CP}} = 2.9$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 128.3 (с, орто-С, Ar), 129.2 (с, мета-С, Ar), 135.8 (с, пара-С, Ar), 139.1 (д, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Гц, ипсо-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -138.4 (с, PH_2). Элементный анализ (%) для $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{P}$ (152.18 г/моль): С 71.04; Н 8.61; Найдено: С 70.94; Н 8.66.

2-(4-трет-бутилфенил)этилфосфин (P29)



Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.167 г, 86%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.32 (с, 9H, tBu), 1.72 – 1.88 (м, 2H, α - CH_2), 2.72 (дт, $^1J_{\text{HP}} = 195.3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 2H, HP), 2.80 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 2H, β - CH_2), 7.12 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, 2H, орто-Н, Ar), 7.32 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц, 2H, мета-Н, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 15.9 (д, $^2J_{\text{CP}} = 8.8$ Гц, α - CH_2), 31.6 (с, Me, tBu), 34.5 (с, C, tBu), 38.8 (д, $^1J_{\text{CP}} = 2.9$ Гц, β - CH_2), 125.4 (с, мета-С, Ar), 128.0 (с, орто-С, Ar), 139.1 (д, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Гц, ипсо-С, Ar), 149.1 (с, пара-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -137.8 (с, PH_2). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{P}$ (194.26 г/моль): С 74.20; Н 9.86; Найдено: С 74.07; Н 9.94.

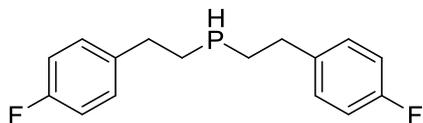
2-(4-метоксифенил)этилфосфин (P30)



На примере гидрофосфинирования 4-виниланизола была продемонстрирована масштабируемость реакции. К смеси предкатализатора L^6Sm (36.9 мг, 0.04 ммоль) и 4-виниланизола (1.342 г, 10 ммоль) приготовленной в сосуде Шленка (с тефлоновым вакуумным краном) объёмом 50 мл было добавлено 10 ммоль PH_3 при охлаждении жидким азотом (-196°C). Полученную смесь перемешивали 16 часов при температуре 60°C . По истечении 16 часов, из реакционной смеси был выделен 2-(4-метоксифенил)этилфосфин в виде бесцветного масла (1.480 г, 88%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.72 – 1.86 (м, 2H, α - CH_2), 2.69 (дт, $^1J_{\text{HP}} = 195.3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 2H, HP), 2.78 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, 2H, β - CH_2), 3.80 (с, 3H, OMe), 6.84 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, 2H, мета-Н, Ar), 7.10 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Гц, 2H, орто-Н, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 16.2 (д, $^2J_{\text{CP}} = 8.9$ Гц, α - CH_2), 38.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 2.9$ Гц, β - CH_2), 55.4 (с, С, OMe), 114.0 (с, мета-С, Ar), 129.3 (с, орто-С, Ar), 134.2 (д, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Гц, ипсо-С, Ar), 158.2 (с, пара-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР

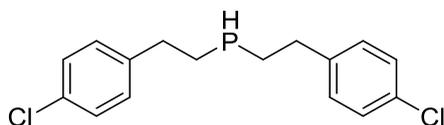
(121.5 МГц, CDCl₃, 298К) δ (м.д.) = -139.0 (с, PH₂). Элементный анализ (%) для C₉H₁₃OP (168.18 г/моль): С 64.28; Н 7.79; Найдено: С 64.20; Н 7.87.

бис[2-(4-фторфенил)этил]фосфин (P31)



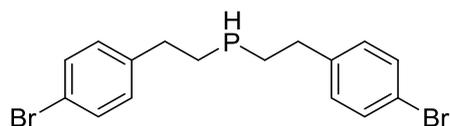
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.248 г, 89%). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, 298К) δ (м.д.) = 1.71 – 1.86 (м, 2Н, α -CH₂), 1.87 – 2.02 (м, 2Н, α -CH₂), 2.68 – 2.84 (м, 4Н, β -CH₂), 3.13 (дп, ¹J_{HP} = 199.6, ³J_{HH} = 7.0 Гц, Н, HP), 6.94 (м, 4Н, мета-Н, Ar), 7.10-7.17 (м, 4Н, орто-Н, Ar). ¹³C{¹H} ЯМР (75 МГц, CDCl₃, 298К) δ (м.д.) = 22.5 (д, ²J_{CP} = 11.1 Гц, α -CH₂), 33.8 (д, ¹J_{CP} = 10.6 Гц, β -CH₂), 115.3 (д, ²J_{CF} = 21.1 Гц, мета-С, Ar), 129.6 (д, ³J_{CF} = 7.6 Гц, орто-С, Ar), 138.0 (дд, ³J_{CP} = 8.1 Гц, ⁴J_{CF} = 3.2 Гц, ипсо-С, Ar), 161.5 (д, ¹J_{CF} = 243.8 Гц, пара-С, Ar). ¹⁹F ЯМР (282 МГц, CDCl₃, 298К) δ (м.д.) = -117.2 (с, F, F-C₆H₄). ³¹P{¹H} ЯМР (121.5 МГц, CDCl₃, 298К) δ (м.д.) = -71.4 (с, PH). Элементный анализ (%) для C₁₆H₁₇F₂P (278.28 г/моль): С 69.06; Н 6.16; F 13.65; Найдено: С 68.93; Н 6.27; F 13.78.

bis[2-(4-chlorofenil)этил]фосфин (P32)



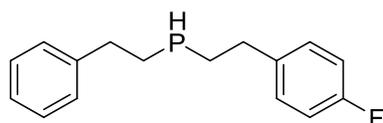
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.283 г, 91%). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, 298К) δ (м.д.) = 1.71 – 1.85 (м, 2Н, α -CH₂), 1.89 – 2.01 (м, 2Н, α -CH₂), 2.68 – 2.84 (м, 4Н, β -CH₂), 3.15 (дп, ¹J_{HP} = 200.7, ³J_{HH} = 7.0 Гц, Н, HP), 7.12 (д, ³J_{HH} = 8.5 Гц, 4Н, орто-Н, Ar), 7.32 (д, ³J_{HH} = 8.4 Гц, 4Н, мета-Н, Ar). ¹³C{¹H} ЯМР (75 МГц, CDCl₃, 298К) δ (м.д.) = 22.2 (д, ¹J_{CP} = 11.3 Гц, α -CH₂), 33.8 (д, ²J_{CP} = 10.6 Гц, β -CH₂), 128.5 (с, мета-С, Ar), 129.5 (с, орто-С, Ar), 131.8 (с, пара-С, Ar), 140.7 (д, ³J_{CP} = 8.1 Гц, ипсо-С, Ar). ³¹P{¹H} ЯМР (121.5 МГц, CDCl₃, 298К) δ (м.д.) = -71.1 (с, PH). Элементный анализ (%) для C₁₆H₁₇Cl₂P (311.19 г/моль): С 61.76; Н 5.51; Найдено: С 61.70; Н 5.56.

бис[2-(4-бромфенил)этил]фосфин (P33)



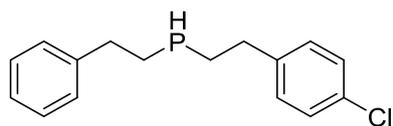
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.372 г, 93%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.70 – 1.86 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.90 – 2.04 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.72 – 2.96 (м, 4Н, $\beta\text{-CH}_2$), 3.14 (дп, $^1J_{\text{HP}} = 200.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, Н, НР), 7.05 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, 2Н, орто-Н, Аг), 7.38 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, 2Н, мета-Н, Аг). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 22.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.1$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 34.0 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 120.0 (с, пара-С, Аг), 130.1 (с, мета-С, Аг), 131.7 (орто-С, Аг), 141.3 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Гц, ипсо-С, Аг). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -71.0 (с, РН). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{P}$ (400.09 г/моль): С 48.03; Н 4.28; Найдено: С 47.92; Н 4.38.

2-(4-фторфенилэтил)(2-фенилэтил)фосфин (P34)



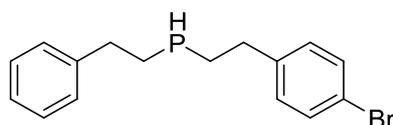
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.234 г, 90%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.76 – 1.94 (м, 2Н, $\beta\text{-CH}_2$), 1.95 – 2.10 (м, 2Н, $\beta\text{-CH}_2$), 2.76 – 2.92 (м, 4Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.21 (дп, $^1J_{\text{HP}} = 200.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, Н, НР), 6.99 – 7.08 (м, 2Н, мета-Н, Аг-Ф), 7.15 – 7.22 (м, 2Н, орто-Н, Аг-Ф), 7.23 – 7.31 (м, 3Н, Аг), 7.32 – 7.42 (м, 2Н, Аг). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 22.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 10.9$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 22.5 (д, $^1J_{\text{CP}} = 10.9$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 33.8 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 34.6 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 115.2 (д, $^2J_{\text{CP}} = 21.1$ Гц, мета-С, Аг-Ф), 126.1 (с, мета-С, Аг), 128.2 (с, орто-С, Аг), 128.5 (с, пара-С, Аг), 129.6 (д, $^3J_{\text{CF}} = 7.8$ Гц, орто-С, Аг-Ф), 138.0 (дд, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Гц, $^4J_{\text{CF}} = 3.2$ Гц, ипсо-С, Аг), 142.4 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Гц, ипсо-С, Аг), 161.4 (д, $^1J_{\text{CF}} = 243.8$ Гц, пара-С, Аг-Ф). ^{19}F ЯМР (282 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -117.1 (с, F, F- C_6H_4). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -70.7 (с, РН). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{F}\text{P}$ (260.29 г/моль): С 73.83; Н 6.97; F 7.30. Найдено: С 73.79; Н 7.04; F 7.46.

2-(4-хлорфенилэтил)(2-фенилэтил)фосфин (P35)



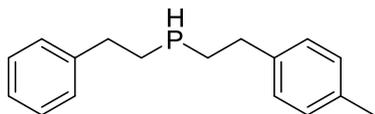
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.235 г, 85%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.78 – 1.95 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.95 – 2.11 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.76 – 2.94 (м, 4Н, $\beta\text{-CH}_2$), 3.24 (дп, $^1J_{\text{HP}} = 200.5$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, Н, HP), 7.17 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Гц, 2Н, орто-Н, Ar-Cl), 7.25 – 7.31 (м, 3Н, Ar), 7.35 – 7.42 (м, 2Н, Ar), 7.33 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Гц, 2Н, мета-Н, Ar-Cl). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 22.2 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.4$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 22.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.1$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 33.9 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 34.5 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 126.1 (с, пара-С, Ar), 128.2 (с, мета-С, Ar), 128.4 (с, орто-С, Ar), 128.5 (с, мета-С, Ar-Cl), 129.5 (с, орто-С, Ar-Cl), 131.7 (с, пара-С, Ar-Cl), 140.8 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Гц, ипсо-С, Ar-Cl), 142.3 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Гц, ипсо-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -70.6 (с, PH). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClP}$ (276.74 г/моль): С 69.44; Н 6.56. Found С 69.39; Н 6.67.

2-(4-бромфенилэтил)(2-фенилэтил)фосфин (P36)



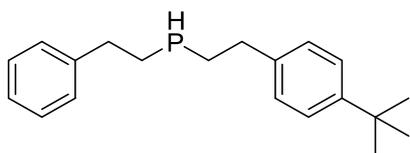
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.260 г, 81%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.77 – 1.89 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.90 – 2.07 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.72 – 2.88 (м, 4Н, $\beta\text{-CH}_2$), 3.21 (дп, $^1J_{\text{HP}} = 200.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, Н, HP), 7.10 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, 2Н, орто-Н, Ar-Br), 7.20 – 7.29 (м, 3Н, Ar), 7.30 – 7.40 (м, 2Н, Ar), 7.46 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, 2Н, мета-Н, Ar-Br). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 22.1 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.7$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 22.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.3$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 34.0 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 34.6 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 119.7 (с, пара-С, Ar-Br), 126.1 (с, пара-С, Ar), 128.1 (с, мета-С, Ar), 128.3 (с, орто-С, Ar), 128.5 (с, мета-С, Ar-Br), 129.9 (с, орто-С, Ar-Br), 131.5 (с, мета-С, Ar-Br), 141.4 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.0$ Гц, ипсо-С, Ar-Br), 142.3 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Гц, ипсо-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -70.6 (с, PH). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrP}$ (321.20 г/моль): С 59.83; Н 5.65. Найдено: С 59.78; Н 5.69.

2-(4-метилфенилэтил)(2-фенилэтил)фосфин (P37)



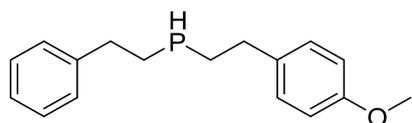
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.192 г, 75%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.82 – 1.98 (м, 2Н, α - CH_2), 1.98 – 2.16 (м, 2Н, α - CH_2), 2.82 – 2.92 (м, 4Н, β - CH_2), 3.28 (дп, $^1J_{\text{HP}} = 200.9$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, Н, HP), 7.20 (м, 2Н, Ar-Me), 7.26 – 7.34 (м, 3Н, Ar), 7.36 – 7.44 (м, 2Н, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 21.1 (с, С, пара-Me), 22.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.1$ Гц, α - CH_2), 22.5 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.0$ Гц, α - CH_2), 34.2 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Гц, β - CH_2), 34.6 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Гц, β - CH_2), 126.1 (с, пара-С, Ar), 128.1 (с, мета-С, Ar), 128.2 (с, орто-С, Ar), 128.5 (с, орто-С, Ar-Me), 129.2 (с, мета-С, Ar-Me), 135.5 (с, пара-С, Ar-Me), 139.4 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Гц, ипсо-С, Ar-Me), 142.5 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.3$ Гц, ипсо-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -70.1 (с, PH). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{P}$ (256.33 г/моль): С 79.66; Н 8.26. Найдено: С 79.52; Н 8.31.

2-(4-трет-бутилфенил)(2-фенилэтил)фосфин (P38)



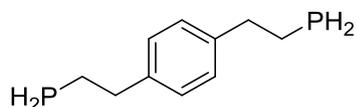
Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.179 г, 60%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.50 (с, 9Н, tBu), 1.88 – 2.06 (м, 2Н, α - CH_2), 2.06 – 2.20 (м, 2Н, α - CH_2), 2.84 – 3.04 (м, 4Н, β - CH_2), 3.36 (дп, $^1J_{\text{HP}} = 200.5$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, Н, HP), 7.30 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, 2Н, орто-Н, Ar-tBu), 7.32 – 7.39 (м, 3Н, Ar), 7.41 – 7.47 (м, 2Н, Ar), 7.50 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, 2Н, мета-Н, Ar-tBu). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 22.2 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.1$ Гц, α - CH_2), 22.4 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.3$ Гц, α - CH_2), 31.5 (с, Me, tBu), 34.1 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Гц, β - CH_2), 34.4 (с, С, tBu), 34.6 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Гц, β - CH_2), 125.3(с, мета-С, Ar-tBu), 126.0(с, пара-С, Ar), 127.9(с, орто-С, Ar-tBu), 128.2(с, мета-С, Ar), 128.4(с, орто-С, Ar), 139.4 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Гц, ипсо-С, Ar-tBu), 142.4 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Гц, ипсо-С, Ar), 148.8(с, пара-С, Ar-tBu). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -69.6 (с, PH). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{P}$ (298.41 г/моль): С 80.50; Н 9.12. Найдено: С 80.43; Н 9.16.

2-(4-метоксифенил)(2-фенилэтил)фосфин (P39)



Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.188 г, 69%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.78 – 1.94 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.94 – 2.13 (м, 2Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.76 – 2.92 (м, 4Н, $\beta\text{-CH}_2$), 3.25 (дп, $^1J_{\text{HP}} = 200.5$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, Н, HP), 6.93 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, 2Н, орто-Н, Ar-OMe), 7.19 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, 2Н, мета-Н, Ar-OMe). 7.24 – 7.32 (м, 3Н, Ar), 7.34 – 7.42 (м, 2Н, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 22.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.1$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 22.5 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.0$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 33.7 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 34.6 (д, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 55.2 (с, С, MeO), 113.8 (с, пара-С, Ar-OMe), 126.0 (с, пара-С, Ar), 128.2 (с, мета-С, Ar), 128.4 (с, орто-С, Ar), 129.1 (с, мета-С, Ar-OMe), 134.5 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Гц, ипсо-С, Ar-OMe), 142.4 (д, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Гц, ипсо-С, Ar), 158.0 (с, пара-С, Ar-OMe). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -70.5 (с, PH). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{OP}$ (272.33 г/моль): С 74.98; Н 7.77. Найдено: С 74.89; Н 7.86.

1,4-бис(2-фосфиноэтил)бензол (P40)



Продукт выделен в виде бесцветного масла (0.121 г, 61%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 1.72 – 1.88 (м, 4Н, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.70 (дт, $^1J_{\text{HP}} = 195.3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 4Н, HP), 2.80 (к, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, 4Н, $\beta\text{-CH}_2$), 7.11 (с, 4Н, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = 16.0 (д, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Гц, $\alpha\text{-CH}_2$), 38.8 (д, $^1J_{\text{CP}} = 2.8$ Гц, $\beta\text{-CH}_2$), 128.4 (с, Ar), 139.9 (пара-С, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.5 МГц, CDCl_3 , 298К) δ (м.д.) = -138.3 (с, 2PH_2). Элементный анализ (%) для $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{P}_2$ (198.19 г/моль): С 60.60; Н 8.14. Найдено: С 60.47; Н 8.20.

Выводы

1. Синтезирована серия трёх-, и четырёхкоординационных бис(амидных) комплексов $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{L}^{1-5})$ ($M = \text{Sm}, \text{Yb}$), и $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{L}^{6-7})_2$ ($M = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$), строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.
2. Синтезированы гетеролептические амидные комплексы $[\mathbf{L}^8\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($M = \text{Yb}, \text{Ca}$), на базе нового пинцерного N-функционализированного карбенового \mathbf{L}^8 .
3. Продемонстрировано, что полученные комплексы $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_n$ ($M = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}, n=1,2$) являются эффективными и селективными катализаторами реакций межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов. Комплексы $\mathbf{L}^{1-5}\mathbf{M}$ ($M = \text{Sm}, \text{Yb}$) и $\mathbf{L}^{6-7}\mathbf{M}$ ($M = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$) показали высокую каталитическую активность в реакциях присоединения фенил-, дифенил-, мезитил-, дициклогексилфосфинов к стиролу с исключительно высокой хемоселективностью, позволяя достигать количественных конверсий. Также было показано, что комплекс $\mathbf{L}^6\mathbf{Sm}$ позволяет осуществлять гидрофосфинирование интернальных двойных связей стильбена и норборнена, а комплексы $\mathbf{L}^5\mathbf{Sm}$ и $\mathbf{L}^5\mathbf{Yb}$ позволили осуществить труднореализуемые реакции гидрофосфинирования неактивированных α -олефинов и циклогексена с достижением умеренных конверсий в мягких условиях.
4. Разработан бесхлорный атом-экономный каталитический метод синтеза первичных, вторичных и третичных фосфинов, основанный на селективной реакции гидрофосфинирования стиролов RN_3 .
5. Исследованы кинетические закономерности реакции присоединения RN_3 к стиролу, определён порядок реакции по субстратам, катализатору. Установлено, что стадией, определяющей скорость реакции, является внедрение двойной связи алкена по связи металл-фосфор. Установлено кинетическое уравнение реакции: $v = k[\text{стирол}]^1[\mathbf{L}^6\mathbf{Sm}]^1$.

6. Разработан новый метод синтеза вторичных алкилфосфинов R^1R^2PH , содержащих два различных заместителя при атоме фосфора.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации заключаются в изучении и применении карбеновых производных редко- и щелочноземельных металлов как для уже известных, так и новых каталитических превращений. Развитие новых методов синтеза элементоорганических соединений за счёт использования малых молекул (PH_3) может открыть новую область исследований этих каталитических превращений и расширить круг объектов исследования. Дальнейшее развитие методологий изучения каталитических межмолекулярных реакций гидрофункционализации позволит более точно предсказывать эффективность потенциальных катализаторов на основе редко- и щелочноземельных металлов. Новый метод синтеза первичных, вторичных и третичных фосфинов с использованием PH_3 может лечь в основу дополнительных исследований для создания бесхлорной природосберегающей технологии синтеза фосфорорганических соединений.

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов L^1Yb , L^1Sm , L^2Yb , L^2Sm , L^3Yb , L^3Sm .

Комплекс	L^1Yb	L^1Sm	L^2Yb	L^2Sm	L^3Yb	L^3Sm
Брутто-формула	$C_{31}H_{56}N_4Si_4Yb, \frac{1}{2}C_7H_8$	$C_{31}H_{56}N_4Si_4Sm$	$C_{39}H_{72}N_4Si_4Yb, \frac{1}{2}C_7H_8$	$C_{39}H_{72}N_4Si_4Sm, \frac{1}{2}C_7H_8$	$C_{41}H_{76}N_4Si_4Yb$	$C_{41}H_{76}N_4Si_4Sm, C_7H_8$
Молекулярная масса	816.26	747.50	928.47	905.78	910.45	979.90
Размер кристалла, мм ³	0.46×0.26×0.22	0.31×0.29×0.19	0.13×0.11×0.07	0.65×0.62×0.58	0.23×0.14×0.07	0.71×0.29×0.08
Температура, К	100	100	150	100	120	110
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P-1$	$P2_1/c$	$P-1$	$P-1$	$P2_1/n$	$C2/c$
a , Å	14.3565(5)	17.9772(5)	11.5749(9)	11.6076(6)	12.849(2)	14.0964(3)
b , Å	17.1701(7)	12.8687(4)	12.2579(9)	12.2401(7)	18.686(3)	20.6529(3)
c , Å	17.4440(6)	17.0221(6)	18.7336(15)	18.5722(10)	20.107(4)	18.6247(3)
α , град	85.3710(10)	90	104.279(3)	76.242(2)	90	90
β , град	89.0370(10)	94.7130	90.034(3)	89.550(2)	93.584(3)	97.863(2)
γ , град	75.9520(10)	90	103.542(2)	76.715(2)	90	90
Объем ячейки, Å ³	4157.8(3)	3924.6(2)	2499.5(3)	2491.4(2)	4818.1(15)	5371.26(17)
Z	4	4	2	2	4	4
ρ , г/см ³	1.304	1.265	1.234	1.207	1.255	1.212
μ , мм ⁻¹	2.391	1.642	1.997	1.305	2.070	1.216
F_{000}	1684	1552	970	954	1904	2072
Область измерений, θ /град	2.12-28.81	2.24-30.11	2.07-28.73	2.18-30.14	1.83-26.02	3.30-30.03
Индексы областей	-19≤h≤19, -23≤k≤23, -23≤l≤23	-25≤h≤25, -18≤k≤18, -23≤l≤23	-15≤h≤15, -16≤k≤16, -25≤l≤25	-15≤h≤16, -17≤k≤17, -26≤l≤26	-15≤h≤15, -23≤k≤22, -24≤l≤24	-19≤h≤19, -27≤k≤29, -26≤l≤26
Наблюдаемых отражений	66433	65286	39923	93216	28483	29917
Независимых отражений	17476	9768	11533	13789	6264	6851
Завершенность до θ	99.7	99.6	99.4	99.4	99.8	97.5
Добротность (F^2)	1.045	1.031	1.064	1.047	1.013	1.030
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0308,$ $wR_2 = 0.0532$	$R_1 = 0.0256,$ $wR_2 = 0.0542$	$R_1 = 0.0245,$ $wR_2 = 0.0495$	$R_1 = 0.0254,$ $wR_2 = 0.0598$	$R_1 = 0.0543,$ $wR_2 = 0.1167$	$R_1 = 0.0233,$ $wR_2 = 0.0504$
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	$R_1 = 0.0308,$ $wR_2 = 0.0532$	$R_1 = 0.0256,$ $wR_2 = 0.0542$	$R_1 = 0.0245,$ $wR_2 = 0.0495$	$R_1 = 0.0254,$ $wR_2 = 0.0598$	$R_1 = 0.0543,$ $wR_2 = 0.1167$	$R_1 = 0.0233,$ $wR_2 = 0.0504$
Остаточная электронная плотность, e Å ³	2.05 / -2.65	0.87 / -1.49	0.56 / -0.69	1.58 / -1.03	1.73 / -1.88	0.66 / -0.54

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов L^4Yb , L^4Sm , L^5Yb , L^5Sm , L^6Yb , L^6Sm .

Комплекс	L^4Yb	L^4Sm	L^5Yb	L^5Sm	L^6Yb	L^6Sm
Брутто-формула	$C_{30}H_{64}N_4Si_4Yb$	$C_{30}H_{64}N_4Si_4Sm$	$C_{34}H_{64}N_4Si_4Yb$	$C_{34}H_{64}N_4Si_4Sm$	$C_{30}H_{68}N_6Si_4Yb$, $\frac{1}{2}C_7H_8$	$C_{30}H_{68}SmN_6Si_4$, $\frac{1}{2}C_7H_8$
Молекулярная масса	766.25	743.56	814.29	791.60	844.37	821.68
Размер кристалла, мм ³	0.32×0.18×0.16	0.61×0.34×0.27	0.46×0.43×0.15	0.83×0.15×0.13	0.17×0.11×0.06	0.40×0.30×0.05
Температура, К	100	100	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$C2/c$	$P2(1)/c$	$P2(1)/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a , Å	21.0689(8)	21.2504(10)	15.5992(7)	15.5699(3)	11.8254(2)	11.9139(4)
b , Å	12.2239(5)	12.3491(6)	11.4432(5)	11.4700(2)	19.2568(4)	19.3403(7)
c , Å	17.6072(7)	17.5560(9)	23.1873(9)	23.5397(5)	19.9985(4)	20.2300(7)
α , град	90	90	90	90	90	90
β , град	118.7380(10)	119.0400(10)	94.693(2)	94.580(2)	102.8930(10)	102.4690(10)
γ , град	90	90	90	90	90	90
Объем ячейки, Å ³	3976.1(3)	4027.9(3)	4125.2(3)	4190.45(14)	4439.23(15)	4551.4(3)
Z	4	4	4	4	4	4
ρ , г/см ³	1.280	1.226	1.311	1.255	1.263	1.199
μ , мм ⁻¹	2.495	1.599	2.410	1.542	2.243	1.423
F_{000}	1592	1560	1688	1656	1764	1732
Область измерений, θ /град	2.67-30.18	2.19-28.81	1.986 – 30.000	3.152 – 28.000	2.12 – 30.03	1.75 – 29.00
Индексы областей	-29≤h≤29, -17≤k≤17, -24≤l≤24	-25≤h≤28, -16≤k≤16, -23≤l≤21	-21 ≤ h ≤ 21, -16 ≤ k ≤ 16, -32 ≤ l ≤ 32	-19 ≤ h ≤ 20, -14 ≤ k ≤ 14, -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, -27 ≤ k ≤ 27, -28 ≤ l ≤ 28	-16 ≤ h ≤ 16, -26 ≤ k ≤ 26, -27 ≤ l ≤ 27
Наблюдаемых отражений	32367	16982	59031	67788	61491	51628
Независимых отражений	5460	4675	12012	9984	12977	12088
Завершенность до θ	99.6	98.5	99.9	99.8	99.9	100.0
Добротность (F^2)	1.041	1.008	1.030	1.041	1.029	1.010
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0205$, $wR_2 = 0.0419$	$R_1 = 0.0242$, $wR_2 = 0.0509$	$R_1 = 0.0303$, $wR_2 = 0.0706$	$R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0926$	$R_1 = 0.0198$, $wR_2 = 0.0392$	$R_1 = 0.0253$, $wR_2 = 0.0523$
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	$R_1 = 0.0246$, $wR_2 = 0.0430$	$R_1 = 0.0309$, $wR_2 = 0.0540$	$R_1 = 0.0394$, $wR_2 = 0.0733$	$R_1 = 0.0926$, $wR_2 = 0.0982$	$R_1 = 0.0273$, $wR_2 = 0.0411$	$R_1 = 0.0376$, $wR_2 = 0.0570$
Остаточная электронная плотность, e Å ³	0.60 / -0.50	0.64 / -0.76	2.106 / -2.125	1.448 / -0.743	0.734 / -0.737	0.617 / -0.379

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов L^5Ca , L^6Ca , L^7Yb , L^7Sm , L^8Ca , L^8Yb .

Комплекс	L^7Yb	L^7Sm	L^6Ca	L^7Ca	L^8Ca	L^8Yb
Брутто-формула	$C_{34}H_{76}N_6Si_4Yb$, C_7H_8	$C_{34}H_{76}SmN_6Si_4$, C_7H_8	$C_{30}H_{68}CaN_6Si_4$, $\frac{1}{2}C_7H_8$	$C_{34}H_{76}CaN_6Si_4$, C_7H_8	$C_{46}H_{70}Ca_2N_{10}Si_4$, C_7H_8	$C_{46}H_{70}N_{10}Si_4Yb_2$, C_7H_8
Молекулярная масса	946.54	923.85	711.41	813.58	1047.77	1313.69
Размер кристалла, мм ³	0.17x0.11x0.06	0.40x0.30x0.05	0.28x0.20x0.15	0.53x0.45x0.32	0.383x0.265x0.138	0.540x0.350x0.130
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	12.8731(5)	13.0573(7)	11.8223(4)	12.8650(4)	12.2207(3)	12.2091(9)
<i>b</i> , Å	13.2862(3)	13.4315(7)	19.2341(6)	13.2775(4)	13.1015(3)	13.1033(9)
<i>c</i> , Å	17.2618(6)	17.2710(7)	19.9822(6)	17.2540(5)	19.6436(6)	19.6492(14)
α , град	84.950(2)	85.523(4)	90	84.9020(10)	84.023(2)°	84.043(2)°
β , град	71.399(3)	71.664(4)	102.8460(10)	71.3750(10)	73.699(2)°	73.867(2)°
γ , град	64.284(3)	63.741(5)	90	64.3150(10)	79.830(2)°	79.676(2)°
Объем ячейки, Å ³	2516.61(16)	2571.8(2)	4430.1(2)	2512.69(13)	2966.31(14)	2965.9(4)
<i>Z</i>	2	2	4	2	2	2
ρ , г/см ³	1.249	1.193	1.067	1.075	1.173	1.471
μ , мм ⁻¹	1.985	1.266	0.278	0.252	0.315	3.257
<i>F</i> ₀₀₀	996	980	1564	896	1124	1324
Область измерений, θ /град	2.98 – 26.02	2.97 – 30.03	2.12 – 28.67	2.00 – 30.10	3.081 – 28.000	2.165 – 30.508
Индексы областей	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Наблюдаемых отражений	36028	54306	37012	37493	49354	44099
Независимых отражений	9554	15018	11382	14741	14307	14307
Завершенность до θ	96.2	99.6	99.9	99.9	99.6	99.3
Добротность (<i>F</i> ²)	1.045	1.080	1.021	1.026	1.022	1.046
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0590, <i>wR</i> ₂ = 0.1293	<i>R</i> ₁ = 0.0308, <i>wR</i> ₂ = 0.0598	<i>R</i> ₁ = 0.0348, <i>wR</i> ₂ = 0.0815	<i>R</i> ₁ = 0.0305, <i>wR</i> ₂ = 0.0775	<i>R</i> ₁ = 0.0454, <i>wR</i> ₂ = 0.0731	<i>R</i> ₁ = 0.0325, <i>wR</i> ₂ = 0.0735
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	<i>R</i> ₁ = 0.0913, <i>wR</i> ₂ = 0.1470	<i>R</i> ₁ = 0.0425, <i>wR</i> ₂ = 0.0624	<i>R</i> ₁ = 0.0460, <i>wR</i> ₂ = 0.0868	<i>R</i> ₁ = 0.0369, <i>wR</i> ₂ = 0.0811	<i>R</i> ₁ = 0.0829, <i>wR</i> ₂ = 0.0790	<i>R</i> ₁ = 0.0495, <i>wR</i> ₂ = 0.0806
Остаточная электронная плотность, e Å ³	2.524 / -2.452	1.410 / -0.791	0.421 / -0.319	0.390 / -0.247	0.440 / -0.300	1.884 / -2.653

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для соединений **L⁸H·HCl**, **L9**, **P50**.

Соединение	L⁸H·HCl	L9	P50
Брутто-формула	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₄	C ₂₂ H ₂₄ N ₆	C ₃₄ H ₃₂ P ₂
Молекулярная масса	314.81	372.47	502.53
Размер кристалла, мм ³	0.40x0.27x0.15	0.44x0.18x0.11	0.321x0.240x0.123
Температура, К	296(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>I2/a</i>	<i>P-1</i>	<i>P2(1)/c</i>
<i>a</i> , Å	9.262(4)	7.0631(5)	10.0861(4)
<i>b</i> , Å	10.072(5)	7.7739(5)	15.4879(6)
<i>c</i> , Å	17.831(9)	8.7846(6)	9.5611(3)
<i>α</i> , град	90°	105.032(2)	90°
<i>β</i> , град	101.022(17)°	93.713(2)	117.162(1)°
<i>γ</i> , град	90°	99.414(2)	90°
Объем ячейки, Å ³	1632.7(13)	456.65(5)	1328.85(9)
<i>Z</i>	4	1	2
<i>ρ</i> , г/см ³	1.281	1.354	1.256
<i>μ</i> , мм ⁻¹	0.236	0.084	0.185
<i>F</i> ₀₀₀	664	198	532
Область измерений, <i>θ</i> /град	2.33 – 26.10	2.42 – 28.80	2.270 – 28.000
Индексы областей	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Наблюдаемых отражений	12084	6795	12028
Независимых отражений	2180	2364	3207
Завершенность до <i>θ</i>	99.9	99.9	99.4
Добротность (<i>F</i> ²)	1.031	1.040	1.060
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0490, <i>wR</i> ₂ = 0.1233	<i>R</i> ₁ = 0.0388, <i>wR</i> ₂ = 0.0960	<i>R</i> ₁ = 0.0472, <i>wR</i> ₂ = 0.1234
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	<i>R</i> ₁ = 0.0721 <i>wR</i> ₂ = 0.1327	<i>R</i> ₁ = 0.0458, <i>wR</i> ₂ = 0.1007	<i>R</i> ₁ = 0.0610, <i>wR</i> ₂ = 0.1290
Остаточная электронная плотность, е Å ³	0.188 / -0.334	0.337 / -0.257	0.894 / -0.284

Список сокращений

- CpMe_5 – 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиен;
- CpMe_4 – 1,2,3,4-тетраметилциклопентадиен;
- CpMe_4Et – 1-этил-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиен;
- CpMe_4iPr – 1-изопропил-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиен;
- CpMe_4tBu – 1-трет-бутил-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиен;
- Cp^tBu_2 – 1,3-ди-трет-бутилциклопентадиен;
- $\text{Cp}^t\text{BuSiMe}_3$ – 1-трет-бутил-3-триметилсилилциклопентадиен;
- ННС – N-гетероциклический карбен;
- СААС – циклический алкил-аминокарбен;
- Di^ipp – 2,6-диизопропилфенил;
- Mes – 2,4,6-триметилфенил;
- Py – пиридин;
- tBuIm – 1-трет-бутилимидазол;
- Tr – трис(3-трет-бутил-5-метилпиразолил)борат;
- eq. – эквивалент;
- ТОФ – частота каталитических циклов;
- ТОН – число каталитических циклов;
- ДМСО – диметилсульфоксид;
- ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия;
- ИК – инфракрасная спектроскопия;
- м.д. – миллионная доля;
- мольн. – мольный;
- предкат. – предкатализатор;
- ТГФ – тетрагидрофуран;
- ТГП – тетрагидропиран;
- ЯМР – ядерно-магнитный резонанс.

Литература

1. Aillaud I. et al. Asymmetric hydroamination of non-activated carbon-carbon multiple bonds // Dalton Trans. 2007. № 44. P. 5105–5118.
2. Hong S., Marks T.J. Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination // Acc. Chem. Res. 2004. Vol. 37, № 9. P. 673–686.
3. Hultsch K. Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Hydroamination of Alkenes (AHA) // Adv. Synth. Catal. 2005. Vol. 347, № 2–3. P. 367–391.
4. Severin R., Doye S. The catalytic hydroamination of alkynes // Chem. Soc. Rev. 2007. Vol. 36, № 9. P. 1407–1420.
5. Müller T.E. et al. Hydroamination: Direct Addition of Amines to Alkenes and Alkynes // Chem. Rev. 2008. Vol. 108, № 9. P. 3795–3892.
6. Ishiyama T., Hartwig J. A Heck-Type Reaction Involving Carbon-Heteroatom Double Bonds. Rhodium(I)-Catalyzed Coupling of Aryl Halides with N-Pyrazyl Aldimines // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122, № 48. P. 12043–12044.
7. 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.
8. Weiss C.J., Wobser S.D., Marks T.J. Lanthanide- and Actinide-Mediated Terminal Alkyne Hydrothiolation for the Catalytic Synthesis of Markovnikov Vinyl Sulfides // Organometallics. 2010. Vol. 29, № 23. P. 6308–6320.
9. Khristolyubov D.O. et al. Ln(II) and Ca(II) NC_{sp3}N pincer type diarylmethanido complexes – promising catalysts for C-C and C-E (E = Si, P, N, S) bond formation // Inorg. Chem. Front. 2020. Vol. 7, № 13. P. 2459–2477.
10. 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. 6576–6588.
11. Bijpost E.A., Duchateau R., Teuben J.H. Early transition metal catalyzed-hydroboration of alkenes // J. Mol. Catal. A Chem. 1995. Vol. 95, № 2. P. 121–128.
12. Molander G.A., Romero J.A.C. Lanthanocene catalysts in selective organic

- synthesis // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102, № 6. P. 2161–2186.
13. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
 14. Jia Y.Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions // *J. Solid State Chem.* 1991. Vol. 95, № 1. P. 184–187.
 15. Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Trifonov A.A. Alkyl complexes of divalent lanthanides and heavy alkaline earth metals // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Vol. 90, № 5. P. 529–565.
 16. Lyubov D.M., Trifonov A.A. Ln(II) alkyl complexes: from elusive exotics to catalytic applications // *Inorg. Chem. Front.* 2021. Vol. 8, № 12. P. 2965–2986.
 17. Liu B. et al. When Bigger Is Better: Intermolecular Hydrofunctionalizations of Activated Alkenes Catalyzed by Heteroleptic Alkaline Earth Complexes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 20. P. 4943–4946.
 18. Hou Z. et al. (Pentamethylcyclopentadienyl)lanthanide(II) Alkyl and Silyl Complexes: Synthesis, Structures, and Catalysis in Polymerization of Ethylene and Styrene // *Organometallics.* 2003. Vol. 22, № 1. P. 129–135.
 19. Crimmin M.R., Casely I.J., Hill M.S. Calcium-Mediated Intramolecular Hydroamination Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 7. P. 2042–2043.
 20. Barrett A.G.M. et al. Heterofunctionalization catalysis with organometallic complexes of calcium, strontium and barium // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2010. Vol. 466, № 2116. P. 927–963.
 21. Wilkins L.C., Melen R.L. Enantioselective Main Group Catalysis: Modern Catalysts for Organic Transformations // *Coord. Chem. Rev.* 2016. Vol. 324. P. 123–139.
 22. Yu L. et al. Calcium-catalyzed reactions of element-H bonds // *Sci. Bull.* 2018. Vol. 63, № 15. P. 1010–1016.
 23. Roy M.M.D. et al. Molecular Main Group Metal Hydrides // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121, № 20. P. 12784–12965.

24. Mikami K., Terada M., Matsuzawa H. “Asymmetric” Catalysis by Lanthanide Complexes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002. Vol. 41, № 19. P. 3554–3572.
25. Kobayashi S., Yamashita Y. Alkaline Earth Metal Catalysts for Asymmetric Reactions // *Acc. Chem. Res.* 2011. Vol. 44, № 1. P. 58–71.
26. Liu X. et al. Divalent Ytterbium Complex-Catalyzed Homo- and Cross-Coupling of Primary Arylsilanes // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 1. P. 138–142.
27. Spielmann J., Buch F., Harder S. Early Main-Group Metal Catalysts for the Hydrogenation of Alkenes with H₂ // *Angew. Chemie.* 2008. Vol. 120, № 49. P. 9576–9580.
28. *Early Main Group Metal Catalysis* / ed. Harder S. Wiley, 2020.
29. Hill M.S., Liptrot D.J., Weetman C. Alkaline earths as main group reagents in molecular catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2016. Vol. 45, № 4. P. 972–988.
30. Harder S. From Limestone to Catalysis: Application of Calcium Compounds as Homogeneous Catalysts // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, № 7. P. 3852–3876.
31. Martin J. et al. Highly Active Superbulky Alkaline Earth Metal Amide Catalysts for Hydrogenation of Challenging Alkenes and Aromatic Rings // *Angew. Chemie.* 2020. Vol. 132, № 23. P. 9187–9197.
32. Trost B. The Atom Economy—A Search for Synthetic Efficiency // *Science.* 1991. Vol. 254, № 5037. P. 1471–1477.
33. Sheldon R.A. Organic synthesis - past, present, and future // *Chem. Ind.* 1992. Vol. 23. P. 903–906.
34. Bange C.A., Waterman R. Challenges in Catalytic Hydrophosphination // *Chem. - A Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 36. P. 12598–12605.
35. Weferling N. Production of Organophosphorus Compounds from Hydrogen Phosphide // *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 1987. Vol. 30, № 3–4. P. 641–644.
36. Semenzin D. et al. Alkylation of phosphine PH₃ generated from red phosphorus // *Tetrahedron Lett.* 1994. Vol. 35, № 20. P. 3297–3300.
37. Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M. A stable crystalline carbene // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, № 1. P. 361–363.
38. Arduengo A.J. et al. Carbene adducts of magnesium and zinc // *J. Organomet.*

- Chem. 1993. Vol. 462, № 1–2. P. 13–18.
39. Arduengo A.J. et al. Adducts of Carbenes with Group II and XII Metallocenes † // *Organometallics*. 1998. Vol. 17, № 15. P. 3375–3382.
 40. Robbins J.L. et al. Syntheses and electronic structures of decamethylmetallocenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. Vol. 104, № 7. P. 1882–1893.
 41. Burns C.J., Andersen R.A. Organometallic coordination complexes of the bis(pentamethylcyclopentadienyl)-alkaline earth compounds, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{MLn}$, where M IS Mg, Ca, Sr, OR Ba and $\text{Me}_5\text{C}_5\text{BeCl}$ // *J. Organomet. Chem.* 1987. Vol. 325, № 1–2. P. 31–37.
 42. Arduengo A.J. et al. Electronic stabilization of nucleophilic carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114, № 14. P. 5530–5534.
 43. Arduengo A.J. et al. Carbene-Lanthanide Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116, № 17. P. 7927–7928.
 44. Schumann H. et al. Metallocenes of the alkaline earth metals and their carbene complexes // *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 617–618, № 618. P. 588–600.
 45. Tapu D., Dixon D.A., Roe C. ^{13}C NMR Spectroscopy of “Arduengo-type” Carbenes and Their Derivatives // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, № 8. P. 3385–3407.
 46. Barrett A.G.M. et al. Synthesis, Characterization, and Solution Lability of N-Heterocyclic Carbene Adducts of the Heavier Group 2 Bis(trimethylsilyl)amides // *Organometallics*. 2008. Vol. 27, № 15. P. 3939–3946.
 47. 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.
 48. Herrmann W.A., Runte O., Artus G. Synthesis and structure of an ionic beryllium-“carbene” complex // *J. Organomet. Chem.* 1995. Vol. 501, № 1–2. P. C1–C4.
 49. Herrmann W.A., Köcher C. N-Heterocyclische Carbene // *Angew. Chem.* 1997. Vol. 109, № 20. P. 2256–2282.
 50. Arrowsmith M., Hill M.S., Kociok-Köhn G. Bis(imidazolin-2-ylidene-1-yl)borate Complexes of the Heavier Alkaline Earths: Synthesis and Studies of Catalytic

- Hydroamination // *Organometallics*. 2009. Vol. 28, № 6. P. 1730–1738.
51. Arrowsmith M. et al. Tris(imidazolin-2-ylidene-1-yl)borate Complexes of the Heavier Alkaline Earths: Synthesis and Structural Studies // *Organometallics*. 2009. Vol. 28, № 15. P. 4550–4559.
 52. Arrowsmith M. et al. A Hydride-Rich Magnesium Cluster // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2009. Vol. 48, № 22. P. 4013–4016.
 53. Nieto I., Bontchev R.P., Smith J.M. Synthesis of a Bulky Bis(carbene)borate Ligand – Contrasting Structures of Homoleptic Nickel(II) Bis(pyrazolyl)borate and Bis(carbene)borate Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 2008, № 15. P. 2476–2480.
 54. Trofimenko S. Scorpionates: genesis, milestones, prognosis // *Polyhedron*. 2004. Vol. 23, № 2–3. P. 197–203.
 55. Bremer M. et al. Preparation and Molecular Structures of Tetrahydrofuran, Diethylene Diglycol Dimethyl Ether and 18-Crown-6 Complexes of Strontium and Barium Tetrahydridoborate // *Chem. Ber.* 1995. Vol. 128, № 5. P. 455–460.
 56. Blair S. et al. Complexes of the Heavier Alkaline Earth Metals Ca, Sr, and Ba with O-Functionalized Phosphanide Ligands // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, № 26. P. 8526–8531.
 57. Orzechowski L., Jansen G., Harder S. Synthesis, Structure, and Reactivity of a Stabilized Calcium Carbene: R_2CCa // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 45. P. 14676–14684.
 58. Fischer R. et al. THF Solvates of Extremely Soluble Bis(2,4,6-trimethylphenyl)calcium and Tris(2,6-dimethoxyphenyl)dicalcium Iodide // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2007. Vol. 46, № 10. P. 1618–1623.
 59. Fischer R. et al. Synthesis and Spectroscopic Properties of Arylcalcium Halides // *Organometallics*. 2006. Vol. 25, № 14. P. 3496–3500.
 60. Fischer R. et al. Synthese von 2,4,6-Trimethylphenylcalciumiodid und Zersetzung in THF-Lösung // *Angew. Chemie*. 2006. Vol. 118, № 4. P. 624–627.
 61. Datta S., Gamer M.T., Roesky P.W. Aminotroponimate calcium and strontium complexes // *Dalton. Trans.* 2008. № 21. P. 2839–2843.

62. 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) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 7. P. 1349–1356.
63. Kriek S. et al. Stable “Inverse” Sandwich Complex with Unprecedented Organocalcium(I): Crystal Structures of [(thf)₂Mg(Br)-C₆H₂-2,4,6-Ph₃] and [(thf)₃Ca{μ-C₆H₃-1,3,5-Ph₃}Ca(thf)₃] // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 8. P. 2977–2985.
64. Turner Z.R., Buffet J.-C. Group 1 and 2 cyclic (alkyl)(amino)carbene complexes // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 29. P. 12985–12989.
65. Arnold P.L. et al. Magnesium amido N-heterocyclic carbene complexes // *Dalton Trans.* 2008. № 28. P. 3739–3746.
66. Kennedy A.R. et al. N-Heterocyclic-Carbene-Induced Monomerization of Sterically Encumbered Dialkylmagnesium and Dialkylmanganese Polymers // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 2011, № 30. P. 4675–4679.
67. Koch A. et al. Alkaline Earth Metal–Carbene Complexes with the Versatile Tridentate 2,6-Bis(3-mesitylimidazol-2-ylidene)pyridine Ligand // *Organometallics*. 2017. Vol. 36, № 5. P. 994–1000.
68. Koch A. et al. Directed Ortho Calcination of 1,3-Bis(3-isopropylimidazol-2-ylidene)benzene // *Organometallics*. 2017. Vol. 36, № 15. P. 2811–2817.
69. Martínez-Martínez A.J. et al. Alkali-Metal-Mediated Magnesiations of an N-Heterocyclic Carbene: Normal, Abnormal, and “Paranormal” Reactivity in a Single Tritopic Molecule // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 47. P. 14075–14079.
70. Köhler M. et al. Trimethylsilylmethylcalcium Iodide, an Easily Accessible Grignard-Type Reagent of a Heavy Alkaline Earth Metal // *Organometallics*. 2016. Vol. 35, № 2. P. 242–248.
71. Westerhausen M. et al. Heavy Grignard Reagents: Synthesis, Physical and Structural Properties, Chemical Behavior, and Reactivity // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 7. P. 1456–1483.

72. Eaborn C., B. Hitchcock P. The first structurally characterised solvent-free ζ -bonded diorganocalcium, $\text{Ca}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ // *Chem. Commun.* 1997. № 20. P. 1961.
73. Li N., Guan B. A Dialkyl Calcium Carbene Adduct: Synthesis, Structure, and Catalytic Cross-Dehydrocoupling of Silanes with Amines // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 16. P. 2231–2235.
74. Arduengo A.J. et al. A stable carbene-alane adduct // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114, № 24. P. 9724–9725.
75. Arduengo A.J. et al. A carbene germanium diiodide adduct: model of the non-least-motion pathway for dimerization of singlet carbenes // *Inorg. Chem.* 1993. Vol. 32, № 9. P. 1541–1542.
76. Arduengo A.J. et al. Homoleptic carbene-silver(I) and carbene-copper(I) complexes // *Organometallics.* 1993. Vol. 12, № 9. P. 3405–3409.
77. Arduengo A.J. et al. Low-Coordinate Carbene Complexes of Nickel(0) and Platinum(0) // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116, № 10. P. 4391–4394.
78. Arduengo A.J., Tamm M., Calabrese J.C. A Bis(carbene) Adduct of Iodine(1+) // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116, № 8. P. 3625–3626.
79. Schumann H. et al. Organolanthanoid—Carbene-Adducts // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 1994. Vol. 33, № 17. P. 1733–1734.
80. Schumann H. et al. Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 911 Carben-Addukte des zweiwertigen Samariums und Ytterbiums // *Chem. Ber.* 1994. Vol. 127, № 12. P. 2369–2372.
81. Ferrence G.M. et al. Reaction of tetramethylimidazol-2-ylidene with $(\text{TptBu}, \text{Me})\text{YbE}(\text{thf})$ ($\text{E}=\text{I}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$): simple adduct and a hydrocarbyl tethered carbene ligand // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 418, № 1–2. P. 184–188.
82. Hasinoff L. et al. Application of the Sterically Demanding Hydrotris(3-tert-butyl-5-methylpyrazolyl)borate Ligand to Ln(II) Chemistry: Synthesis of a New Class of Mixed-Ligand Yb(II) Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116, № 19. P. 8833–8834.
83. Xie W., Hu H., Cui C. $[(\text{NHC})\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ -Catalyzed Cross-

- Dehydrogenative Coupling of Silanes with Amines // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 44. P. 11141–11144.
84. Schumann H. et al. Organolanthanoid-Carben-Addukte // *Angew. Chemie.* 1994. Vol. 106, № 17. P. 1829–1830.
85. Pindwal A., Ellern A., Sadow A.D. Homoleptic Divalent Dialkyl Lanthanide-Catalyzed Cross-Dehydrocoupling of Silanes and Amines // *Organometallics.* 2016. Vol. 35, № 11. P. 1674–1683.
86. Schumann H. et al. Organometallic Compounds of the Lanthanides. 181 Alkylanthanide Carbene Complexes // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2007. Vol. 633, № 5–6. P. 888–892.
87. Fegler W., Spaniol T.P., Okuda J. Trimethylsilylmethyl complexes of the rare-earth metals with sterically hindered N-heterocyclic carbene ligands: adduct formation and C–H bond activation // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39, № 29. P. 6774–6779.
88. Yuan J., Hu H., Cui C. N-Heterocyclic Carbene-Ytterbium Amide as a Recyclable Homogeneous Precatalyst for Hydrophosphination of Alkenes and Alkynes // *Chem. - A Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 16. P. 5778–5785.
89. Rabe G.W., Yap G.P.A., Rheingold A.L. Divalent Lanthanide Chemistry: Three Synthetic Routes to Samarium(II) and Ytterbium(II) Bis(phosphido) Species Including the Structural Characterization of $\text{Yb}[\text{PPh}_2]_2(\text{thf})_4$ and $\text{Sm}[\text{PPh}_2]_2(\text{N-MeIm})_4$ // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34, № 18. P. 4521–4522.
90. Rabe G.W., Riede J., Schier A. Divalent Lanthanide Phosphides. Synthesis and X-ray Crystal Structure Determination of $\text{Yb}[\text{PPh}_2]_2(\text{N-MeIm})_4$: The Missing Link 1 // *Main Gr. Chem.* 1996. Vol. 1, № 2. P. 273–277.
91. Hu H., Cui C. Synthesis of Calcium and Ytterbium Complexes Supported by a Tridentate Imino-Amidinate Ligand and Their Application in the Intermolecular Hydrophosphination of Alkenes and Alkynes // *Organometallics.* 2012. Vol. 31, № 3. P. 1208–1211.
92. Simler T. et al. Access to divalent lanthanide NHC complexes by redox-transmetallation from silver and CO_2 insertion reactions // *Chem. Commun.* 2019.

- Vol. 55, № 2. P. 222–225.
93. Garrison J.C., Youngs W.J. Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105, № 11. P. 3978–4008.
 94. Lin I.J.B., Vasam C.S. Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I) // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251, № 5–6. P. 642–670.
 95. Hahn F.E., Jahnke M.C. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2008. Vol. 47, № 17. P. 3122–3172.
 96. Lin J.C.Y. et al. Coinage Metal– N -Heterocyclic Carbene Complexes // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, № 8. P. 3561–3598.
 97. Vivancos Á., Segarra C., Albrecht M. Mesoionic and Related Less Heteroatom-Stabilized N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Catalysis, and Other Applications // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118, № 19. P. 9493–9586.
 98. Arnold P.L., Liddle S.T. F-block N-heterocyclic carbene complexes // *Chem. Commun.* 2006. № 38. P. 3959–3971.
 99. Arnold P.L., Casely I.J. F-Block N-Heterocyclic Carbene Complexes // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, № 8. P. 3599–3611.
 100. Pan Z. et al. Synthesis and Reactivity of N-heterocyclic Carbene Stabilized Lanthanide(II) Bis(amido) Complexes // *Organometallics.* 2021. Vol. 40, № 11. P. 1728–1734.
 101. Molander G.A., Dowdy E.D. Lanthanide- and Group 3 Metallocene Catalysis in Small Molecule Synthesis // *Top. Organomet. Chem.* 1999. Vol.2, P. 119–154.
 102. Evans W.J. et al. Trigonal-Planar versus Pyramidal Geometries in the Tris(ring) Heteroleptic Divalent Lanthanide Complexes $(C_5Me_5)Ln(\mu-\eta^6:\eta^1-Ph)_2BPh_2$: Crystallographic and Density Functional Theory Analysis // *Organometallics.* 2009. Vol. 28, № 20. P. 6073–6078.
 103. Saliu K.O. et al. Reactions of Scorpionate-Anchored Yttrium and Lutetium Dialkyls with Terminal Alkynes: From Bimetallic Complexes with Bridging Enynediyl Ligands to Monomeric Terminal Dialkynyl Complexes // *Organometallics.* 2010. Vol. 29, № 21. P. 4950–4965.
 104. Pan Z. et al. Cyclic (Alkyl)(amino)carbene Lanthanide Amides: Synthesis,

- Structure, and Catalytic Selective Hydrosilylation of Alkenes // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 17. P. 12696–12702.
105. Dyker C.A., Bertrand G. Soluble Allotropes of Main-Group Elements // *Science*. 2008. Vol. 321, № 5892. P. 1050–1051.
106. Kinjo R. et al. Synthesis and Characterization of a Neutral Tricoordinate Organoboron Isoelectronic with Amines // *Science*. 2011. Vol. 333, № 6042. P. 610–613.
107. Mondal K.C. et al. Conversion of a Singlet Silylene to a stable Biradical // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013. Vol. 52, № 6. P. 1801–1805.
108. Kundu S. et al. Organosilicon Radicals with Si–H and Si–Me Bonds from Commodity Precursors // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 32. P. 11028–11031.
109. Kundu S. et al. Synthesis and characterization of Lewis base stabilized mono- and di-organo aluminum radicals // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53, № 76. P. 10516–10519.
110. Müller C. et al. Synthesis, Structure, and Bonding Analysis of Tin(II) Dihalide and Cyclopentadienyltin(II) Halide (Alkyl)(amino)carbene Complexes // *Organometallics*. 2019. Vol. 38, № 5. P. 1052–1061.
111. Li Y. et al. Trapping a Silicon(I) Radical with Carbenes: A Cationic cAAC-Silicon(I) Radical and an NHC-Parent-Silyliumylidene Cation // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 26. P. 7573–7578.
112. Lavallo V. et al. A Rigid Cyclic (Alkyl)(amino)carbene Ligand Leads to Isolation of Low-Coordinate Transition-Metal Complexes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005. Vol. 44, № 44. P. 7236–7239.
113. Weinberger D.S. et al. Isolation of Neutral Mono- and Dinuclear Gold Complexes of Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013. Vol. 52, № 34. P. 8964–8967.
114. Ung G. et al. Two-Coordinate Fe⁰ and Co⁰ Complexes Supported by Cyclic (alkyl)(amino)carbenes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014. Vol. 53, № 32. P. 8427–8431.

115. Liu Q. et al. Hafnium(II) Complexes with Cyclic (Alkyl)(amino)carbene Ligation // *Organometallics*. 2018. Vol. 37, № 22. P. 4186–4188.
116. Paul U.S.D., Radius U. Synthesis and Reactivity of Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene Stabilized Nickel Carbonyl Complexes // *Organometallics*. 2017. Vol. 36, № 7. P. 1398–1407.
117. Du J. et al. Reactivity of a Two-Coordinate Cobalt(0) Cyclic (Alkyl)(amino)carbene Complex // *Organometallics*. 2020. Vol. 39, № 5. P. 729–739.
118. Anderson D.R. et al. Synthesis and Reactivity of Olefin Metathesis Catalysts Bearing Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2007. Vol. 46, № 38. P. 7262–7265.
119. Zeng X. et al. Synthesis of a Simplified Version of Stable Bulky and Rigid Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes, and Catalytic Activity of the Ensuing Gold(I) Complex in the Three-Component Preparation of 1,2-Dihydroquinoline Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 24. P. 8690–8696.
120. Zeng X. et al. Serendipitous Discovery of the Catalytic Hydroammoniation and Methylation of Alkynes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2010. Vol. 49, № 5. P. 942–945.
121. Kinjo R., Donnadiu B., Bertrand G. Gold-Catalyzed Hydroamination of Alkynes and Allenes with Parent Hydrazine // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011. Vol. 50, № 24. P. 5560–5563.
122. Mo Z. et al. Regio- and Stereoselective Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by Three-Coordinate Cobalt(I) Alkyl and Silyl Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 50. P. 17414–17417.
123. Marx V.M. et al. Cyclic Alkyl Amino Carbene (CAAC) Ruthenium Complexes as Remarkably Active Catalysts for Ethenolysis // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 6. P. 1919–1923.
124. Ung G., Peters J.C. Low-Temperature N₂ Binding to Two-Coordinate L₂Fe⁰ Enables Reductive Trapping of L₂FeN₂⁻ and NH₃ Generation // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 2. P. 532-535.

125. Rao B. et al. Cyclic (Amino)(aryl)carbenes (CAArCs) as Strong σ -Donating and π -Accepting Ligands for Transition Metals // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 49. P. 14915–14919.
126. Arduengo A.J. et al. Imidazolylidenes, imidazolinylienes and imidazolidines // *Tetrahedron.* 1999. Vol. 55, № 51. P. 14523–14534.
127. Gaillard S. et al. Synthesis and characterization of IPrMe-containing silver(I), gold(I) and gold(III) complexes // *Dalton Trans.* 2009. № 35. P. 6967–6971.
128. Kolychev E.L. et al. Six- and seven-membered ring carbenes: Rational synthesis of amidinium salts, generation of carbenes, synthesis of Ag(I) and Cu(I) complexes // *J. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 694, № 15. P. 2454–2462.
129. Starikova O. V. et al. Synthesis of 1,3-Dialkylimidazolium and 1,3-Dialkylbenzimidazolium Salts // *Russ. J. Org. Chem.* 2003. Vol. 39, № 10. P. 1467–1470.
130. Kuhn N., Kratz T. Synthesis of Imidazol-2-ylidenes by Reduction of Imidazole-2(3 *H*)-thiones // *Synthesis (Stuttg).* 1993. Vol. 1993, № 06. P. 561–562.
131. Goodwin C.A.P. et al. Investigation into the Effects of a Trigonal-Planar Ligand Field on the Electronic Properties of Lanthanide(II) Tris(silylamide) Complexes (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb) // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 10. P. 5959–5970.
132. Collins L.R. et al. Lactide polymerisation by ring-expanded NHC complexes of zinc // *Polyhedron.* 2016. Vol. 103. P. 121–125.
133. Sabater S. et al. Stoichiometric and Catalytic Reactivity of Ni(6-Mes)(PPh₃)₂ // *Organometallics.* 2017. Vol. 36, № 9. P. 1776–1783.
134. Evans W.J. et al. Synthesis and x-ray crystal structure of the divalent [bis(trimethylsilyl)amido] samarium complexes [(Me₃Si)₂N]₂Sm(THF)₂ and {[(Me₃Si)₂N]Sm(μ -I)(DME)(THF)}₂ // *Inorg. Chem.* 1988. Vol. 27, № 3. P. 575–579.
135. Bienfait A.M. et al. Trivalent Rare-Earth-Metal Bis(trimethylsilyl)amide Halide Complexes by Targeted Oxidations // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 9. P. 5204–5212.
136. Tilley T.D. et al. Crystal structure of

- bis(pentamethylcyclopentadienyl)bis(pyridine)ytterbium(II) // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21, № 7. P. 2647–2649.
137. Westerhausen M. Synthesis, properties, and reactivity of alkaline earth metal bis[bis(trialkylsilyl)amides] // *Coord. Chem. Rev.* 1998. Vol. 176, № 1. P. 157–210.
138. Gusarova N., Chernysheva N., Trofimov B. Catalyst- and Solvent-Free Addition of the P–H Species to Alkenes and Alkynes: A Green Methodology for C–P Bond Formation // *Synthesis (Stuttg.)*. 2017. Vol. 49, № 21. P. 4783–4807.
139. Delacroix O., Gaumont A. Hydrophosphination of Unactivated Alkenes, Dienes and Alkynes: A Versatile and Valuable Approach for the Synthesis of Phosphines // *Curr. Org. Chem.* 2005. Vol. 9, № 18. P. 1851–1882.
140. Oparina L. et al. Synthesis of Functional Tripodal Phosphines with Amino and Ether Groups by the Hydrophosphination of Trivinyl Ethers with Secondary Phosphines // *Synthesis (Stuttg.)*. 2014. Vol. 46, № 05. P. 653–659.
141. HOFF M.C., HILL P. Acid-Catalyzed Addition of Phosphine to Olefins // *J. Org. Chem.* 1959. Vol. 24, № 3. P. 356–359.
142. Trofimov B.A. et al. Nucleophilic addition of phosphine to aryl- and hetarylethenes a convenient synthesis of bis(2-arylalkyl)- and bis(2-hetaralkyl)phosphines // *Tetrahedron Lett.* 1994. Vol. 35, № 41. P. 7647–7650.
143. Gusarova N.K. et al. Hydrothiophosphorylation of Vinyl Sulfoxides: First Examples // *Synthesis (Stuttg.)*. 2005. Vol. 2005, № 18. P. 3103–3106.
144. Bunlaksananusorn T., Knochel P. t-BuOK-catalyzed addition phosphines to functionalized alkenes: a convenient synthesis of polyfunctional phosphine derivatives // *Tetrahedron Lett.* 2002. Vol. 43, № 33. P. 5817–5819.
145. Arbuzova S.N., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Nucleophilic and free-radical additions of phosphines and phosphine chalcogenides to alkenes and alkynes // *Arkivoc / ed. Begtrup M.* 2006. Vol. 2006, № 5. P. 12–36.
146. Perrier A. et al. n BuLi-Mediated Hydrophosphination: A Simple Route to Valuable Organophosphorus Compounds // *European J. Org. Chem.* 2010. Vol. 2010, № 8. P. 1562–1568.

147. Artem'ev A.V. et al. Reaction of primary phosphines with elemental sulfur and alkali metal hydroxides (MOH, M=Na, K, Cs): a novel and facile three-component synthesis of trithiophosphonates // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52, № 3. P. 398–400.
148. Coles N.T., Mahon M.F., Webster R.L. 1,1-Diphosphines and divinylphosphines via base catalyzed hydrophosphination // *Chem. Commun.* 2018. Vol. 54, № 74. P. 10443–10446.
149. Kissel A.A. et al. Metallacyclic yttrium alkyl and hydrido complexes: synthesis, structures and catalytic activity in intermolecular olefin hydrophosphination and hydroamination // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 27. P. 12137–12148.
150. Basalov I. V. et al. Amino Ether–Phenolato Precatalysts of Divalent Rare Earths and Alkaline Earths for the Single and Double Hydrophosphination of Activated Alkenes // *Organometallics.* 2016. Vol. 35, № 19. P. 3261–3271.
151. Basalov I. V. et al. Amido Ln(II) Complexes Coordinated by Bi- and Tridentate Amidinate Ligands: Nonconventional Coordination Modes of Amidinate Ligands and Catalytic Activity in Intermolecular Hydrophosphination of Styrenes and Tolane // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 3. P. 1236–1244.
152. Selikhov A.N. et al. Thermally Stable Ln(II) and Ca(II) Bis(benzhydryl) Complexes: Excellent Precatalysts for Intermolecular Hydrophosphination of C–C Multiple Bonds // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58, № 8. P. 5325–5334.
153. Anga S. et al. Calcium complexes with imino-phosphinanilido chalcogenide ligands for heterofunctionalisation catalysis // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 63. P. 57835–57843.
154. 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.
155. Crimmin M.R. et al. Calcium-Catalyzed Intermolecular Hydrophosphination // *Organometallics.* 2007. Vol. 26, № 12. P. 2953–2956.
156. Brinkmann C. et al. Heavier Alkaline Earth Catalysts for the Intermolecular Hydroamination of Vinylarenes, Dienes, and Alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* 2012.

- Vol. 134, № 4. P. 2193–2207.
157. Liu B. et al. Heteroleptic Alkyl and Amide Iminoanilide Alkaline Earth and Divalent Rare Earth Complexes for the Catalysis of Hydrophosphination and (Cyclo)Hydroamination Reactions // *Chem. - A Eur. J.* 2013. Vol. 19, № 40. P. 13445–13462.
 158. Basalov I. V. et al. Divalent Heteroleptic Ytterbium Complexes – Effective Catalysts for Intermolecular Styrene Hydrophosphination and Hydroamination // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 3. P. 1654–1661.
 159. Basalov I. V. et al. Highly Active, Chemo- and Regioselective Yb II and Sm II Catalysts for the Hydrophosphination of Styrene with Phenylphosphine // *Chem. - A Eur. J.* 2015. Vol. 21, № 16. P. 6033–6036.
 160. Bissessar D. et al. Catalyst-free hydrophosphination of alkenes in presence of 2-methyltetrahydrofuran: a green and easy access to a wide range of tertiary phosphines // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9, № 47. P. 27250–27256.
 161. Moglie Y. et al. Catalyst- and solvent-free hydrophosphination and multicomponent hydrothiophosphination of alkenes and alkynes // *Green Chem.* 2016. Vol. 18, № 18. P. 4896–4907.
 162. Ghebreab M.B., Bange C.A., Waterman R. Intermolecular Zirconium-Catalyzed Hydrophosphination of Alkenes and Dienes with Primary Phosphines // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 26. P. 9240–9243.
 163. Bange C.A., Waterman R. Zirconium-Catalyzed Intermolecular Double Hydrophosphination of Alkynes with a Primary Phosphine // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, № 10. P. 6413–6416.
 164. Bange C.A. et al. Light-Driven, Zirconium-Catalyzed Hydrophosphination with Primary Phosphines // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, № 7. P. 6230–6238.
 165. Lapshin I.V. et al. Amido Ca and Yb(II) Complexes Coordinated by Amidine-Amidopyridinate Ligands for Catalytic Intermolecular Olefin Hydrophosphination // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 5. P. 2942–2952.
 166. Tolpygin A.O. et al. Calcium Amido Complexes Coordinated by Tridentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structures and Catalytic Activity in Olefin

- Hydrophosphination and Polymerization of Cyclic Esters // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 39–40. P. 4289–4296.
167. De Tullio M. et al. Structural and Mechanistic Insights into s-Block Bimetallic Catalysis: Sodium Magnesiate-Catalyzed Guanylation of Amines // *Chem. - A Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 49. P. 17646–17656.
168. Roşca S.-C. et al. Potassium and Well-Defined Neutral and Cationic Calcium Fluoroalkoxide Complexes: Structural Features and Reactivity // *Organometallics.* 2014. Vol. 33, № 20. P. 5630–5642.
169. Sarazin Y., Carpentier J.-F. Calcium, Strontium and Barium Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Synthesis // *Chem. Rec.* 2016. Vol. 16, № 6. P. 2482–2505.
170. Bent H.A. An Appraisal of Valence-bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-row elements. // *Chem. Rev.* 1961. Vol. 61, № 3. P. 275–311.
171. Meng G. et al. A simple ^1H NMR method for determining the σ -donor properties of N-heterocyclic carbenes // *Tetrahedron Lett.* 2019. Vol. 60, № 4. P. 378–381.
172. Costa E. et al. Self-replication of tris(cyanoethyl)phosphine catalysed by platinum group metal complexes // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997. № 22. P. 4277–4282.
173. Costa E., Pringle P.G., Worboys K. Chemoselective platinum(0)-catalysed hydrophosphination of ethyl acrylate // *Chem. Commun.* 1998. № 1. P. 49–50.
174. Hoye P.A.T. et al. Hydrophosphination of formaldehyde catalysed by tris-(hydroxymethyl)phosphine complexes of platinum, palladium or nickel // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993. № 2. P. 269–274.
175. Herrmann W.A. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002. Vol. 41, № 8. P. 1290–1309.
176. Gao P. et al. Developing NHC-Iridium Catalysts for the Highly Efficient Enantioselective Intramolecular Hydroamination Reaction // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, № 9. P. 6060–6064.
177. Ansell M.B., Navarro O., Spencer J. Transition metal catalyzed element–element' additions to alkynes // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 336. P. 54–77.

178. Kantchev E.A.B., O'Brien C.J., Organ M.G. Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions—A Synthetic Chemist's Perspective // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2007. Vol. 46, № 16. P. 2768–2813.
179. 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.
180. Peris E. Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118, № 19. P. 9988–10031.
181. Hopkinson M.N. et al. An overview of N-heterocyclic carbenes // *Nature.* 2014. Vol. 510, № 7506. P. 485–496.
182. Samojłowicz C., Bieniek M., Grela K. Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, № 8. P. 3708–3742.
183. Vougioukalakis G.C., Grubbs R.H. Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, № 3. P. 1746–1787.
184. Fortman G.C., Nolan S.P. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, № 10. P. 5151–5169.
185. Ogba O.M. et al. Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47, № 12. P. 4510–4544.
186. Patel D. et al. Bifunctional yttrium(III) and titanium(IV) NHC catalysts for lactide polymerisation // *Chem. Commun.* 2006. № 10. P. 1124–1126.
187. 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.
188. Burés J. A Simple Graphical Method to Determine the Order in Catalyst // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. Vol. 55, № 6. P. 2028–2031.
189. Alder R.W., Allen P.R., Williams S.J. Stable carbenes as strong bases // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. № 12. P. 1267-1268.

190. Martin D., Soleilhavoup M., Bertrand G. Stable singlet carbenes as mimics for transition metal centers // *Chem. Sci.* 2011. Vol. 2, № 3. P. 389–399.
191. Bispinghoff M. et al. Carbene insertion into a P–H bond: parent phosphinidene–carbene adducts from PH_3 and bis(phosphinidene)mercury complexes // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, № 14. P. 5999–6003.
192. Blackaby W.J.M. et al. N-Heterocyclic Carbene Non-Innocence in the Catalytic Hydrophosphination of Alkynes // *ChemCatChem.* 2019. Vol. 11, № 7. P. 1893–1897.
193. Rosenberg L. Mechanisms of Metal-Catalyzed Hydrophosphination of Alkenes and Alkynes // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3, № 12. P. 2845–2855.
194. Behrle A.C., Schmidt J.A.R. Insertion Reactions and Catalytic Hydrophosphination of Heterocumulenes using α -Metalated N, N-Dimethylbenzylamine Rare-Earth-Metal Complexes // *Organometallics.* 2013. Vol. 32, № 5. P. 1141–1149.
195. Ward B.J., Hunt P.A. Hydrophosphination of Styrene and Polymerization of Vinylpyridine: A Computational Investigation of Calcium-Catalyzed Reactions and the Role of Fluxional Noncovalent Interactions // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, № 1. P. 459–468.
196. Li J.-N. et al. What are the pKa values of organophosphorus compounds? // *Tetrahedron.* 2006. Vol. 62, № 18. P. 4453–4462.
197. Casares J.A. et al. $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py})_n\text{Ph}_{3-n}$ (Py = 2-Pyridyl; n = 1, 2, 3) as Chelating and as Binucleating Ligands for Palladium // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36, № 23. P. 5251–5256.
198. Reznikov A.I. et al. Pt(II) and Pd(II) Complexes with (2-Bromo-1-phenylvinyl)diphenylphosphine and Tris(Z-styryl)phosphine // *Russ. J. Gen. Chem.* 2005. Vol. 75, № 5. P. 694–696.
199. Magill A.M. et al. Palladium(II) complexes containing mono-, bi- and tridentate carbene ligands. Synthesis, characterisation and application as catalysts in C–C coupling reactions // *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 617–618. P. 546–560.
200. Tulloch A.A.D. et al. Structural Diversity in Pyridine- N -Functionalized Carbene

- Copper(I) Complexes // *Organometallics*. 2001. Vol. 20, № 10. P. 2027–2031.
201. Zhang X. et al. New structural motifs of silver and gold complexes of pyridine-functionalized benzimidazolylidene ligands // *J. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 694, № 15. P. 2359–2367.
202. Warsink S. et al. Bulky Picolyl Substituted NHC Ligands and Their Pd 0 Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 2010, № 35. P. 5556–5562.
203. Liu Q.-X. et al. Silver(I), mercury(II) and palladium(II) complexes of functionalized N-heterocyclic carbenes: Synthesis, structural studies and catalytic activity // *Inorganica Chim. Acta*. 2011. Vol. 376, № 1. P. 437–445.
204. Fernández F.E., Puerta M.C., Valerga P. Picolyl–NHC Hydrotris(pyrazolyl)borate Ruthenium(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Reactivity with Small Molecules // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 8. P. 4396–4410.
205. Fernández F.E., Puerta M.D.C., Valerga P. Functionalized N-Heterocyclic Carbene Nonspectator Ligands upon Internal Alkyne Activation Reactions // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 11. P. 6502–6509.
206. Hu J.-R. et al. Ag(I)-catalyzed C–H borylation of terminal alkynes // *Tetrahedron*. 2014. Vol. 70, № 35. P. 5815–5819.
207. Lake B.R.M., Willans C.E. Remarkable Stability of Copper(II)–N-Heterocyclic Carbene Complexes Void of an Anionic Tether // *Organometallics*. 2014. Vol. 33, № 8. P. 2027–2038.
208. Prokopchuk D.E. et al. Intramolecular C-H/O-H Bond Cleavage with Water and Alcohol Using a Phosphine-Free Ruthenium Carbene NCN Pincer Complex // *Chem. - A Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 51. P. 16960–16968.
209. Elser I. et al. Molybdenum Imido Alkylidene Complexes Containing N- and C-Chelating N-Heterocyclic Carbenes // *Organometallics*. 2016. Vol. 35, № 24. P. 4106–4111.
210. Liang Q., Song D. Reactivity of Fe and Ru Complexes of Picolyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Ligand: Diverse Coordination Modes and Small Molecule Binding // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 19. P. 11956–11970.
211. Tulloch A.A.D. et al. Pyridine functionalised N-heterocyclic carbene complexes

- of palladium // Chem. Commun. 2000. № 14. P. 1247–1248.
212. O’Hearn D.J., Singer R.D. Direct Synthesis of a Copper(II) N-Heterocyclic Carbene Complex in Air // Organometallics. 2017. Vol. 36, № 17. P. 3175–3177.
213. Liang Q., Liu N.J., Song D. Constructing reactive Fe and Co complexes from isolated picolyl-functionalized N-heterocyclic carbenes // Dalton Trans. 2018. Vol. 47, № 29. P. 9889–9896.
214. Tulloch A.A.D. et al. N-Functionalised heterocyclic carbene complexes of silver // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. № 24. P. 4499–4506.
215. Winston S. et al. Picoline and pyridine functionalised chelate N-heterocyclic carbene complexes of nickel: synthesis and structural studies // Polyhedron. 2004. Vol. 23, № 17. P. 2813–2820.
216. Mercks L. et al. Piano-Stool Iron(II) Complexes as Probes for the Bonding of N - Heterocyclic Carbenes: Indications for π -Acceptor Ability // Organometallics. 2006. Vol. 25, № 23. P. 5648–5656.
217. Liu B., Chen W., Jin S. Synthesis, Structural Characterization, and Luminescence of New Silver Aggregates Containing Short Ag–Ag Contacts Stabilized by Functionalized Bis(N -heterocyclic carbene) Ligands // Organometallics. 2007. Vol. 26, № 15. P. 3660–3667.
218. Wang C.-Y. et al. Palladium(II) complexes containing a bulky pyridinyl N-heterocyclic carbene ligand: Preparation and reactivity // J. Organomet. Chem. 2007. Vol. 692, № 18. P. 3976–3983.
219. Li F., Bai S., Hor T.S.A. Benzenimidazole-Functionalized Imidazolium-Based N-Heterocyclic Carbene Complexes of Silver(I) and Palladium(II): Isolation of a Ag₃ Intermediate toward a Facile Transmetalation and Suzuki Coupling // Organometallics. 2008. Vol. 27, № 4. P. 672–677.
220. Jahnke M.C., Pape T., Hahn F.E. Synthesis and Catalytic Application of Palladium Complexes with Picoline-Functionalized Benzimidazolin-2-ylidene Ligands // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 2009, № 13. P. 1960–1969.
221. Liang Q. et al. Unusual Rearrangement of an N -Donor-Functionalized N - Heterocyclic Carbene Ligand on Group 8 Metals // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol.

- 140, № 4. P. 1263–1266.
222. Evjen S., Fiksdahl A. Syntheses of polyalkylated imidazoles // *Synth. Commun.* 2017. Vol. 47, № 15. P. 1392–1399.
223. Çetinkaya B. et al. Synthesis and structures of 1,3,1',3'-tetrabenzyl-2,2'-biimidazolidinylidenes (electron-rich alkenes), their amination intermediates and their degradation products // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1998. № 13. P. 2047–2054.
224. Holtgrewe C. et al. Rearrangement of Electron-Rich N-Allyldibenzotetraazafulvalenes –An Experimental and Theoretical Study // *European J. Org. Chem.* 2006. Vol. 2006, № 14. P. 3116–3124.
225. Aakeröy C.B., Wijethunga T.K., Desper J. Molecular electrostatic potential dependent selectivity of hydrogen bonding // *New J. Chem.* 2015. Vol. 39, № 2. P. 822–828.
226. Evans K.J. et al. Lithium Complexes with Bridging and Terminal NHC Ligands: The Decisive Influence of an Anionic Tether // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 46. P. 4894–4901.
227. Liu B. et al. Dinuclear Copper(I) Complexes of Phenanthrolyl-Functionalized NHC Ligands // *Organometallics.* 2013. Vol. 32, № 19. P. 5451–5460.
228. Thoi V.S., Chang C.J. Nickel N-heterocyclic carbene–pyridine complexes that exhibit selectivity for electrocatalytic reduction of carbon dioxide over water // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47, № 23. P. 6578–6580.
229. Jochmann P. et al. Calcium-Mediated Dearomatization, C–H Bond Activation, and Allylation of Alkylated and Benzannulated Pyridine Derivatives // *Chem. - A Eur. J.* 2011. Vol. 17, № 43. P. 12115–12122.
230. Jochmann P. et al. Insertion of Pyridine into the Calcium Allyl Bond: Regioselective 1,4-Dihydropyridine Formation and C-H Bond Activation // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2010. Vol. 49, № 42. P. 7795–7798.
231. Zou J. et al. Unusual Redox Chemistry of Ytterbium Carbazole–Bis(oxazoline) Compounds: Oxidative Coupling of Primary Phosphines by an Ytterbium Carbazole–Bis(oxazoline) Dialkyl // *Organometallics.* 2013. Vol. 32, № 21. P.

- 6532–6540.
232. 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.
233. Evans W.J. et al. Heteroleptic and heterometallic divalent lanthanide bis(trimethylsilyl)amide complexes: mixed ligand, inverse sandwich, and alkali metal derivatives // *Polyhedron*. 2001. Vol. 20, № 19. P. 2483–2490.
234. Datta S., Gamer M.T., Roesky P.W. Aminotroponimate Complexes of the Heavy Alkaline Earth and the Divalent Lanthanide Metals as Catalysts for the Hydroamination/Cyclization Reaction // *Organometallics*. 2008. Vol. 27, № 6. P. 1207–1213.
235. Koch A. et al. Direct Synthesis of Heavy Grignard Reagents: Challenges, Limitations, and Derivatization // *Chem. – A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 63. P. 16840–16850.
236. Kriek S. et al. Synthesis and catalytic activity of tridentate *N*-(2-pyridylethyl)-substituted bulky amidinates of calcium and strontium // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48, № 7. P. 2479–2490.
237. Xu F.-B. et al. Formation of Group 11 Metal(I)-Arene Complexes: Bonding Mode and Molecule-Responsive Spectral Variations // *Organometallics*. 2003. Vol. 22, № 4. P. 633–640.
238. Lyle S.J., Rahman M.M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—IA comparison of direct methods // *Talanta*. 1963. Vol. 10, № 11. P. 1177–1182.
239. GILBERT A.B. Micro Determination of Calcium // *Nature*. 1959. Vol. 183, № 4665. P. 888–888.
240. Bruker (2018). APEX3 // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2018.
241. Rigaku Oxford Diffraction (2015). CrysAlisPro Software System, Version 1.171.38.46 // Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland. 2015.
242. Krause L. et al. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48, №

1. P. 3–10.
243. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
244. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
245. Farrugia L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32, № 4. P. 837–838.
246. Zsolnai L., Pntzkow H. ZORTEP, ORTEP-Program for PC // *Universität Heidelberg.* 1994.
247. Girard P., Namy J.L., Kagan B. Divalent Lanthanide Derivatives in Organic Synthesis. 1. Mild Preparation of SmI₂ and YbI₂ and Their Use as Reducing or Coupling Agents // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, № 8. P. 2693–2698.
248. Tilley T.D., Andersen R.A., Zalkin A. Tertiary Phosphine Complexes of the f-Block Metals. Crystal Structure of Yb[N(SiMe₃)₂]₂[Me₂PCH₂CH₂PMe₂]: Evidence for a Ytterbium-γ-Carbon Interaction // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. Vol. 104, № 13. P. 3725–3727.
249. Zhang Z. et al. Syntheses, structures and anion exchange properties of accommodative silver chains using a positively charged and flexible ligand // *Inorganica Chim. Acta.* 2015. Vol. 434. P. 158–171.
250. Brandsma L. et al. A CONVENIENT SYNTHESIS OF TERTIARY PHOSPHINES FROM RED PHOSPHORUS AND ARYL- OR HETEROARYLETHENES // *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 1997. Vol. 126, № 1. P. 125–128.
251. Spiegel G.U., Stelzer O. PH-funktionelle Phosphane mit α- und β-ständigen 2-Pyridylsubstituenten 2-C₅H₄N-[CH₂]_n-PRH (R = H, iPr, tBu, Ph, 2-C₅H₄N-[CH₂]_n; n = 1, 2) / PH-Functional Phosphanes with 2-Pyridyl Substituents in α- or β-Position 2-C₅H₄N-[CH₂]_n-P // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* 1987. Vol. 42, № 5. P. 579–588.
252. de Quadras L. et al. Monophosphine and diphosphine ligands for diplatinum

- polyynediyl complexes: Efficient syntheses of new functionality-containing systems and model compounds // *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692, № 9. P. 1859–1870.
253. Cao K., Wang X. End Group Functionalization of PFpP Macromolecules Via Fp Migration Insertion Reactions // *Macromol. Rapid Commun.* 2016. Vol. 37, № 3. P. 246–250.
254. Novas B.T., Bange C.A., Waterman R. Photocatalytic Hydrophosphination of Alkenes and Alkynes Using Diphenylphosphine and Triamidoamine-Supported Zirconium // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 11–12. P. 1640–1643.
255. Li P., Wischert R., Métivier P. Mild Reduction of Phosphine Oxides with Phosphites To Access Phosphines // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 50. P. 15989–15992.
256. Clarke E.F. et al. The synthesis of P-stereogenic MOP analogues and their use in rhodium catalysed asymmetric addition // *J. Organomet. Chem.* 2011. Vol. 696, № 23. P. 3608–3615.
257. Zhang Y. et al. Hydrophosphination of alkenes and alkynes with primary phosphines catalyzed by zirconium complexes bearing aminophenolato ligands // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47, № 27. P. 9090–9095.
258. Busacca C. et al. Reduction of Phosphinites, Phosphinates, and Related Species with DIBAL-H // *Synlett.* 2009. Vol. 2009, № 02. P. 287–291.

Список публикаций автора по теме диссертации**Статьи в журналах**

1. **Lapshin I.V.**, Cherkasov A. V., Lyssenko K. A., Fukin G. K., Trifonov A. A. N-Heterocyclic Carbene-Coordinated M(II) (M = Yb, Sm, Ca) Bisamides: Expanding the Limits of Intermolecular Alkene Hydrophosphination // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61. P. 9147–9161.
2. **Лапшин И. В.**, Черкасов А. В., Трифонов А. А. Синтез и строение хлорида 4,5-диметил-1,3-бис(пиридин-2-илметил)-1H-имидазолия и 1,1'-бис(пиридин-2-илметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазола) // *Изв. АН, Сер. хим.* 2021. Т. 10. С. 1957–1963.
3. **Lapshin I. V.**, Cherkasov A. V., Asachenko A. F., Trifonov A. A. Ln(II) amido complexes coordinated by ring-expanded N-heterocyclic carbenes – promising catalysts for olefin hydrophosphination // *Chem. Commun.* 2020. Vol. 56. P. 12913–12916.
4. **Lapshin I. V.**, Cherkasov A. V., Lyssenko K. A., Trifonov A. A. Ca^{II}, Yb^{II} and Sm^{II} Bis(Amido) Complexes Coordinated by NHC Ligands: Efficient Catalysts for Highly Regio- and Chemoselective Consecutive Hydrophosphinations with PH₃ // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. P. 459-463.
5. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А., Кисель А. А. Комплексы редко- и щелочноземельных элементов в катализе межмолекулярного гидрофосфинирования кратных связей С–С // *Вестник РФФИ.* 2019. Т. 2, № 102. С. 58–73.

Тезисы докладов

1. **Лапшин И. В.**, Басалов И. В., Трифонов А. А. Межмолекулярное гидрофосфинирование алкенов, алкинов и диенов на комплексах двухвалентных лантаноидов и кальция // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP». 20–23 ноября 2017. Россия, Москва. Сборник тезисов. С. 108.

2. **Лапшин И. В.**, Басалов И. В., Трифонов А. А. Межмолекулярное гидрофосфинирование алкенов и алкинов на комплексах двухвалентных лантаноидов и кальция // Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель». 15–16 февраля 2018. Россия, Москва. Сборник тезисов. С. 71–72.
3. **Лапшин И. В.**, Басалов И. В., Трифонов А. А. Межмолекулярное гидрофосфинирование алкенов и алкинов на комплексах двухвалентных лантаноидов и кальция // XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). 15–17 мая 2018. Россия, Нижний Новгород. Сборник тезисов. С. 137.
4. **Лапшин И. В.**, Басалов И. В., Трифонов А. А. Межмолекулярное гидрофосфинирование алкенов и алкинов на комплексах кальция и двухвалентных лантаноидов // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки. 22–23 мая 2018. Россия, Нижний Новгород. Сборник тезисов. С. 75–76.
5. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А. Амидные комплексы кальция и двухвалентных лантаноидов в качестве катализаторов межмолекулярного гидрофосфинирования // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP». 19–21 ноября 2018. Россия, Москва. Сборник тезисов. С. 250–251.
6. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А. Комплексы Ln(II) и Ca(II), содержащие карбеновые лиганды - эффективные катализаторы селективного гидрофосфинирования алкенов и алкинов фосфином (PH₃). // Всероссийская конференция "V Российский день редких земель" 14–15 февраля 2019. Россия, Нижний Новгород. Сборник тезисов. С. 33–34.
7. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А. Комплексы Ln(II) и Ca, содержащие ННС лиганды – эффективные катализаторы селективного гидрофосфинирования алкенов и алкинов // Всероссийская конференция «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных

- химических систем» (ChemSci-2019). 13–17 мая 2019. Россия, Москва. Сборник тезисов. С. 122.
8. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А. Амидные комплексы Ca и Ln(II) с NHC-лигандами – эффективные катализаторы гидрофосфинирования алкенов и алкинов // XXIV Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные и математические науки). 22-23 мая 2019. Россия, Нижний Новгород. Сборник тезисов. С. 147–148.
 9. **Lapshin I. V.**, Trifonov A. A. Divalent lanthanides and alkaline-earth metal complexes coordinated by NHC ligands – efficient catalysts for highly regio- and chemoselective hydrophosphinations with PH_3 // 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference. 24–28 June 2019. Russia, Moscow. Book of Abstracts. P. 157.
 10. **Lapshin I. V.**, Trifonov A. A. Divalent lanthanides and alkaline-earth metal complexes coordinated by NHC ligands – efficient catalyst for highly region- and chemoselective hydrophosphinations with phosphine // ChemShip-2019/Topical Problems of Modern Chemistry International conference «Organometallic Chemistry Around the World» (7th Razuvaev Lectures). 16–21 September 2019. Russia, Nizhny Novgorod. Book of Abstracts. – P. 111.
 11. **Lapshin I. V.**, Trifonov A. A. Divalent ytterbium, samarium and calcium complexes coordinated by NHC ligands – versatile catalysts for highly region- and chemoselective hydrophosphinations // International conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019». – 18–22 November 2019. Russia, Moscow. Book of Abstracts. P. 185.
 12. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А. Амидные комплексы двухвалентных лантаноидов, содержащие координированные NHC-лиганды с расширенным циклом // Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020». 10–27 ноября 2020. Россия, Москва. Сборник тезисов. С. 832.
 13. **Лапшин И. В.**, Селихов А. А. Трифонов А. А. Комплексы редкоземельных металлов и кальция в каталитическом образовании связей C-C и C-P // II Научная конференция «Динамические процессы в химии

- элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. 11–13 ноября 2020. Россия, Казань. Сборник тезисов. С. 10.
14. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А. Изоструктурные комплексы кальция и двухвалентного иттербия с гемилабильными пинцерными ННС-лигандами // II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. 11–13 ноября 2020. Россия, Казань. – Сборник тезисов. С. 125.
 15. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А. Новые изоструктурные комплексы Са и Yb(II) с гемилабильным ННС-лигандом пинцерного типа // XXV Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки. 10–13 ноября 2020. Россия, Нижний Новгород. Сборник тезисов. С. 167–168.
 16. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А. Комплексы кальция и иттербия(II) с гемилабильным пинцерным ННС-лигандом // Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2021». 12–23 апреля 2021. Россия, Москва. Сборник тезисов. С. 629.
 17. **Лапшин И. В.**, Трифонов А. А. Комплексы кальция и иттербия(II) с пинцерным гемилабильным N-гетероциклическим карбеновым лигандом // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). 20–22 апреля 2021. Россия, Нижний Новгород. Сборник тезисов. С. 87.
 18. **Lapshin I. V.**, Trifonov A. A. Calcium, ytterbium(II) and samarium(II) bis(amido) complexes coordinated by NHC ligands – versatile catalysts for hydrophosphinations with PH_3 // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». 6–10 September 2021. Russia, Saint Petersburg. Book of Abstracts. P. 261.