

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

На правах рукописи

РАДЬКОВА НАТАЛЬЯ ЮРЬЕВНА

**Комплексы лантаноидов, содержащие полидентатные N,N,N-, N,N,O-,
N,N,N,O- лиганды: синтез, строение, реакционная способность**

1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2023

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 ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, заведующий лабораторией металлокомплексного катализа ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Оглавление

Введение.....	5
Глава I. Литературный обзор	14
1.1 Алкильные производные редкоземельных металлов, содержащие N,N,C-, N,N,N-, N,N,O-тридентатные амидинатные лиганды	14
1.2 Алкильные производные редкоземельных элементов, содержащие Tr ^{R,R'} скорпионатные лиганды	23
1.3 Алкильные производные редкоземельных элементов, содержащие тридентатные N,N,C-, N,N,N-, N,N,O- гетероскорпионатные лиганды	31
1.4 Алкильные производные редкоземельных элементов, содержащие тетрадентатные N,N,N,N-, O,N,O,O-, S,S,N,O-, O,N,O,N-гетероскорпионатные лиганды	34
1.5 Амидные производные редкоземельных элементов, содержащие N,N,O-, N,N,N-, O,N,N,O-полидентатные амидинатные лиганды	40
1.6 Амидные производные редкоземельных элементов, содержащие N,N,O-, N,N,O,O-, O,O,N,O-полидентатные скорпионатные лиганды.....	43
1.7 Боргидридные производные редкоземельных элементов, содержащие O,N,N,O-, N,N,N,N-, O,O,N,O-полидентатные лиганды	50
Глава II. Результаты и их обсуждение	55
2.1 Синтез алкильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды	56
2.2 Синтез бисалкильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-гетероскорпионатный лиганд	77
2.3 Синтез амидных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды.....	83

2.4 Синтез боргидридных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды	87
2.5 Синтез боргидридных комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных N,N,O-, N,N,N,O-гетероскорпионатными лигандами	92
2.6 Полимеризация изопрена, инициируемая алкильными комплексами трехвалентных лантаноидов	100
2.7 Каталитическая активность алкильных комплексов в гидросилилировании кратных связей С-С.....	123
2.8 Полимеризация с раскрытием цикла рац-лактида и ε-капролактона, инициируемая амидными комплексами редкоземельных элементов	130
2.9 Полимеризация с раскрытием цикла рац-лактида и ε-капролактона, инициируемая боргидридными комплексами редкоземельных элементов.....	140
Глава III. Экспериментальная часть.....	150
3.1 Физико-химические методы исследования.....	150
3.2 Исходные вещества и реагенты.....	152
3.3 Методики синтеза.....	153
Выводы.....	175
Приложения.....	178
Литература.....	181
Список публикаций автора по теме диссертации.....	211

Введение

Актуальность темы исследования. Одна из особенностей редкоземельных металлов (РЗМ), определяющих уникальность их свойств, заключается в схожести (почти идентичности) их химических свойств, при значительном изменении величин ионных радиусов (лантаноидное сжатие) [1] в ряду от La до Lu [1–6]. В силу больших ионных радиусов [2–4], высокой электроположительности и Льюисовской кислотности ионов лантаноидов [7], высокой степени ионности связи металл-лиганд и, как результат, лёгкости диссоциации этих связей и протекания реакций симметризации/десимметризации смешаннолигандных соединений, стабильность и реакционная способность органических производных этих металлов в значительной степени определяются координационной и стерической насыщенностью металлоцентра [6, 8–10]. С целью блокирования реакции перераспределения лигандов для синтеза комплексов редкоземельных металлов необходимо использовать определенные типы лигандных систем. Лиганды должны содержать атомы, являющиеся жесткими кислотами Льюиса, для образования прочных координационных связей, а также как минимум одну прочную ковалентную связь, тем самым обеспечивая кинетическую стабильность образующихся комплексов [11–15]. Геометрия координационной сферы металлоцентра, создаваемая рационально подобранным лигандным окружением, оказывает решающее влияние как на устойчивость органических производных РЗМ, так и на их реакционную способность и каталитическую активность [16–21]. Таким образом, лиганд должен обеспечивать координационное и стерическое насыщение сферы металла, что важно для создания «одноцентровых» (single-site) катализаторов, что является залогом высокой селективности [22–26].

За последние два десятилетия в области химии РЗМ отмечен впечатляющий прогресс, связанный с дизайном и использованием новых полидентатных лигандных систем [8, 27–30]. Наиболее часто используемыми в химии РЗМ N-содержащими лигандами являются амидинатные [31–34], гуанидинатные [27, 32–34], амидопиридинатные [35–38] и β -дикетоиминатные [39–44] а также

скорпионатные [45, 46]. Скорпионатные лиганды, впервые появившиеся в работах Трофименко еще в 1966 году, в последние годы приобретают все большую популярность в химии переходных металлов и лантаноидов, благодаря своей способности координироваться с ионами металлов по κ^3 -типу [45–52]. Используемые в химии редкоземельных металлов скорпионатные лиганды представлены преимущественно трис(пиразолил)боратными анионами [46, 53–57] и их нейтральными структурными аналогами на базе трис(пиразолил)метана [49, 58]. Также известны примеры соединений с гетероскорпионатными лигандами бис(пиразолил)метанового ряда [48, 50, 53, 54, 59–61], содержащими дополнительную функциональную группу, способную к ковалентному связыванию с ионом металла. Благодаря наличию «жестких» донорных атомов, гетероскорпионаты также являются прекрасным лигандным окружением для редкоземельных металлов [59–61].

Данные лигандные системы были успешно использованы для синтеза высокореакционноспособных алкильных [11, 27, 36, 62], катионных алкильных [11, 27], гидридных [27, 36, 63–66], амидных [18, 67, 68] и боргидридных производных [18, 69–73] редкоземельных металлов. Амидинатные и скорпионатные лиганды характеризуются возможностью тонкой настройки их электронных и стерических свойств и, как следствие, контроля координационной сферы металла.

Алкильные, амидные и боргидридные комплексы металлов 3 группы и лантаноидов интенсивно изучаются в качестве компонентов каталитических систем полимеризации диенов [11, 20, 74–77] и циклических эфиров [18, 78–81], а также в реакциях образования связей C–E (E = Si, N, P, S) [82–83]. В зависимости от природы иницирующей группы, гетеролептические комплексы лантаноидов L_nLnX (L = вспомогательный лиганд, X = иницирующая группа) могут применяться в качестве эффективных катализаторов для полимеризации как неполярных (олефины, сопряженные диены) [11], так и полярных (акрилаты, циклические сложные эфиры и амиды) мономеров [18]. Кроме того, двух- и трехкомпонентные системы, содержащие алкильные комплексы лантаноидов в

сочетании с сокатализаторами (бораты и алкильные производные алюминия), способны катализировать полимеризацию диенов, при которой обеспечивается высокий контроль над молекулярной массой образующихся полимеров [11, 84, 85].

В этой связи синтез и исследование закономерностей координации три- и тетра- N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O- гетероскорпионатных, амидинатных лигандов с ионами РЗЭ, разработка методов стабилизации высокореакционноспособных комплексов методами молекулярного дизайна является актуальной фундаментальной задачей. В то же время, создание катализаторов полимеризации изопрена, *rac*-лактида и ϵ -капролактона, а также гидросилилирования олефинов на основе комплексов редкоземельных металлов является актуальной прикладной задачей.

Степень разработанности темы

До настоящего исследования в современной литературе накоплен большой объем информации о синтезе, строении и каталитической активности алкильных, амидных и боргидридных комплексов редкоземельных металлов с различными полидентатными азотсодержащими лигандами. Вместе с тем, несмотря на наличие большого числа исследований в этой области, координация 1,3,5-триазапентаденильных лигандов на редкоземельные металлы оставалась абсолютно неисследованной и изучалась исключительно для производных d-переходных металлов. Существует большое число публикаций о применении производных лантаноидов с полидентатными азотсодержащими лигандами в каталитических превращениях широкого круга субстратов – в частности, в реакциях полимеризации диенов и циклических эфиров. Необходимость контроля над активностью и селективностью каталитических процессов обуславливает значимость модификации электронных и стерических параметров лигандных систем методами молекулярного дизайна. Данный подход позволяет проводить процесс полимеризации в контролируемом режиме и получать полимеры с заданными характеристиками.

Цель работы:

Синтез, исследование строения и каталитической активности новых комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных полидентатными N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O- лигандами.

Исходя из поставленной цели, в работе решались следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза новых тридентатных амидинатных лигандов, содержащих донорные $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ и $\text{Ph}_2\text{P}=\text{NR}$ группы;
2. Синтез алкильных, амидных и боргидридных комплексов, стабилизированных N,N,N-, N,N,O-тридентатными амидинатными лигандами;
3. Изучение влияния донорных заместителей в тридентатных амидинатных лигандах на реакционную способность и каталитическую активность алкильных, амидных и боргидридных комплексов редкоземельных металлов;
4. Исследование особенностей комплексообразования 1,3,5-триазапентаденильного лиганда с ионами редкоземельных металлов в алкильных, амидных и боргидридных комплексах редкоземельных элементов;
5. Синтез и исследование строения алкильных, амидных и боргидридных комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных объемными N,N,O-, N,N,N,O-гетероскорпионатными лигандами;
6. Исследование каталитической активности полученных комплексов РЗМ:
 - ✓ алкильных – в полимеризации изопрена и гидросилилировании непредельных субстратов;
 - ✓ амидных и боргидридных – в полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида и ϵ -капролактона.

Объекты исследования. Амидинатные лиганды, содержащие дополнительную донорную группу в боковой цепи: 2-[P(O)Ph₂]PhNHC(tBu)N(2,6-iPr₂C₆H₃), 2-[P(O)Ph₂]PhNHC(tBu)N(C₁₀H₇), 2-[Ph₂P=N(2,6-Me₂C₆H₃)]C₆H₄NHC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃), (2,6-Me₂C₆H₃)NHC(tBu)NC₆H₄OMe-2; 1,3,5-триазапентаденильный лиганд 2,6-iPr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NHC₆H₃iPr₂-2,6; биспиразолметанидный лиганд PzI^{Me2}₂CHP(O)Ph₂ (PzI^{Me2}₂-3,5-диметилпиразол);

фенолятный лиганд скорпионатного типа (3,5-tBu₂C₆H₂OH)NCH₂(C₅H₄NCH₂)₂;
алкильные комплексы редкоземельных металлов {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-iPr₂C₆H₃)}Ln(CH₂SiMe₃)₂ (Ln = Y, Er, Lu), {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(C₁₀H₇)}Lu(CH₂SiMe₃)₂, {2-[Ph₂P=N(2,6-Me₂C₆H₃)]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)}Lu(CH₂SiMe₃)₂, [2,6-iPr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NC₆H₃iPr₂-2,6]Ln(CH₂SiMe₃)₂THF (Ln = Y, Lu), {[μ²-iPr₂C₆H₃NC(Ph)N]Sc(CH₂SiMe₃)(THF)}₂ и [PzI^{Me₂}₂CP(O)Ph₂]M(CH₂SiMe₃)₂THF (M = Sc, Y, Er, Lu); бис(о-толуидиновые) комплексы скандия и иттрия [(2,6-Me₂C₆H₃)NC(tBu)NC₆H₄OMe-2]Ln(CH₂C₆H₄-2-NMe₂)₂ (Ln = Sc, Y); амидные комплексы редкоземельных металлов [2-MeOC₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)]₂LnN(SiMe₃)₂ (Ln = Y, Sm); боргидридные комплексы редкоземельных металлов [2-MeOC₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)]₂LnBH₄ (Ln = Y, Nd), [NC(Ph)NC₆H₃iPr₂]Y(BH₄)₃[iPr₂C₆H₃NC(Ph)]Li(THF)₂, [3,5-tBu₂C₆H₂ONCH₂(C₅H₄NCH₂)₂]Ln(BH₄)₂ (Ln = Y, Nd, Sm) и [PzI^{Me₂}₂CP(O)Ph₂]Ln(BH₄)₃Li(THF)₂ (Ln = Y, Sm, Nd); *изопрен*; *rac-LA*; *ε-CL*; PhSiH₃; *стирол*; *α-метилстирол*; *1-нонен*; *1-гептин*; *фенилацетилен*; *1,5-гексадиен*.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

заключается в следующем:

- Получен и охарактеризован ряд тридентатных амидинатных лигандов, содержащих в боковой цепи донорные группы C₆H₄OMe, C₆H₄Ph₂P(O) и C₆H₄Ph₂P(NPh).
- Синтезированы и структурно охарактеризованы алкильные, амидные и боргидридные комплексы РЗМ с тридентатными амидинатными лигандами; исследованы строение, свойства и реакционная способность полученных комплексов.
- Установлено, что наилучшую каталитическую активность и селективность в полимеризации *изопрена* в составе трехкомпонентных систем [Ln]/[Борат]/[Al₃Bu₃] (Борат= [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]; [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]) демонстрируют алкильные комплексы {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-

$iPr_2C_6H_3\}\{Ln(CH_2SiMe_3)_2$ ($Ln = Y, Er, Lu$), позволяющие получать полимеры с содержанием *цис*-1,4 звеньев до 98.5 %.

- Впервые синтезированы и охарактеризованы алкильные и боргидридные комплексы редкоземельных металлов, координированные 1,3,5-триазапентадиенильным лигандом. Установлено, что, в отличие от комплексов *d*-переходных металлов, в соединениях РЗМ реализуется необычный κ^2-N,N' «амидинатный» способ координации 1,3,5-триазапентадиенильного лиганда с ионом металла.
- Показано, что алкильные комплексы РЗМ, стабилизированные 1,3,5-триазапентадиенильным лигандом, являются эффективными предкатализаторами реакции полимеризации изопрена и гидросилилирования непредельных субстратов.
- Синтезирован ряд новых бис(алкильных) комплексов редкоземельных элементов, стабилизированных гетероскорпионатным N,N,N,O -лигандом $PzI^{Me_2}_2CNP(O)Ph_2$.
- Установлено, что трехкомпонентные каталитические системы $[Ln]/[Борат]/[Al_iBu_3]$ (Борат = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$) на основе полученных бис(алкильных) комплексов $[PzI^{Me_2}_2CP(O)Ph_2]M(CH_2SiMe_3)_2THF$ ($M = Sc, Y, Er, Lu$) обладают высокой каталитической активностью в реакции полимеризации изопрена и позволяют получать полимеры преимущественно 1,4-*цис* строения (до 97.1 % звеньев).
- Установлено, что полученные амидные $[2-MeOC_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]_2LnN(SiMe_3)_2$ ($Ln = Y, Sm$) и боргидридные $[3,5-tBu_2C_6H_2ONCH_2(C_5H_4NCH_2)_2]Ln(BH_4)_2$ ($Ln = Y, Nd, Sm$) комплексы редкоземельных элементов проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации *rac*-LA и ϵ -CL в мягких условиях, позволяя получать полиэферы с высокой молекулярной массой и средним значением индекса полидисперсности. Проведение полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона, инициированной амидными комплексами, в присутствии *i*PrOH позволяет достигать высокой степени контроля над процессом полимеризации и получать полимеры с

близкими значениями экспериментальных и рассчитанных молекулярных масс и узким молекулярно-массовым распределением.

Методология и методы диссертационного исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-, масс-спектропия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Выход продуктов полимеризации определялся гравиметрическим методом. Молекулярно-массовое распределение полученных полимеров исследовалось методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Микроструктура полимеров определялась с помощью ЯМР-спектроскопии; Значения M_w/M_n и M_n определены с помощью гельпроникающей хроматографии. Степень конверсии *rac*-LA и ϵ -CL установлена методом ^1H ЯМР.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтез и исследование строения новых тридентатных амидинатных лигандов с донорными $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{NPh})$ группами и бисалкильных комплексов РЗМ $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{X})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{NR}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ на их основе.
- Бисалкильные комплексы $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$) являются эффективными предкатализаторами полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем $[\text{Ln}]/[\text{Борат}]/[\text{Al}i\text{Bu}_3]$ (Борат = $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$; $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$).
- Синтез, исследование строения и каталитической активности бис(*o*-толуидиновых) комплексов $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{tBu})\text{NC}_6\text{H}_4\text{OMe-2}]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-NMe}_2)_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$) с амидинатным лигандом, содержащим в боковой цепи группу $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$.
- Синтез, исследование строения и каталитической активности новых алкильных комплексов редкоземельных металлов $[2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2\text{-2,6}]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$), $\{[\mu^2\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{N}]\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})\}_2$, содержащих 1,3,5-триазапентадиенильный лиганд. Полученные соединения являются

эффективными прекатализаторами полимеризации изопрена и гидросилилирования непредельных субстратов.

- Синтез, исследование строения и каталитической активности бис(боргидридных) комплексов лантаноидов [3,5-tBu₂C₆H₂ONCH₂(C₅H₄NCH₂)₂]₂Ln(BH₄)₂ (Ln = Y, Nd, Sm), стабилизированных фенолятным лигандом, в полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона.
- Синтез и исследование строения амидных комплексов [2-MeOC₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)]₂LnN(SiMe₃)₂ (Ln = Y, Sm), содержащих тридентатный амидинатный лиганд. Исследование каталитической активности полученных комплексов в реакциях полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона.
- Синтез, исследование строения и каталитической активности серии бис(алкильных) комплексов РЗМ [PzI^{Me}₂CP(O)Ph₂]₂M(CH₂SiMe₃)₂THF (M = Sc, Y, Er, Lu) на основе гетероскорпионатного лиганда, содержащего дифенилфосфиноксидную группу.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач исследования и разработки методов синтеза до выполнения синтетической работы, анализа и публикации результатов, а также представлении докладов по теме работы на конференциях.

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 13 тезисов докладов. Материалы диссертации докладывались на «XX, XXIII, XXIV Нижегородских сессиях молодых ученых» (Нижний Новгород, 2015,

2018, 2019 г.), «XVIII Всероссийских конференциях молодых учёных-химиков» (Нижний Новгород, 2015 г.), международной конференции «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015), всероссийской конференции «IV российский день редких земель (с международным участием)» (Москва, 2018 г., Нижний Новгород, 2019 г.), конференции «ИНЭОС OPEN SELECT» (Москва, 2018 г.), международной конференции «5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5» (Москва, 2019), международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород, 2019 г.), международной конференции «XXVIII Чугаевская конференция по координационной химии» (Туапсе, 2021), международной конференции «VII Russian Day of Rare Earth» (Казань, 2022).

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 214 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, приложения и списка литературы. Работа содержит 15 таблиц, 62 схемы и 15 рисунков. Библиографический список насчитывает 302 ссылки.

Конкурсная поддержка работы. Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 17-03-00253-А, 14-13-00742) и Российского Научного Фонда (гранты № 17-73-20262, 20-73-10037).

Глава I. Литературный обзор

Первая глава посвящена анализу литературных данных по синтезу, строению и стабильности алкильных и алкил-катионных, а также амидных и боргидридных комплексов редкоземельных металлов в степени окисления +3, стабилизированных N-,O-содержащими полидентатными лигандами.

Известно, что важную роль в стабилизации металлокомплекса играет лигандное окружение иона редкоземельного металла [8, 12–16]. Полидентатные лигандные системы позволяют наряду с прочной ковалентной связью образовывать с ионом металла лабильные координационные связи, за счет которых достигается насыщение координационной сферы металлоцентра и стабилизация соединения в целом [9–14].

1.1. Алкильные производные редкоземельных металлов, содержащие N,N,N-, N,N,O-тридентатные амидинатные лиганды.

Бензильные комплексы иттрия $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_2\text{YCH}_2\text{Ph}$ (**1**) и $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_2\text{YCH}_2\text{Ph}(\text{THF})$ (**2**), содержащие тридентатные амидинатные лиганды, были получены по реакции безводного $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}$ с литиевой или калиевой солью амидина с последующим алкилированием одним эквивалентом PhCH_2K (Схема 1) [86]. Рентгеноструктурный анализ показал, что в соединении **1** только одна аминогруппа двух амидинатных лигандов координирована на атом иттрия. Исследование соединения **2**, включающего меньшую по длине боковую цепь, проводилось методом ЯМР-спектроскопии. Методом РСА было показано, что комплекс иттрия образует устойчивый аддукт с молекулой ТГФ.

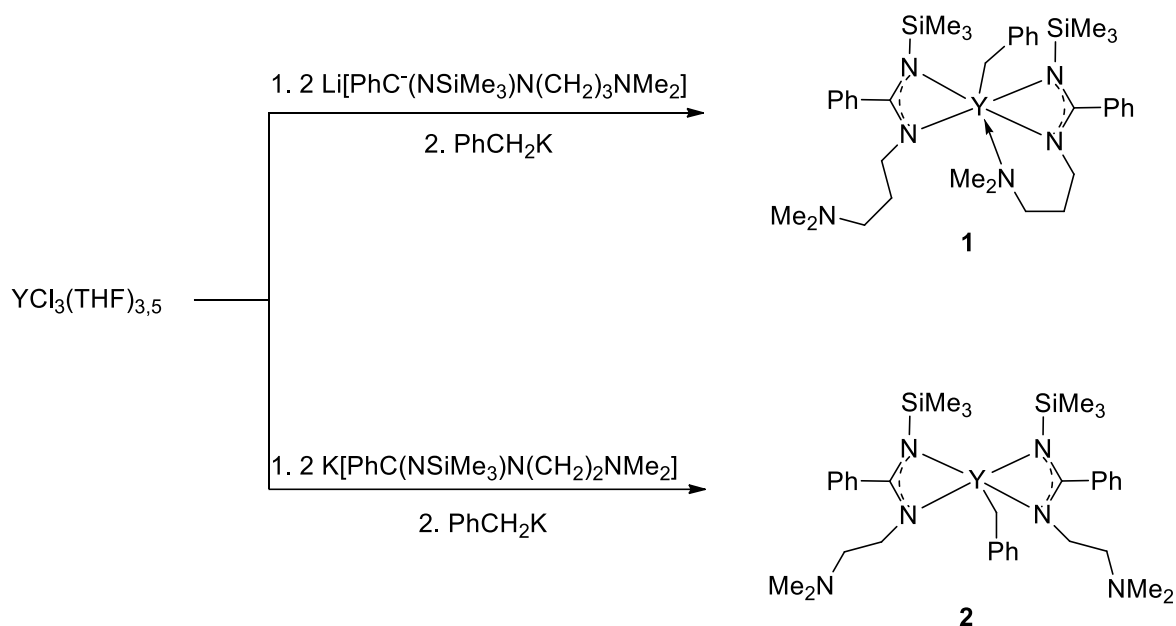


Схема 1. Синтез бензильных комплексов иттрия **1** и **2**

Шестикоординационный диалкильный комплекс иттрия $[\text{PhC}(\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)(\text{N}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (**3**), с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим дополнительную донорную группу $-\text{NMe}_2$, был получен по реакции трисалкильного производного с амидином. Соединение **3** было получено из раствора пентана при комнатной температуре с выходом 64 % (Схема 2) [87]. РСА показал, что в координации лиганда на атом иттрия $\text{Y}(\text{III})$ участвуют все три атома азота тридентатного амидинатного лиганда.

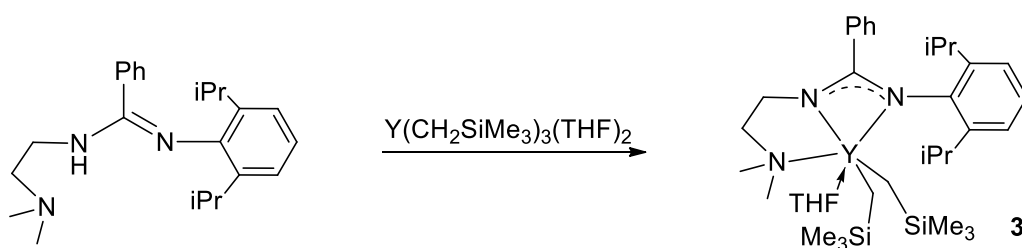


Схема 2. Получение диалкильного комплекса иттрия **3**

Амидины $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2]\text{H}$, ($n = 2, 3$), содержащие дополнительную NMe_2 -группу, позволяют получать диалкильные комплексы иттрия $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2]\text{Y}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($n = 2$ (**4**), 3 (**5**)) по обменной реакции $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3,5}$ с литиевой солью амидина с последующим алкилированием двумя эквивалентами $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ с невысокими выходами 29 % (Схема 3) [74].

Рентгеноструктурный анализ соединения **4** показал, что атом азота NMe₂-группы координирован на металлоцентр и координационное число атома иттрия в комплексе равно пяти.

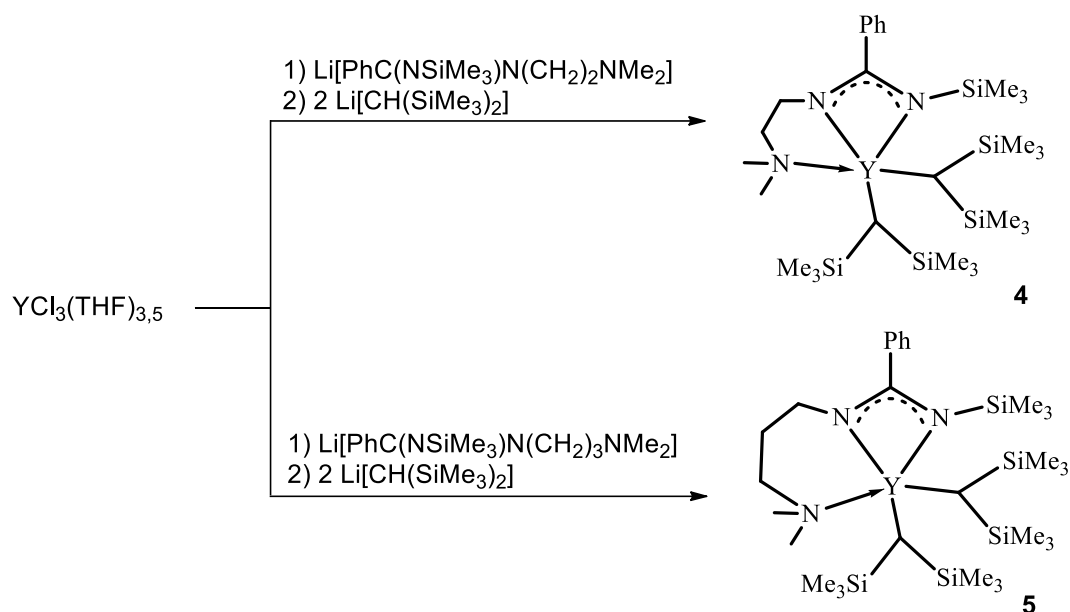


Схема 3. Синтез диалкильных комплексов иттрия **4** и **5**

Попытка получения диалкильных (дибензильных, (бис)триметилсилилметильных) производных иттрия по вышеизложенной методике приводит к образованию *ate*-комплексов Li[PhC(NSiMe₃)N(CH₂)₂NMe₂]₂Y(R)₂ (R = CH₂Ph, (**6**); CH₂SiMe₃, (**7**)) (Схема 4). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что атом иттрия координирован только двумя атомами азота амидинатных лигандов, в то время как атом азота NMe₂-группы координационно связан с атомом лития. Было продемонстрировано, что применение менее объемных алкильных лигандов (CH₂Ph, CH₂SiMe₃) приводит к заметным изменениям в координационном окружении металлоцентра [74].

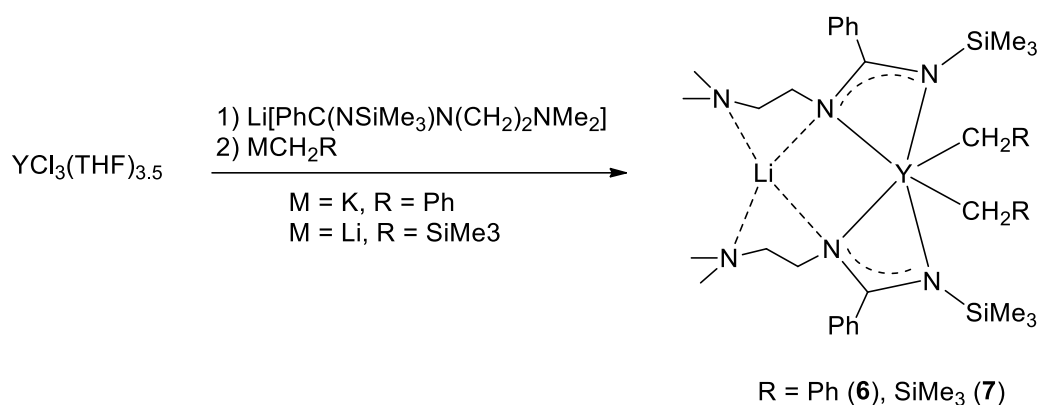


Схема 4. Синтез комплексов **6** и **7**

Бисалкильный комплекс иттрия $[NC_9H_6-8-NC(tBu)NC_6H_3iPr_2-2,6]Y(CH_2SiMe_3)_2THF$ (**8**) был получен по реакции элиминирования алкана при действии амидина, содержащего хинолиновый заместитель, на трисалкильное производное иттрия $Y(CH_2SiMe_3)_2(THF)_2$ (Схема 5) с выходом 47 % [88]. Рентгеноструктурный анализ комплекса **8** показал, что атом азота хинолинового фрагмента координирован на атом металла, таким образом, координационное число атома иттрия в комплексе равно шести. Соединение **8** оказалось стабильным в растворе C_6D_6 ; никаких следов распада не было обнаружено в течение недели при комнатной температуре.

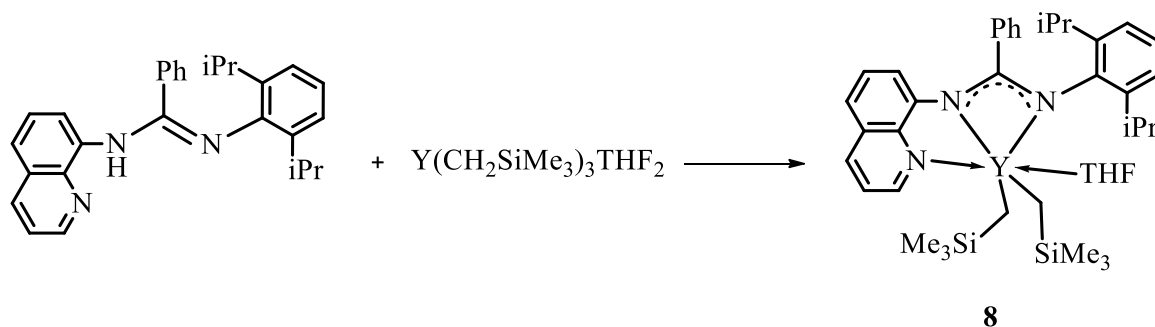


Схема 5. Получение бисалкильного комплекса иттрия **8**

Бисалкильные комплексы, стабилизированные тридентатными амидинатными лигандами $[2-MeOC_6H_4NC(tBu)N(2,6-R_2C_6H_3)]Ln(CH_2SiMe_3)_2THF$ (R = Me, Ln = Y (**9**); R = Me, Ln = Lu (**10**); R = iPr, Ln = Y (**11**); R = iPr, Ln = Lu (**12**)) были синтезированы по реакции трисалкильного производного $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Y, Lu) [89, 90] с соответствующими амидинами в гексане при 0 °C (Схема 6). Медленное охлаждение реакционной смеси до -20 °C

приводит к получению бесцветных кристаллов соединений **11–12** с выходами 57 и 50 % соответственно.

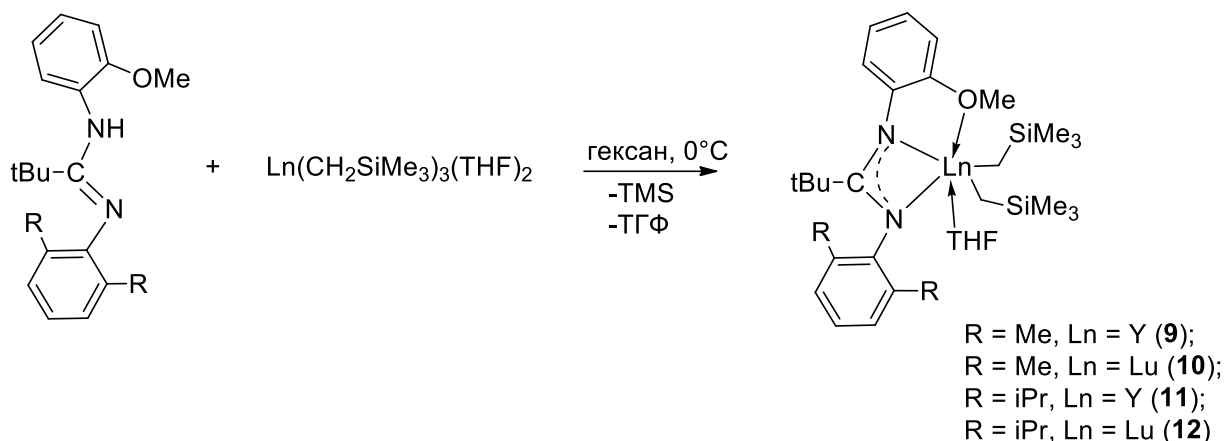


Схема 6. Синтез бисалкильных комплексов **9–12**

Обработка бисалкильного комплекса лютеция $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (**10**) диметоксиэтаном позволяет выделить, перекристаллизацией из гексана при -20 °C соединение $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{DME}$ (**13**) с координированной молекулой ДМЭ. Комплекс лютеция **13** был выделен в виде бесцветных кристаллов с выходом 63 % (Схема 7) [91].

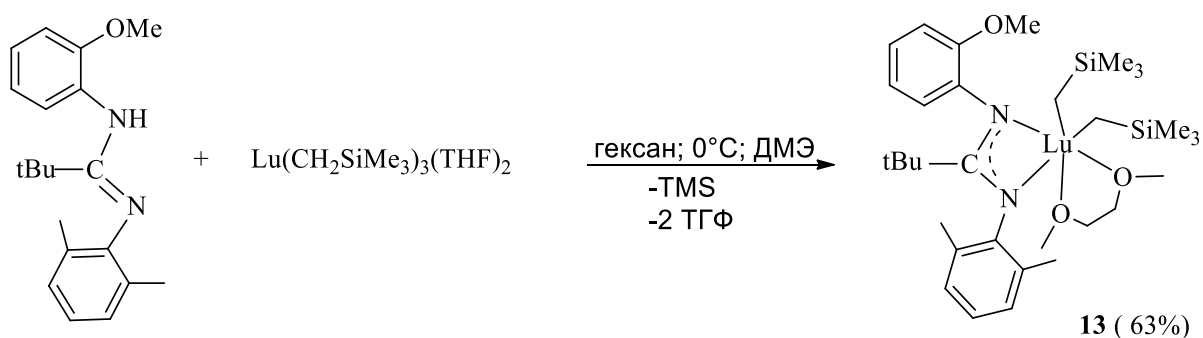


Схема 7. Синтез бисалкильного комплекса лютеция **13**

Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные соединения **11–12** изоструктурны, реализуется внутримолекулярная координация атома кислорода *o*-C₆H₄OMe амидинатного лиганда на металлоцентр. Центральный атома металла связан с двумя атомами углерода алкильных групп, двумя атомами азота амидинатного лиганда, атомом кислорода дополнительной донорной метокси-

группы, и атомом кислорода молекулы ТГФ. Таким образом, атом лантаноида в комплексах **11–12** является шестикоординационным. Соединение $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{DME}$ **13** дает шестикоординированный аддукт с ДМЭ, в котором происходит декоординация метокси-группы. Диалкильные производные **11–13** демонстрируют высокую стабильность, не показывают признаков распада в растворе дейтеробензола даже при нагревании до $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов [91].

Бисалкильные комплексы лантаноидов $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, $n = 1$ (**14**), $\text{Ln} = \text{Er}$, $n = 1$ (**15**), $\text{Ln} = \text{Lu}$, $n = 0$ (**16**)) были получены по реакции элиминирования алкана при действии тридентатного амидина с дополнительной донорной дифенилфосфиноксидной группой на трисалкильные производные лантаноидов $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Er , Lu) в гексане при $0\text{ }^\circ\text{C}$ (Схема 8) [92].

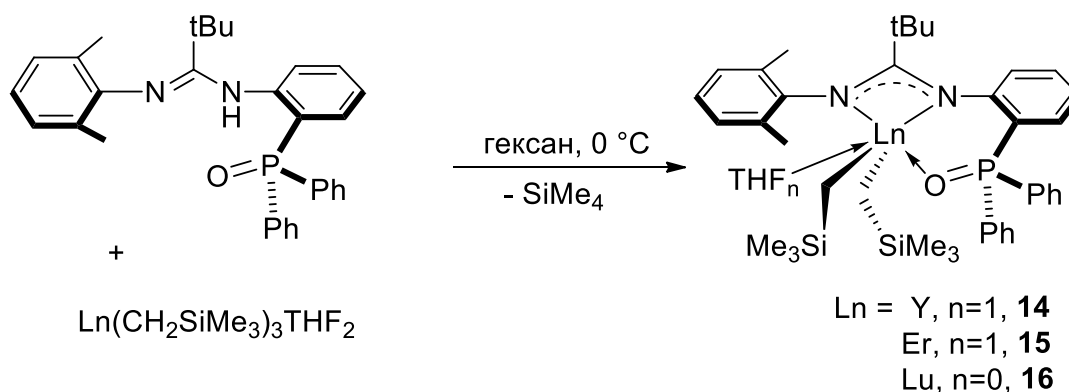


Схема 8. Получение бисалкильных комплексов лантаноидов **14–16**

Медленным охлаждением реакционной смеси до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ были получены желтовато-розовые кристаллы **15** и бесцветные кристаллы **16** бисалкильных комплексов с выходами 70 и 75 % соответственно. Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что в бисалкильных комплексах **15**, **16** атом кислорода дифенилфосфиноксидного фрагмента амидина координирован на атом металла. Комплекс лютеция **16** оказался достаточно устойчивым: при комнатной температуре в растворе дейтеробензола время его полураспада

составляет 1155 часа, тогда как для аналогичного комплекса иттрия **14** время полураспада оказалось значительно меньше - 63 часа.

Диметильный комплекс скандия LScMe_2 (**18**) был получен по обменной реакции амидината лития $[\text{2-}\{\text{N(2,6-(iPr)}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH(Ph)N}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH=N(2,6-(iPr)}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Li}$ с безводным хлоридом скандия $\text{ScCl}_3(\text{THF})_3$ и последующим добавлением двух эквивалентов MeLi в толуоле. Соединение было выделено с выходом 96 % (Схема 9) [93]. Строение комплекса **18** было установлено методом РСА. Соединение **18** имеет искаженную квадратно-пирамидальную геометрию с метильным лигандом и тремя атомами азота тридентатного амидинатного лиганда, образующими базисную плоскость, тогда как второй метильный лиганд занимает аксиальное положение.

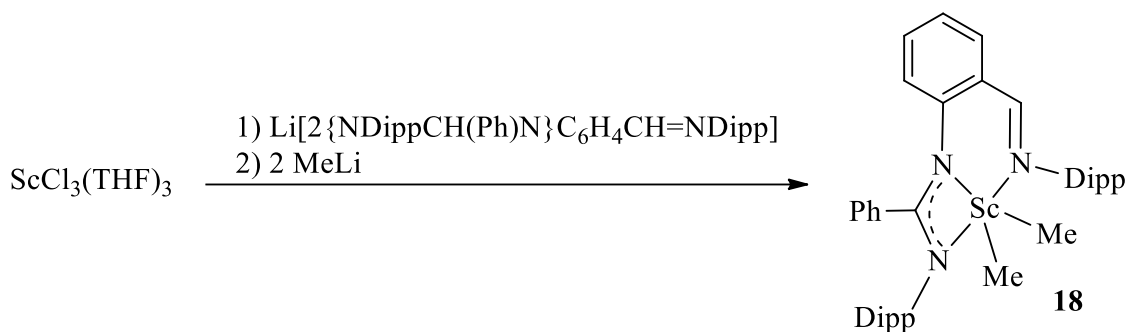


Схема 9. Синтез диметильного комплекса скандия **18**

Также было установлено, что реакция $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y, Sm}$) с прото-формой лиганда $2\text{-}\{\text{N(2,6-(iPr)}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH(Ph)NH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH=N(2,6-(iPr)}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ в гексане при -78°C и при последующем перемешиванием смеси в течение 3 часов при комнатной температуре так же, как и в случае комплекса **18**, приводит к образованию бисалкильных комплексов **19** и **20**. Соединения выделены с выходами 75 % и 50 % соответственно (Схема 10) [94]. Соединения **19** и **20** охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии, элементного анализа. Молекулярная структура комплекса иттрия **19** подтверждена рентгеноструктурным анализом. Соединение имеет мономерное строение, координационное число атома металла в комплексе равно пяти.

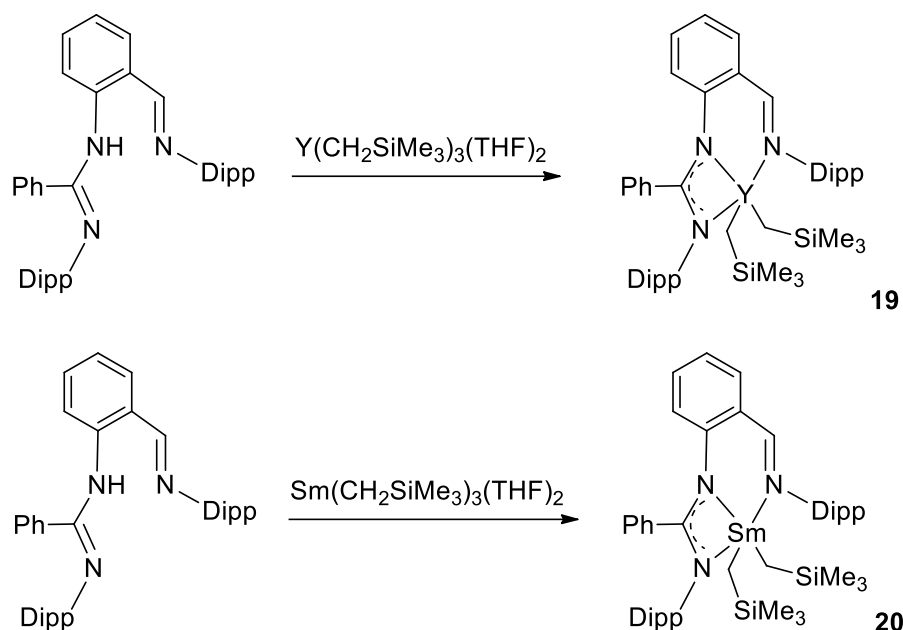


Схема 10. Получение бисалкильных комплексов иттрия (**19**) и самария (**20**)

Бромид имидазолия ($AmHNHCH$)Br ($Am = 2,6-R^1_2C_6H_3N=CR^2NCH_2CH_2$) обрабатывали одним эквивалентом $LiCH_2SiMe_3$, что приводило к получением амидинат-N-гетероциклического карбенового лиганда с диметиленовым мостиком $AmH-NHC$. Его реакция с одним эквивалентом $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ ($Ln = Sc, Lu$) позволила получить амидинат бисалкильный комплексы $(Am-NHC)Ln(CH_2SiMe_3)_2$ [$R^1 = iPr, R^2 = Ph, Ln = Lu$ (**21**); $R^1 = iPr, R^2 = Ph, Ln = Sc$ (**22**); $R^1 = iPr, R^2 = tBu, Ln = Lu$ (**23**); $R^1 = Me, R^2 = Ph, Ln = Lu$ (**24**)] (Схема 11). Комплексы **21–24** выделяли перекристаллизацией из смеси толуол/гексан при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ [95, 96].

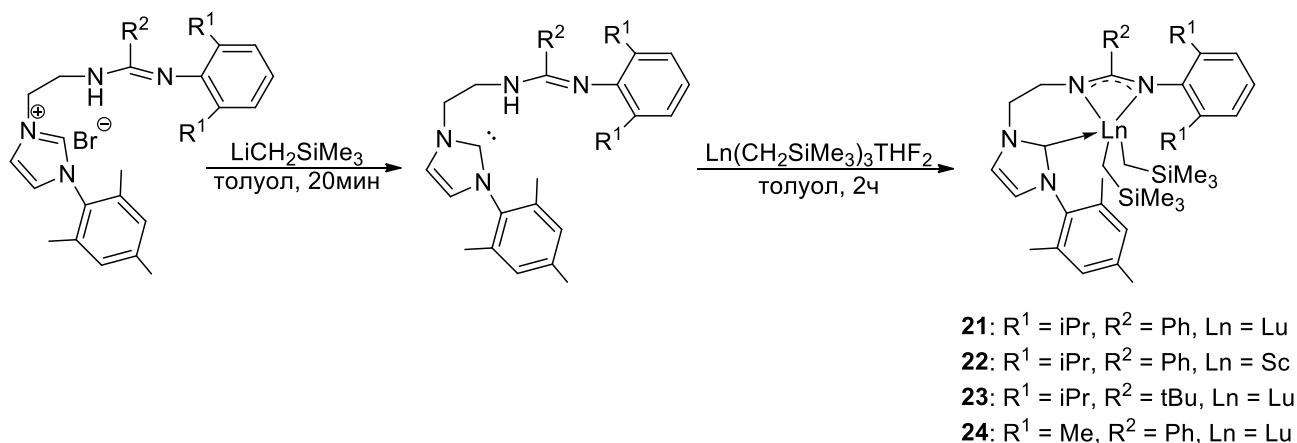


Схема 11. Синтез бисалкильных комплексов **21–24**

Методом РСА было установлено, что координационная сфера иона Lu формируется тридентатным NHC-амидинатным лигандом и двумя алкильными группами $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, образуя искажённую тетрагональную геометрию. Координационное число атома металла в комплексе равно 5.

1.2. Алкильные производные редкоземельных элементов, содержащие скорпионатные $\text{Tr}^{\text{R,R}'}$ лиганды.

Классические скорпионатные лиганды (трис(пиразолил)бораты или $\text{Tr}^{\text{R,R}'}$) были получены и опубликованы в середине 60-х годов прошлого века Трофименко [97, 98]. Данный класс соединений относится к типу тридентатных лигандов, которые связаны с металлом по fac-типу [57, 99–102].

Трис(пиразолил)бораты ($\text{Tr}^{\text{R,R}'}$) широко используются в качестве вспомогательных лигандов, позволяя получать мономерные алкильные комплексы редкоземельных металлов [56]. Бисалкильные комплексы РЗМ, содержащие тридентатные трис(пиразолил)боратные лиганды $\text{Tr}^{\text{R,R}'}$, могут быть получены путем обменных реакций соответствующих бисгалогенидов с алкильными производными щелочных металлов или по реакциям элиминирования алкана при действии прото-формы лигандов на трисалкильные производные. Комплексы иттрия (Tr^{Me_2}) $\text{YR}_2(\text{THF})$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**25**), CH_2SiMe_3 (**26**) [103], CH_2Ph (**27**) [104] (схема 12) были получены путем алкилирования дихлоридного комплекса иттрия (Tr^{Me_2}) $\text{YCl}_2(\text{THF})$ двукратным избытком LiR ($\text{R} = \text{Ph}$, CH_2SiMe_3) или KR ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$).

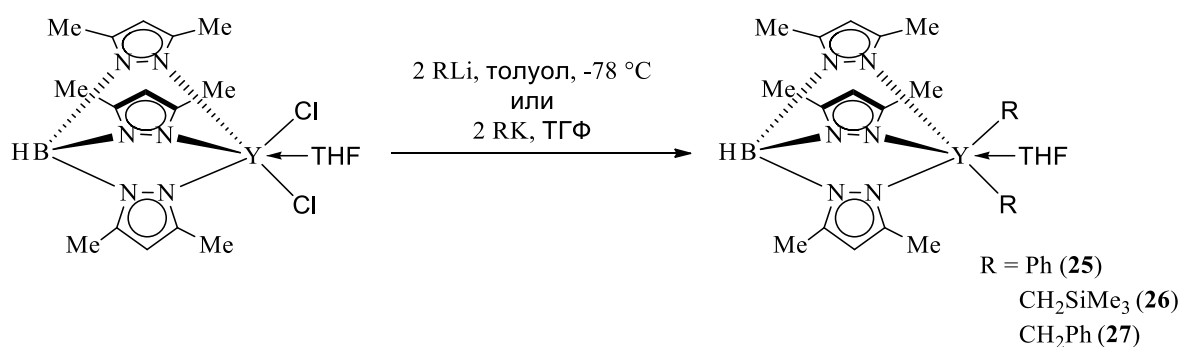


Схема 12. Синтез алкильных комплексов иттрия **25–27**

Попытки синтеза скандиевых аналогов по реакции метатезиса (Tr^{Me_2}) $\text{ScCl}_2(\text{THF})$ и ($\text{Tr}^{\text{tBu,Me}}$) ScCl_2 с RLi ($\text{R} = \text{Me}$, CH_2SiMe_3 , $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) приводят к производным лития $\text{Tr}^{\text{R,R}'}\text{Li}$ в качестве основных продуктов. Реакция трисалкильного производного скандия $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ с

трис(пиразолил)боратным лигандом $\text{HTp}^{\text{R,R}}$ приводила к образованию бисалкильных комплексов скандия $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ (**28**) и $[(\text{Tp}^{\text{tBu,Me}})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**34**) с соответствующими выходами 67 и 87 % [105]. Аналогичный подход был использован для синтеза бисалкильных комплексов иттрия, иттербия и лютеция $(\text{Tp}^{\text{R,R'}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$, $n = 1$, $\text{Ln} = \text{Y}$ (**29**) [103, 106], Yb (**30**), Lu (**31**) [106]; $\text{R} = \text{R}' = \text{iPr}$, $n = 1$, $\text{Ln} = \text{Y}$ (**32**), Lu (**33**) [107]; $\text{R} = \text{tBu}$, $\text{R}' = \text{Me}$, $n = 0$, $\text{Ln} = \text{Y}$ (**35**), Yb (**26**), Lu (**37**) [106] (Схема 13).

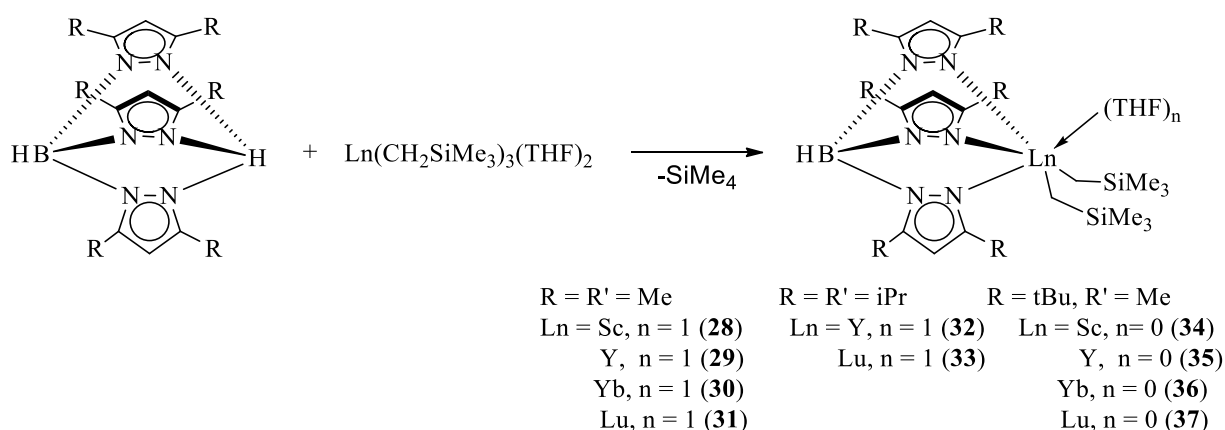


Схема 13. Синтез бисалкильных комплексов **28–37**

При действии эквимольных количеств $\text{Tl}(\text{Tp}^{\text{R,R'}})$ на трисалкильные производные $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$) были получены бисалкильные комплексы $(\text{Tp}^{\text{R,R'}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, $\text{Ln} = \text{Y}$ (**38**), Yb (**39**), Lu (**40**); $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$, $\text{Ln} = \text{Y}$ (**41**), Yb (**42**), Lu (**43**) [106] (Схема 14). С целью получения бисалкильных комплексов с большими ионными радиусами был применен одnogоршковый синтез, т.к. трисалкильные комплексы неодима и самария $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ нестабильны. Реакция трисалкильных комплексов $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$), полученных *in situ*, с $\text{Tl}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})$ приводила к бисалкильным комплексам $(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**44**), Sm (**45**)) с количественными выходами [106]. В отличие от $\text{Tl}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})$, реакция с $\text{Tl}(\text{Tp}^{\text{tBu,Me}})$ позволила получить только производное лютеция $\text{Lu}(\text{Tp}^{\text{tBu,Me}})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**46**) [106]. Взаимодействие $\text{Tl}(\text{Tp}^{\text{tBu,Me}})$ с соединениями других лантаноидов приводит к образованию смеси продуктов.

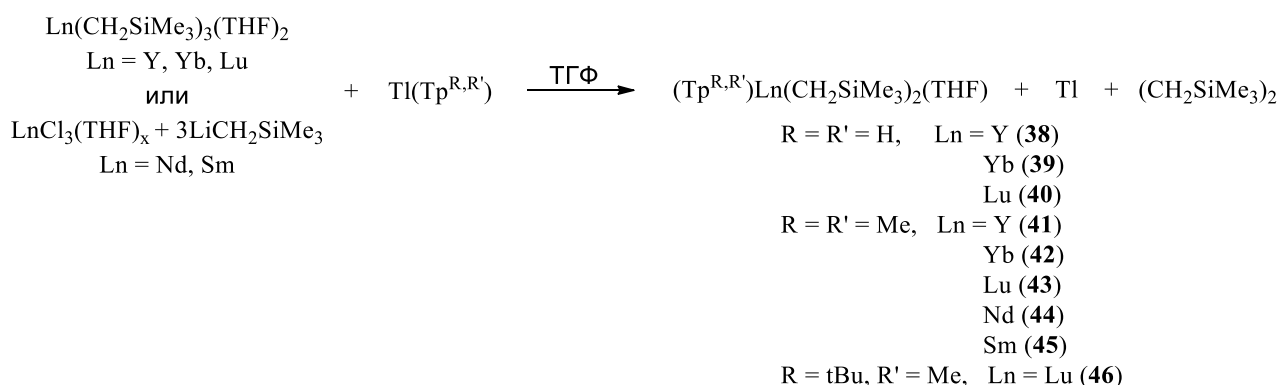


Схема 14. Синтез бисалкильных комплексов лантаноидов 38–46

Анвандер и соавторы показали, что по реакции $\text{Lu}(\text{GaMe}_4)_3$ с объемным скорпионатным лигандом $(\text{Tr}^{\text{tBu,Me}})_3\text{H}$ может быть получен низкоординационный мономерный комплекс диметил лютеция $(\text{Tr}^{\text{tBu,Me}})_2\text{LuMe}_2$ (47) (Схема 15) [108].

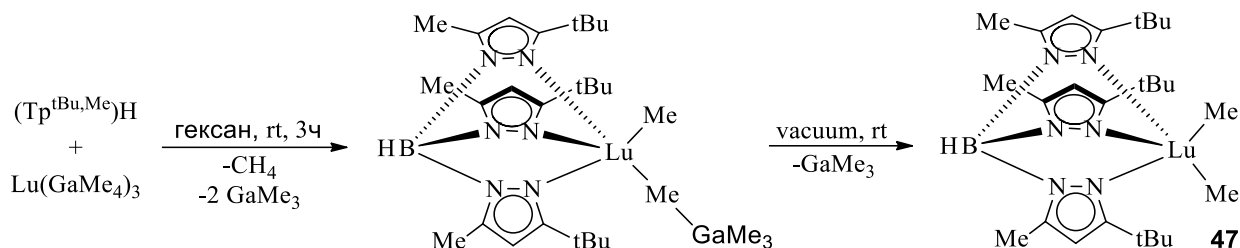


Схема 15. Синтез алкильного комплекса 47

Примечательно, что объемный скорпионатный лиганд $\text{Tr}^{\text{tBu,Me}}$ препятствует координации молекулы ТГФ, что приводит к координационному числу атома лютеция, равному пяти. Тогда как в случае комплексов, стабилизированных лигандами Tr^{H_2} , Tr^{Me_2} и Tr^{iPr_2} , координационное число центрального атома повышается до шести за счет координации молекулы ТГФ.

Авторы исследовали реакционную способность бисбензильного комплекса иттрия 27 по отношению к бис(2,6-диизопропилфенил)карбодиимиду и фенилизотиоцианату [104]. Реакция 27 с эквимольным количеством 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2$ -2,6 привела к ожидаемому внедрению карбодиимида по связи Y-C и образованию бензиламидинатного комплекса $(\text{Tr}^{\text{Me}_2})[(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})]\text{YCH}_2\text{Ph}$ 48, содержащего скорпионатный лиганд Tr^{Me_2} (схема 60) [104]. Обработка 27 фенилизотиоцианатом приводит к внедрению по связи Y- CH_2Ph фрагмента $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ с последующим депротонированием мигрировавшей

бензильной группы и образованием биядерного комплекса $\{(Tr^{Me_2})Y(THF)[\mu-\eta^1:\eta^3-OC(CHPh)NPh][\mu-\eta^3:\eta^2-OC(CHPh)NPh]Y(Tr^{Me_2})\}$ **49** (Схема 16) [104].

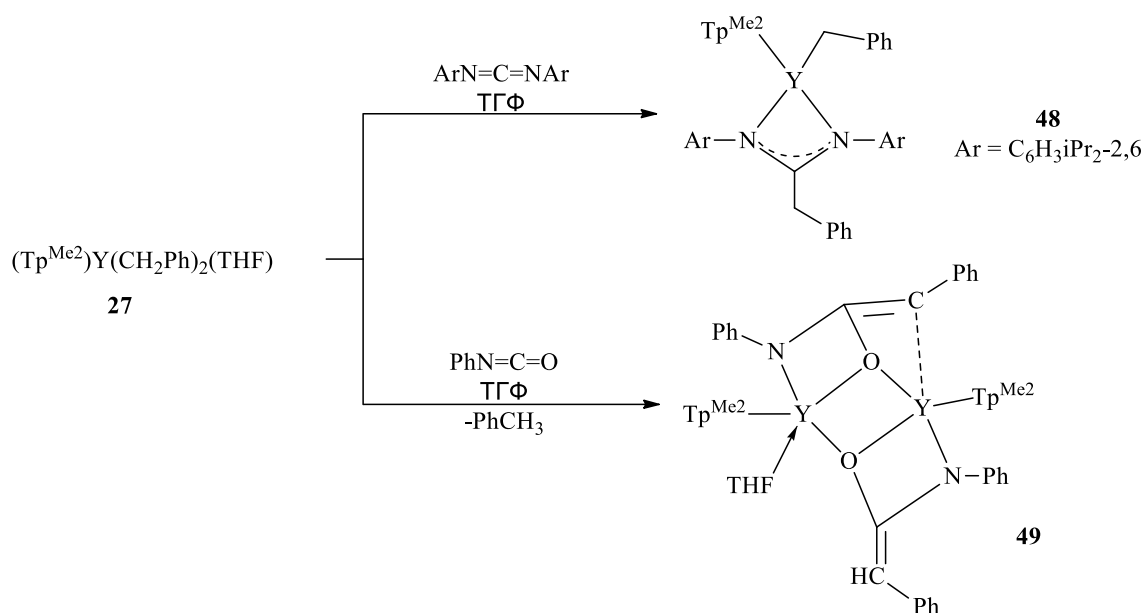


Схема 16. Синтез комплексов иттрия **48** и **49**

По реакции $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с эквимольным количеством трис(4,4-диметил-2-оксазолинил)бората $H[To^M]$ было получено диалкильное производное иттрия $(\kappa^3-To^M)Y(CH_2SiMe_3)_2THF$ (**50**) с выходом 77% (Рисунок 17) [109]. Рентгеноструктурное исследование показало, что To^M , также как и триспиразолилборатные лиганды, координируется на ион Y^{3+} по κ^3-N,N,N -типу. В кристаллическом состоянии комплекс **50** довольно устойчив при комнатной температуре, никаких признаков распада не было обнаружено в течение одной недели, в то время как в растворе дейтеробензола данное соединение полностью распадается в течение одного дня. Молекула ТГФ, входящая в координационную сферу металла, лабильна и может быть легко заменена на $Ph_3P=O$ с образованием диалкильного комплекса $(\kappa^3-To^M)Y(CH_2SiMe_3)_2(Ph_3PO)$ [109].

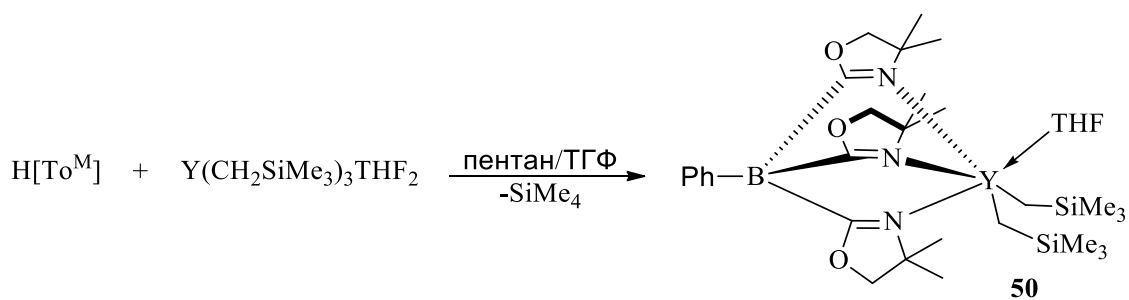


Схема 17. Синтез бисалкильного комплекса иттрия **50**

Трисалкильный комплекс скандия (iPr-trisox)Sc(CH₂SiMe₃)₃ (**51**) был получен по реакции Sc(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ с эквимольным количеством трисоксазолинового лиганда (Схема 18). Комплекс **51** нерастворим в углеводородных растворителях и нестабилен в галогенированных и координирующих растворителях, поэтому определение характеристик с помощью ЯМР-спектроскопии было невозможно. Методом рентгенструктурного анализа было установлено, что трисоксазолиновый лиганд координирован по граням, при этом все три оксазолиновых фрагмента связаны с металлическим центром [110]. Добавление одного эквивалента бората [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] в CD₂Cl₂ или C₆D₅Br к комплексу **51** приводило к катионному бисалкильному комплексу скандия [Sc(iPr-trisox)(CH₂SiMe₃)₂]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (**52**) (схема 18). Также авторами была исследована реакция комплекса скандия **51** с двумя эквивалентами бората [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]. Методом ЯМР-спектроскопии было установлено образование дикатионного комплекса скандия [Sc(iPr-trisox)(CH₂SiMe₃)₂]²⁺[B(C₆F₅)₄]⁻₂ (**53**) (Схема 18).

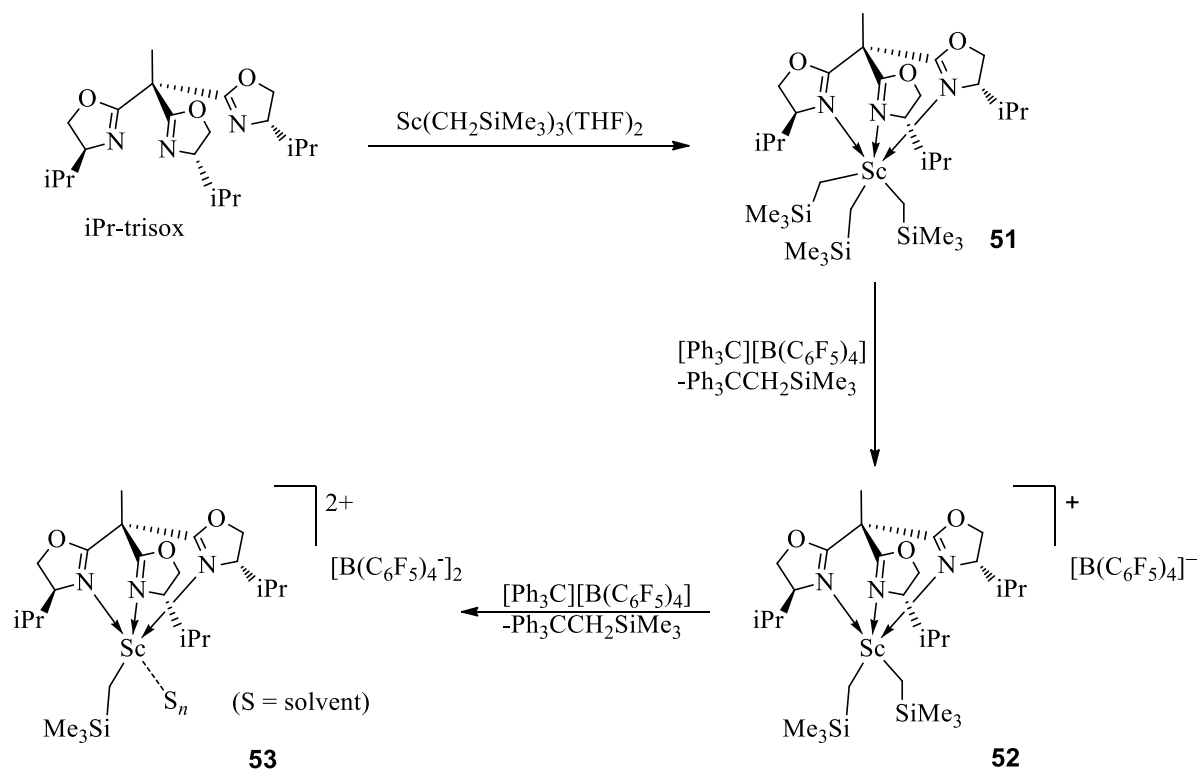


Схема 18. Получение комплексов скандия **51–53**

В дальнейшем авторами по реакции трисоксазолинового лиганда с эквимольным количеством трисалкильных производных $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{R})_3(\text{THF})_n$ (схема 19) была получена серия шестикоординационных трис(алкильных) комплексов редкоземельных металлов $(\text{iPr-trisox})\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{R})_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{M} = \text{Y}$, **(54)**, Tm **(55)**, Lu **(56)**, Er **(57)**, Ho **(58)** и Dy **(59)** $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{M} = \text{Sc}$ **(60)**, Tm **(61)**, Lu **(62)**) [111–113]. Метод рентгеноструктурного анализа показал, что полученные комплексы имеют псевдооктаэдрическую геометрию.

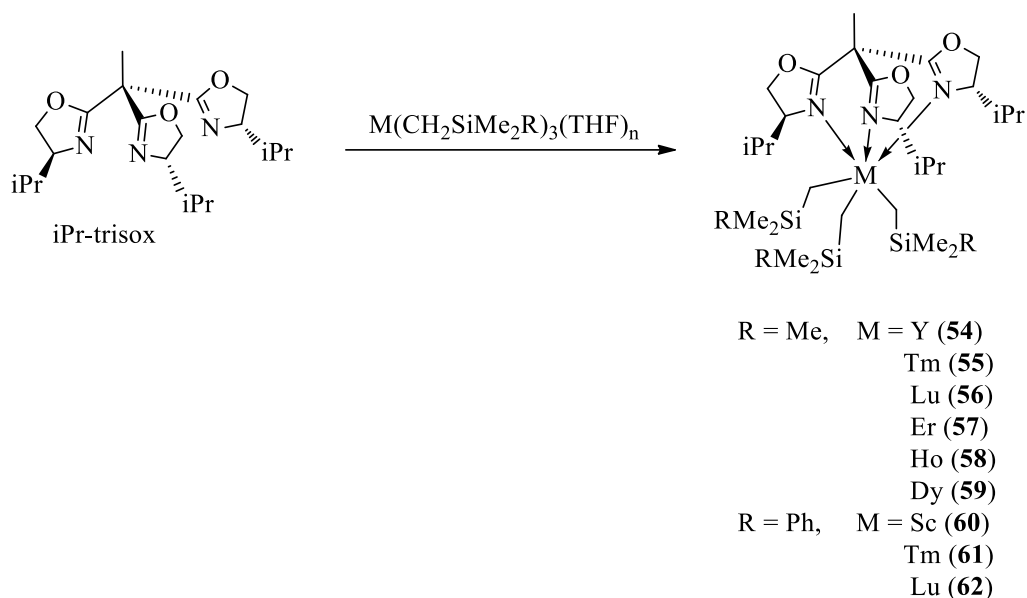


Схема 19. Синтез трис(алкильных) комплексов редкоземельных металлов **54–62**

В работе [114] сообщается о синтезе трис(алкильных) комплексов скандия и иттрия $[HC(Me_2pz)_3]M(CH_2SiMe_3)_3$ ($M = Sc$ (**63**), Y (**64**)) по реакции $M(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ ($M = Sc, Y$), с $HC(Me_2pz)_3$ в бензоле при комнатной температуре (Схема 20). Попытки синтеза алкильных комплекса иттрия и скандия по аналогичной методике с более объемными заместителями $HC(Rpz)_3$ ($R = iPr, Ph, tBu$) не привели к желаемым продуктам. Согласно рентгеноструктурному анализу координационное окружение металлоцентра в комплексах **63–64** представляет собой октаэдр.

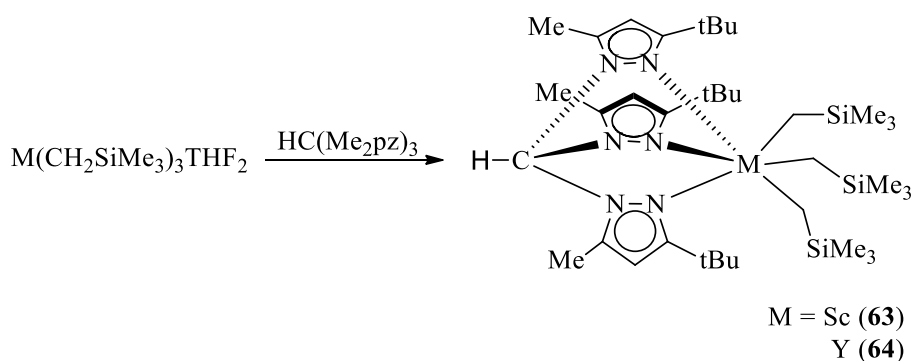


Схема 20. Синтез трис(алкильных) комплексов редкоземельных металлов **63–64**

Бис(алкильные) комплексы редкоземельных металлов $[C(Me_2pz)_3]Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ ($Ln = Y$ (**65**), Lu (**66**)), стабилизированные анионным трис(пиразолил)метанидным лигандом, были получены Маунтфордом

по реакции метатезиса литевой соли $[\text{C}(\text{Me}_2\text{pz})_3]\text{LiTHF}$ с одним эквивалентом $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_3][\text{BPh}_4]$ или $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_3][\text{BPh}_4]$ в толуоле с хорошими выходами (Схема 21). По данным рентгеноструктурного анализа координационное окружение металлоцентра в комплексах **65** и **66** представляет собой искаженный октаэдр. Координационная сфера ионов иттрия и лутеция образуется в результате координации трех атомов азота трис(пиразолил)метанидного лиганда, двух атомов углерода алкильных групп и атома кислорода молекулы ТГФ [115].

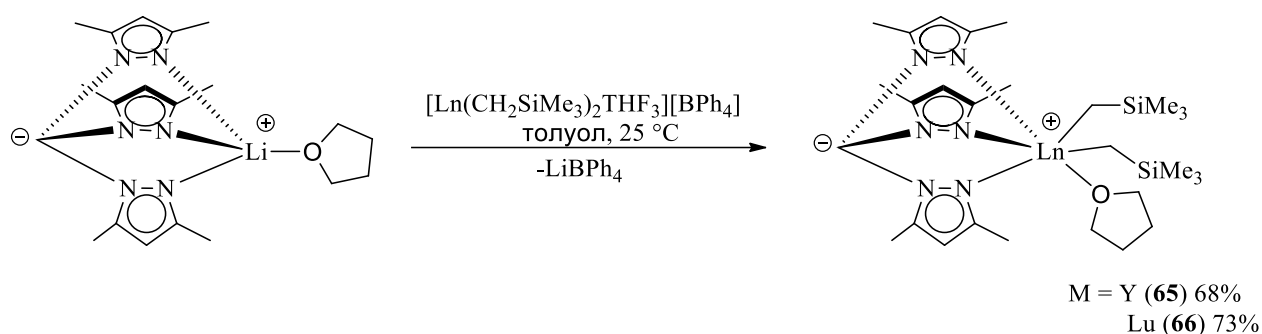


Схема 21. Синтез комплексов иттрия (**65**) и скандия (**66**)

1.3. Алкильные производные редкоземельных элементов, содержащие тридентатные N,N,C-, N,N,N-, N,N,O-гетероскорпионатные лиганды.

Гетероскорпионаты относятся к моноанионным лигандам на основе биспиразолилметана, содержащего функциональную группу, способную связываться ковалентно с ионом металла. Бисалкильные комплексы скандия, иттрия [116] и лютеция [117] **67–72** гетероскорпионатного типа, содержащие бис(пиразолил)метил замещенный циклопентадиен, были синтезированы по реакции элиминирования алкана (схема 22).

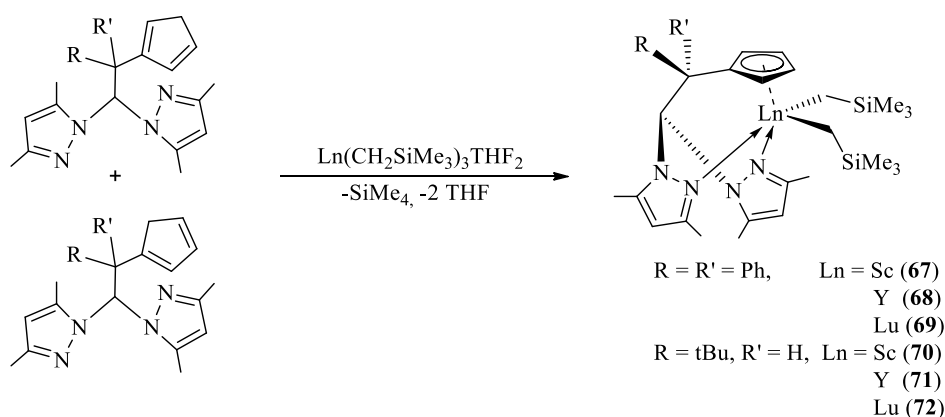


Схема 22. Синтез бисалкильных комплексов **67–72**

Рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексе **70** только один пиразолильный фрагмент координирован с ионом металла, таким образом, гетероскорпионатный лиганд координируется по $\kappa^1\text{:N,N-}\eta^5\text{-Sc}$ -типу [116]. Комплекс **70** проявляет в растворе динамическое поведение, заключающееся в обмене между координированной и некоординированной пиразолильными группами [117].

Маунтфонд и соавторы получили пятикоординационный комплекс скандия $[(\text{Me}_2\text{pz})_2\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{NiPr}]\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**73**) по реакции $(\text{Me}_2\text{pz})_2\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{N}(\text{H})\text{iPr}$ (pz = пиразол) с $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$. Однако по реакции элиминирования алкана в случае $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ был получен шестикоординационный комплекс иттрия $[(\text{Me}_2\text{pz})_2\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{NiPr}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (**74**) (Схема 23) [59]. Полученные

комплексы скандия и иттрия стабильны в растворе в течение нескольких дней в инертной атмосфере. Рентгеноструктурный анализ показал, что N,N,N-гетероскорпионатный лиганд связан с ионом металла по *fac*-типу. Обработка комплекса скандия **73** боратом $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в присутствии ТГФ приводит к катионному алкильному комплексу $[(\text{Me}_2\text{pz})_2\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{NiPr}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**75**) [59].

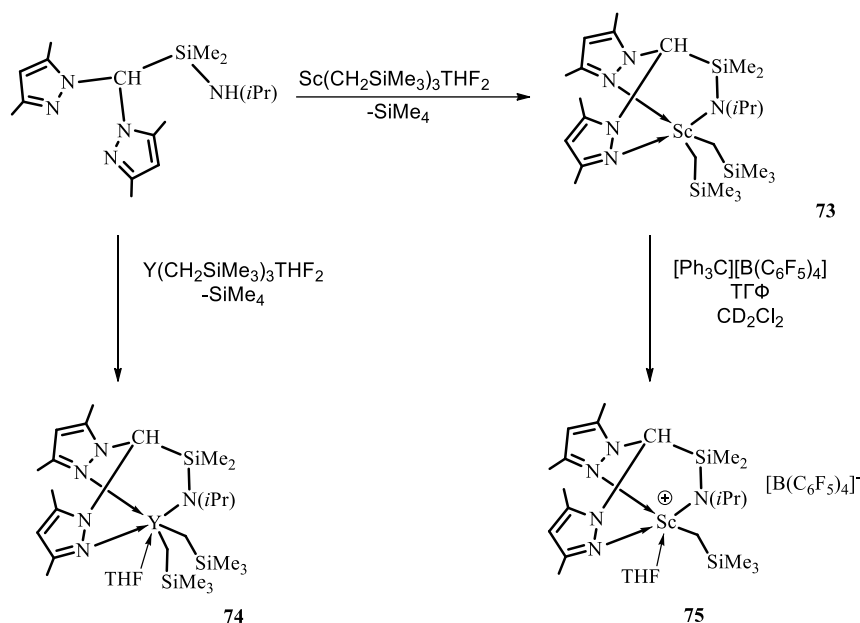


Схема 23. Получение комплексов редкоземельных металлов **73–75**

Реакция бис(пиразолил)метилзамещенного спирта $(\text{Me}_2\text{pz})_2\text{CHC}(\text{Ph})_2\text{OH}$ с $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) (мольное соотношение 1:1) в смеси гексан/ТГФ при -30°C приводит к бис(алкильным) комплексам редкоземельных металлов $[(\text{Me}_2\text{pz})_2\text{CHC}(\text{Ph})_2\text{O}]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$ (**76**), Y (**77**), Lu (**78**)) (Схема 24). Рентгеноструктурный анализ показал, что гетероскорпионатный N,N,O-лиганд связан с ионом редкоземельного металла по κ^3 -типу [118].

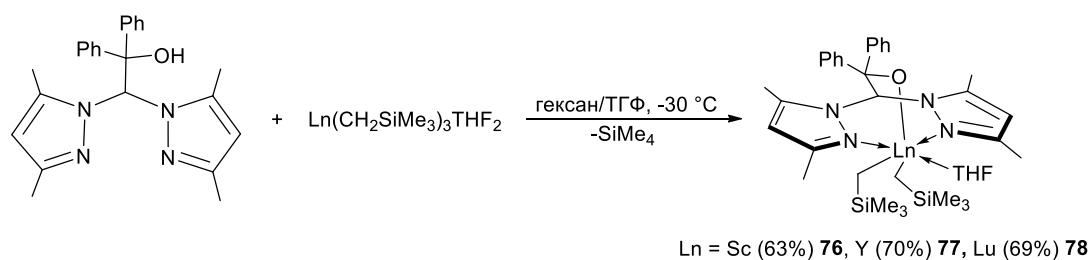


Схема 24. Синтез бисалкильных комплексов **76–78**

Cui и сотрудники сообщили о синтезе ряда бисалкильных комплексов, стабилизированных биспиразолилфосфиноксидными $[(Me_2pz)_2CP(R_2)O]Ln(CH_2SiMe_3)_2THF$ ($R = tBu$, $Ln = Y$ (**79**), Lu (**80**); $R = Cy$, $Ln = Y$ (**81**), Lu (**82**)) и иминофосфиновыми $[(Me_2pz)_2CP(R_2)NC_6H_3R'_2-2,6]Ln(CH_2SiMe_3)_2THF$ ($R = Cy$, $R' = H$, $Ln = Y$ (**83**), Lu (**84**); $R = Ph$, $R' = H$, $Ln = Y$, (**85**), Lu (**86**); $R = Ph$, $R' = Me$, $Ln = Y$ (**87**), Lu (**88**)) (Схема 25) гетероскорпионатными лигандами [50]. Бис(алкильные) комплексы **79–88** были получены по реакции $(Me_2pz)_2CHPR_2O$ или $(Me_2pz)_2CHPR_2NC_6H_3R'_2$ с $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ ($Ln = Y, Lu$). Согласно рентгеноструктурному анализу ион металла в комплексах связан с тридентатным NNO- или NNN-лигандом по κ^3 -типу, без непосредственного взаимодействия с апикальным углеродом [50].

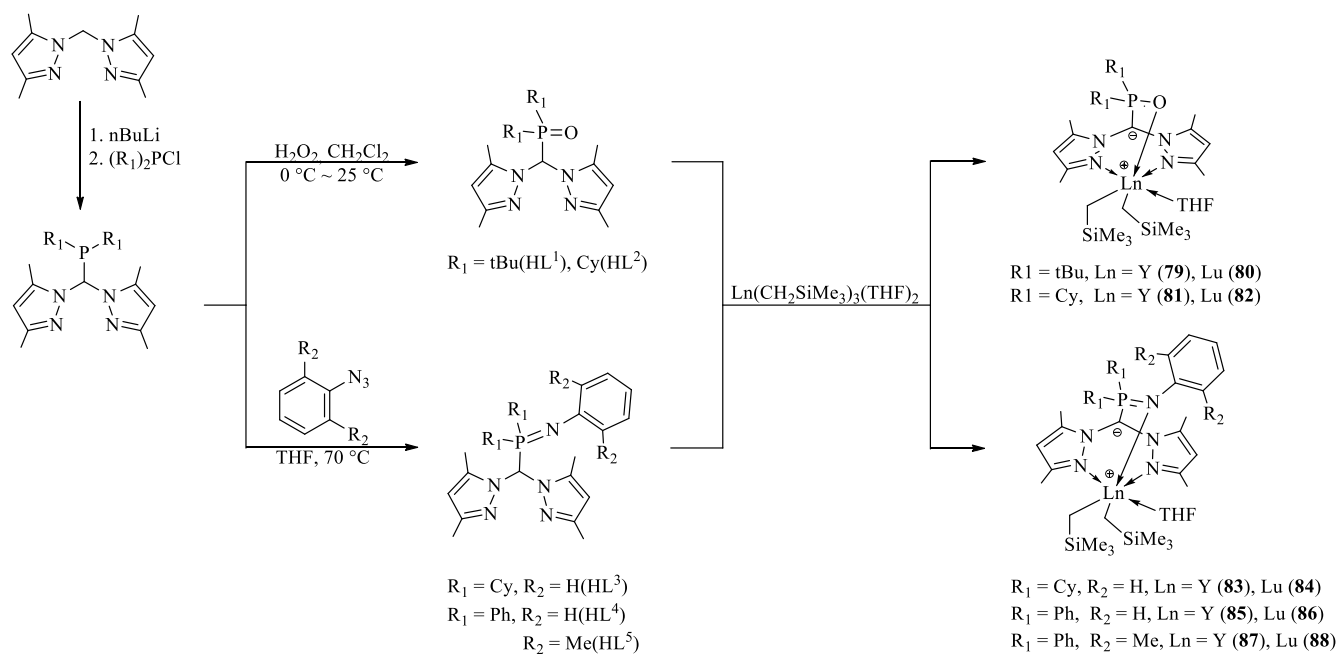


Схема 25. Синтез бис(алкильных) комплексов **79–88**

1.4. Алкильные производные редкоземельных элементов, содержащие тетрадентатные N,N,N,N-, O,N,O,O-, S,S,N,O-, O,N,O,N-гетероскорпионатные лиганды.

Алкильный комплекс скандия $(N_2NN_{py})Sc(CH_2SiMe_3)$ (**90**) был получен по реакции метатезиса между хлоридным производным $(N_2NN_{py})ScCl$ (**89**) и $LiCH_2SiMe_3$ в бензоле с выходом 58 % [119]. Комплекс скандия **90** был получен по альтернативной методике элиминирования алкана при комнатной температуре в растворе бензола- d_6 с выходом 95% и охарактеризован методом ЯМР (Схема 26) [120]. Полученный алкильный комплекс скандия **90** термически стабилен при комнатной температуре в течение нескольких дней в бензоле- d_6 , но быстро распадается при температуре выше 60 °С. Методом РСА было установлено, что координационное окружение иона металла представляет собой искажённую тригональную бипирамиду. Ион скандия в комплексе имеет координационное число равное 5.

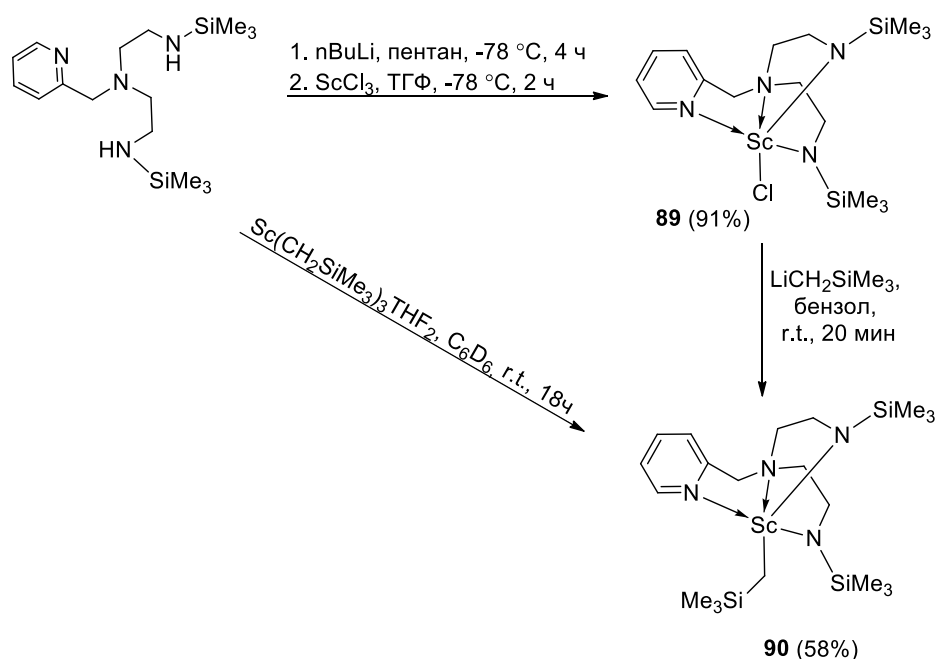


Схема 26. Синтез комплексов скандия **89–90**

Бисалкильные комплексы $[(CH_3OCH_2CH_2)_2-NCH_2-C_6H_2-3,5-(CMe_3)_2-2-O]MR_2$ ($M = Y$, $R = CH_2SiMe_2Ph$ (**91**); $M = Sc$, $R = CH_2SiMe_2Ph$ (**92**); $M = Y$, $R = CH_2SiMe_3$ (**93**); $M = Sc$, $R = CH_2SiMe_3$ (**94**)) и $[(LCH_2CH_2)_2-NCH_2-C_6H_2-3,5-(CMe_3)_2-$

2-O]M(CH₂SiMe₂Ph)₂ (M = Y, L = NEt₂ (**95**); M = Sc, L = SCMe₃ (**96**)) с моноанионными тетрадентатными лигандами [(LCH₂CH₂)₂-NCH₂-C₆H₂-3,5-(CMe₃)₂-2-O]⁻ (L = OCH₃, NEt₂, SCMe₃) были получены по реакции элиминирования алкана (Схема 27). Все комплексы чувствительны к кислороду и влаге воздуха. Строение комплексов **91**, **92** и **95** было подтверждено рентгеноструктурным анализом. Согласно рентгеноструктурному анализу, координационное окружение металлоцентра в комплексах **91**, **92** и **95** представляет собой искаженный октаэдр [30].

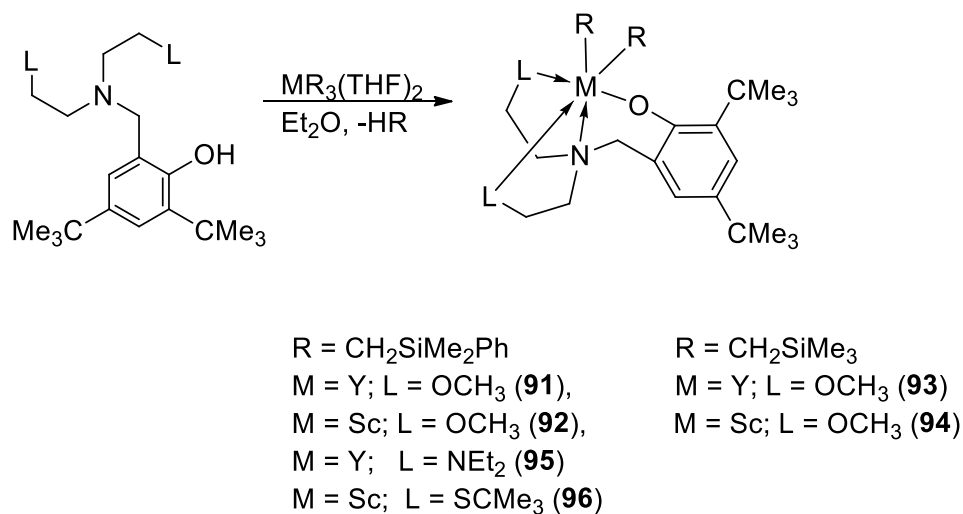


Схема 27. Синтез бисалкильных комплексов редкоземельных металлов **91–96**

Алкильные комплексы (ONOO)Ln(CH₂SiMe₃)THF (**97–99**) (Ln = Y, Lu) были получены по реакции бисфенола с трисалкильными производными иттрия или лютеция Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ в соотношении 1:1, в растворе толуол/пентан при 0 °С. Реакцию проводили в течение 12 часов при комнатной температуре, комплексы иттрия **97** и **99** были выделены с выходами 43 и 47 % соответственно, а комплекс лютеция **98** был получен с выходом 75 % (Схема 28) [121, 122].

Рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексы **97** и **98** являются мономерными шестикоординационными. Координационное окружение металлоцентра в комплексах иттрия **97** и лютеция **98** представляет собой слегка искаженный октаэдр.

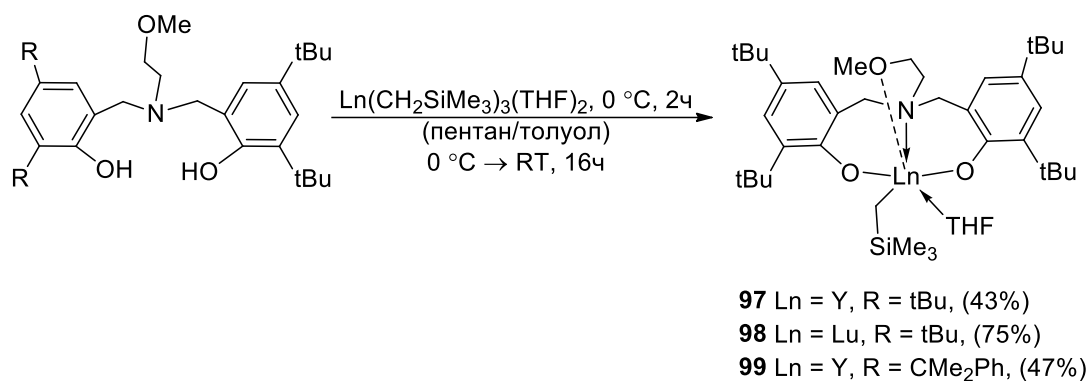


Схема 28. Синтез алкильных комплексов 97–99

Комплексы [Me₂NCH₂CH₂N(CH₂-C₆H₂-3,5tBu₂-2-O)₂]LnMe(THF) (Ln = Yb (**100**), Er (**101**)) были получены по обменной реакции хлорида [Me₂NCH₂CH₂N(CH₂-C₆H₂-3,5tBu₂-2-O)₂]LnCl(THF) с 1 эквивалентом MeLi в ТГФ (Схема 29). Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс **100** имеет мономерную структуру [123].

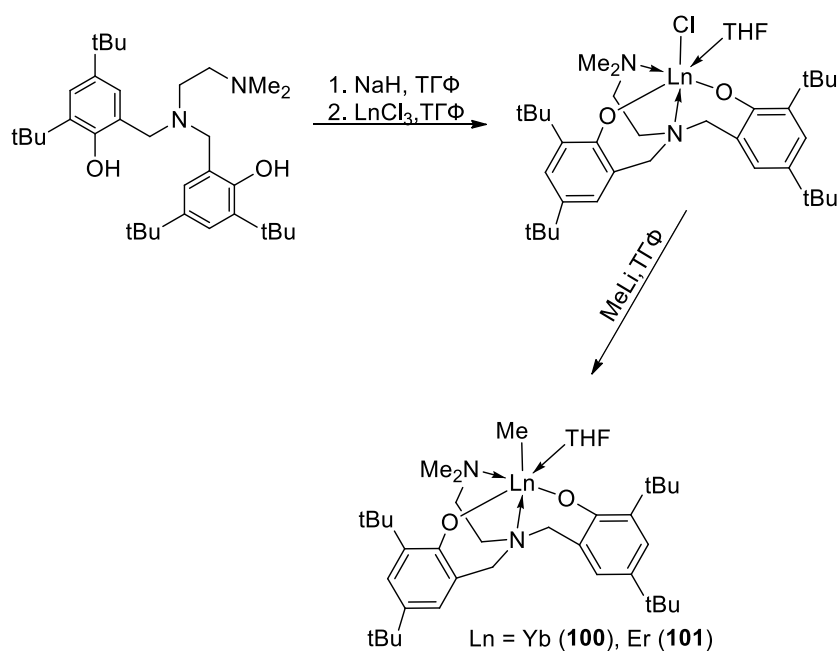


Схема 29. Синтез комплексов лантаноидов 100–101

Объемный бис(фенолятный) лиганд был использован для синтеза аминокбензильного комплекса иттрия. Соединение [Me₂NCH₂CH₂N(CH₂-C₆H₂-3,5tBu₂-2-O)₂]YCH₂C₆H₄NMe₂ (**102**) было получено по обменной реакции соответствующего хлоридного производного [Me₂NCH₂CH₂N(CH₂-C₆H₂-3,5tBu₂-2-O)₂]YCl(DME) с эквимольным количеством LiCH₂C₆H₄NMe₂ с выходом 78 %

(Схема 30) [124]. Структура комплексов **102** была подтверждена рентгеноструктурным анализом. Координационное окружение атома иттрия представляет собой искаженный октаэдр. Соединение **102** было получено Ченом и сотрудниками [125] по реакции трис(аминобензильного) производного иттрия $Y(o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ с эквимольным количеством бисфенола $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-3,5tBu}_2\text{-2-OH})_2$ в ТГФ и выделено с выходом 29 % (Схема 30). Структура соединения **102** была подтверждена рентгеноструктурным анализом, который показал, что атом азота NMe_2 -группы координирован на металлоцентр и координационное число атома иттрия в комплексе равно шести.

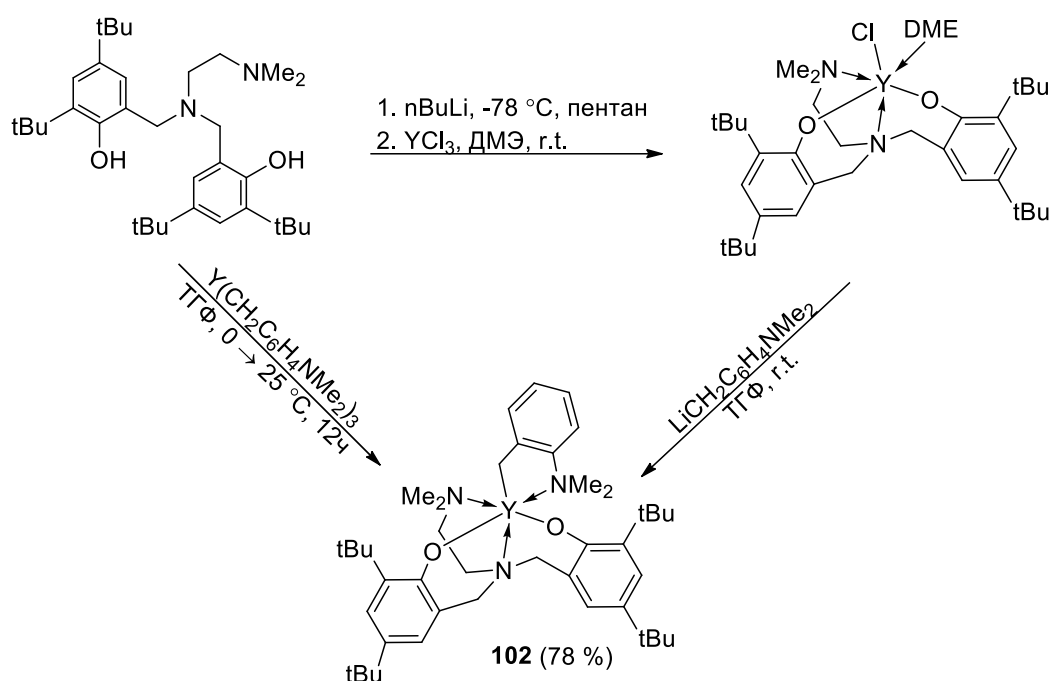


Схема 30. Синтез аминобензильного комплекса иттрия **102**

По реакции $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) с одним эквивалентом бисфенола $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-3,5tBu}_2\text{-2-OH})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, $n = 2$; $\text{R} = \text{Et}$, $n = 2$; $\text{R} = \text{Me}$, $n = 3$) в гексане при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ были получены алкильные комплексы $[\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-3,5tBu}_2\text{-2-O})_2]\text{LnCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{Ln} = \text{Y}$, $n = 2$ (**103**); $\text{R} = \text{Et}$, $\text{Ln} = \text{Y}$, $n = 2$ (**104**); $\text{R} = \text{Et}$, $\text{Ln} = \text{Lu}$, $n = 2$ (**105**); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{Ln} = \text{Y}$, $n = 3$ (**106**)). Соединения были выделены с выходами 70 (**103**), 64 (**104**), 71 (**105**) и 30.7 % (**106**) соответственно (Схема 31) [126]. Структура комплексов **103–106** была подтверждена рентгеноструктурным анализом, согласно которому

координационное число атома лантаноида в комплексах равно шести. Также авторами был разработан альтернативный путь получения алкильных комплексов **103–105** по обменной реакции литвйх солей лигандов с хлоридами лантаноидов и последующим алкилированием.

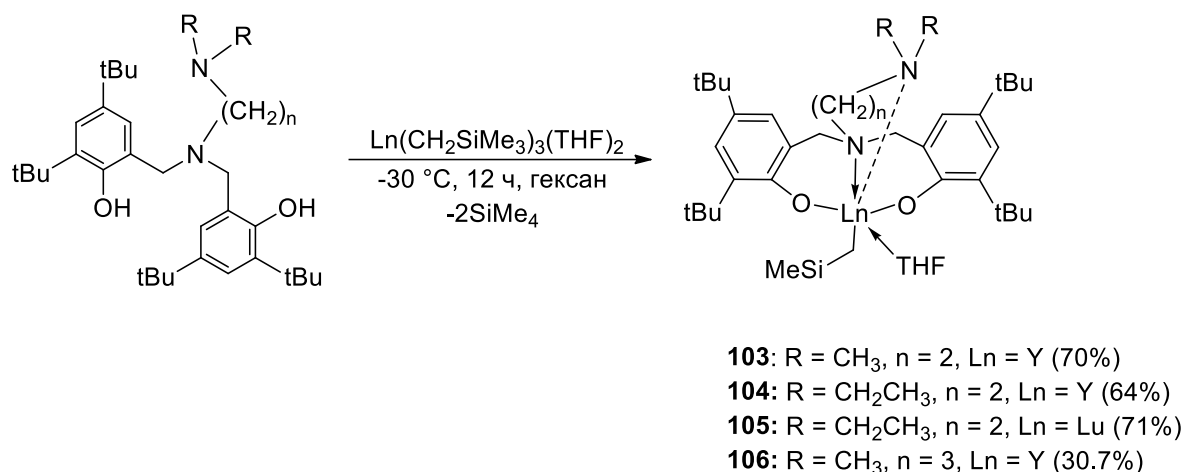


Схема 31. Синтез алкильных комплексов **103–106**

Реакция элиминирования алкана была использована для получения алкильного комплекса иттрия $[(C_5H_4NCH_2)N(CH_2-C_6H_2-3,5tBu_2-2-O)_2]YCH_2SiMe_3THF$ (**107**) стабилизированного ONNO-лигандом (Схема 32). Соединение **107**, обладает хорошей растворимостью в таких растворителях, как ТГФ, эфир, толуол, бензол и гексан. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что лиганд координируется на металл по κ^4 -O,N,N,O-типу [126].

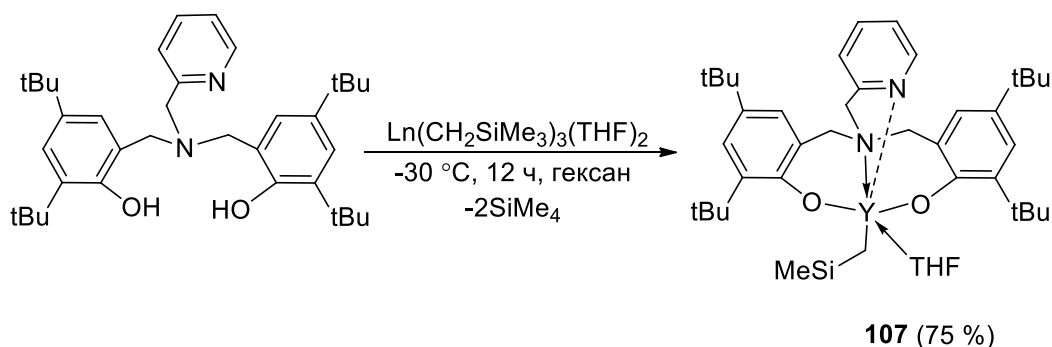


Схема 32. Получение алкильного комплекса иттрия **107**

В работе [127] сообщается о синтезе алкильного комплекса самария $[(Me_2NCH_2CH_2)N(CH_2-C_6H_2-3,5tBu_2-2-O)_2]SmC_6H_4(CH_2NMe_2)$ (**108**),

стабилизированного дианионным бисфенолятным лигандом. Соединение было получено по обменной реакции между соответствующим хлоридным производным и алкиллитиевым реагентом $\text{Li}[2-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{C}_6\text{H}_4]$ в толуоле при комнатной температуре с выходом 54 % (Схема 33). Согласно рентгеноструктурному анализу, комплекс **108** является мономерным шестикоординационным.

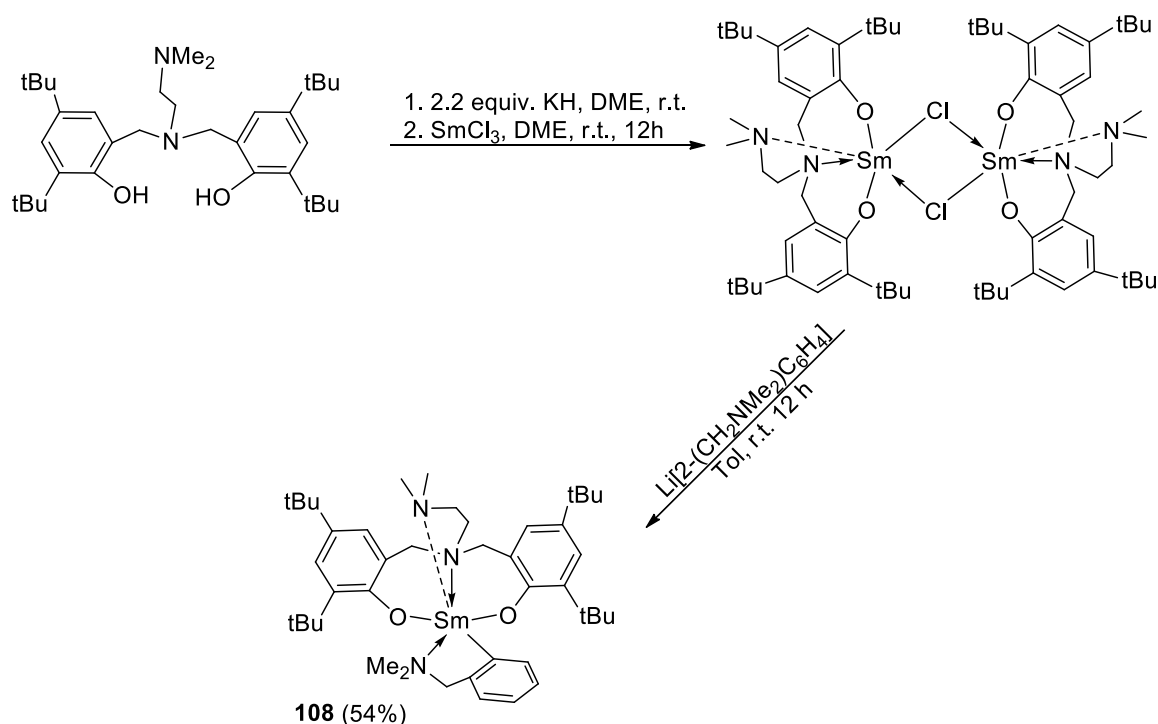


Схема 33. Синтез N,N-диметил-*o*-аминобензильного комплекса самария **108**

1.5. Амидные производные редкоземельных элементов, содержащие N,N,O-, N,N,N-, O,N,N,O-полиидентатные амидинатные лиганды.

Амидные комплексы редкоземельных металлов обладают высокой реакционной способностью в полимеризации циклических эфиров [128, 129]. Данные соединения могут быть получены по обменным реакциям хлоридных производных лантаноидов с амидами щелочных металлов. Альтернативный способ получения амидных производных РЗЭ заключается в реакции элиминирования амина при действии трисамидных производных лантаноидов на прото-формы лигандов.

Бисамидные комплексы иттрия, неодима и лантана $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}Ln[N(SiMe_3)_2]_2$ Ln = Y (**109**), Nd (**110**), La (**111**), содержащие тридентатный амидинатный лиганд с дополнительной донорной дифенилфосфиноксидной группой, были получены по реакции элиминирования амина (Схема 34) [130]. Реакции эквимольных количеств амидина $2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NHC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)$ и (трис)силиламидных комплексов лантаноидов $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ (Ln = Y, Nd, La) проводили при комнатной температуре в ТГФ (Схема 42). Соединения **109–111** чувствительны к кислороду и влаге воздуха, однако устойчивы в растворе ТГФ или толуола, а также в кристаллическом состоянии без признаков распада при комнатной температуре в течение неограниченного времени.

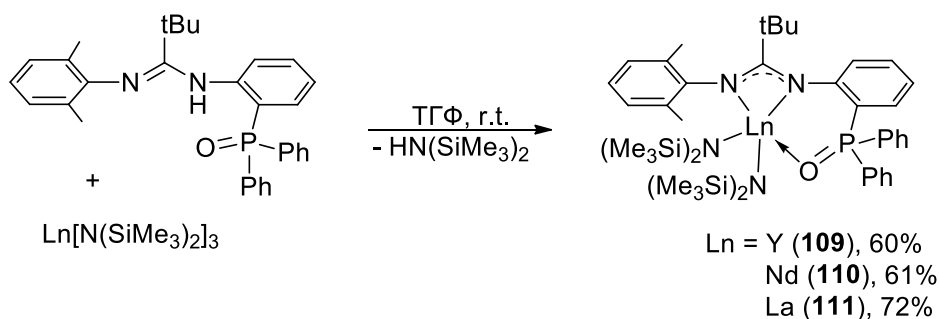


Схема 34. Получение бисамидных комплексов лантаноидов **109–111**

Согласно данным рентгенструктурного анализа, комплексы **109–111** изоструктурны, имеют мономерное строение и кристаллизуются в моноклинной

(C2/c) пространственной группе. Координационная сфера иона металла сформирована в результате координации двух атомов азота и атома кислорода тридентатного амидинатного лиганда, а также двух атомов азота $N(SiMe_3)_2$ амидных групп, что приводит к координационному числу атома лантаноида, равному пяти.

Амидный комплекс лантана $[2\text{-Py}-(CH_2)_2NC(p\text{-MePh})NPh]_2LaN(SiMe_3)_2$ (**112**), стабилизированный тридентатным амидинатным лигандом, содержащим в боковой цепи дополнительную донорную группу $2\text{-Py}-(CH_2)_2NHC(p\text{-MePh})NPh$, был получен по реакции элиминирования амина (Схема 35) [131]. Реакцию амидина $2\text{-Py}-(CH_2)_2NHC(p\text{-MePh})NPh$ с $La[N(SiMe_3)_2]_3$ в соотношении 2:1 проводили в эфире при $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Кристаллы комплекса **112** были получены из концентрированного раствора комплекса в смеси эфир/гексан с выходом 42 %. Рентгеноструктурное исследование показало, что соединение мономерно и координационная сфера иона La в комплексе **112** содержит два тридентатных амидинатных лиганда и одну амидную группу, что приводит к координационному числу атома лантана, равному 7.

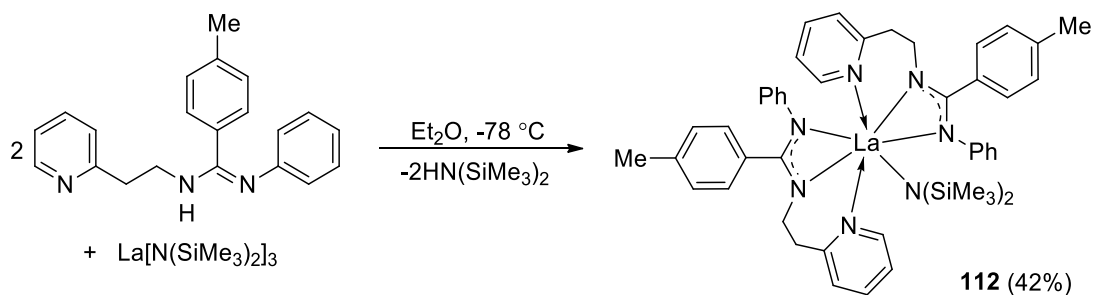


Схема 35. Синтез амидного комплекса лантана **112**

Бис(амидинат)амидные комплексы $[(2\text{-OMe-C}_6\text{H}_4\text{N})_2C(tBu)]_2LnN(SiMe_3)_2$ ($Ln = Y$ (**113**), Nd (**114**)) были получены по обменной реакции хлоридного комплекса $[(2\text{-OMe-C}_6\text{H}_4\text{N})_2C(tBu)]_2LnCl$ ($Ln = Y, Nd$) с $NaN(SiMe_3)_2$ в ТГФ (мольное соотношение 1:2:1) (Схема 36) [132]. После перекристаллизации продуктов реакции из смеси ТГФ/гексан амидные комплексы $[(2\text{-OMe-C}_6\text{H}_4\text{N})_2C(tBu)]_2LnN(SiMe_3)_2$ ($Ln = Y$ (**113**), Nd (**114**)) были выделены в виде светло-жёлтых и зелёных кристаллов с выходами 78 и 72 % соответственно.

Соединения **113** и **114** чувствительны к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворимы в полярных растворителях, таких как ДМЭ и ТГФ, однако ограниченно растворимы в ароматических углеводородах (бензол, толуол) и нерастворимы в алифатических растворителях (гексан, пентан). Координационное окружение иона металла в комплексах формируется четырьмя атомами азота двух амидинатных лигандов, двумя атомами кислорода одного из амидинатных лигандов и атома азота амидной группы. Таким образом, координационное число иона металла в комплексе равно 7.

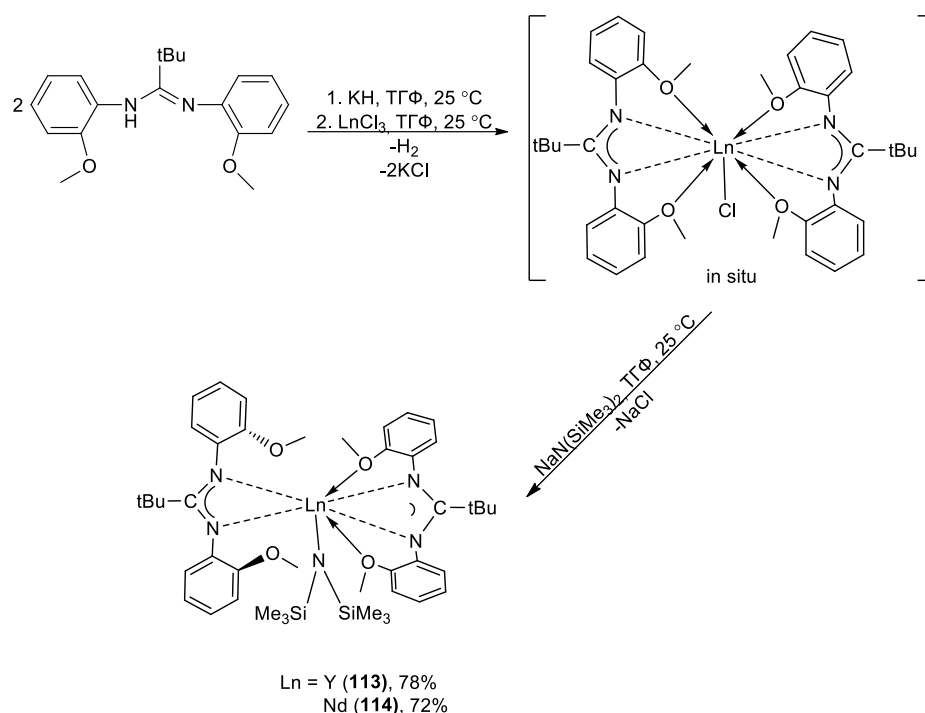


Схема 36. Синтез амидных комплексов иттрия (**113**) и неодима (**114**)

Следует отметить, что в комплексах **113** и **114** координация двух идентичных амидинатных лигандов на катион Ln^{3+} осуществляется по-разному. Так, один амидинатный лиганд выступает в качестве бидентатного и связан с атомом иттрия лишь посредством двух атомов азота амидинатной группы. Второй лиганд является тетрадатным за счет $\kappa^4\text{-NNOO}$ -координации с участием обеих метокси-групп. В спектре ^1H ЯМР протоны всех четырех метокси-групп проявляются в виде единственного синглета с химическим сдвигом 3.45 м.д. [132].

1.6. Амидные производные редкоземельных элементов, содержащие N,N,O-, N,N,O,O-, O,O,N,O-полидентатные скорпионатные лиганды.

Амидные комплексы самария $[\text{LN}\{-\text{CH}_2\text{-}3,5\text{-tBu-C}_6\text{H}_2\text{-}2\text{-O}\}_2]\text{Sm}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]\text{THF}$ ($\text{L} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (**115**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**116**) или $\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_4$ (**117**)), содержащие тетрадентатные бис(фенолятные) лиганды, были получены по реакции элиминирования амина. Реакции эквимольных количеств $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ и $\text{H}_2\text{O}_2\text{NL}$ ($\text{L} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ или $\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_4$) проводили в растворе пентана при комнатной температуре (Схема 37) [133, 134]. Рентгеноструктурный анализ показал, что соединения **115** является мономерным, координационная сфера иона металла содержит OONO-тетрадентатный скорпионатный лиганда, одну амидную группу и молекулу тетрагидрофурана.

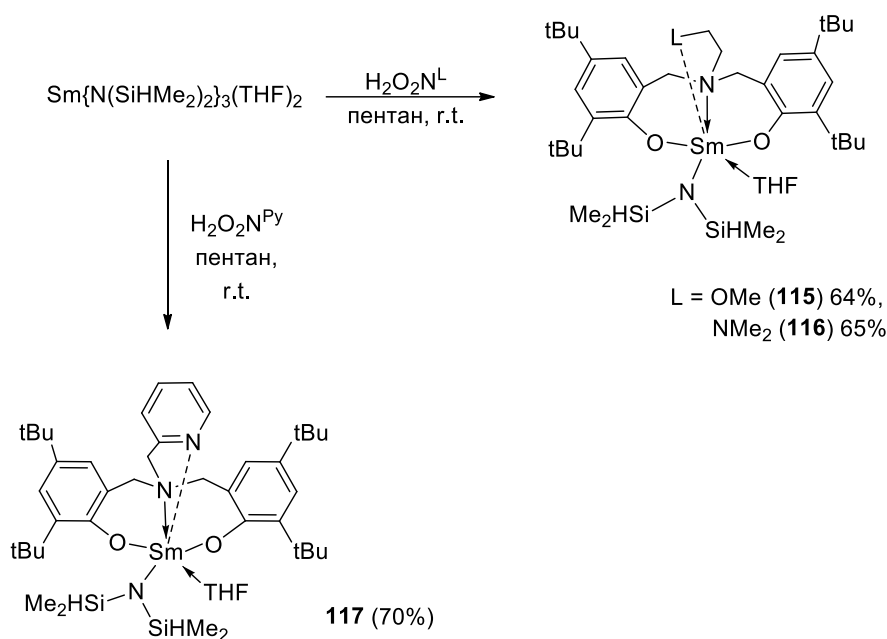


Схема 37. Получение амидных комплексов самария **115–117**

Комплексы $[\text{LN}\{-\text{CH}_2\text{-}3,5\text{-tBu-C}_6\text{H}_2\text{-}2\text{-O}\}_2]\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{OEt}_2)_n$ ($\text{L} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, $n = 1$ (**118**), $\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_4$, $n = 1$ (**119**); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $n = 0$ (**120**)) ($n = 1$, $\text{L} = \text{OMe}$ (**118**) или Py (**119**); $n = 0$, $\text{L} = \text{NMe}_2$ (**120**)), содержащие более объемную амидную группу $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, были получены по обменной реакции $(\text{O}_2\text{NL})\text{Sm}(\text{BH}_4)\text{THF}$ с $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ в растворе толуола (Схема 38). После перекристаллизации продуктов реакции из смеси пентан/диэтиловый эфир (4:1)

при 4 ° С амидные комплексы $[\text{LN}-(\text{CH}_2-3,5\text{-tBu-C}_6\text{H}_2-2\text{-O})_2]\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{OEt}_2)$ ($\text{L} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, **(118)**, $\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_4$, **(119)**) были выделены в виде светло-жёлтых кристаллов с выходами 61 и 59 % соответственно. Следует отметить, что комплекс $[\text{Me}_2\text{NN}-(\text{CH}_2-3,5\text{-tBu-C}_6\text{H}_2-2\text{-O})_2]\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **(120)**, содержащий более объёмный заместитель, не содержит координированную молекулу Et_2O . Соединения **118** и **119** теряют Et_2O при продолжительной сушке в вакууме. Авторами было установлено, что комплексы **118** и **119** более стабильны в присутствии диэтилового эфира [133].

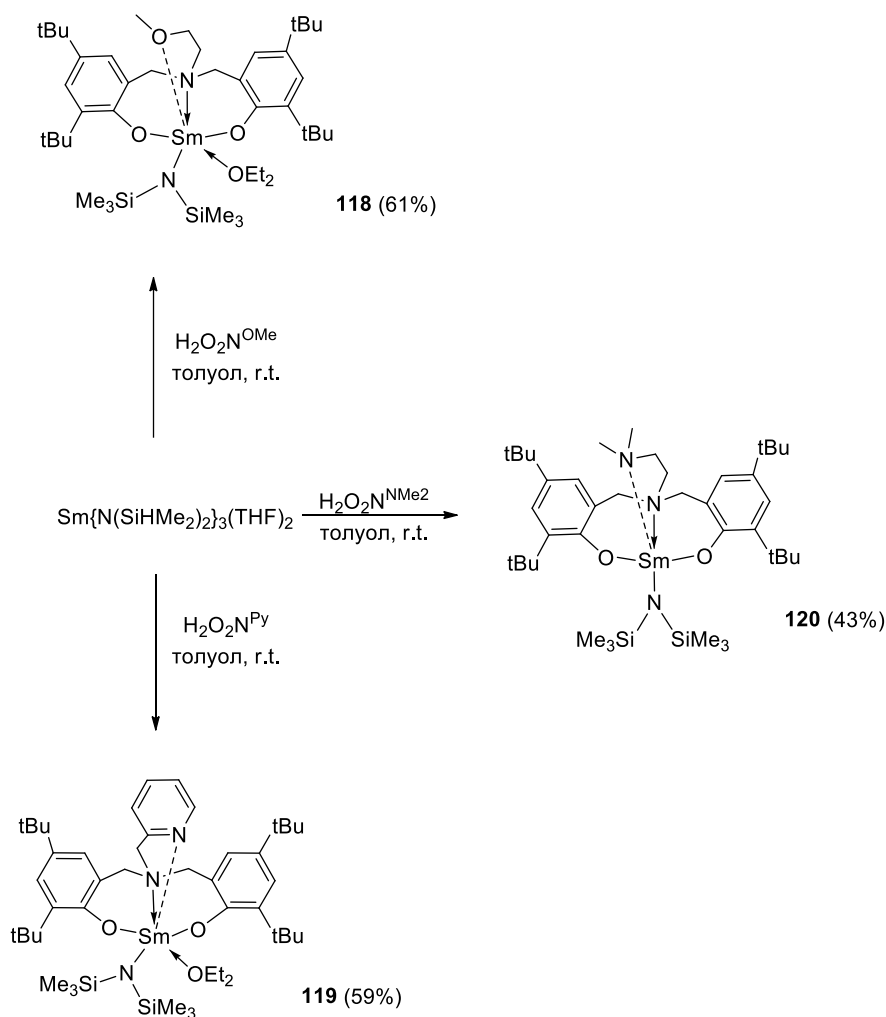


Схема 38. Синтез амидных комплексов самария **118–120**

По обменной реакции хлоридного производного иттрия $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2-3,5\text{tBu}_2-2\text{-O})_2]\text{YCl}(\text{DME})$ с эквимольным количеством $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ в ТГФ при комнатной температуре был получен амидный комплекс

иттрия $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-3,5tBu}_2\text{-2-O})_2]\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**121**), содержащий объемный бис(фенолятный) лиганд (Схема 39) [134].

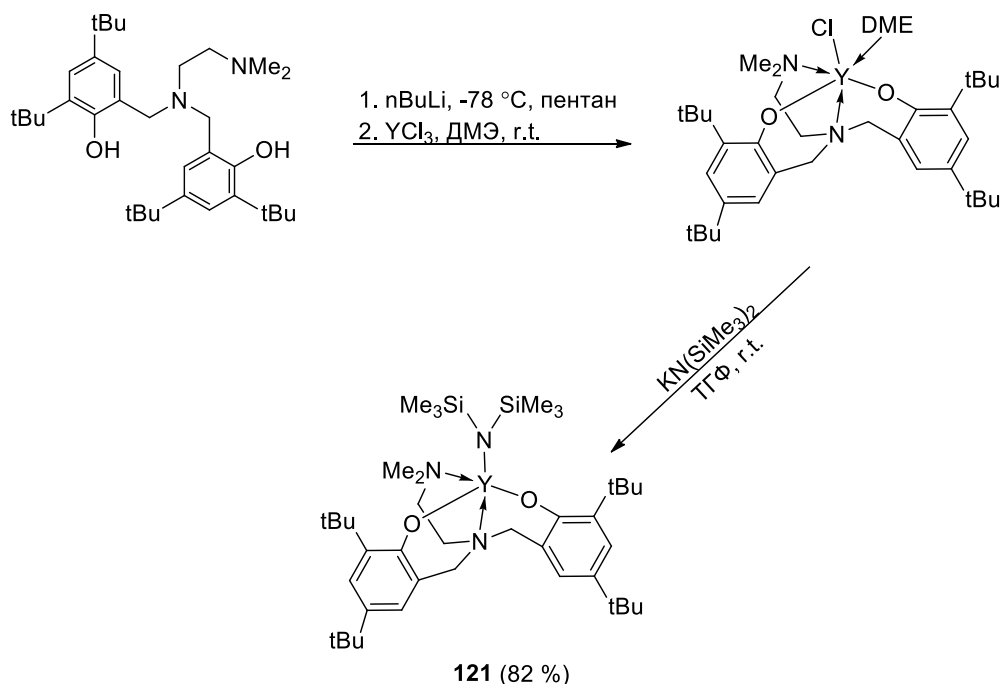


Схема 39. Синтез амидного комплекса иттрия **121**

Амидные комплексы скандия и иттрия $[\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-3,5R}^1\text{,R}^2\text{-2-O})_2]\text{LnN}(\text{SiHMe}_2)_2(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$, $n = 0$, $\text{X} = \text{NMe}_2$, $\text{R}^1 = \text{CMe}_2\text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**122**); $\text{Ln} = \text{Sc}$, $n = 0$, $\text{X} = \text{OMe}$, $\text{R}^1 = \text{CMe}_2\text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**123**); $\text{Ln} = \text{Sc}$, $n = 0$, $\text{X} = \text{OMe}$, $\text{R}^1 = \text{CMe}_2(p\text{-ClPh})$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**124**); $\text{Ln} = \text{Sc}$, $n = 0$, $\text{X} = \text{OMe}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CMe}_2\text{Ph}$ (**125**) или $\text{Ln} = \text{Y}$, $n = 1$, $\text{X} = \text{NMe}_2$, $\text{R}^1 = \text{CMe}_2\text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**126**); $\text{Ln} = \text{Y}$, $n = 1$, $\text{X} = \text{OMe}$, $\text{R}^1 = \text{CMe}_2\text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**127**); $\text{Ln} = \text{Y}$, $n = 1$, $\text{X} = \text{OMe}$, $\text{R}^1 = \text{CMe}_2(p\text{-ClPh})$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**128**); $\text{Ln} = \text{Y}$, $n = 1$, $\text{X} = \text{OMe}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CMe}_2\text{Ph}$ (**129**)) получали по реакции $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})$ и диамино- или алкоксиамино-бисфенолов $\{\text{ONXO}^{\text{R}^1,\text{R}^2}\}_2$ в толуоле при $50\text{ }^\circ\text{C}$ [135]. Комплексы скандия **122–125** были получены с хорошими выходами (Схема 40). Комплексы иттрия **126–129** были получены в ЯМР-ампуле в C_6D_6 и охарактеризованы методом ЯМР. В кристаллическом состоянии и в растворе толуола комплексы скандия **122–125** являются мономерными и пяти координационными, тогда как все аналогичные комплексы иттрия имеют дополнительную молекулу ТГФ, и являются шести координационными.

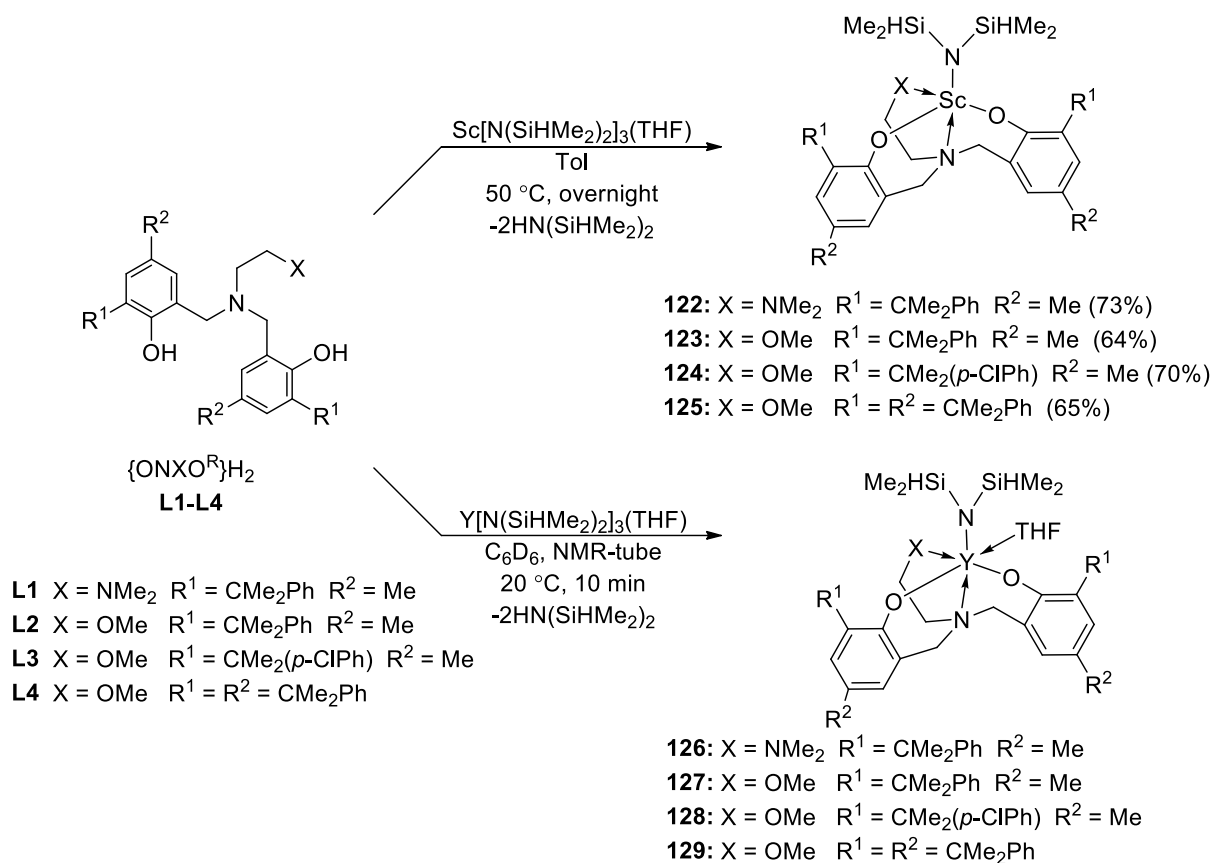


Схема 40. Получение амидных комплексов редкоземельных металлов 122–129

Амидные комплексы скандия ($\text{N}_2\text{NN}_{\text{py}}\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**130**) и иттрия ($\text{N}_2\text{NN}_{\text{py}}\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**131**) были получены по реакции солевого метатезиса между хлоридными производными и $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в растворе ТГФ при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ с выходами 67 и 62 % соответственно (Схема 41) [119]. Полученные амидные комплексы скандия **130** и иттрия **131** стабильны при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. Методом РСА было установлено, что координационное окружение центрального атома иттрия в соединении **131** представляет собой искаженную тригональную бипирамиду. Атом иттрия в комплексе имеет координационное число равное 5.

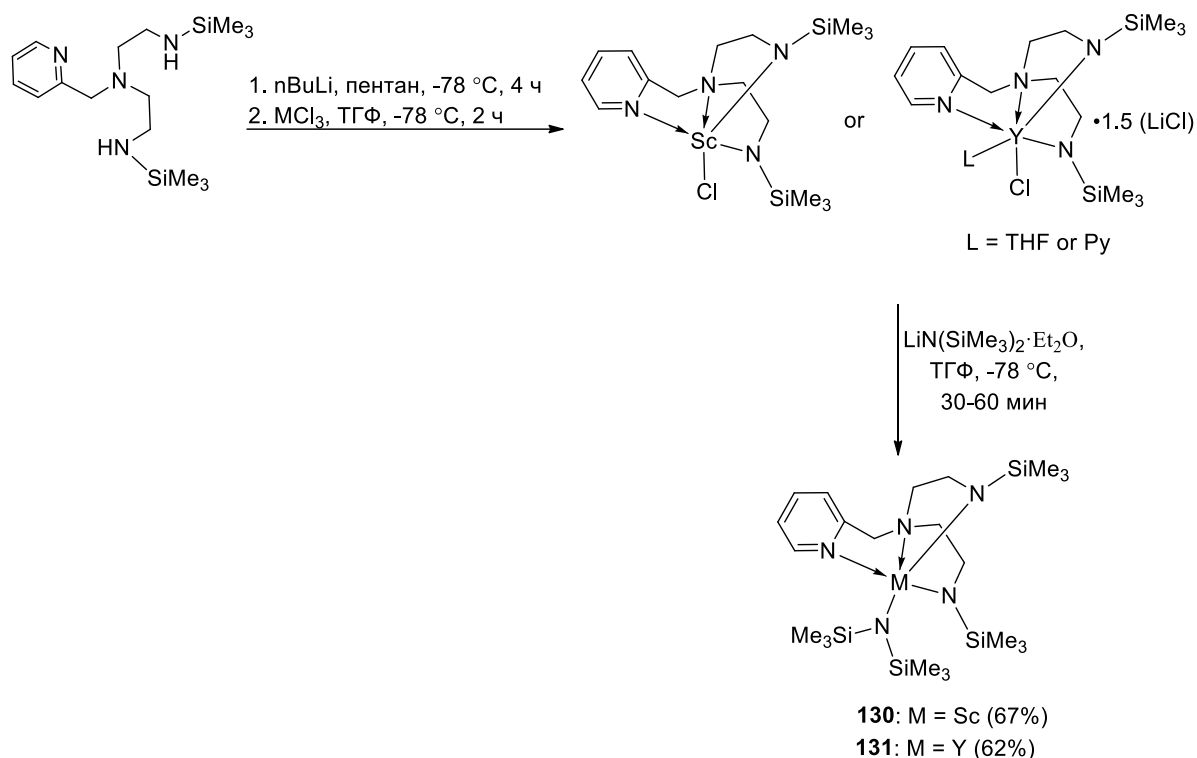


Схема 41. Синтез амидных комплексов скандия (**130**) и иттрия (**131**)

Хиральные бис(пиразолил)метанидные NNO-донорные скорпионатные лиганды были использованы М. Родригес и соавторами [61] для получения новых энантиомерно чистых NNO-гетероскорпионатных комплексов иттрия и лютеция. Бис(силиламидные) комплексы $\{\text{M}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\kappa^3\text{-bpzbe})(\text{THF})\}$ ($\text{M} = \text{Y}$ (**132**), Lu (**133**)), $\{\text{M}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\kappa^3\text{-bpzte})(\text{THF})\}$ ($\text{M} = \text{Y}$ (**134**), Lu (**135**)) и $\{\text{M}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\kappa^3\text{-R,R-bpzmm})(\text{THF})\}$ ($\text{M} = \text{Y}$ (**136**), Lu (**137**)) были получены по реакции элиминирования амина при действии эквимольных количеств трисамидных производных иттрия и лютеция на прото-формы лигандов при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ в толуоле (Схема 42).

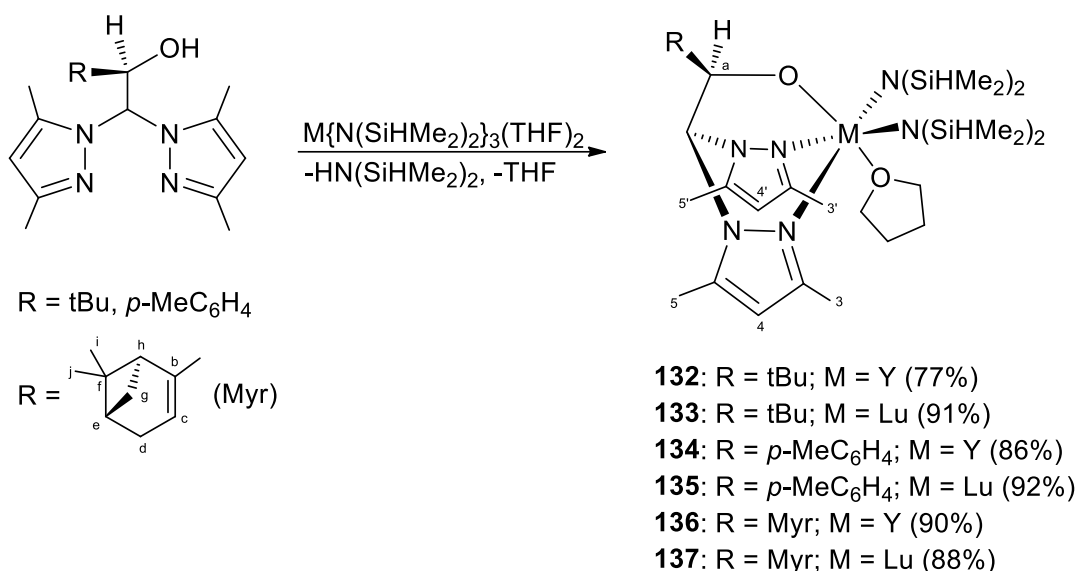


Схема 42. Синтез бисамидных комплексов **132–137**

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что гетероскорпионатный лиганд в комплексах **132** и **133** связан с атомом иттрия или лютеция через атом кислорода и два атома азота пиразольных колец. Таким образом, координация лиганда на металл осуществляется по κ^3 -NNO типу. Кроме того, атом иттрия или лютеция связан с двумя силилаמידными лигандами и молекулой тетрагидрофурана, таким образом, координационное число атома металла в комплексах равно 6 [61].

Оторо и соавторы [28] сообщают о синтезе новых гетероскорпионатных комплексов редкоземельных элементов. Бисамидные комплексы скандия, иттрия и лютеция (k^3 -pbptam) $M[N(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})_n$ (M = Sc, n = 0, (**138**); M = Y, n = 1, (**139**); M = Lu, n = 1, (**140**)), (k^3 -tbptam) $M\{N(\text{SiHMe}_2)_2\}_2(\text{THF})_n$ (M = Sc, n = 0, (**141**); M = Y, n = 1, (**142**); M = Lu, n = 1, (**143**)), (k^3 -pbpam) $M[N(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})_n$ (M = Sc, n = 0, (**144**); M = Y, n = 1, (**145**); M = Lu, n = 1, (**146**)) и [k^3 -(*S*)-mbpam] $M[N(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})_n$ (M = Sc, n = 0, (**147**); M = Y, n = 1, (**148**); M = Lu, n = 1, (**149**)), содержащие ацетамидные и тиоацетамидные гетероскорпионатные лиганды, были получены по реакции элиминирования амина. Реакции эквимольных количеств прото-форм лигандов pbptamH, tbptamH, pbpamH, (*S*)-mbpamH и $\text{Ln}[N(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_x$ проводили при 0 °C в толуоле в течение 2 часов (Схема 43). Координационная сфера иона скандия образована двумя азотными

атомами, атомом S или O лиганда, а также двумя атомами азота амидных групп, что приводит к координационному числу атома скандия в комплексах равному 5. Комплексы иттрия и лютеция содержат одну координированную молекулу ТГФ и являются шестикоординационными.

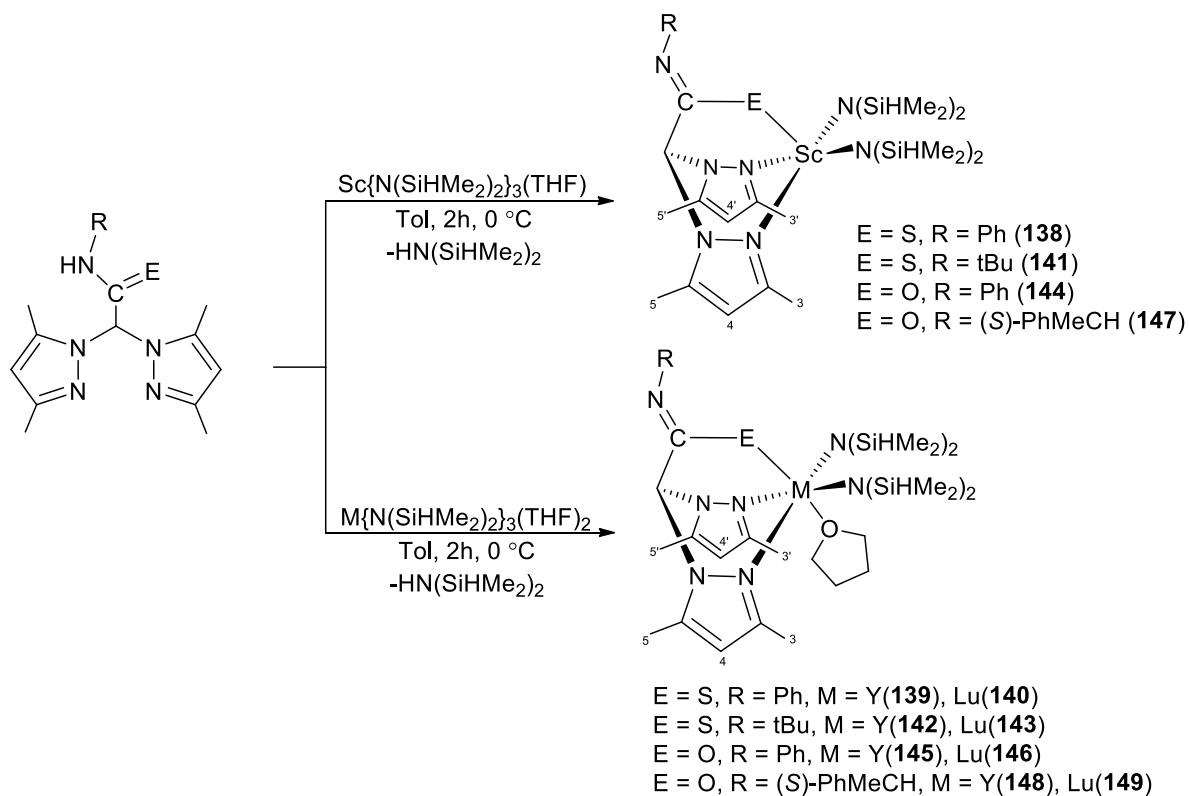


Схема 43. Получение бис(амидных) комплексов **138–149**

1.7. Боргидридные производные редкоземельных элементов, содержащие O,N,N,O-, N,N,N,N-, O,O,N,O-лиганды.

В боргидридных комплексах РЗМ боргидридная группа связана с ионом металла через водородные Ln(μ -H)B-мостики. Таким образом, боргидридная группа может быть координирована на металлоцентр по η^3 - или η^2 -типу, в редких случаях, возможно, наблюдать η^1 -координацию. Боргидридная группа может быть связана как с одним, так и с двумя или даже тремя атомами металла. Терминальной является BH₄-группа, которая координируется на один атом металла, чаще всего по η^3 -типу.

Реакции Ln(BH₄)₃(THF)₃ (Ln = Y, Nd) и полученного *in situ* амидината калия в мольном соотношении 1:2 в растворе ТГФ позволили получить бис(амидинат)боргидридные комплексы [(2-OMe-C₆H₄N)₂C(tBu)]₂LnBH₄ (Ln = Y (**150**), Nd (**151**)) (Схема 44) [126].

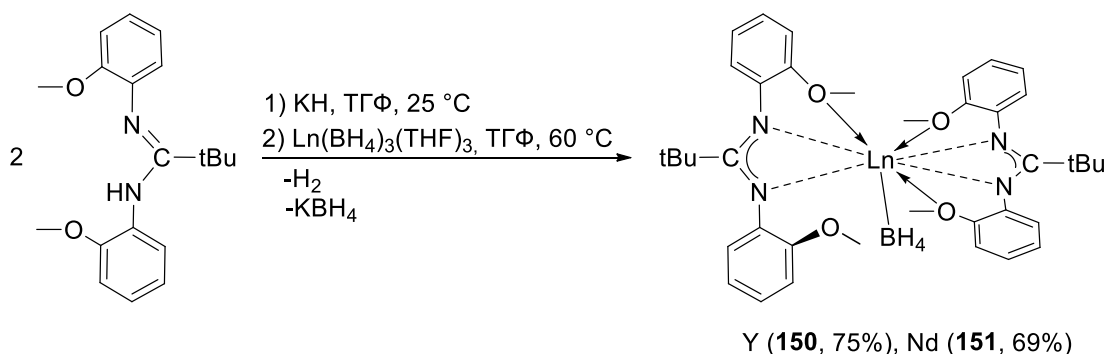


Схема 44. Синтез бис(амидинат)боргидридных комплексов **150–151**

После экстракции продуктов реакции толуолом и перекристаллизации из смеси ТГФ/гексан, боргидриды [(2-OMe-C₆H₄N)₂C(tBu)]₂LnBH₄ (Ln = Y (**150**), Nd (**151**)) были получены в виде светло-жёлтых (**150**) и зелёных кристаллов (**151**) с выходами 75 и 69% соответственно. Методом РСА установлено, что **151** является мономерным нейтральным боргидридным комплексом неодима, в котором амидинатные лиганды неэквивалентны и координированы на ион металла по κ^3 -NNO- и κ^4 -NNOO-типу [132].

Диаминобис(фенолят)боргидридный комплекс $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2\text{N}-(\text{CH}_2-3\text{-tBu-5-Me-C}_6\text{H}_2-2\text{-O})_2]\text{Nd}(\text{BH}_4)(\mu^2\text{-BH}_4)\text{Li}(\text{THF})_2$ **152** был получен по реакции $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3\text{THF}_2$ с дилитиевым производным пиридин-замещенного диаминобисфенола в ТГФ при 60 °С (Схема 45) [136]. Соединение **152** после перекристаллизации из толуола при -20 °С было получено с выходом 74 %. По данным рентгеноструктурного анализа, соединение **152** представляет собой мономерный *ate*-комплекс, в котором атомы неодима и лития связаны μ^2 -мостиковой боргидридной группой, а также μ^2 -мостиковым фенолятным фрагментом. Координационная сфера иона неодима состоит из двух атомов кислорода и двух атомов азота диаминобисфенолятного лиганда, а также двух боргидридных групп, одна из которых является терминальной, а другая μ^2 -мостиковой. Терминальная боргидридная группа координирована на ион неодима по η^3 -типу, в случае μ^2 -мостиковой группы - по η^3 -типу на Nd^{3+} и по η^2 -типу на Li^+ . Катион лития координирован мостиковой боргидридной группой, атомом кислорода бисфенолятного заместителя и двумя атомами кислорода двух молекул тетрагидрофурана.

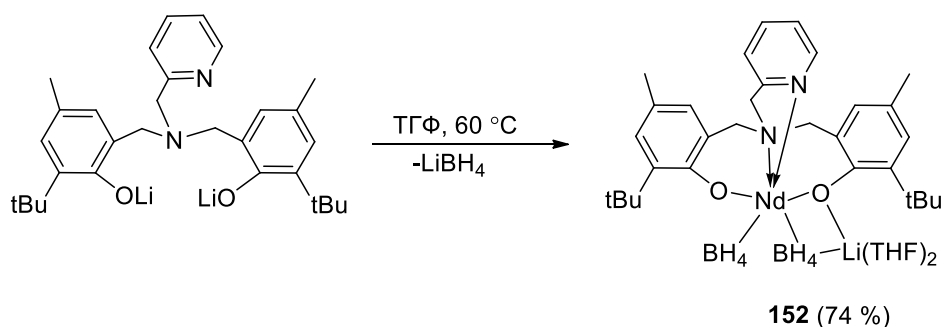


Схема 45. Синтез комплекса неодима **152**

Маунтфордом с соавторами были получены димерные боргидридные комплексы $[(\text{N}_2\text{NNTMS})\text{SmBH}_4]_2$ **153** и $[(\text{N}_2\text{NNMes})\text{Sm}(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$ **154**, содержащие объемные лиганды скорпионатного типа, по реакции $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_2$ с $\text{Li}_2\text{N}_2\text{NN}^{\text{Mes}}$ ($\text{Li}_2\text{N}_2\text{NN}^{\text{TMS}}$) в мольном соотношении 1:1 в растворе ТГФ при комнатной температуре с выходами 76 (**153**) и 79 % (**154**) (Схема 46). Литиевые производные $\text{Li}_2\text{N}_2\text{NN}^{\text{Mes}}$ и $\text{Li}_2\text{N}_2\text{NN}^{\text{TMS}}$ были получены *in situ* металлизацией

(2-C₅H₄N)CH₂N(CH₂CH₂NR)₂ *n*-бутиллитием в растворе пентана при -78 °С [137]. Рентгеноструктурное исследование показало, что **154** является *ate*-комплексом с одной молекулой LiBH₄, атомы Sm и Li в комплексе связаны через две мостиковые боргидридные группы. Координационное число атома самария в комплексе равно 9.

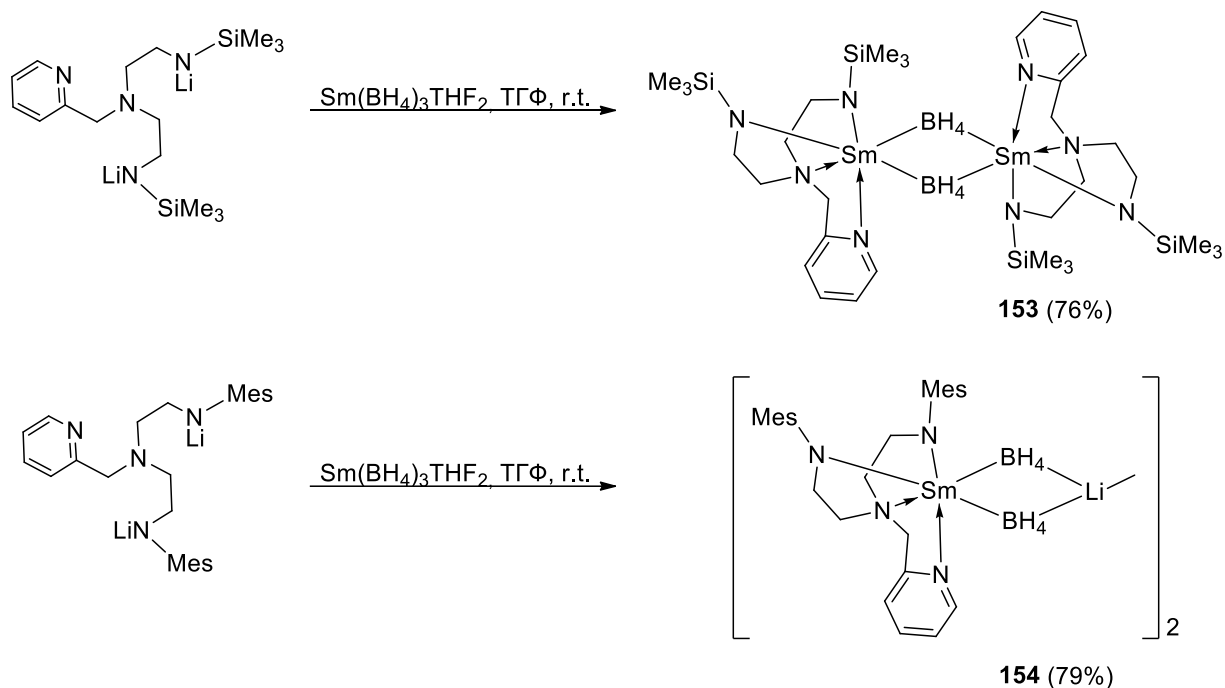


Схема 46. Получение боргидридных комплексов самария **153–154**

По реакции $M(BH_4)_3(THF)_3$ ($M = Y, Sm, Nd$) с динатриевой солью бис(фенола) Na_2O_2NN' , в мольном соотношении 1:1 в растворе ТГФ при комнатной температуре были получены боргидридные комплексы редкоземельных металлов $[C_5H_4NCH_2N-(CH_2-3,5-tBu-C_6H_2-2-O)_2M(BH_4)THF_x]_2$ ($M = Sm, x = 0$ (**155**); $M = Y, x = 0$ (**156**); $M = Nd, x = 1$ (**157**)) с выходами 87 (**155**), 86 (**156**), 70% (**157**) (Схема 47). Попытка получить аналогичные комплексы, содержащие скандий и лантан, приводила к смеси продуктов [138]. Обработка соединений **155–157** пиридином приводила к образованию соответствующих аддуктов $[C_5H_4NCH_2N-(CH_2-3,5-tBu-C_6H_2-2-O)_2M(BH_4)Py]_2$ ($M = Sm$ (**158**), Y (**159**)).

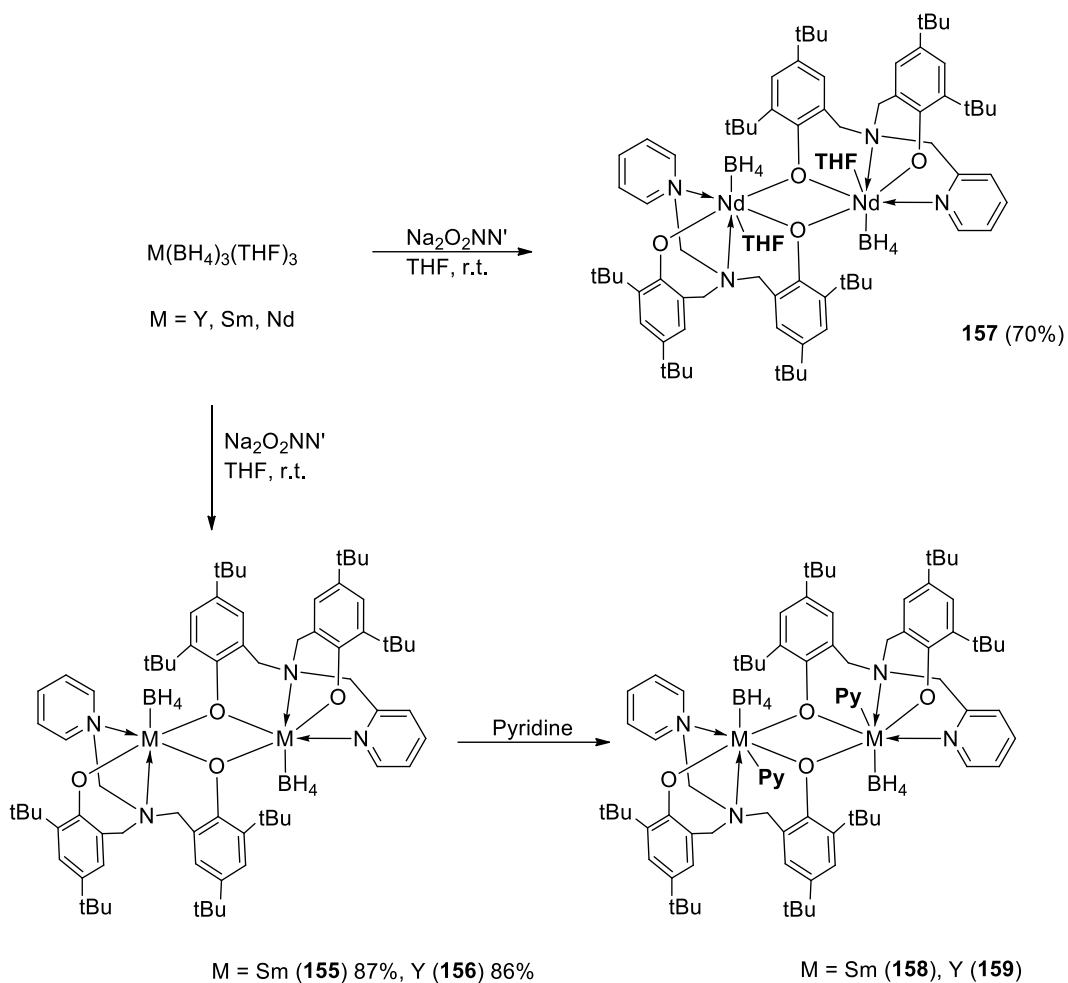


Схема 47. Синтез боргидридных комплексов **155–159**

Боргидридные комплексы самария $[\text{LN}-(\text{CH}_2-3,5\text{-tBu-C}_6\text{H}_2-2\text{-O})_2]\text{Sm}(\text{BH}_4)\text{THF}$ ($L = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (**160**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**162**), $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2$ (**164**)) [89] и неодима $[\text{LN}-(\text{CH}_2-3,5\text{-tBu-C}_6\text{H}_2-2\text{-O})_2]\text{Nd}(\text{BH}_4)\text{THF}$ ($L = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (**161**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**163**), $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2$ (**165**)) [138], стабилизированные бис(фенолятными) лигандами, были получены по реакции $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ или $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ с динатриевой солью бис(фенола) $\text{Na}_2\text{O}_2\text{N}^L$, в мольном соотношении 1:1 в растворе ТГФ при комнатной температуре в течение 15 часов (Схема 48). По данным рентгеноструктурного анализа, соединения **160** и **163** представляют собой мономерные шестикоординационные комплексы, в которых бис(фенолятный) лиганд координирован на ион редкоземельного металла по κ^4 -ONOO-типу. Терминальная боргидридная группа координирована на атом самария по η^3 -типу. Авторами также было установлено, что мономерные

комплексы **164** и **165** превращаются в димерные комплексы **155** и **166** [139] в условиях динамического вакуума, теряя при этом сольватную молекулу тетрагидрофурана. Методом РСА было показано, что соединение **166** представляет собой димер, в котором, в отличие от мономера **165**, присутствуют как терминальные, так и мостиковые феноксидные атомы кислорода скорпионатного лиганда. Однако терминальная боргидридная группа координирована на атом самария по η^3 -типу, как и в комплексе неодима **165**.

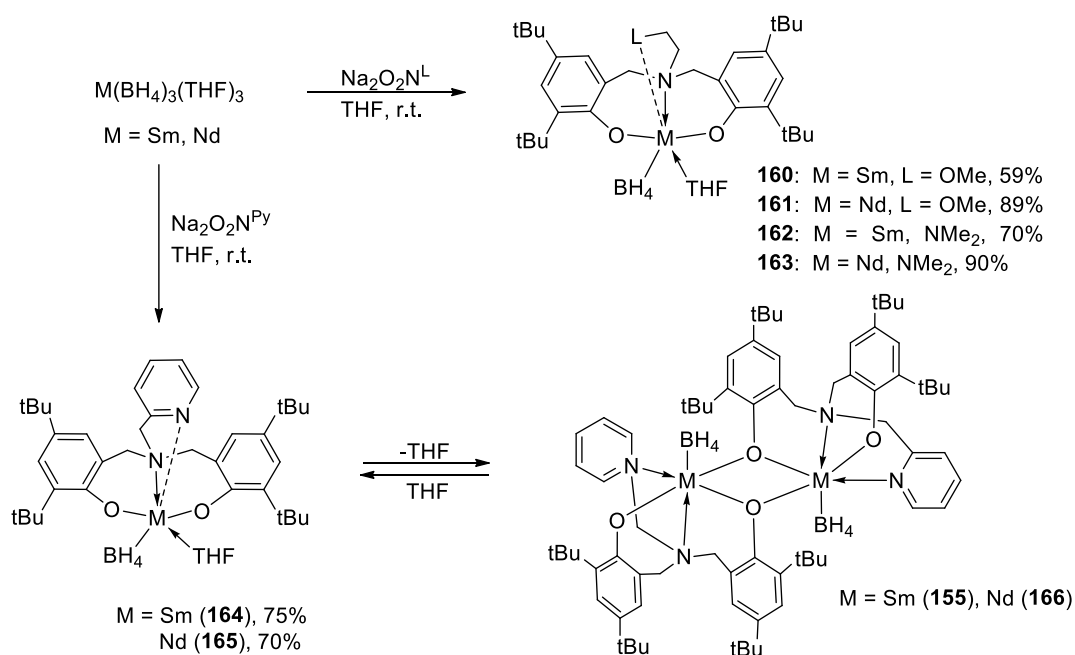


Схема 48. Синтез боргидридных комплексов лантаноидов **155**, **160–166**

Исходя из представленного выше литературного обзора, следует заключить, что полидентатные N,N,N-, N,N,N,O-, N,N,P,O-, N,N,P,N- лигандные системы показали себя в качестве подходящего координационного окружения для синтеза алкильных, катионных алкильных, а также амидных и боргидридных комплексов редкоземельных элементов, демонстрирующих высокую устойчивость и каталитическую способность.

Глава II. Результаты и их обсуждение

За последние несколько десятилетий был достигнут значительный прогресс в синтезе алкильных комплексов редкоземельных металлов [9, 12, 13, 27, 140, 141]. σ -Связанные алкильные комплексы редкоземельных элементов демонстрируют уникальную реакционную способность [9, 140] и каталитическую активность в широком круге превращений ненасыщенных субстратов [19, 20, 23, 24, 62, 74, 77, 83, 142–144]. Диалкильные комплексы редкоземельных элементов до недавнего времени оставались малоизученными из-за их ограниченной термической стабильности [9, 140], тенденции к перераспределению лигандов и реакциям активации C-H связей [145, 146]. В настоящее время данные соединения вызывают интерес как потенциальные предшественники катионных алкильных производных, которые, как было обнаружено, являются эффективными катализаторами гомо- и сополимеризации олефинов [16, 25, 26, 64, 65, 141]. Из-за больших ионных радиусов [1] и Льюисовской кислотности редкоземельных металлов на стабильность и реакционную способность их органических производных сильно влияют координационная и стерическая насыщенность металлоцентра. Данный факт подчеркивает важную роль дизайна лиганда для синтеза комплексов редкоземельных элементов [8, 12, 13], а также для обеспечения контроля селективности металл-промотируемых реакций. Хелатный моноанионный амидинатный фрагмент $[\text{RC}(\text{NR})_2]^-$, образующий стабильные комплексы с ионами металлов различного радиуса и природы [31, 34, 147], может быть использован в качестве основы для различных лигандных систем, в том числе полидентатных. Хемилабильные лиганды [17, 148], содержащие, помимо амидинатного фрагмента, дополнительные группы, являющиеся основаниями Льюиса и способные координироваться на атом металла, привлекают значительный интерес для возможных каталитических применений. Эти лиганды, как правило, содержат две группы различной природы. Одна связана с ионом металла прочной ковалентной связью и является кинетически инертной. Другая

образует с металлом лабильную координационную связь, временно занимая в отсутствие субстрата координационный сайт, насыщая координационную сферу иона металла. В присутствии субстрата координационная связь между слабой координирующей группой и ионом металла может диссоциировать, освобождая координационный сайт для субстрата, в то время, как инертная часть лиганда остается постоянно связанной с металлоцентром. Ранее в ряде работ было показано, что введение в боковую цепь амидинатного лиганда донорной группы [15, 91, 150] увеличивает реакционную способность алкильных комплексов по сравнению с использованием обычных бидентатных амидинатных лигандов.

2.1. Синтез алкильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды.

Получена серия новых тридентатных амидинов $2\text{-[P(X)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NHC(tBu)=NR}$ ($X = \text{O}$, $R = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**1**); $X = \text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, $R = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**2**); $X = \text{O}$, $R = \text{C}_{10}\text{H}_7$ (**3**)), содержащих в боковой цепи дополнительные донорные группы $\text{Ph}_2\text{P=X}$. Амидины **1–3** получали по реакции соответствующих имидоилхлоридов $[\text{RN}=\text{C}(\text{Cl})\text{tBu}]$ ($R = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, C_{10}H_7) [150] с фосфорсодержащими аминами $2\text{-[P(X)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ($X = \text{O}$ [151], $X = \text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ [152, 153]) в присутствии триэтиламина (схема 49). [154] Реакции проводили в растворе хлорбензола (для **1**) или толуола (для **2–3**) при $110\text{--}130$ °С. Перекристаллизация продуктов реакции из диэтилового эфира (**1–2**) дает бесцветные кристаллы новых амидинов с выходами 79 (**1**) и 60 % (**2**), соответственно. Амидин **3** был получен в виде красного масла с выходом 62 %.

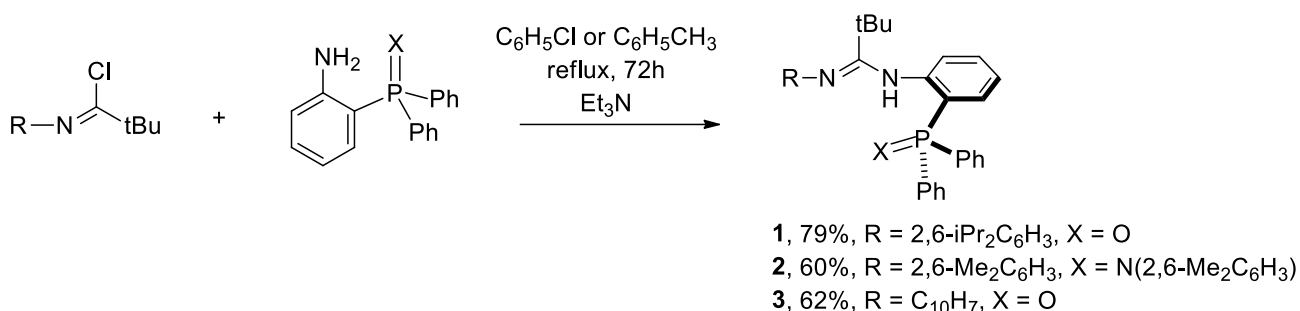


Схема 49. Синтез новых тридентатных амидинов **1–3**

Соединения **1–3** были охарактеризованы спектроскопией ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Характеристические сигналы протона NH проявляются в спектрах ЯМР ^1H амидинов **1–3** в виде синглетов при 9.65 (**1**), 10.43 (**2**) и 10.82 (**3**) м.д. В спектрах $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР соединений **1–3** сигналы с химическими сдвигами 153.8 (**1**), 156.4 (**2**) и 176.1 (**3**) м.д. соответствуют четвертичному атому углерода фрагмента NCN. В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ наблюдается единственный синглет с химсдвигом 36.7 (**1**), 0.87 (**2**) и 33.2 (**3**) м.д., соответственно. ИК-спектры **1–3** содержат сильные полосы поглощения при 1666 (**1**), 1635 (**2**) и 1644 (**3**) cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи C=N амидинатного фрагмента. Сильные полосы поглощения в ИК-спектре **1** при 1149 и **3** при 1163 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи P=O. Полосы поглощения при 3294 (**1**), 3449 (**2**) и 3275 (**3**) cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям N–H. Масс-спектры амидинов **1–3** содержат молекулярные пики, соответствующие массам 536.7 (**1**), 582.1 (**2**) и 502.6 (**3**) m/z. Молекулярное строение амидина **1** было установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1).

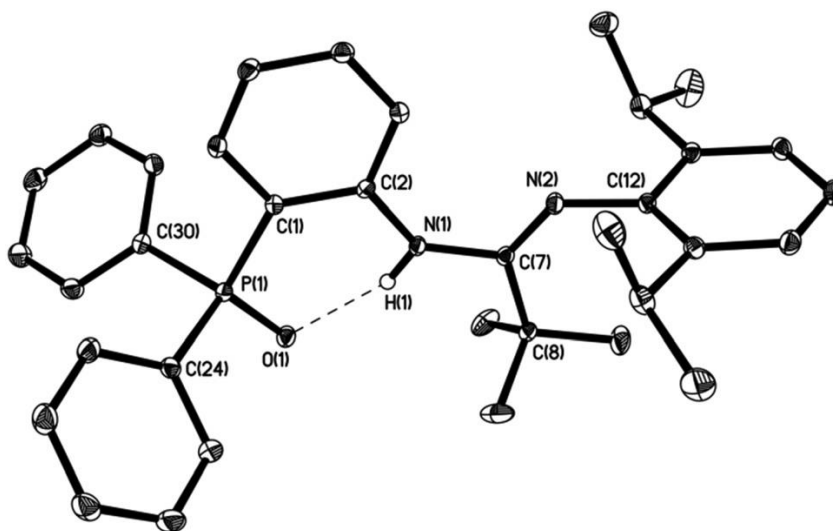


Рисунок 1. Молекулярное строение амида 2-[P(O)Ph₂[PhNHC(tBu)N(2,6-iPr₂C₆H₃)] (1). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, кроме H(1), опущены для ясности. Длины связей (Å) и углы (°): N(1)–C(7) 1.385(2), N(2)–C(7) 1.273(3), N(1)–H(1) 0.85(2), O(1)–N(1) 1.94(2), P(1)–O(1) 1.4969(9), N(1)–C(1)–N(2) 119.1(1).

Прозрачные кристаллы **1**, пригодные для рентгеноструктурного исследования, были получены медленным концентрированием раствора в диэтиловом эфире при комнатной температуре. Рентгеноструктурные исследования амида **1** показали наличие внутримолекулярной водородной связи между амидинатным водородом и атомом кислорода фрагмента Ph₂P=O, что приводит к короткому контакту H(1)–O(1) 1.94(2) Å. Длины связей N–C во фрагменте NCN неэквивалентны: так длина связи N(2)–C(7) равна 1.273(2) Å что указывает на ее двойной характер, в то время как N(1)–C(7) равна 1.385(2) Å, что соответствует одинарной связи C–N [155]. Значение двугранного угла между плоскостью фрагментов амида NCN и плоскостью группы 2,6-iPr₂C₆H₃ составляет 89.94(9)°. Значение двугранного угла между плоскостью амидинатных фрагментов NCN и плоскостью *o*-фениленового фрагмента, связывающего фрагменты NCN и Ph₂P=O, составляет 12.1(2)°. Данные РСА, ¹H ЯМР и ИК-спектроскопии показывают, что в амидах **1–3** не происходит миграции протонов внутри фрагментов NCN и протон амида остается связанным с

атомом азота рядом с группой $\text{Ph}_2\text{P}=\text{X}$, вероятно, вследствие наличия водородной связи.

Реакция элиминирования алкана была использована, как синтетический метод получения бисалкильных производных иттрия, эрбия и лютеция, стабилизированных новыми тридентатными амидинатными лигандами **1–3**, содержащими в боковой цепи основания Льюиса $\text{Ph}_2\text{P}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}; \text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$). Реакции $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) [89, 90] с амидинами **1–3** проводили в растворе C_6D_6 под контролем ^1H ЯМР спектроскопии. Согласно данным ^1H ЯМР, реакция приводит к образованию бисалкильных комплексов иттрия и лютеция $\{2\text{-}[\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{NR}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{X} = \text{O}, \text{R} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**4**); $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{X} = \text{O}, \text{R} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**6**); $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{X} = \text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{X} = \text{O}, \text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7$ (**7**), $\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**8**)), о прохождении реакции также свидетельствует выделение 1 эквивалента SiMe_4 .

Препаративные синтезы комплексов **4–8** $\{2\text{-}[\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{NR}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{X} = \text{O}, \text{R} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**4**); $\text{Ln} = \text{Er}, \text{X} = \text{O}, \text{R} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**5**); $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{X} = \text{O}, \text{R} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**6**); $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{X} = \text{O}, \text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7$ (**7**); $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{X} = \text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3), \text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**8**)), проводили при 0°C в толуоле (Схема 50).

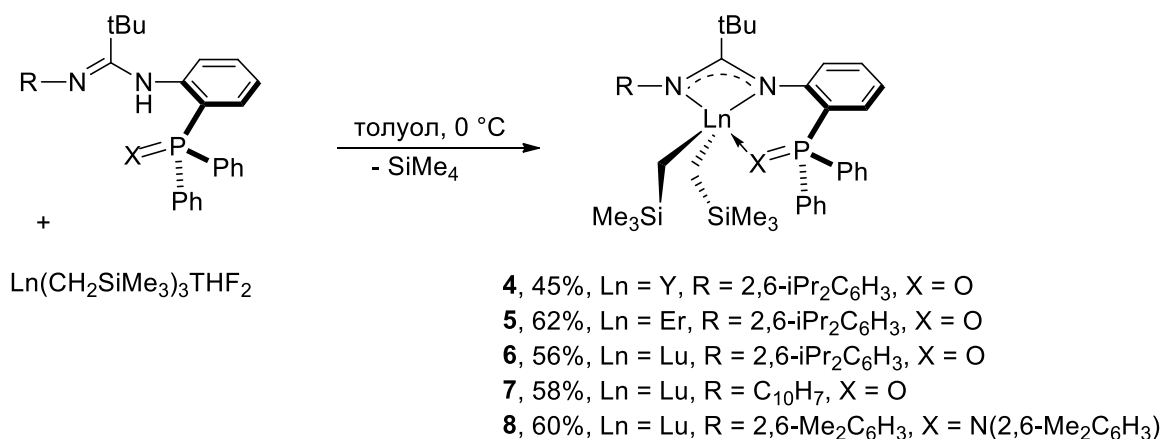


Схема 50. Получение бисалкильных комплексов **4–8**

Медленным охлаждением реакционной смеси до -20°C были получены розово-желтые кристаллы **5** и бесцветные кристаллы комплекса **6** с выходами 62 и 56 %,

соответственно, а также бесцветные микрокристаллические порошки с выходами 45 (4), 58 (7), 60 (8) % соответственно. Резкое снижение выходов бисалкильных производных по сравнению с реакцией, проводимой под контролем ЯМР спектроскопии, обусловлено высокой растворимостью образующихся комплексов в алифатических и ароматических углеводородах. Комплексы 4–8 чрезвычайно чувствительны к кислороду и влаге воздуха. Диамагнитные комплексы 4, 6–8 были охарактеризованы спектроскопией ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Метиленовые протоны алкильных групп проявляются в спектре ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 25 °С) комплекса 4 в виде широкого синглета при -0.22 м.д. В спектре комплекса лютеция 7 наблюдали единственный синглет при -0.39 м.д., в то время как в случае соединений 6 и 8 метиленовые протоны проявляются в виде двух дублетов при -0.45 и -0.38 м.д. ($^2J_{\text{H-H}} = 11.3$ Гц) для 6 и -0.37 и -0.23 м.д. ($^2J_{\text{H-H}} = 11.6$ Гц) для 8. Метильные протоны групп SiMe_3 дают синглеты в спектрах ^1H ЯМР комплексов 4, 6–8 с химическими сдвигами 0.33 (4, 6), 0.28 (7) и 0.11 (8) м.д., соответственно. В спектре $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР для бисалкильного комплекса иттрия 5 атомы углерода YCH_2 дают дублет при 35.4 м.д. ($^1J_{\text{Y-C}} = 39.5$ Гц). В комплексах лютеция 6 и 8 углерод LuCH_2 проявляется в виде синглетов при 42.5 (6) и 45.6 (8) м.д. В спектре $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР для бисалкильного комплекса лютеция 7 наблюдался синглет при 42.1 м.д., соответствующий LuCH_2 фрагменту. В спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса иттрия 4 наблюдается дублет при 42.0 м.д. ($^2J_{\text{P-Y}} = 3.0$ Гц), в то время как спектры производных лютеция 6–8 содержат синглеты при 42.8 (6), 39.3 (7) и 23.7 (8) м.д.

Термическую стабильность бисалкильных комплексов 4, 6–8 оценивали в растворах C_6D_6 методом ^1H ЯМР спектроскопии. Комплексы лютеция 6–8 показали высокую стабильность: при 20 °С их периоды полураспада составляют 390 ч (6), 150 ч (7) и 504 ч (8) соответственно. Комплекс иттрия 4 оказался менее стабильным с периодом полураспада около 45 часов. Таким образом, увеличение объема Р=О-содержащего лиганда путем замены 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ группой 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ или C_{10}H_7 при атоме азота амидинатного фрагмента приводит к снижению термической стабильности образующихся бисалкильных комплексов: период

полураспада составляет 63 часа для $\{2\text{-[P(O)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NC(tBu)N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ [92] и 45 часов для **4**, 1155 часов для $\{2\text{-[P(O)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NC(tBu)N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu(CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ [92], 390 часов для **6** и 150 часов для **7**. Для серии бисалкильных производных лютеция было обнаружено, что природа донорной группы в амидинатном лиганде (P=O или P=N-2,6-Me₂C₆H₃) также играет важную роль: период полураспада составляет 390 часов для комплекса **6** и 504 часов для **8**. Бисалкильный комплекс лютеция **8**, координированный более объемным лигандом, демонстрирует более низкую стабильность по сравнению со стабильностью соединения $\{2\text{-[Ph}_2\text{P(NPh)]C}_6\text{H}_4\text{NCtBuN(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu(CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ с периодом полураспада 1450 часов [154].

Прозрачные кристаллы комплексов $\{2\text{-[P(O)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NC(tBu)N(2,6-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Er(CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ **5**, $\{2\text{-[P(O)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NC(tBu)N(2,6-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu(CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ **6**, пригодные для рентгеноструктурных исследований, были получены медленным охлаждением концентрированных толуольных растворов до -20 °C. Молекулярное строение комплексов **5** и **6** изображено на рисунках 2 и 3, кристаллографические данные приведены в таблице 1. Комплексы **5–6** кристаллизуются в виде сольватов, содержащих одну молекулу толуола. Рентгеноструктурный анализ показал, что координационная сфера ионов Er и Lu в комплексах **5–6** формируется из двух атомов азота и одного кислорода амидинатного лиганда, таким образом, лиганд координируется на ион Ln³⁺ по *κ*³-*N,N,O*-типу. Кроме того, ионы металлов связаны с двумя алкильными группами, в результате чего координационное число комплексов равно пяти.

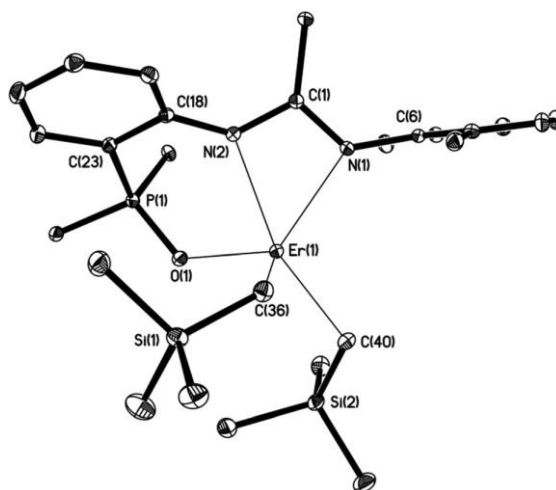


Рисунок 2. Молекулярное строение бисалкильного комплекса эрбия {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-iPr₂C₆H₃)}Er(CH₂SiMe₃)₂ (**5**). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, CH₃ группы tBu, iPr и заместители Ph опущены для ясности. Длины связей (Å) и углы (°): Er(1)–O(1) 2.223(2), Er(1)–C(36) 2.356(2), Er(1)–C(40) 2.394(2), Er(1)–N(1) 2.388(2), Er(1)–N(2) 2.375(2), N(1)–C(1) 1.333(2), N(2)–C(1) 1.347(2), N(2)–Er(1)–N(1) 54.79(5), C(36)–Er(1)–C(40) 100.42(7), N(1)–C(1)–N(2) 109.7(2).

Использование амидинатного фрагмента с более объемным заместителем 2,6-iPr₂C₆H₃, в отличие от ранее полученного аналога {2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)} [92], позволяет получать низкокоординационные комплексы, не содержащие координированных молекул ТГФ. Связи Er–C в **5** (2.356(2), 2.394(2) Å) незначительно короче, чем в пятикоординационном бис(бензильном) комплексе эрбия Ar^{*}Er(CH₂Ph)₂THF (Er(1)–C(1) 2.411(7), Er(1)–C(8) 2.414(7) Å) [156], и сравнимы с шестикоординационным комплексом (C₅Me₄SiMe₃)Er(CH₂SiMe₃)₂THF (2.333(9), 2.381(1) Å) [157].

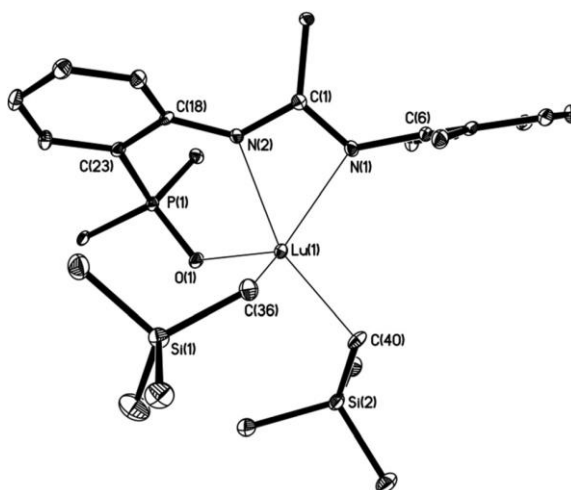


Рисунок 3. Молекулярное строение бисалкильного комплекса лютеция {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-iPr₂C₆H₃)}Lu(CH₂SiMe₃)₂ (6**). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, CH₃ группы tBu, iPr и заместители Ph опущены для ясности. Длины связей (Å) и углы (°): Lu(1)–O(1) 2.197(3), Lu(1)–C(36) 2.317(4), Lu(1)–C(40) 2.360(4), Lu(1)–N(1) 2.361(3), Lu(1)–N(2) 2.343(3), N(1)–C(1) 1.329(5), N(2)–C(1) 1.355(5), N(2)–Lu(1)–N(1) 55.6(2), C(36)–Lu(1)–C(40) 100.9(2), N(1)–C(1)–N(2) 109.6(3).**

Длины связи Lu–C в **6** (2.317 (4), 2.360 (4) Å) попадают в интервал значений, типичных для пятикоординационных комплексов лютеция, например, {2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)}Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (Lu(1)–C(32) 2.35(2), Lu(1)–C(36) 2.325(2) Å) [92], [CyC(N-2,6-iPr₂C₆H₃)₂]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (2.382 (4), 2.372(4) Å) [158], [(2,6-iPr₂C₆H₃)NC(Me)C(CH₂)N(C₆H₃-2,6-iPr₂)]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (2.320(4), 2.354(4) Å) [159], {MeC₄H₂SCH₂NHC₆H₄(Ph)₂PN(C₆H₂Me₃-2,4,6)}Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (2.334(6), 2.366(6) Å) [160], (Czx)Lu(CH₂SiMe₃)₂ (Czx = 1,8-бис-(4,4-диметилксазолин-2-ил)-3,6-дитрет-бутилкарбазолил) (2.334(4) и 2.335(4) Å) [161], [2,6-iPr₂C₆H₃N=C(C₆H₅)NCH₂CH₂(NCHCHN)(C₆H₂Me₃-2,4,6)CH]Lu(CH₂SiMe₃)₂ (2.333(5) и 2.359(5) Å) [95]. Связи Ln–N в **5** (2.388 (2) и 2.375 (2) Å) и **6** (2.361(3) и 2.343(3) Å) сопоставимы с величинами, опубликованными ранее для родственных комплексов эрбия и лютеция (для комплексов Er [Me₂NC(NiPr)₂]₃Er (2.410(7) Å) [162], [HC(N-2,6-iPr₂C₆H₃)₂]Er(CH₂SiMe₃)THF (2.35(6)–2.439(6)Å) [163]; для

комплексов Lu [2,6-*i*Pr₂C₆H₃N=C(C₆H₅)–NCH₂CH₂(NCHCHN)(C₆H₂Me₃-2,4,6)CH]Lu(CH₂SiMe₃)₂ (2.335(3) и 2.260(4) Å) [95]; [CyC(N-2,6-Me₂C₆H₃)₂]Lu[N(SiMe₃)₂]₂(μ -Cl)-Li(THF)₃ (2.382(5) и 2.380(5) Å) [164], [(Me₃Si)₂NC(NiPr)₂]₂Lu(OtBu) (2.294(4) и 2.332(4) Å) [165]). Связь Er–O(P=O) в **5** (2.223(2) Å) значительно короче, чем координационная связь Er–O(THF) в пятикоординационном комплексе [Ph₂P(NC₆H₃iPr₂-2,6)₂]Er(CH₂SiMe₃)₂THF (2.357(3) Å) [166]. Длина связи Lu–O(P=O) в **6** (2.197(3) Å) заметно меньше соответствующего расстояния в ранее описанных пятикоординационных соединениях [CyC(N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₂]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF Lu–O (2.315(3) Å) [158], [NPN]Lu(CH₂SiMe₃)THF (2.303(2) Å) [167]. Четырехчленные циклы LnNCN в **5–6** имеют почти плоские структуры; среднее отклонение атома металла от плоскости составляет всего 0.03(2) Å.

Амидин (2-МеОС₆H₄N)C(tBu)NH(2,6-Ме₂C₆H₃) (**9**), содержащий в боковой цепи дополнительную донорную ОМе-группу, способную координироваться на ион металла, был синтезирован по ранее опубликованной методике [91]. Реакции эквимольных количеств Ln(CH₂C₆H₄-2-NMe₂)₃ (Ln = Sc, Y) [168, 169] с амидином (2-МеОС₆H₄N)C(tBu)NH(2,6-Ме₂C₆H₃) проводили в бензоле-*d*₆ при комнатной температуре под контролем ¹H ЯМР спектроскопии. Согласно данным ¹H ЯМР, реакция приводит к образованию бис(аминобензильных) комплексов [(2,6-Ме₂C₆H₃)NC(tBu)N(C₆H₄-2-ОМе)]Ln(CH₂C₆H₄-2-NMe₂)₂ (Ln = Sc (**10**), Y (**11**)) с количественными выходами. Препаративный синтез комплексов [(2,6-Ме₂C₆H₃)NC(tBu)N(C₆H₄-2-ОМе)]Ln(CH₂C₆H₄-2-NMe₂)₂ (Ln = Sc (**10**), Y (**11**)) проводили при комнатной температуре в толуоле (Схема 51).

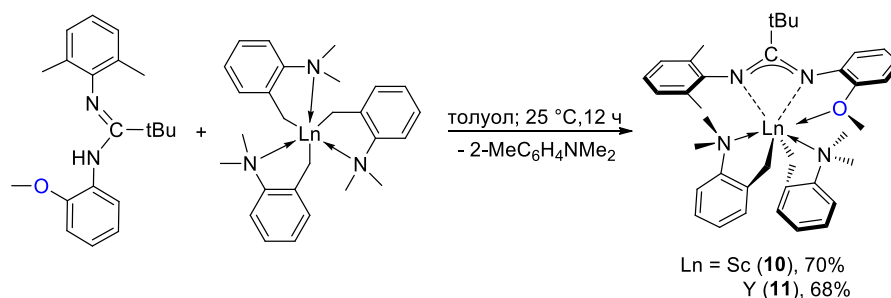


Схема 51. Синтез бис(о-толуидиновых) комплексов **10** и **11**.

После удаления летучих компонентов реакции в вакууме и перекристаллизации твердых остатков из смеси толуол/гексан (1:5) комплексы $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-NMe}_2)_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$ (**10**), Y (**11**)) были выделены в виде светло-жёлтых кристаллов с выходами 70 и 68 %, соответственно. Комплексы **10** и **11** чувствительны к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворимы в ароматических углеводородах (бензол, толуол) и нерастворимы в алифатических растворителях (гексан, пентан). Образующиеся комплексы **10** и **11** исключительно стабильны и не показывают признаков распада в кристаллическом состоянии в течение месяца. Однако при нагревании до 60 °C соединения **10** и **11** быстро распадаются с образованием неидентифицированных продуктов.

В спектрах ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 298 К) комплексов **10** и **11** амидинатный лиганд $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})]^-$ дает один ожидаемый набор сигналов. Метиленовые протоны *o*-аминобензильных групп проявляются в виде уширенного синглета при 1.73 м.д. (**11**) и при 1.74 м.д. (**10**). В спектре ^{13}C ЯМР метиленовые атомы углерода *o*-аминобензильных групп дают дублет при 46.1 м.д. ($^1J_{\text{Y-C}} = 27.8$ Гц) для **11**, тогда как в спектре соединения **10** они проявляются как синглет при 47.2 м.д. Исследование методом ^1H ЯМР поведения комплексов **10** и **11** в C_7D_8 в широком интервале температур ($T = -50\text{--}50$ °C) не выявило признаков динамического поведения комплексов в растворе.

Кристаллы комплекса иттрия $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})]\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-NMe}_2)_2$ (**11**), пригодные для РСА, были получены путем медленной диффузии гексана в концентрированный раствор комплекса в толуоле. Молекулярное строение комплекса **11** представлено на рисунке 4.

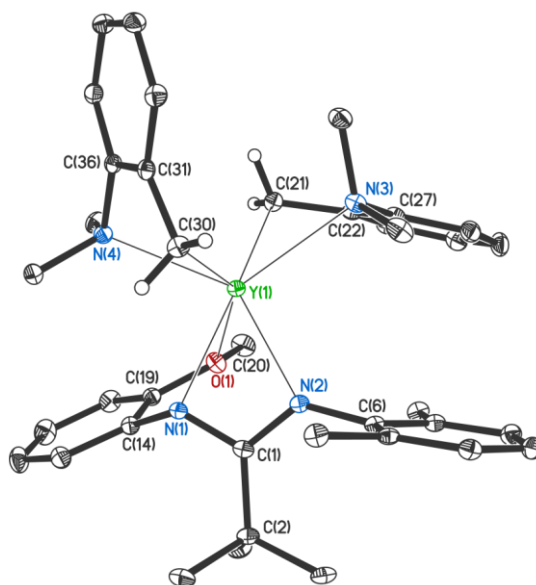


Рисунок 4. Молекулярное строение комплекса [(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) $\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4$ -2- $\text{OMe})$] $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -2- NMe_2) $_2$ (11**). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы ($^\circ$): Y(1)–N(1) 2.397(2), Y(1)–N(2) 2.375(2), Y(1)–O(1) 2.763(2), Y(1)–C(21) 2.479(2), Y(1)–C(30) 2.435(2), Y(1)–N(3) 2.652(2), Y(1)–N(4) 3.592(2), N(1)–Y(1)–N(2) 55.43(6), N(2)–Y(1)–C(30) 100.94(6), N(1)–Y(1)–C(30) 94.54(7), C(30)–Y(1)–C(21) 122.66(7), O(1)–Y(1)–C(1) 65.26(5).**

Согласно PCA, комплекс иттрия **11** кристаллизуется в пространственной группе *P-1* в виде сольвата [(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) $\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4$ -2- $\text{OMe})$] $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -2- NMe_2) $_2 \cdot \frac{1}{2}(\text{C}_7\text{H}_8)$. Амидинатный лиганд [(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) $\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4$ -2- $\text{OMe})$] $^-$ в комплексе **11** связан с ионом иттрия по κ^3 -N,N,O-типу. Координационная сфера Y^{3+} образована двумя атомами азота и одним атомом кислорода амидинатного лиганда, а также двумя атомами азота и двумя атомами углерода двух *o*-аминобензильных лигандов. Следовательно, формальное координационное число иттрия равно семи.

Длины связей Y–C (2.435(2), 2.479(2) Å) в **11** сравнимы с соответствующими значениями в семикоординационных *o*-аминобензильных [3,6-(tBu) $_2$ -1,8-(PPh_2) $_2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}$] $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -2- NMe_2) $_2$ (2.449(4), 2.444(4) Å) [170] и триметилсилилметильных комплексах иттрия [($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) $_4$] $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3$) $_3$ (2.422(7), 2.399(6), 2.430(6) Å) [171]. Длины связей Y–N_{aminobenzyl} в **11** (2.592(2), 2.652(2) Å)

несколько больше по сравнению с аналогичными длинами связей в комплексе [3,6-(tBu)₂-1,8-(PPh₂)₂C₁₂H₄N]Y(CH₂C₆H₄-2-NMe₂)₂ (2.588(3), 2.578(3) Å) [170]. Длины связей Y–N_{amidinate} (2.375(2), 2.397(2) Å) сопоставимы с соответствующими значениями в семикоординационных комплексах иттрия [Y{o-CH₃O-C₆H₄NC(Ph)N(SiMe₃)}Cl₂(THF)₂]₂ (2.384(2), 2.375(2) Å) [172], [1,8-C₁₀H₆{NC(tBu)N-2,6-Me₂C₆H₃}₂]YCl(DME) (2.331(1)–2.369(1) Å) [173], [{Me₃SiNC(Ph)N}₂(CH₂)₃]YCl(DME) (2.360(3)–2.379(3) Å) [174]. Длины связей C–N в амидинатных фрагментах (1.324(3)–1.352(3) Å) имеют близкие значения, что указывает на делокализацию отрицательного заряда по NCN-группе. Связь Y–O (2.763(2) Å) значительно длиннее, чем расстояния Y–O в ранее описанных комплексах иттрия с тридентатными амидинатными лигандами [2-MeOC₆H₄NC(tBu)N(2,6-iPr₂C₆H₃)]Y(CH₂SiMe₃)₂THF (2.401(2) Å) и [2-MeOC₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)]Y(NHC₆H₃-2,6-iPr₂)₂THF (2.385(2) Å) [91], возможно, это результат большего объёма и типа координации толуидиновых фрагментов. Если в указанных выше комплексах [91] амидинатный лиганд практически плоский (двугранные углы между металлоциклами YOCCN и YNCN составляют 179.5(2)° и 176.8(2)°), то в комплексе **11** геометрия лиганда искажена (двугранный угол между этими плоскостями составляет 105.08(6)°). Металлоцикл YOCCN искажается и изгибается по линии O...N, в результате образуется двугранный угол, равный 140.9(2)°. Деформация лиганда и его конформация являются результатом отталкивания амидинатного и толуидиновых лигандов.

1,3,5-Триазапентадиены были открыты более века назад, однако их координация на большие ионы редкоземельных металлов до сих пор оставалась неизученной. 1,3,5-Триазапентадиен можно рассматривать как амидин, содержащий в боковой цепи иминный фрагмент. 1,3,5-Триазапентадиенильные лиганды имеют много преимуществ: большое разнообразие возможностей конструирования их геометрии, а также модификации стерических и электронных свойств путем введения различных заместителей при атомах азота и углерода фрагмента NCNCN [175].

1,3,5-Триазапентадиен 2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NHC₆H₃*i*Pr₂-2,6 (**12**) был синтезирован в соответствии с ранее опубликованной методикой, разработанной Ley и Müller [176] в 1907 году. Реакция элиминирования алкана была использована как синтетический метод для получения бисалкильных производных редкоземельных металлов, содержащих 1,3,5-триазапентадиенил анион. Препаративные синтезы бисалкильных комплексов [2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NC₆H₃*i*Pr₂-2,6]Ln(CH₂SiMe₃)₂THF (Ln = Y (**13**), Lu (**14**)) проводили при 0 °С в гексане (Схема 52). Бисалкильные комплексы **13** и **14** были получены медленным охлаждением концентрированных растворов в гексане до – 20 °С в виде ярко-желтых микрокристаллических твердых веществ с выходами 58 и 62 %, соответственно. Соединения **13** и **14** чувствительны к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворимы в бензоле, толуоле и гексане.

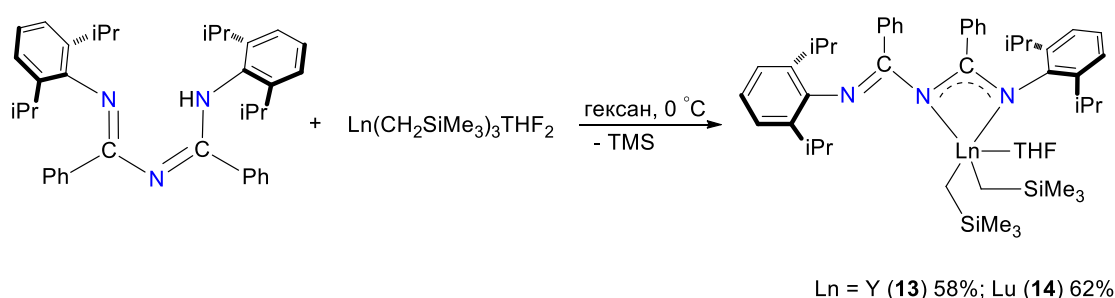


Схема 52. Синтез бисалкильных комплексов иттрия (**13**) и лютеция (**14**)

Комплексы **13** и **14** охарактеризованы методами ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР-спектроскопии. Метиленовые протоны алкильных групп соединений **13** и **14**

проявляются в виде уширенных синглетов при -0.20 (**13**) и -0.29 м.д. (**14**). В спектре $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР атомы углерода метиленовой группы комплекса **13** проявляются в виде дублета при 37.1 м.д. с константой ($^1J_{\text{C-C}} = 38.4$ Гц), в то время как для комплекса **14** они проявляются в виде синглета при 46.3 м.д. Метильные протоны SiMe_3 проявляются в виде синглета в спектрах ^1H ЯМР комплексов **13** и **14** с химическими сдвигами 0.36 (**13**) и 0.37 (**14**) м.д. соответственно. Метильные протоны $i\text{Pr}$ -групп дают дублеты с химическими сдвигами 0.98 ($^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Гц), 1.32 ($^3J_{\text{H-H}} = 6,8$ Гц) (**13**) и 1.01 ($^3J_{\text{H-H}} = 5.6$ Гц), 1.23 м.д. ($^3J_{\text{H-H}} = 5.6$ Гц) (**14**). Метиновые протоны $i\text{Pr}$ -групп в комплексе **13** проявляются в виде септета при 3.45 ($^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Гц), в то время как для комплекса **14** они проявляются в виде мультиплета при 3.37 м.д. Ароматические протоны комплекса **13** проявляются в виде двух мультиплетов при δ . 6.60 и 7.00 м.д., триплета при δ 6.67 ($^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Гц) м.д. и дублета при δ 7.10 м.д. ($^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Гц). В случае соединения **14** ароматические протоны появляются как набора мультиплетов в интервале 6.71 – 7.34 м.д.

В инертной атмосфере комплекс **14** устойчив и не показывает признаков распада в дейтеробензоле в течение двух месяцев при комнатной температуре. Однако при нагревании в растворе дейтеробензоле до 60 °C период полураспада соединения **14** составлял 6 часов. Комплекс иттрия **13** оказался менее стабильным с периодом полураспада в растворе дейтеробензола около 12 часов при комнатной температуре. Распад комплекса **13** сопровождается изменением цвета с желтого на ярко-красный. При распаде **13** и **14** происходит элиминирование SiMe_4 . Попытки выделить какие-либо металлосодержащие продукты не увенчались успехом.

Кристаллы комплекса $[2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_{2-2,6}]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (**14**), пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным охлаждением концентрированного гексанового раствора до -20 °C. Молекулярное строение комплекса **14** показано на рисунке 5, кристаллографические данные приведены в таблице 1. Соединение **14**

кристаллизуется в пространственной группе симметрии $Pbca$ с одной молекулой в элементарной ячейке.

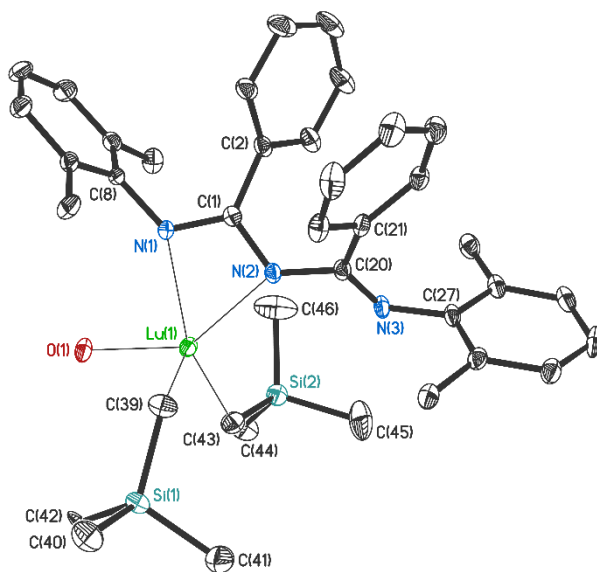


Рисунок 5. Молекулярное строение бисалкильного комплекса лютеция [2,6- $iPr_2C_6H_3NC(Ph)NC(Ph)NC_6H_3iPr_2-2,6$]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (14). Тепловые эллипсоиды приведены с 30 %-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Lu(1)–N(1) 2.371(3), Lu(1)–N(2) 2.264(3), Lu(1)–C(39) 2.390(7), Lu(1)–C(43) 2.275(7), Lu(1)–O(1) 2.275(3), N(1)–C(1) 1.322(5), N(2)–C(1) 1.357(5), N(2)–C(20) 1.390(5), N(3)–C(20) 1.270(5), N(3)–C(27) 1.414(5), N(2)–Lu(1)–N(1) 57.9(2), N(1)–C(1)–N(2) 113.9(3), C(43)–Lu(1)–C(39) 107.5(2).

Координационная сфера иона лютеция образуется за счет координации двух атомов азота 1,3,5-триазапентадиенильного лиганда, двух атомов углерода алкильных групп и атома кислорода молекулы ТГФ. Таким образом, координационное число иона металла в комплексе [2,6- $iPr_2C_6H_3NC(Ph)NC(Ph)NC_6H_3iPr_2-2,6$]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (14) равно 5. Следует отметить, что в **14** реализуется необычный способ координации 1,3,5-триазапентадиенильного лиганда с ионом металла. В комплексах d-переходных металлов триазапентадиенильные лиганды координируются на металлоцентр либо по типу κ^2-N,N , образуя шестичленные металлоциклы NCNCNM [177, 178], либо связываются только через один атом азота по типу κ^1-N , приводя к W-

образной или линейной структуре [179, 180]. В комплексе **14** был обнаружен ранее неизвестный κ^2 -N,N'-амидинатный тип координации 1,3,5-триазапентаденильного лиганда. Только два соседних атома азота участвуют во взаимодействии металл-лиганд, приводя к образованию четырехчленного металлоцикла, в то время как иминогруппа остается некоординированной. Алкильные группы расположены по разные стороны от плоскости LuNCN; по-видимому, для минимизации взаимодействия с группой 2,6-*i*Pr₂C₆H₃. Длины связей Lu–N в комплексе **14** (Lu(1)–N(1) 2.371(3) Å, Lu(1)–N(2) 2.264(3) Å) попадают в диапазон значений, известных для комплексов лютеция, координированных амидинатными лигандами [CyC(N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₂]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (2.317(3), 2.308(3) Å) [158]; {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)}Lu(CH₂SiMe₃)₂ (2.361(3), 2.343(3) Å) [154]. Однако, в отличие от большинства амидинатных комплексов, в которых связи M–N имеют близкую длину, в соединении **14** M–N связи заметно различаются, аналогично комплексу лютеция 2,6-*i*PrC₆H₃NC(C₆H₅)NHCH₂CH₂(NCHCHN(C₆H₂Me₃-2,4,6)CH)Lu(CH₂SiMe₃)₂ (2.352(3), 2.260(4) Å) [95]. Длины связей C–N в амидинатном фрагменте незначительно отличаются друг от друга (C(1)–N(1) 1.322(5) Å, C(1)–N(2) 1.357(5) Å), но все же указывают на наличие делокализации отрицательного заряда внутри фрагмента NCN. Четырехчленный цикл LuNCN в соединении **14** имеет почти плоскую структуру, двугранный угол между плоскостями NLuN и NCN составляет 168.1(5)°. Длины связей Lu–C в комплексе **14** ((2.275 (7)–2.390 (7) Å) сопоставимы с длинами связей известных комплексов лютеция [CyC(N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₂]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (2.328(4), 2.327(4) Å) [158]; [2,6-*i*PrC₆H₃NC(C₆H₅)NHCH₂CH₂(NCHCHN(C₆H₂Me₃-2,4,6)CH)]Lu(CH₂SiMe₃)₂ (2.337(5), 2.359(5) Å) [95], {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)}Lu(CH₂SiMe₃)₂ (2.317(4), 2.360(4) Å) [154]. Длина связи Lu–O в комплексе **14** (2.275(3) Å) сопоставима со значениями длин связей в пятикоординационных соединениях CyC(N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₂]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (2.315(3) Å) [158]; [NPN]Lu(CH₂SiMe₃)THF (2.303(2) Å) [167].

В ^1H ЯМР спектре комплекса лютеция **14** в растворе дейтеробензола, 1,3,5-триазапентадиенильный лиганд проявляется единым набором сигналов, несмотря на специфический тип координации лиганда в кристаллическом состоянии. Исследование поведения $[2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC(Ph)NC(Ph)NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2\text{-2,6}]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (**14**) методом ЯМР-спектроскопии при различных температурах ($T = 213\text{--}293\text{ K}$) в растворе толуола- d_8 , не выявило динамических процессов, вероятно, из-за их высокой скорости в шкале времени ЯМР. К сожалению, получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, нам не удалось, тем не менее, комплекс $[2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC(Ph)NC(Ph)NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2\text{-2,6}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (**13**) был однозначно охарактеризован методами ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Реакция элиминирования алкана была использована и для синтеза бисалкильного комплекса скандия, подобного комплексам **13** и **14**. Нами было установлено, что реакция **12** с $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ в толуоле при $20\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается разрывом связи C–N 1,3,5-триазапентадиена и приводит к образованию димерного моноалкильного комплекса $[\{\mu^2\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC(Ph)N}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})]_2$ (**15**), координированного μ^2 -мостиковым дианионным амидинатным лигандом (Схема 53). Соединение **15** было выделено с выходом 43 % в виде высокочувствительных к воздуху и влаге светло-желтых кристаллов. Реакции **12** с $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ в толуоле при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ и в ТГФ также приводила к соединению **15**.

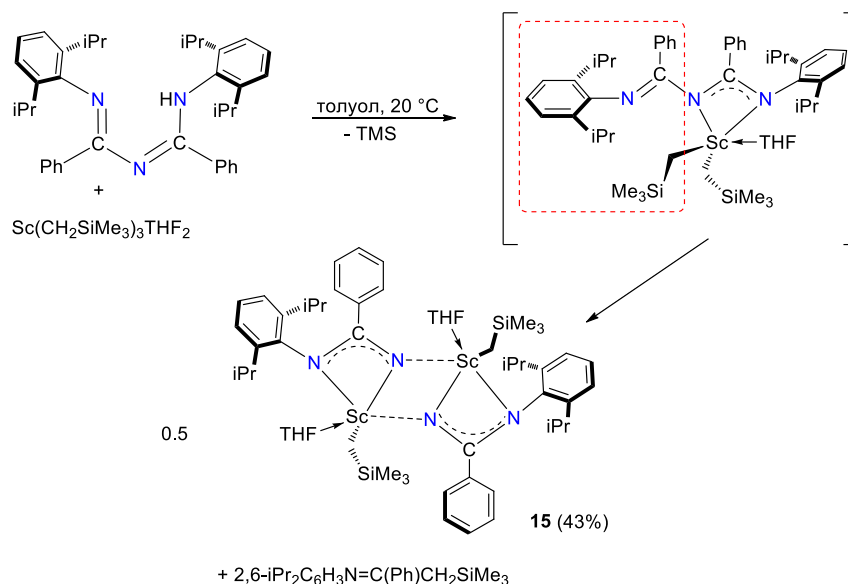


Схема 53. Синтез димерного моноалкильного комплекса скандия **15**

Комплекс **15** термически стабилен в растворе дейтеробензола при 20 °С в течение 2 недель и не показывает признаков распада даже при нагревании до 60 °С в течение 6 часов. В ^1H ЯМР спектре соединения **15** сигналы метиленовых протонов двух алкильных групп проявляются в виде широких синглетов при 0.50 и 0.55 м.д. В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектре атомы углерода метиленовой группы проявляются в виде уширенного синглета при 47.0 м.д. Метильные протоны групп SiMe_3 проявляются в виде синглета с химическим сдвигом 0.35 м.д. Метильные протоны изопропильных групп дают два дублета при 0.99 и 1.26 м.д. ($^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Гц), тогда как метиновым атомам водорода соответствует септет при 3.40 м.д. ($^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Гц). Ароматические протоны соединения **15** проявляются в виде дублета при δ 7.35 м.д. ($^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Гц) и двух мультиплетов при δ 7.00 м.д. и в диапазоне δ 6.64–6.84 м.д.

Реакция $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ с **12** проводилась в бензоле- d_6 при комнатной температуре под контролем ^1H ЯМР спектроскопии. Согласно данным ^1H ЯМР помимо сигналов **15** в спектре реакционной смеси наблюдались сигналы, соответствующие второму продукту реакции - 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$. Можно предположить, что реакция протекает через образование бисалкильного интермедиата (схема 52). Однако однозначно идентифицировать состав интермедиата с помощью методов ЯМР спектроскопии не удалось, так как

процесс протекает слишком быстро. Изучение масс-спектра реакционной смеси, позволило однозначно установить, что молекулярный пик m/z 351.6 соответствует соединению $iPr_2C_6H_3NC(Ph)CH_2SiMe_3$.

Кристаллы **15**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным концентрированием раствора соединения в толуоле при комнатной температуре. Комплекс **15** кристаллизуется в пространственной группе симметрии *P-1* триклинной кристаллической решетки с двумя структурно независимыми молекулами в элементарной ячейке. Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс **15** имеет димерную структуру (рис. 6).

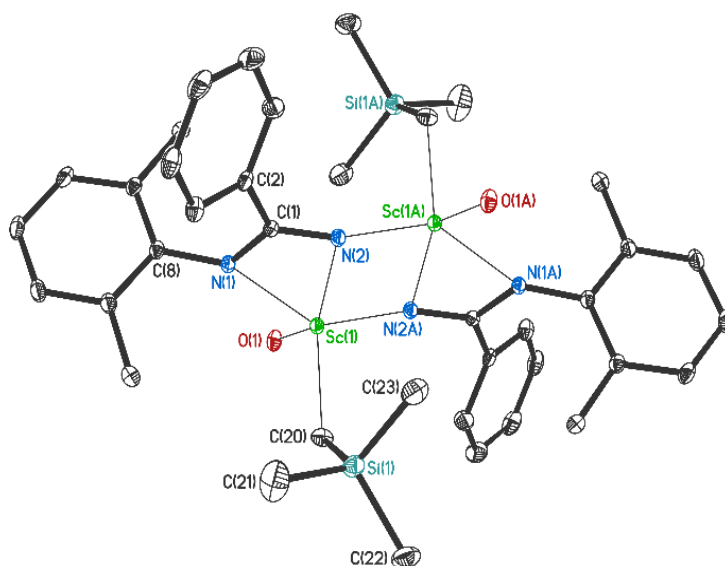


Рисунок 6. Молекулярное строение димерного алкильного комплекса скандия $[\{\mu^2-iPr_2C_6H_3NC(Ph)N\}Sc(CH_2SiMe_3)(THF)]_2$ (**15**). Тепловые эллипсоиды приведены с 30 %-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы ($^\circ$): Sc(1)–N(1) 2.242(2), Sc(1)–N(2) 2.185(2), Sc(1)–N(2A) 2.031(2), Sc(1)–C(20) 2.229(2), Sc(1)–O(1) 2.171(2), Sc(1)···Sc(1A) 3.1189(6), N(1)–C(1) 1.354(2), N(2)–C(1) 1.321(2), N(1)–Sc(1)–N(2) 62.52(5), N(2)–Sc(1)–N(2A) 84.64(6), N(1)–C(1)–N(2) 118.4(2), C(1)–N(1)–C(8) 122.9(2).

Координационная сфера иона металла образуется за счет координации трех атомов азота двух амидинатных групп, два из которых входят в состав

хелатирующего κ^2 -амидинатного лиганда, а третий является μ^2 -мостиковым атомом азота другого амидинатного лиганда. Кроме того, атом скандия связан с одним атомом углерода алкильной группы и атомом кислорода молекулы ТГФ, что приводит к координационному числу металла, равному 5. Длины связи Sc–N хелатного κ^2 -амидинатного лиганда в соединении **15** заметно различаются (2.185(2) и 2.242(2) Å), но близки к значениям, измеренным для схожего комплекса скандия [PhC(NC₆H₃iPr_{2-2,6})₂]Sc(CH₂SiMe₃)₂THF (2.198(2) и 2.215(2) Å) [84]. Длины связей C–N в амидиатном фрагменте также заметно отличаются друг от друга (1.321(2), 1.354(2) Å), как и в комплексе лютеция **14**. В комплексе скандия **15** четырехчленный цикл ScNCN имеет почти плоскую структуру, двугранный угол между плоскостями NScN и NCN составляет 166.2(2)°. Длины связей μ^2 -Sc–N (2.031(3) Å) в комплексе **15** значительно короче связей Sc–N_{амидинат}. Связи μ^2 -Sc–N в соединении **15** (2.031(2) Å) заметно короче соответствующих значений, измеренных в димерном скандиевом комплексе, содержащем μ^3 -мостиковый атом азота [MeC(N(2,6-(iPr)₂C₆H₃))CHCMe(NCH₂CH₂NMe)ScNH(2,6(iPr)₂C₆H₃)]₂ (2.205(3) и 2.212(3) Å) [181]. Длина связи Sc–C (2.229(2) Å) сравнима с величинами, опубликованными ранее для пятикоординационных бисалкильных производных скандия, стабилизированных амидопиридинатным Ar^{*}Sc(CH₂SiMe₃)₂THF (2.207(4) и 2.229(4) Å) [182] и бензамидинатными лигандами [PhC(NC₆H₃iPr_{2-2,6})₂]Sc(CH₂SiMe₃)₂THF (2.195(3) и 2.229(3) Å) [84]. Длина связи Sc–O в комплексе **15** (2.171(2) Å) сопоставима с длинами связей, измеренными в ранее описанных пятикоординационных соединениях Ar^{*}Sc(CH₂SiMe₃)₂THF (2.194(3) Å) [182] [PhC(NC₆H₃iPr_{2-2,6})₂]Sc(CH₂SiMe₃)₂THF (2.203(2) Å) [84].

Таким образом, был получен большой ряд бис(алкильных) комплексов редкоземельных металлов, содержащих амидинатные лиганды с различными по природе и объему координированными донорными группами [154, 183]. Варьирование величины ионного радиуса, заместителей при атомах азота NCN фрагмента и замена -CH₂SiMe₃ группы на хелатную -CH₂C₆H₄-2-NMe₂ группу

позволили изучить влияние координационного окружения металлоцентра на стабильность полученных соединений. Впервые было продемонстрировано, что 1,3,5-триазапентадиен при координации на большие ионы редкоземельных металлов ведёт себя, как замещённый амидин, а не как N-аналог дикетиминатных лигандов, что характерно для d-переходных металлов [175].

2.2. Синтез бисалкильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-гетероскорпионатный лиганд.

Триденатный N,N,O-гетероскорпионатный лиганд $PzI^{Me_2}_2CP(O)Ph_2$ (**16**) (PzI^{Me_2} – 3,5-диметилпиразол), содержащий при метанидном атоме углерода группу $Ph_2P=O$, способную координироваться на ион металла, был осуществлен в соответствии с методикой [184], представленной на схеме 54.

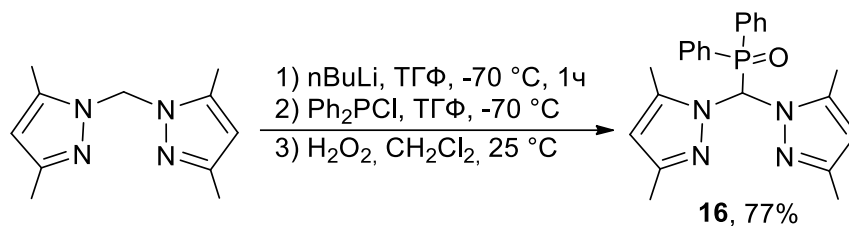


Схема 54. Синтез N,N,O-гетероскорпионатного лиганда **16**

По реакции эквимольных количеств **16** и $M(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ ($M = Sc, Y, Er, Lu$) [89, 90, 185] были синтезированы новые бисалкильные комплексы лантаноидов $[PzI^{Me_2}_2CP(O)Ph_2]M(CH_2SiMe_3)_2THF$ ($M = Sc$ (**17**), Y (**18**), Er (**19**), Lu (**20**)), стабилизированные гетероскорпионатным лигандом (Схема 55).

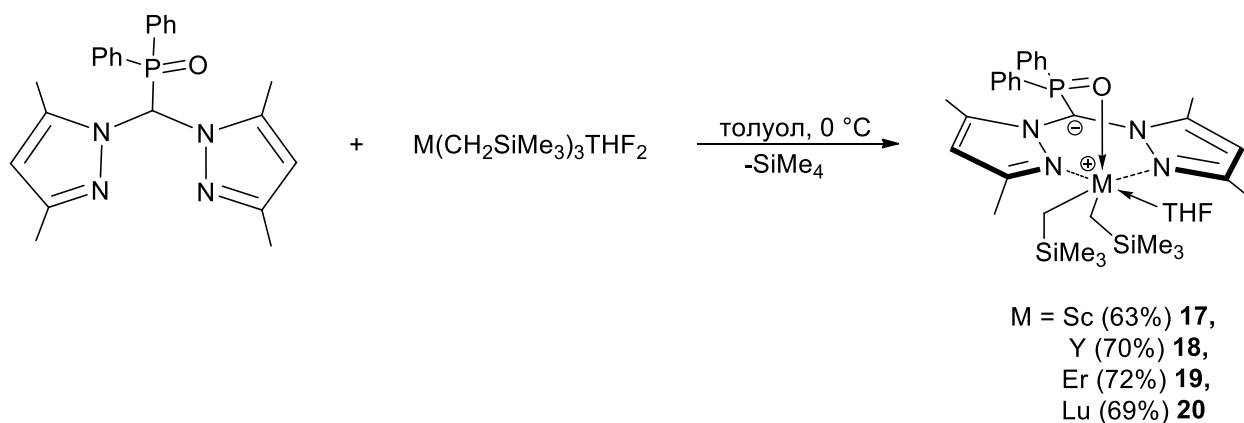


Схема 55. Синтез бисалкильных комплексов **17–20**

Препаративный синтез бисалкильных комплексов **17–20** проводили в растворе толуола при пониженной температуре ($0\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 2 часов. Медленное охлаждение концентрированной реакционной смеси до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ приводило к выпадению кристаллов соединений с выходами 63 (**17**), 70 (**18**), 72

(19) и 69 % (20). Комплексы **17–20** хорошо растворяются в ТГФ, толуоле, бензоле, но ограниченно растворяются в гексане и являются крайне чувствительными к кислороду воздуха и следам влаги. Диамагнитные комплексы **17, 18** и **20** были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25 °С, 400 МГц). Метиленовые протоны алкильных групп проявляются в спектре ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 25 °С) комплекса **18** в виде широкого синглета при -0.10 м.д. В спектрах комплексов **17** и **20** наблюдали синглет при 0.15 и -0.28 м.д., соответственно. Метильные протоны групп SiMe_3 дают синглеты с химическими сдвигами 0.33 (**17**), 0.61 (**18**) и 0.51 (**20**) м.д., соответственно. В спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ для бисалкильного комплекса иттрия **18** атомы углерода YCH_2 дают дублет при 30.9 м.д. ($^1J_{\text{Y-C}} = 38.7$ Гц). В комплексах **17** и **20** углерод проявляется в виде синглетов при 37.2 и 31.1 м.д. Синглеты при 2.10 и 2.15 м.д. в спектре ЯМР ^1H соответствуют Me протонам пиразольных заместителей в комплексе иттрия **18**. Синглеты при 2.13 и 2.19 м.д. соответствуют Me протонам пиразольных заместителей в комплексах **17** и **20**. Координированной молекуле ТГФ соответствуют два мультиплета при 1.36 м.д. и 3.60 м.д. в комплексах **18** и **20**. В комплексе **17** координированная молекула ТГФ проявляется в виде двух мультиплетов при 1.32 м.д. и 3.67 м.д. К ароматическим протонам фенильных и пиразольных колец комплексов **17–18, 20** относятся мультиплеты в интервале $6.95–8.11$ м.д. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплексов **17, 18** и **20** содержат синглеты при 39.9 (**17**), 34.4 (**18**) и 31.7 м.д. (**20**).

Термическую стабильность диамагнитных бис(алкильных) комплексов **17, 18** и **20** оценивали в растворах C_6D_6 методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Комплексы **17** и **20** показали высокую термостабильность в растворе дейтеробензола: при 25 °С их периоды полураспада составляют 840 ч (**17**) и 504 ч (**20**), соответственно. Комплекс иттрия **18** оказался менее стабильным с периодом полураспада около 168 часов. При распаде **17, 18** и **20** происходит элиминирование SiMe_4 . Попытки выделить какие-либо металлосодержащие продукты не увенчались успехом. Исследование методом ^1H ЯМР поведения комплексов **17, 18** и **20** в растворе

дейтеротолуола в широком интервале температур ($T = -30$ – 50 °C) не выявило признаков динамического поведения в растворе.

Молекулярное строение комплексов **17–18** изображено на рисунках 7–9. Прозрачные бесцветные кристаллы комплексов $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ **17**, $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ **18** и розовые кристаллы комплекса $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ **19**, пригодные для рентгеноструктурных исследований, были получены медленным охлаждением концентрированных толуольных растворов до -20 °C.

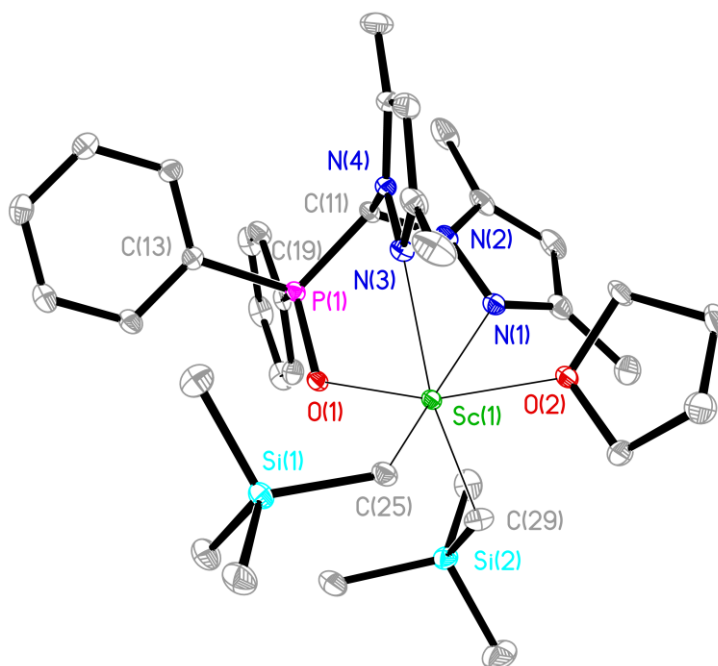


Рисунок 7. Молекулярное строение бисалкильного комплекса скандия $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (17). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): $\text{Sc}(1)\text{--N}(2)$ 2.418(2), $\text{Sc}(1)\text{--N}(4)$ 2.458(2), $\text{Sc}(1)\text{--C}(28)$ 2.259(3), $\text{Sc}(1)\text{--C}(24)$ 2.267(2), $\text{Sc}(1)\text{--O}(1)$ 2.0933(16), $\text{Sc}(1)\text{--O}(2)$ 2.2453(16), $\text{N}(2)\text{--Sc}(1)\text{--N}(4)$ 77.31(7), $\text{O}(1)\text{--Sc}(1)\text{--O}(2)$ 162.75(6), $\text{C}(24)\text{--Sc}(1)\text{--C}(28)$ 95.27(10), $\text{P}(1)\text{--O}(1)\text{--Sc}(1)$ 119.58(9).

Координационное окружение иона металла в **17–19** формируется за счет координации двух атомов азота и атома кислорода, таким образом, биспиразолметанидный лиганд связан с ионом Ln^{3+} по $\kappa^3\text{-N,N,O}$ -типу. Кроме того, ион металла связан с двумя атомами углерода алкильных групп и атомом

кислорода молекулы ТГФ, в результате чего координационное число иона металла в соединениях **17–19** равно шести.

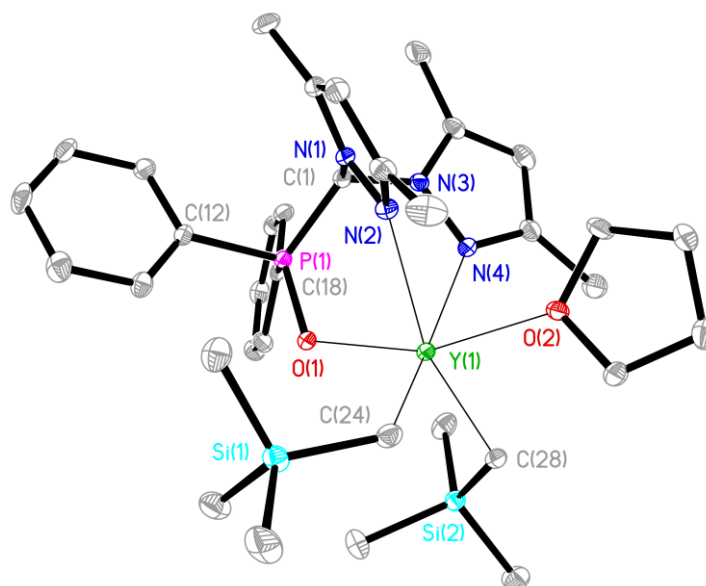


Рисунок 8. Молекулярное строение бисалкильного комплекса иттрия [PzI^{Me}₂₂CP(O)Ph₂]Y(CH₂SiMe₃)₂THF (18**).** Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Y(1)–N(2) 2.5437(17), Y(1)–N(4) 2.5819(17), Y(1)–O(1) 2.223(13), Y(1)–O(2) 2.3520(13), P(1)–O(1) 1.5319(4), Y(1)–C(24) 2.410(2), Y(1)–C(28) 2.420(2), N(2)–Y(1)–N(4) 74.50(5), O(2)–Y(1)–O(1) 159.19(5), O(1)–Y(1)–P(1) 24.40(3), N(2)–Y(1)–O(1) 83.84(5), N(4)–Y(1)–O(1) 83.21(5).

Длины связей Ln–C в **17** (2.259(3) и 2.267(2) Å), **17** (2.410(2) и 2.420(2) Å) и **19** (2.406(3) и 2.416(4) Å) близки к значениям, измеренным для шестикоординационных комплексов лантаноидов, стабилизированных тридентатными биспиразолметанидными лигандами [PzI^{Me}₂₂CHC(O)Ph₂]Sc(CH₂SiMe₃)₂THF (2.279(3) и 2.278(3) Å) [118], [PzI^{Me}₂₂CP(O)tBu₂]Y(CH₂SiMe₃)₂THF (2.495(9) и 2.425(5) Å) [50], [PzI^{Me}₂₂CHC(O)Ph₂]Y(CH₂SiMe₃)₂THF (2.443(4) и 2.452(4) Å) [118] и {2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)}Er(CH₂SiMe₃)₂THF (2.401(3) и 2.453(3) Å) [92], (iPr-trisox)Er(CH₂SiMe₃)₃ (2.415(4), 2.405(4) и 2.428(3) Å) [111–113].

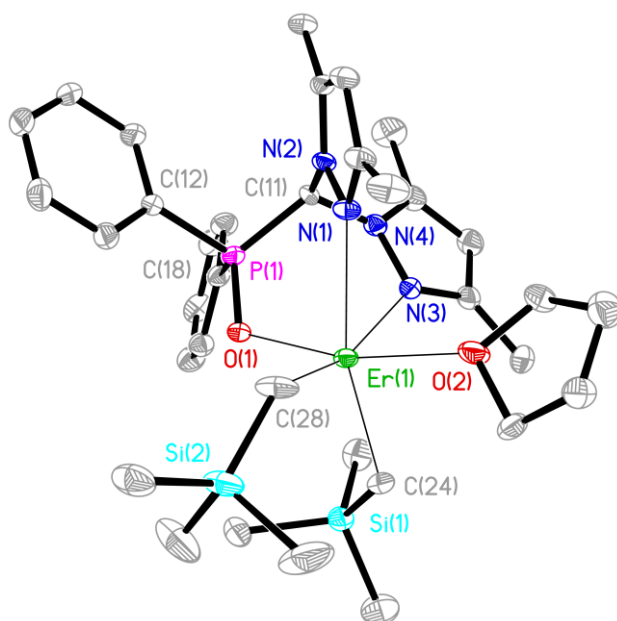


Рисунок 9. Молекулярное строение бисалкильного комплекса эрбия $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (19**). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Длины связей (Å) и углы (°): Er(1)–N(2) 2.566(3), Er(1)–N(3) 2.560(3), Er(1)–O(1) 2.213(2), Er(1)–O(2) 2.351(2), Er(1)–C(24) 2.406(3), Er(1)–C(28) 2.416(4), Er(1)–P(1) 3.2390(8), P(1)–O(1) 1.536(2), N(2)–Er(1)–N(3) 72.63(8), N(2)–Er(1)–O(1) 85.61(8), N(3)–Er(1)–O(1) 84.75(8), C(28)–Er(1)–C(24) 103.91(12), O(1)–Er(1)–O(2) 165.26(7).**

Связи Ln–N в **17** (2.418(2) и 2.458(2) Å), **18** (2.5437(17) и 2.5819(17) Å) и **19** (2.566(3) и 2.560(3) Å) также сопоставимы с длинами связей, измеренными в ранее описанных шестикоординационных соединениях $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (M = Sc: 2.423(2) и 2.345(2) Å, Y: 2.540(3) и 2.578(3) Å) [118] и (iPr-trisox)Er(CH₂SiMe₃)₃ (2.536(3), 2.550(3) и 2.562(3) Å) [111–113]. Расстояние Sc–O(P=O) в комплексе **17** (2.0933(16) Å) значительно короче координационной связи Sc–O(THF) для ранее описанного комплекса (Tr^{Me,Me})Sc(CH₂SiMe₃)₂THF (2.206(10) Å) [105]. Связи Ln–O(P=O) в комплексах **18** (2.223(13) Å) и **19** (2.213(2) Å) сравнимы с величинами, опубликованными ранее для комплексов иттрия $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{tBu}_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (2.207(3) Å), [50] и эрбия $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (2.282(2) Å) [92]. Связи Ln–O(P=O) значительно короче связей Ln–O(THF) в комплексах **17–19**,

что согласуется с литературными данными для ранее описанных родственных комплексов [50, 118].

Была получена серия бисалкильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-тридентатный гетероскорпионатный лиганд на базе бис(пиразолил)метана. Изучено строение полученных комплексов и их стабильность. Установлено, что введение в лиганды такого типа объемных заместителей, содержащих основания Льюиса (P(O)Ph₂), позволяет значительно расширить возможности молекулярного дизайна и повысить стабильность комплексов на их основе.

2.3. Синтез амидных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды.

Амидные комплексы лантаноидов с азотсодержащими лигандами являются эффективными катализаторами полимеризации циклических эфиров [18, 174]. С целью получения амидных комплексов лантаноидов $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**21**), Sm (**22**)) с амидинатным лигандом $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (**9**), содержащим в боковой цепи дополнительную донорную OMe-группу, была использована реакция элиминирования амина. Реакцию амидина $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (**9**) с $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$) [186] в соотношении 2:1 проводили в ТГФ при 60 °С в течение 24 ч (Схема 56).

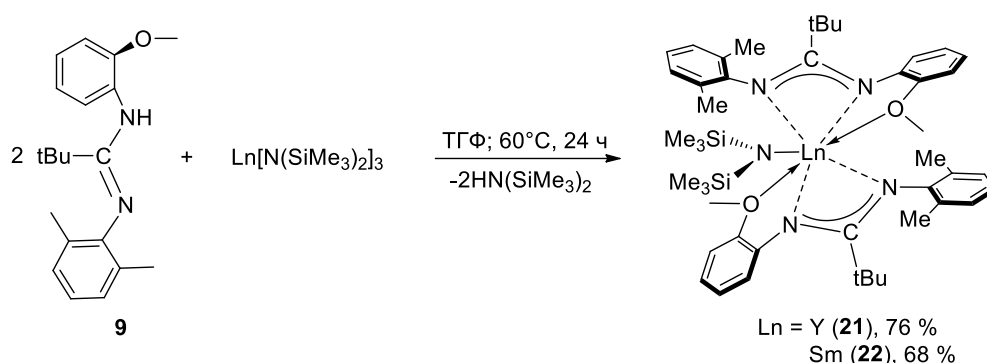


Схема 56. Синтез амидных комплексов иттрия (**21**) и самария (**22**)

После удаления растворителя и летучих продуктов реакции в вакууме и перекристаллизации твердых остатков из смеси ТГФ/гексан (1:5) амидные комплексы $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**21**), Sm (**22**)) были выделены в виде светло-жёлтых кристаллов с выходами 76 и 68 %, соответственно. Комплексы **21** и **22** чувствительны к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворимы в полярных растворителях, таких как ДМЭ и ТГФ, однако ограниченно растворимы в ароматических углеводородах (бензол, толуол) и почти не растворимы в алифатических растворителях (гексан, пентан). В ИК спектре комплексов **21** и **22** амидная группа $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ проявляется в виде полос поглощения с частотой 1252 см^{-1} (**21**), 1263 см^{-1} (**22**), соответствующих

деформационным колебаниям связей С–Н метильных групп, и полос поглощения 955 см^{-1} (**21**), 944 см^{-1} (**22**), соответствующих валентным колебаниям связей Si–N. Полосы поглощения 1649 и 1594 см^{-1} (**21**), 1655 и 1694 см^{-1} (**22**) относятся к колебаниям связей C=N в NCN-фрагменте. В спектрах ^1H ЯМР (200 МГц, C_6D_6 , 298 К) комплексов **21** и **22** протоны метильных заместителей амидных групп $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ проявляются в виде синглетов при 0.41 и 0.22 м.д., соответственно. Протоны метокси-групп анизидиновых фрагментов лиганда приводят к появлению синглетов при 3.71 (**21**) и 3.22 (**22**) м.д. Метильные протоны трет-бутильной группы проявляются в виде синглета при 1.12 (**21**) и 1.26 (**22**) м.д. В комплексах **21** и **22** метильные группы 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ фрагментов дают синглеты при 2.19 м.д. В спектре ^1H ЯМР соединения **21** ароматическим протонам соответствует набор сигналов: два дублета при 6.01 и 7.06 м.д. ($^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Гц), триплет при 6.53 м.д. ($^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Гц) и мультиплет при 6.72 м.д. В случае комплекса **22** ароматические протоны появляются в виде набора сигналов в области слабого поля: мультиплета (6.66–6.80 м.д.), дублета при 6.20 с константой $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Гц и двух триплетов при 5.88 и 6.99 м.д. с константой $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Гц.

Бледно-желтые кристаллы комплексов иттрия и самария $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**21**), Sm (**22**)), пригодные для РСА, были получены медленным охлаждением насыщенного раствора соединений в смеси ТГФ/гексан (1:5) до $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно рентгеноструктурному анализу, комплексы **21** и **22** изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе $C2/c$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Молекулярное строение амидных комплексов **21** и **22** представлено на рисунке 10.

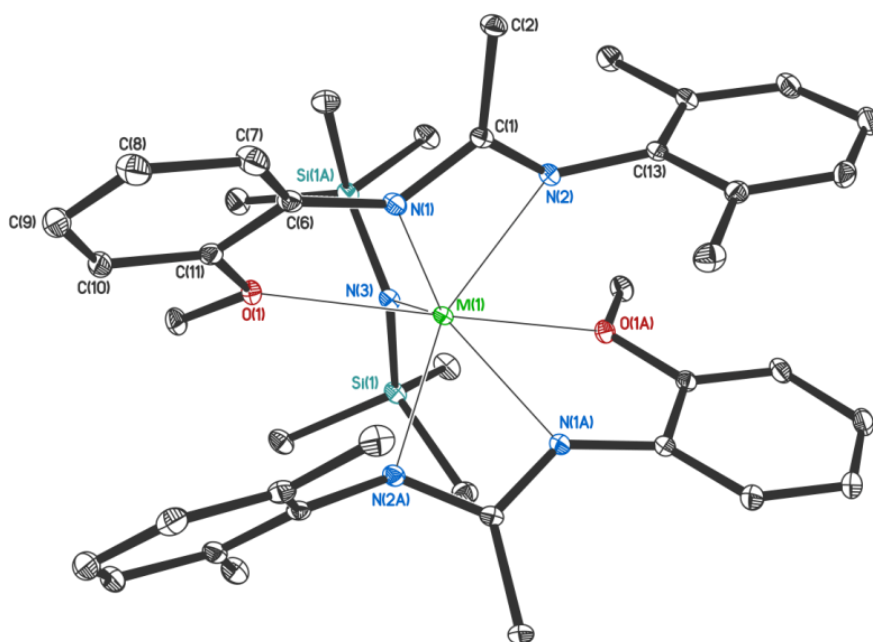


Рисунок 10. Молекулярное строение соединений [(2-MeOC₆H₄N)C(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)₂MN(SiMe₃)₂ (M = Y (21**), Sm (**22**)).** Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода метильных и трет-бутильных заместителей не приведены для ясности. Длины связей (Å) и углы (°) для **21**: Y(1)–N(1) 2.358(2), Y(1)–N(2) 2.4291(9), Y(1)–N(3) 2.328(2), Y(1)–O(1) 2.5325(8), N(1)–C(1) 1.349(2), N(2)–C(1) 1.334(2), N(1)–Y(1)–N(2) 54.43(3), N(2)–C(1)–N(1) 109.50(9); Длины связей (Å) и углы (°) для **22**: Sm(1)–N(1) 2.417(2), Sm(1)–N(2) 2.479(2), Sm(1)–N(3) 2.380(2), Sm(1)–O(1) 2.569(2), N(1)–C(1) 1.351(2), N(2)–C(1) 1.333(2), N(1)–Sm(1)–N(2) 53.22(5), N(1)–C(1)–N(2) 109.6(2).

Рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексах **21** и **22** металл связан с атомами кислорода двух метокси-групп, четырьмя атомами азота двух амидинатных фрагментов и одним атомом азота амидной группы. Несмотря на высокую оксофильность редкоземельных металлов, комплексы **21** и **22** не содержат координированных молекул ТГФ. Таким образом, координационное число атома металла в комплексах **21**, **22** равно семи. Расстояния Ln–N(1) и Ln–N(2) в комплексах **21** (2.358(2), 2.4291(9) Å) и **22** (2.417(2), 2.479(2) Å) хорошо согласуются с ионными радиусами этих металлов ($IR_Y = 0.96 \text{ \AA}$, $IR_{Sm} = 1.02 \text{ \AA}$) [1] и сопоставимы с соответствующими значениями в семикоординационных

комплексах, содержащие амидинатные лиганды $[\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3]\text{Y}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH})\text{DME}$ ($\text{Ln}-\text{N}_{\text{amidinate}}$, 2.332(4)–2.543(4) Å) [187]; $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-}\{\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]\text{YOtBu}(\text{DME})$ ($\text{Ln}-\text{N}_{\text{amidinate}}$, 2.315(2)–2.478(2) Å) [188]; $[\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3]\text{SmO}[\text{2,6-tBu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2]\text{DME}$ ($\text{Ln}-\text{N}_{\text{amidinate}}$, 2.399(2)–2.652(2) Å) [189]. Длины связей C–N в амидинатных фрагментах комплексов **21** и **22** лежат в узком диапазоне 1.333(2)–1.351(2) Å, что указывает на делокализацию отрицательного заряда по NCN-группе. Длины связей Ln–O в соединениях **21** (2.5325(8) Å) и **22** (2.569(8) Å) заметно больше по сравнению с аналогичными длинами связей в комплексах $[\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_4i\text{Pr}_2\text{-2,6})_2]\text{YCl}_2(\text{THF})_3$ (2.439(3), 2.506(3) Å) [190], $[(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\text{CH}]\text{SmBr}_2(\text{THF})_3$ (2.494(2), 2.514(2), 2.476(2) Å) [191]. Длины связей Ln–N_{amide} в соединениях **21** (2.328(2) Å) и **22** (2.380(2) Å) сопоставимы с соответствующими значениями в родственных семикоординационных амидных комплексах $[\text{3,5-tBu}_2\text{-2-O-C}_6\text{H}_2\text{CH=N-8-C}_9\text{H}_6\text{N}]_2\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (2.383(3) Å) [192], $[\text{3,5-tBu}_2\text{-2-O-C}_6\text{H}_2\text{CH=N-C}_5\text{H}_4\text{N}]_2\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (2.356(4) Å) [193].

Синтезированы амидные комплексы иттрия и самария с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим в боковой цепи дополнительную донорную OMe-группу. Согласно данным рентгеноструктурного исследования, полученные соединения являются изоструктурными, а также установлено, что донорная OMe-группа координирована на ион металла. Несмотря на высокую оксофильность редкоземельных металлов, полученные комплексы не содержат координированных молекул ТГФ. Вероятно, это связано со стерическим насыщением координационной сферы иона металла в комплексах РЗМ.

2.4. Синтез боргидридных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды.

Боргидридные комплексы редкоземельных металлов, содержащие полидентатные N-содержащие лиганды, вызывают неизменный интерес благодаря их структурному многообразию и высокой каталитической активности в полимеризации *рац*-лактида, ϵ -капролактона и изопрена [18]. Боргидридные группы способны выступать в качестве как мостиковых, так и терминальных лигандов различной дентатности. В зависимости от ионного радиуса центрального атома металла и его координационного окружения боргидридные лиганды могут быть би-, три-, и тетрадентатными [194].

Бис(амидинат)боргидридные комплексы лантаноидов $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{Ln}(\text{BH}_4)$ (Ln = Y (**23**), Nd (**24**)) были синтезированы по реакции амидината лития $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Li}$, полученного *in situ* из амидина $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ и *n*BuLi, с трис(боргидридами) лантаноидов $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (Ln = Y, Nd) [195, 196] в мольном соотношении 2:1. Реакции проводили в ТГФ при 60 °С в течение 72 ч (Схема 57).

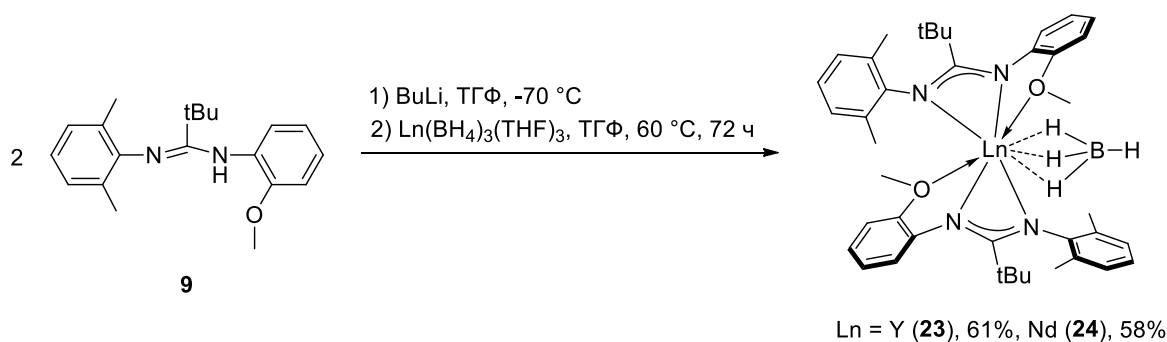


Схема 57. Синтез боргидридных комплексов иттрия (**23**) и неодима (**24**)

После экстракции продуктов реакции толуолом и перекристаллизации из смеси толуол/гексан, боргидриды $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{Ln}(\text{BH}_4)$ (Ln = Y (**23**), Nd (**24**)) были выделены с выходами 61 и 58 %, соответственно. Комплексы **23** и **24** крайне чувствительны к влаге и кислороду воздуха, хорошо растворимы в эфирных растворителях, ароматических и алифатических

углеводородах. Ввиду высокой растворимости соединений **23**, **24** в ароматических и алифатических растворителях, получить кристаллы, пригодные для РСА, не удалось. Комплексы **23** и **24** были однозначно охарактеризованы методами элементного анализа, ЯМР и ИК спектроскопией.

В ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К) спектре диамагнитного комплекса иттрия **23** присутствует единственный набор сигналов амидинатного лиганда $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]^-$. Атомы водорода трет-бутильных групп проявляются в виде синглета при 1.26 м.д. Синглет при 2.18 м.д. соответствует протонам метильных групп, а синглет при 3.21 м.д. относится к протонам метокси-группы анизидинового фрагмента. Ароматические протоны проявляются как набор сигналов: дублета при 6.33 м.д. с константой $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Гц и мультиплетов в интервале (6.57–7.03 м.д.). BH_4^- -лиганду соответствует сильно уширенный синглет в интервале 0.98–1.10 м.д. В спектре ЯМР ^{11}B диамагнитного комплекса **23** боргидридный лиганд даёт единственный синглет при -23.5 м.д. В ИК-спектрах комплексов **23** и **24** боргидридным лигандам соответствуют набор из четырех сильных полос поглощения в области, характерной для валентных колебаний терминальных и мостиковых связей В–Н: 2672, 2639, 2593, 2517 cm^{-1} для комплекса **23** и 2724, 2669, 2590, 2582 cm^{-1} для комплекса **24**.



депротонировали $n\text{-BuLi}$ в ТГФ при 0 °С, а образовавшееся литиевое производное $[\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2]\text{Li}(\text{THF})_3$ вводили в реакцию с $\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ [195] (мольное соотношение 1:1) в ТГФ при 60 °С (24 ч) (Схема 58).

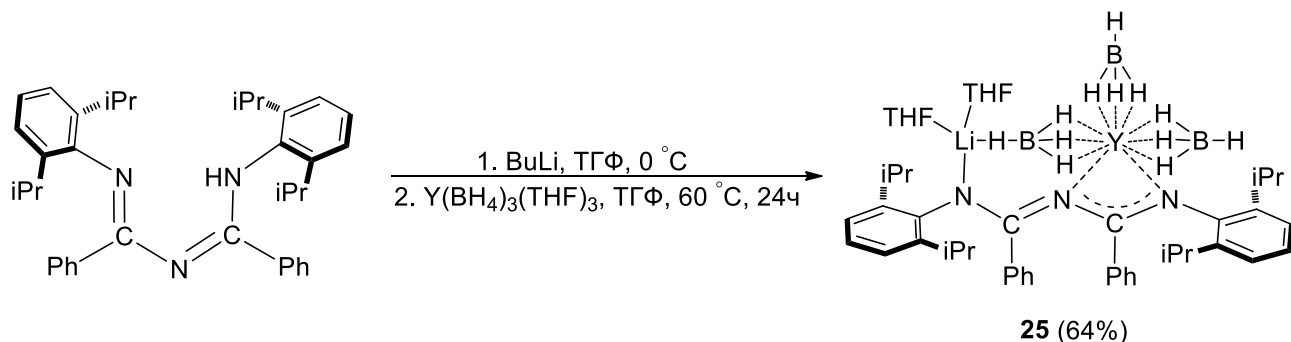


Схема 58. Синтез комплекса $[\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2]\text{Y}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$
(25)

После экстракции продуктов реакции толуолом и перекристаллизации твердого остатка из смеси ТГФ/гексан при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ комплекс $[\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2]\text{Y}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ (25) выделили в виде светло-желтых кристаллов с выходом 64 %. Комплекс 25 крайне чувствителен к влаге и кислороду воздуха, хорошо растворим в эфирных и ароматических растворителях и ограниченно растворим в алифатических растворителях (гексан, пентан).

В спектре ^1H ЯМР (400 МГц; C_6D_6) комплекса 25 атомы водорода боргидридных лигандов проявляются в виде сильно уширенного синглета в интервале 1.23–1.40 м.д. Метильные протоны изопротильных групп дают два дублета при 1.15 ($^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Гц) и 1.65 м.д. ($^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Гц), а метиновые атомы водорода приводят к образованию септета при 4.10 м.д. ($^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Гц). Координированным молекулам ТГФ соответствуют два мультиплета при 1.50 м.д. и 3.59 м.д. Ароматические протоны проявляются в слабом поле в виде набора мультиплетов в интервале 6.59–7.10 м.д. и дублета при 7.33 м.д. с константой $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Гц. В спектре ЯМР ^7Li комплекса 25 атомы Li проявляются в виде синглета при $\delta -0.50$ м.д. Наличие в спектре ЯМР ^{11}B единственного сигнала с химсдвигом -24.6 м.д. указывает на присутствие эквивалентных боргидридных групп. Строение комплекса 25 было установлено методом РСА и показано на рисунке 11.

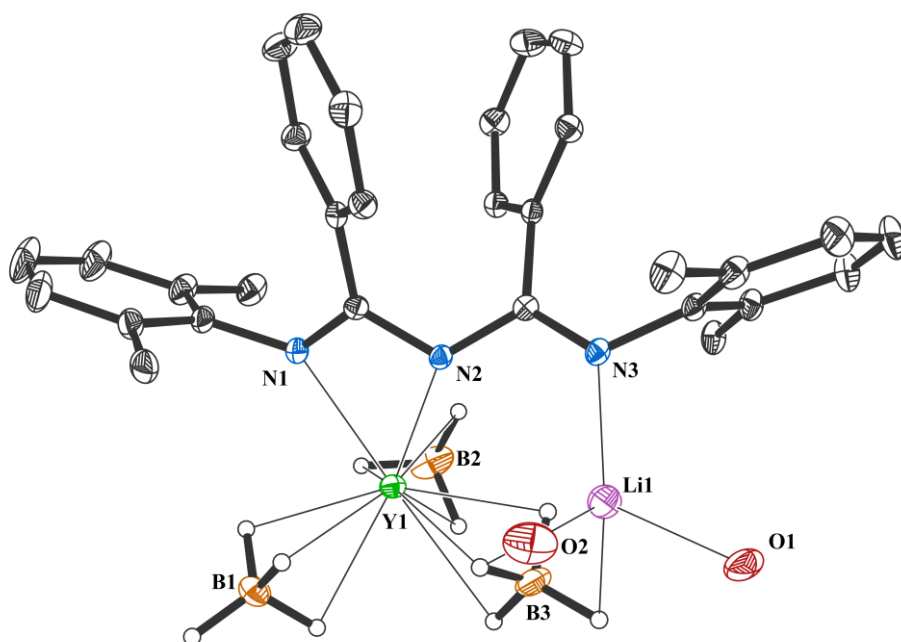


Рисунок 11. Молекулярное строение гетеробиметаллического боргидридного комплекса иттрия $[iPr_2C_6H_3NC(Ph)NC(Ph)NC_6H_3iPr_2]Y(BH_4)_3Li(THF)_2$ (25**).** Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода (кроме BH_4 -групп) не приведены для ясности. Длины связей (Å) и углы ($^\circ$): Y(1)–N(1) 2.4126(16), Y(1)–N(2) 2.3767(15), Li(1)–N(3) 2.087(4), N(1)–Y(1)–N(2) 55.51(5), N(1)–C(1)–N(2) 113.33(16), N(3)–C(8)–N(2) 118.51(16), B(2)–Y(1)–B(1) 102.66(11).

Согласно данным PCA, комплексе иттрия **25** представляет собой *ate*-комплекс. Два соседних атома азота 1,3,5-тризапентадиена участвуют во взаимодействии иттрий-лиганд, координация лиганда на катион иттрия осуществляется по κ^2 -N,N'-амидинатному типу. Координационная сфера иона иттрия в комплексе **25** образуется в результате координации двух атомов азота и трех κ^3 -координированных терминальных боргидридных групп. Атом азота иминного фрагмента соединения **12** не участвует во взаимодействии с ионом иттрия, но координирован с ионом лития. Ион лития, в свою очередь, связан с одним атомом азота, двумя атомами кислорода (двух молекул ТГФ) и с атомом водорода BH_4 группы. В ИК-спектре соединения **25** BH_4 группы проявляются в виде набора четырех широких полос при 2163, 2224, 2474 и 2642 cm^{-1} . Длины

связи Y–N в **25** (2.4126(16), 2.3767(15) Å) несколько больше соответствующих величин в амидинатбисборгидридном комплексе иттрия (2.3460(9), 2.3114(9) Å) [197]. Длины связей C–N в амидинатном фрагменте несколько отличаются друг от друга (C(1)–N(1) 1.302(2) Å, C(1)–N(2) 1.368(2) Å), но все же указывают на наличие делокализации отрицательного заряда внутри фрагмента NCN. Расстояния Y···B в соединении **25** незначительно отличаются друг от друга (2.532(3), 2.487(3), 2.480(3) Å) и короче, чем среднее расстояние Y···B в известном трис(боргидридном) комплексе Y(BH₄)₃(THF)₃ (2.58(1), 2.68(2), 2.60(1) Å) [195]. Длина связи Li–N в комплексе **25** составляет 2.087(4) и сопоставима со значениями длин связей в известных комплексах Cp₂Lu[(CyN)₂C(NPh)]Li(THF)₃ (2.03(1) Å) [198], (H₃N)₃LiN(SiMe₃)₂ (2.045 Å) [199].

2.5. Синтез боргидридных комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных N,N,O-, N,N,N,O-гетероскорпионатными лигандами.

Установлено, что модификация амидинатных лигандов путем введения дополнительных донорных групп позволяет повысить стабильность, а также в широких пределах управлять реакционной способностью комплексов на их основе [6, 8–15]. В то же время наблюдается тенденция поиска более объемных лигандных систем с новыми типами координации и возможностью легкой «настройки» стерических и электронных свойств, с целью создания новых металлокомплексов, обладающих уникальным строением и реакционной способностью [45–52]. В случае комплексов переходных металлов эта задача была успешно решена путем использования объемных гетероскорпионатных лигандов. Благодаря наличию «жестких» донорных атомов, гетероскорпионаты также являются прекрасным лигандным окружением для редкоземельных металлов [6, 59–61].

Фенолятный лиганд гетероскорпионатного типа $(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2OH)$ **26** был получен по ранее опубликованной методике [200]. Реакцию проводили в растворе дихлорметана при комнатной температуре в течение 24 часов (Схема 59). Лиганд **26** был получен в виде желтого масла с выходом 85 %.

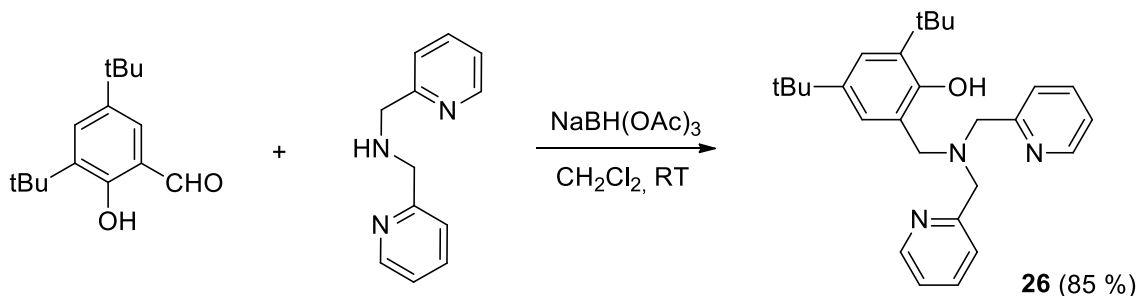


Схема 59. Получение N,N,N,O-скорпионатного лиганда **26**

Бис(боргидридные) комплексы $[(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2O)]Ln(BH_4)_2$ ($Ln = Y$ (**27**), Nd (**28**), Sm (**29**)) [201] были получены по реакции фенолята лития, полученного *in situ* из фенола **26** и $n-BuLi$ в ТГФ при -70 °С, с трис(боргидридами) лантаноидов $Ln(BH_4)_3(THF)_3$ ($Ln = Y, Nd, Sm$) [195, 196] в

мольном соотношении 1:1. Реакции проводили в ТГФ при 60 °С в течение 24 ч (Схема 60). После экстракции продуктов реакции и перекристаллизации из толуола при -20 °С были получены бис(боргидридные) комплексы **27–29** с выходом 75, 64 и 69 % соответственно.

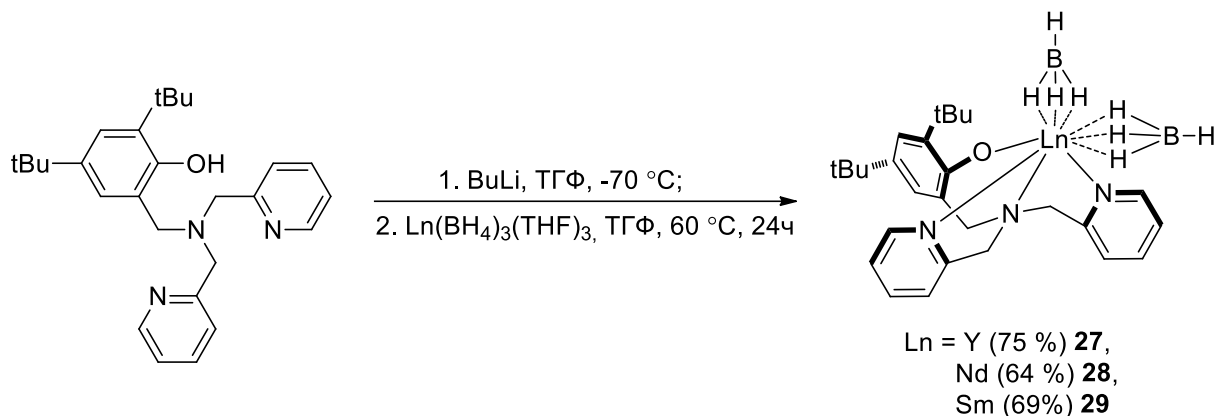


Схема 60. Синтез бис(боргидридных) комплексов **27–29**

Соединения **27–29** очень чувствительны к кислороду и влаге воздуха, однако в инертной атмосфере или вакууме могут храниться длительное время без признаков распада. Все соединения хорошо растворимы в ТГФ и толуоле и нерастворимы в гексане. В ИК-спектрах комплексов **27–29** боргидридным лигандам соответствуют четыре интенсивные полосы поглощения в области, характерной для валентных колебаний κ^3 -мостиковых связей В-Н (ν , см⁻¹, **27**: 2447, 2305, 2272, 2227; **28**: 2422, 2319, 2266, 2219; **29**: 2433, 2308, 2275, 2219) [202, 203].

Комплексы **27** и **29** были охарактеризованы методами ¹Н и ¹³С{¹Н} ЯМР спектроскопии. В спектре ¹Н ЯМР (400 МГц, THF-*d*₈, 25 °С) диамагнитного соединения **27** сигналы протонов двух боргидридных лигандов проявляются в виде широкого синглета в интервале 1.00–1.19 м.д. В случае слабопарамагнитного Sm³⁺ (**29**) [204], протоны боргидридных групп дают широкий синглет в интервале 1.34–1.45 м.д. Атомы водорода двух трет-бутильных групп проявляются в виде синглетов при 1.22, 1.23 (**27**) и 1.51, 1.53 (**29**) м.д. Протоны метиленовой группы CH₂C₆H₂tBu_{2-3,5} в комплексах **27** и **29** наблюдаются в виде синглетов при 3.89 и 4.04 м.д., соответственно. В спектре ¹Н ЯМР протоны метиленовой группы

$\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ комплекса **27** проявляются в виде синглета при 3.93 м.д., в то время как для комплекса **29** они проявляются в виде уширенных синглетов при 4.30 и 4.47 м.д.

Ароматические протоны пиридиновых колец в комплексе **27** проявляются в виде двух широких сигналов при 7.25 и 7.66 м.д. и мультиплетов при 7.10–7.19 и 8.87–8.89 м.д. В ^1H ЯМР спектре **29** ароматическим протонам соответствует триплет при 7.59 м.д. с константой ($^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Гц) и набор мультиплетов в интервале 7.11–7.83 м.д. Ароматические протоны фенольного кольца $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_{2-3,5}$ в соединении **27** проявляются в виде дублета при 6.89 ($^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Гц), в то время как для комплекса **27** они дают два дублета при 6.19 и 6.70 с константой ($^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Гц) м.д. В спектре ^{11}B ЯМР комплексов **27** и **29** наблюдается единственный синглет при –25.3 и –24.9 м.д., соответственно. Химические сдвиги, полученные для бис(боргидридных) комплексов **27** и **29**, соответствуют сигналам в спектрах ранее описанных родственных соединений [6-Me-C₅H₃N-2-CH₂C(NiPr)₂]Y(BH₄)₂(THF)₂ –27.2 м.д. [205] и [(S)-PEBA]Sm(BH₄)₂(THF)₂ ((S)-PEBA=N,N'-бис((S)-1-фенилэтил)бензамидинат) –31.4 м.д. [206].

Бледно-желтые кристаллы комплекса $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2)_2\text{NCH}_2(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})]\text{Y}(\text{BH}_4)_2$ (**27**), пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем медленного концентрирования раствора в толуоле при комнатной температуре. Комплекс **27** кристаллизуется в виде сольвата с толуолом $\text{27} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$. Молекулярное строение комплекса **27** показано на рисунке 12, кристаллографические данные приведены в таблице 1.

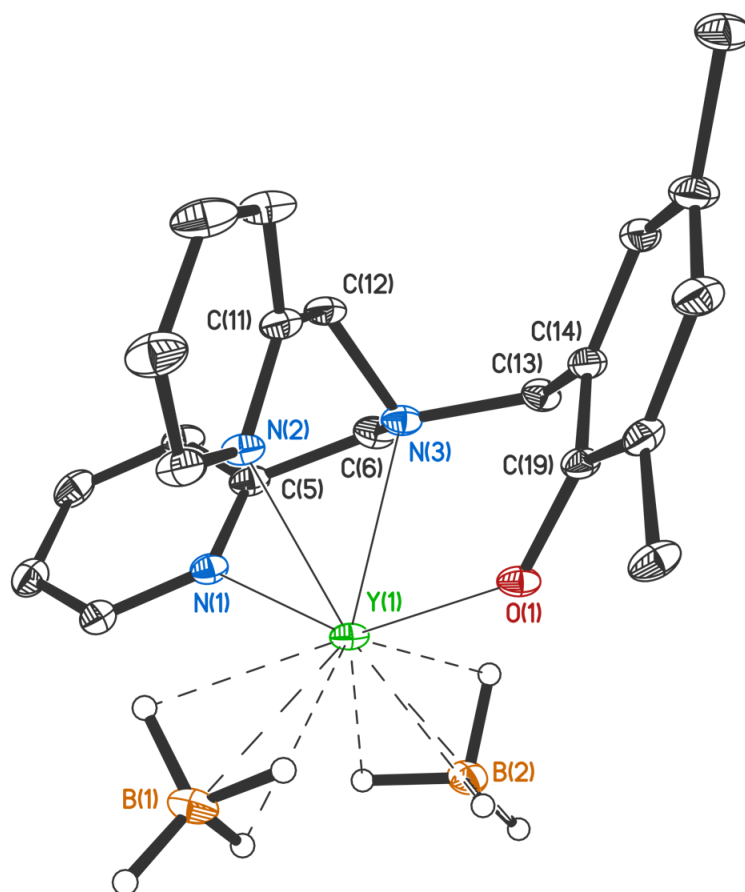


Рисунок 12. Молекулярное строение бис(боргидридного) комплекса иттрия $[(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2O)]Y(BH_4)_2$ (27**). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода (кроме BH_4 -групп) и метильных водородов трет-бутильных заместителей не приведены для ясности. Длины связей (Å) и углы ($^\circ$): Y(1)–N(1) 2.484(2), Y(1)–N(2) 2.508(2), Y(1)–N(3) 2.514(2), Y(1)–O(1) 2.119(2), N(1)–Y(1)–N(2) 86.56(7), N(1)–C(1)–N(3) 66.22(7), N(2)–C(1)–N(3) 68.78(7), B(2)–Y(1)–B(1) 102.5(2).**

Координационная сфера иона иттрия в комплексе **27** образуется в результате координации трех атомов азота и одного атома кислорода гетероскорпионатного лиганда и двух κ^3 -координированных терминальных боргидридных групп. Длина ковалентной связи Y–O в комплексе **27** составляет 2.119(2) Å, а длины координационных связей Y–N лежат в диапазоне 2.484(2)–2.514(2) Å. Длины связей Y–O и Y–N в **27** сопоставимы со значениями длин связей в родственных комплексах $LY(OSiPh_3)(THF)(CH_3CN)$ [206] (L=N,N'-бис(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)этан-1,2-диамин); Y–O 2.188(2)–2.221(2); Y–N

2.494(2)–2.621(2) Å). Расстояния Y···B в соединении **27** близки друг к другу (2.549(3), 2.551(3) Å) и сравнимы с расстояниями в комплексах [6-Me-C₅H₃N-2-CH₂C(NiPr)₂]Y(BH₄)₂(THF)₂ (2.571(4), 2.587(4) Å); [o-Me₂NC₆H₄CH₂C(NiPr)₂]Y(BH₄)₂(DME) (2.547(2), 2.574(2) Å) и [o-Me₂NC₆H₄CH₂C(NCy)₂]Y(BH₄)₂(THF)₂ (2.571(3), 2.597(3) Å) [197]. Хотя все попытки получить кристаллы **28** и **29**, пригодные для рентгеноструктурных исследований, не увенчались успехом, состав комплексов однозначно определен методами ЯМР, ИК спектроскопии и элементного анализа.

По реакции (PzI^{Me2}₂CP(O)Ph₂)Li(THF)_x с идов Ln(BH₄)₃(THF)₃ (Ln = Y, Sm, Nd) [195, 196] в мольном соотношении 1:1 (ТГФ, 60 °С, 72 ч) (Схема 61) были получены гетеробиметаллические трис(боргидридные) ate-комплексы [PzI^{Me2}₂CP(O)Ph₂]Ln(BH₄)₃Li(THF)₂ (Ln = Y (**30**), Sm (**31**), Nd (**32**)) с выходами 71 % (**30**), 68 % (**31**) и 62 % (**32**).

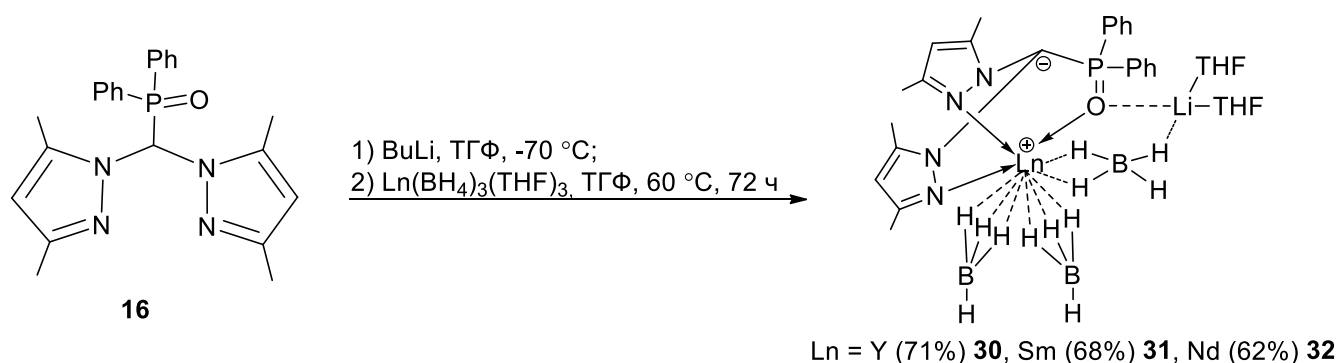


Схема 61. Синтез гетеробиметаллических комплексов **30–32**

Соединения были очищены перекристаллизацией из смеси толуол/гексан при –20 °С. Соединения **30–32** очень чувствительны к кислороду и влаге воздуха, однако в инертной атмосфере или вакууме могут храниться длительное время без признаков распада. Комплексы хорошо растворимы в полярных растворителях, таких как диметоксиэтан и тетрагидрофуран, ограниченно растворимы в ароматических углеводородах (бензол, толуол), и нерастворимы в алифатических растворителях (гексан, пентан).

В ^1H ЯМР спектрах (400 МГц; $\text{THF-}d_8$) комплексов $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Ln}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**30**), Sm (**31**)) атомы водорода боргидридных лигандов проявляются в виде сильно уширенных синглетов с химическими сдвигами 1.02 м.д. (**30**) и 0.99 м.д. (**31**). Атомы водорода четырех метильных групп дают два синглета при 2.17, 2.32 м.д. (**30**) и 2.20, 2.40 м.д. (**31**). Атомам водорода двух метиновых групп соответствуют синглеты при 5.37 (**30**) и 5.40 (**31**) м.д. Ароматические протоны дают набор мультиплетов в области слабого поля 7.42–8.67 м.д. В спектрах ^{11}B ЯМР комплексов **30** и **31** содержатся единственные синглеты при –30.1 и –28.7 м.д., соответственно. Исследование ^1H ЯМР спектров комплекса иттрия (**30**) в широком интервале температур ($\text{THF-}d_8$, $T = 5\text{--}60$ °С) не выявило признаков существования в растворе динамического поведения.

Прозрачные светло-жёлтые кристаллы комплекса $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Sm}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ (**31**), пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены при охлаждении раствора соединения в смеси толуол-гексан до –20 °С. Рентгеноструктурное исследование показало, что **31** является мономерным *ate*-комплексом, в котором ионы Sm^{3+} и Li^+ связаны одной мостиковой боргидридной группой и мостиковым атомом кислорода дифенилфосфиноксидной группы. Молекулярное строение комплекса **30** приведено на рисунке 13. Координация боргидридных лигандов с ионами металлов в молекуле **31** осуществляется по-разному. Две боргидридные группы являются терминальными и координируются с металлоцентром по κ^3 -типу. Тогда как третий боргидридный лиганд выступает в качестве мостикового, между ионами самария и лития. Три из четырех атомов Н боргидридной группы являются мостиковыми, причем два из них связаны с атомом самария, а один – с атомом лития. В ИК-спектрах соединений **30–32** присутствует набор четырех широких полос (**30**: 2433, 2341, 2305, 2228 cm^{-1} ; **31**: 2421, 2350, 2311, 2222 cm^{-1} ; **32**: 2442, 2358, 2318, 2229 cm^{-1}), характерных для BH_4 -групп [202, 203].

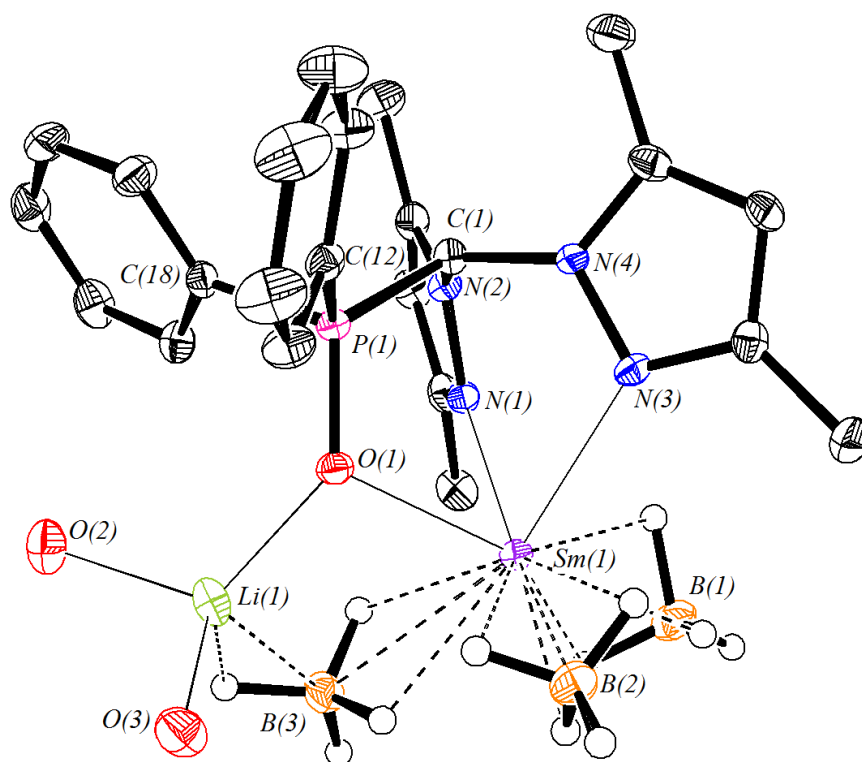


Рисунок 13. Молекулярное строение соединения $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Sm}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ (31**).** Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода (кроме BH_4 -групп) не приведены для ясности. Длины связей (Å) и углы ($^\circ$): $\text{Sm}(1)\text{--N}(1)$ 2.519(3), $\text{Sm}(1)\text{--N}(3)$ 2.571(3), $\text{Sm}(1)\text{--O}(1)$ 2.415(2), $\text{Li}(1)\text{--O}(1)$ 1.960(6), $\text{N}(1)\text{--Sm}(1)\text{--N}(2)$ 76.52(9), $\text{N}(1)\text{--Sm}(1)\text{--N}(2)$ 76.52(9), $\text{O}(1)\text{--Sm}(1)\text{--N}(1)$ 87.36(8), $\text{O}(1)\text{--Sm}(1)\text{--N}(2)$ 79.28(8), $\text{B}(2)\text{--Sm}(1)\text{--B}(1)$ 103.43(15).

Координационное окружение иона металла в **31** формируется за счет координации двух атомов азота и атома кислорода, таким образом, гетероскорпионатный лиганд связан с ионом Sm^{3+} по $\kappa^3\text{-N,N,O}$ -типу. Кроме того, ион металла связан с тремя боргидридными группами: две из которых координируются на ион металла по κ^3 -типу и одна боргидридная группа является мостиковой и координируется на ион самария κ^2 -способом. Координационная сфера иона лития в комплексе **31** формируется за счет координации двух атомов кислорода молекул ТГФ, атома кислорода дифенилфосфиноксидной группы гетероскорпионатного лиганда и одного атома водорода BH_4 -группы. Координационная связь $\text{Sm}\text{--O}(\text{P}=\text{O})$ в комплексе **31** (2.415(2) Å) значительно

короче, чем координационная связь Sm–O(C=O) в комплексе [2,6-(CHNHNC(O)C₅H₄N)₂C₅H₃NSm(NO₃)₃]₂DMF (2.525(3) Å) [207]. Длины координационных связей Sm–N в соединении **31** (2.519(3), 2.571(3) Å) заметно меньше соответствующих значений, измеренных в комплексе самария [2,6-(CHNHNC(O)C₅H₄N)₂C₅H₃NSm(NO₃)₃]₂DMF (2.716 и 2.894 Å) [207]. Известно, что расстояния Ln···B для мостиковых и терминальных боргидридных групп различаются между собой [208]. Так в комплексе самария **31** расстояния Sm···B для терминальных групп (2.602(4), 2.629(4) Å) значительно короче по сравнению с соответствующим расстоянием для μ^2 -мостиковой боргидридной группы 2.853(4) Å. Расстояния Sm···B для терминальных групп в комплексе **31** короче, чем среднее расстояние Sm···B в известном монокатионном бис(боргидридном) комплексе самария [Sm(BH₄)₂(THF)₅]⁺[BPh₄]⁻ (2.688(5), 2.728(6) Å) [209]. Получить кристаллы **30** и **32**, пригодные для рентгеноструктурных исследований, не удалось. Состав комплексов однозначно определен методами ЯМР, ИК спектроскопии и элементного анализа.

2.6. Полимеризация изопрена, инициируемая алкильными комплексами трехвалентных лантаноидов.

Потребность в резине и дефицит натурального каучука остро ставят задачу получения синтетического аналога. Одним из наиболее удобных способов получения искусственного каучука является полимеризация изопрена [210–212]. Благодаря своей микроструктуре и характеристикам, аналогичным натуральному каучуку, полиизопрен с содержанием *цис*-1,4 звеньев более 98 % представляет огромный интерес для промышленности. Стереорегулярный *цис*-1,4 полиизопрен известен как один из наиболее важных эластомеров, используемых для производства шин и других материалов. К настоящему моменту разработано достаточно много каталитических систем на основе редкоземельных металлов, которые позволяют получать 1,4-полиизопрен, характеризующийся высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев [39, 92, 164, 213–220]. Тем не менее, поиск высокоэффективных и регио-/стереоселективных каталитических систем для полимеризации изопрена по-прежнему является одной из главных задач.

В промышленности для получения полиизопрена с высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев используются не только соединения, содержащие переходные металлы, но и системы на основе лантаноидов [210, 221, 222]. Стандартные катализаторы на основе РЗЭ представляют собой двухкомпонентные или трехкомпонентные системы [223]. Двухкомпонентные системы состоят из галогенида РЗЭ (в большинстве случаев – хлоридов лантана, церия, неодима, празеодима и др) [224] и алюминийорганического соединения (триизобутилалюминий или диизобутилалюминийгидрид). Трёхкомпонентная каталитическая система включает соединение РЗМ (например, карбоксилат или изопропоксид лантаноида) [225–228] алюминийорганический и галогенсодержащий компоненты [229]. В производстве полиизопрена наиболее успешно применяются каталитические системы на основе соединений неодима, которые проявляют высокую активность в процессах полимеризации диенов и позволяют получать полимер с содержанием *цис*-1,4-звеньев 96–98 % [210, 230–

232]. Полученный полиизопрен успешно применяется при изготовлении изделий для пищевой промышленности и медицины. Однако следует отметить одну особенность микроструктуры полиизопрена, получаемого в присутствии катализаторов на основе неодима, – он содержит 2.5–4.0 % 3,4-звеньев и заметно уступает своему природному аналогу, содержащему 100% *цис*-1,4-звеньев [233–235]. Процесс получения такого полиизопрена проводится при температурах –20–70 °С, требует тщательного контроля температуры и дополнительных энергозатрат. В последнее время был получен ряд алкильных и хлоридных производных редкоземельных металлов, содержащих объемные лиганды и позволяющих в мягких условиях получать полиизопрен с содержанием *цис*-1,4-звеньев более 98.0 %, однако активность таких катализаторов мала по сравнению с активностью промышленных неодимовых катализаторов [221–235]. Эффективность катализаторов на основе неодима в синтезе стереорегулярного полиизопрена стимулирует поиск и разработку новых альтернативных каталитических систем на базе лантаноидов для производства полиизопрена с техническими характеристиками, близкими к природному аналогу.

Полученные бис(алкильные) комплексы **4–8** {2-[Ph₂P(X)]C₆H₄NC(tBu)NR}Ln(CH₂SiMe₃)₂ (Ln = Y, X = O, R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (**4**); Ln = Er, X = O, R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (**5**); Ln = Lu, X = O, R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (**6**); Ln = Lu, X = O, R = C₁₀H₇ (**7**); Ln = Lu, X = N(2,6-Me₂C₆H₃), R = 2,6-Me₂C₆H₃ (**8**)) были исследованы в качестве компонентов каталитических систем полимеризации изопрена. Полимеризацию изопрена проводили в толуоле при комнатной температуре. Полученные результаты представлены в таблице 2. Было установлено, что бис(алкильные) комплексы **4–8** как сами по себе, так и в составе бинарных каталитических систем **4–8**/AliBu₃, **4–8**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], **4–8**/[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₃] (толуол, 25 °С) неактивны в полимеризации изопрена. Однако трёхкомпонентные системы **4–8**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/AliBu₃, **4–8**/[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₃]/AliBu₃, (мольное соотношение компонентов 1:1:10) катализируют полимеризацию изопрена при комнатной температуре в растворе толуола (Таблица 2, № 1–27). Было установлено, что активность

трехкомпонентных систем на основе комплексов **4–8** в полимеризации изопрена зависит от строения амидинатного лиганда, координированного на ион металла, и природы дополнительной донорной группы. Трехкомпонентные системы **4–6**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/Al_iBu₃, **4–6**/[PhNMe₂][B(C₆F₅)₃]/Al_iBu₃, содержащие бис(алкильные) комплексы **4–6** с амидинатным лигандом с Ph₂P=O группой (мольное соотношение компонентов 1:1:10; 25 °С) продемонстрировали высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена, обеспечивая количественную конверсию в полимер 10000 эквивалентов изопрена при комнатной температуре за 30–120 минут (Таблица 2, № 1–27). Кроме того, эти каталитические системы показали высокую степень контроля над регио- и стереоселективностью процесса полимеризации, позволяя получать преимущественно полиизопрены *цис*-1,4 строения (содержание *цис*-1,4 звеньев 53.6–98.5 %). Согласно данным ГПХ все полимерные образцы, полученные в присутствии комплексов **4–6**, характеризуются мономодальным распределением и достаточно узким молекулярно-массовым распределением M_w/M_n (1.5–3.5). Ранее известные комплексы [tBuC(N-2,6-iPr₂C₆H₃)₂]Y(CH₂SiMe₃)₂THF [236] и [tBuC(N-2,6-iPr₂C₆H₃)(N-2-MeOC₆H₄)]Ln(CH₂SiMe₃)₂THF (Ln = Y, Lu), [91] содержащие бидентатный и тридентатный амидинатные лиганды, продемонстрировали низкую степень контроля над процессом полимеризации, позволяя получать полиизопрены с содержанием 3,4-звеньев до 52 %. Однако бисалкильный комплекс, содержащий амидинатный лиганд с менее объемными Me-заместителями {(tBu)C[N(2,6-Me₂C₆H₃)₂]Y(CH₂SiMe₃)₂(THF)}, позволяет получать полиизопрен с содержанием 1,4-*цис* звеньев – до 75 % [237]. Тогда как полученный бисалкильный комплекс [Ph₂P(O)]C₆H₄NC(tBu)NiPr₂C₆H₃-2,6}Y(CH₂SiMe₃)₂ (**4**) позволяет получать полиизопрен с преимущественным содержанием 1,4-*цис* звеньев – до 97.0 %.

Была осуществлена модификация амидинатного лиганда {2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-R₂C₆H₃)}⁻ путем увеличения объема заместителей при одном из атомов азота амидинатного фрагмента. Переход от 2,6-Me₂C₆H₃- к 2,6-iPr₂C₆H₃-замещенному лиганду в комплексах иттрия {2-

$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{iPr}; n = 0, 1$) не влияет как на активность полученного соединения так и на *цис*-1,4 селективность: для $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ она достигает 96.6 % [92], для комплекса **4** – 97.0 %. С другой стороны, увеличение объема лиганда в случае аналогичного комплекса эрбия **5** привело к повышению *цис*-1,4 селективности до 98.5 %, по сравнению с 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ -замещённым комплексом $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (93.5 %) [92]. Переход от 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ - к 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ -замещённому лиганду в комплексах эрбия не влияет на скорость полимеризации. При этом бис(алкильный) комплекс лютеция $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**6**), продемонстрировал более низкую *цис*-1,4 селективность (53.6–70.1 %) (Таблица 2, № 20–27) по сравнению с $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (62.5–85.7%) [92]. В то же время, при использовании трехкомпонентных систем с комплексом **6** наблюдалось увеличение содержания *транс*-1,4 звеньев до 35.9 % (Таблица 2, № 24). Комплекс лютеция **6** в составе трехкомпонентных систем позволяет полимеризовать 10000 эквивалентов изопрена за 120 минут (Таблица 2, № 25), демонстрируя более высокую активность по сравнению с ранее известным соединением $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ [92], которое обеспечивает конверсию 10000 эквивалентов мономера за 150 минут. При уменьшении ионного радиуса редкоземельного металла (от иттрия к лютецию) происходит увеличение содержания *транс*-1,4 звеньев. Вероятно, данное явление также связано с увеличением объема лиганда (2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ vs 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), что благоприятствует координации мономера на атом металла по типу η^2 и, как следствие, увеличению содержания *транс*-1,4 звеньев [238, 239]. В случае комплексов **4–6** увеличение соотношения $[\text{Ln}]/[\text{мономер}]$ приводит к некоторому увеличению *цис*-1,4 селективности (Таблица 2, № 1–6, 12–14). При этом образуется анти- η^3 -аллильный интермедиат, приводящий к образованию *цис*-1,4 полиизопрена [216, 217]. Было установлено, что активность трёхкомпонентной системы на основе комплекса иттрия **4** ($4/[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]/\text{Al}i\text{Bu}_3$, мольное соотношение компонентов

1:1:100; 25 °C) в полимеризации изопрена заметно возрастает при увеличении содержания $\text{Al}i\text{Bu}_3$ до 100 экв. (Таблица 2, № 11). Так как $i\text{Bu}_3\text{Al}$ способен выполнять функцию передатчика цепи, в полученном полимере (Таблица 2, № 11) ожидаемо снижается молекулярная масса ($M_n = 42.3$), а также индекс полидисперсности (1.7) по сравнению с аналогичной системой (Таблица 2, № 3), содержащей 10 экв. $i\text{Bu}_3\text{Al}$ ($M_n = 211.6$, $\text{PDI} = 2.7$). Трехкомпонентная система $\mathbf{4}/[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]/\text{Al}i\text{Bu}_3$ (мольное соотношение компонентов 1:1:100; 25 °C) продемонстрировала более низкую *цис*-1,4 селективность (83.0 %) и увеличение *транс*-1,4 звеньев до 17.0 % по сравнению с аналогичной системой, содержащей 10 экв. $i\text{Bu}_3\text{Al}$ (содержание *цис*-1,4/*транс*-1,4 звеньев 93.0/4.6 %).

Замена заместителя 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ на нафталиновый C_{10}H_7 в комплексах лютеция $\{2-[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{NR}\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ [92] не влияет на каталитическую активность в полимеризации изопрена. Бис(алкильный) комплекс лютеция $\{2-[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**7**) продемонстрировал схожую *цис*-1,4 селективность (70.8–86.4 %) по сравнению с комплексом лютеция $\{2-[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (62.5–85.7 %). Образцы полимеров, полученные в присутствии комплекса **7**, характеризуются мономодальным распределением и средними значениями индексов полидисперсности M_w/M_n (1.5–4.0).

Была проведена серия каталитических тестов в растворе хлорбензола с целью выяснения влияния растворителя на активность и селективность трехкомпонентных систем **4–7**/борат/ $i\text{Bu}_3\text{Al}$ (борат = $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, молярное соотношение 1:1:10) (Таблица 2, № 7, 8, 18, 19, 26, 27, 34, 35). Применение хлорбензола в качестве растворителя для полимеризации изопрена, в большинстве случаев, позволило повысить как активность каталитических систем (максимальный выход реакции полимеризации увеличился на 10 %), так и селективность: полученные образцы полимеров имеют более высокое содержание *цис*-1,4 звеньев в растворе хлорбензола (71.8–95.4 %) по сравнению с полимерами, полученными в растворе толуола (60.0–86.4 %) (Таблица 2, № 7, 8, 18, 19, 26, 27, 34, 35).

С целью изучения влияния природы донорных заместителей ($\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$, $\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}$) при атомах азота амидинатного фрагмента на каталитическую активность, регио- и стереоселективность трёхкомпонентных систем в полимеризации изопрена была проведена серия каталитических тестов. Бис(алкильный) комплекс лютеция $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**8**) в составе трёхкомпонентных систем **8**/борат/ $\text{Al}(\text{tBu})_3$ (борат: $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{Ln}]/[\text{борат}]/[\text{Al}(\text{tBu})_3] = 1:1:10$) продемонстрировал высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена. При полимеризации 1000-10000 эквивалентов изопрена эти системы обеспечивают при комнатной температуре конверсии 81–97 % за время 0.5–2 часов (Таблица 2, № 34–39). Каталитическая активность систем на основе комплекса лютеция **8** оказалась выше, чем у родственного комплекса лютеция $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NPh})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NCtBuN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$, [154] содержащего группу $\text{Ph}_2\text{P}=\text{NPh}$. Комплекс лютеция $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NPh})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NCtBuN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ [154] в составе трёхкомпонентных систем обеспечивает количественную конверсию 1000 эквивалентов изопрена в течение 24 часов (25 °С, толуол). Все полученные образцы полимеров обладают высокой молекулярной массой и достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.9\text{--}3.2$). Следует отметить, что комплекс $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NPh})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NCtBuN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ [154], позволяет получать образцы полимеров, содержащие 48.4–87.4% *транс*-1,4 звеньев, тогда как при использовании бис(алкильного) комплекса **8**, координированного лигандом $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$ образуются полимеры с преимущественным содержанием *цис*-1,4 звеньев (72.2–92.5 %).

Таблица 2. Каталитические тесты полимеризации изопрена, инициируемые бис(алкильными)

комплексами **4–8^a**

№	Комплекс	[IP]/[Al _i Bu ₃]/ [борат]/[Ln]	Борат ^b	t (ч)	Растворитель	Конв. (%)	$M_n^c \times 10^{-3}$	M_w/M_n^c	цис-1,4 ^d (%)	транс- 1,4 ^d (%)	3,4 ^d (%)
1	4	1000:10:1:1	HNB	0.5	толуол	80	33.9	1.5	83.3	13.4	3.3
2	4	5000:10:1:1	HNB	1	толуол	98	65.2	2.0	80.0	17.3	2.9
3	4	10000:10:1:1	HNB	2	толуол	88	211.6	2.7	93.0	4.6	1.7
4	4	1000:10:1:1	ТВ	0.5	толуол	82	39.2	1.5	70.0	23.0	3.4
5	4	5000:10:1:1	ТВ	1	толуол	66	76.6	2.2	82.9	12.0	5.1
6	4	10000:10:1:1	ТВ	2	толуол	82	195.8	2.0	97.0	1.5	1.5
7	4	1000:10:1:1	ТВ	0.5	C ₆ H ₅ Cl	88	34.1	1.5	95.4	0.5	4.1
8	4	1000:10:1:1	HNB	0.5	C ₆ H ₅ Cl	91	177.8	3.4	88.8	1.5	9.7
9	4	10000:10:1:1	HNB	0.5	толуол	25	145.3	1.5	95.0	2.0	3.0
10	4	10000:10:1:1	HNB	1	толуол	80	176.4	2.7	92.0	5.0	3.0
11	4	10000:100:1:1	HNB	2	толуол	90	42.3	1.7	83.0	17.0	0
12	5	1000:10:1:1	HNB	0.5	толуол	65	43.3	1.7	77.2	13.9	8.9
13	5	5000:10:1:1	HNB	1.5	толуол	100	167.0	2.8	86.0	0	14.0
14	5	10000:10:1:1	HNB	2	толуол	92	206.7	3.5	98.5	0.5	1.0
15	5	1000:10:1:1	ТВ	0.5	толуол	84	32.9	1.5	73.8	22.0	4.2
16	5	5000:10:1:1	ТВ	1.5	толуол	91	78.3	1.8	82.0	18.0	0
17	5	10000:10:1:1	ТВ	2	толуол	96	452.6	2.0	82.4	14.0	3.6
18	5	1000:10:1:1	ТВ	0.5	C ₆ H ₅ Cl	84	49.8	3.1	83.9	14.7	1.4
19	5	1000:10:1:1	HNB	0.5	C ₆ H ₅ Cl	79	35.6	2.1	83.0	16.5	0.5
20	6	1000:10:1:1	HNB	0.5	толуол	78	27.0	1.6	62.7	28.0	9.3
21	6	5000:10:1:1	HNB	1.5	толуол	91	39.4	2.5	61.8	27.4	10.8
22	6	10000:10:1:1	HNB	2	толуол	92	62.6	2.3	70.1	21.5	8.4

23	6	1000:10:1:1	ТВ	0.5	толуол	75	25.0	1.5	60.0	30.1	9.9
24	6	5000:10:1:1	ТВ	1.5	толуол	88	42.5	3.1	53.6	35.9	10.5
25	6	10000:10:1:1	ТВ	2	толуол	94	118.4	2.4	69.5	21.2	9.3
26	6	1000:10:1:1	ТВ	0.5	C ₆ H ₅ Cl	77	45.2	1.9	78.5	0.4	21.1
27	6	1000:10:1:1	HNB	0.5	C ₆ H ₅ Cl	82	47.1	2.6	71.8	18.4	9.8
28	7	1000:10:1:1	ТВ	0.5	толуол	74	174.4	3.4	70.8	20.0	9.2
29	7	5000:10:1:1	ТВ	1.5	толуол	99	734.8	4.0	81.8	8.7	9.5
30	7	10000:10:1:1	ТВ	2	толуол	87	958.5	3.5	83.6	7.2	9.2
31	7	1000:10:1:1	HNB	0.5	толуол	73	93.2	1.9	86.4	3.0	10.6
32	7	5000:10:1:1	HNB	1.5	толуол	95	694.3	1.5	78.7	10.4	10.9
33	7	10000:10:1:1	HNB	2	толуол	88	1083.8	2.3	84.2	5.0	10.8
34	7	1000:10:1:1	ТВ	0.5	C ₆ H ₅ Cl	89	199.0	2.9	77.9	14.3	7.8
35	7	1000:10:1:1	HNB	0.5	C ₆ H ₅ Cl	94	142.7	2.2	81.3	10.1	8.6
36	8	1000:10:1:1	HNB	0.5	толуол	81	98.0	3.0	72.2	2.6	25.2
37	8	1000:10:1:1	ТВ	0.5	толуол	88	61.0	3.2	86.4	1.9	11.7
38	8	5000:10:1:1	HNB	1.5	толуол	90	231.1	2.9	92.5	1.6	5.9
39	8	5000:10:1:1	ТВ	1.5	толуол	97	152.6	2.1	78.1	0	21.9
40	8	10000:10:1:1	HNB	2	толуол	89	444.2	2.9	82.4	0	17.6
41	8	10000:10:1:1	ТВ	2	толуол	92	829.8	1.9	77.4	0	22.6

Условия эксперимента: ^a Молярное соотношение компонентов каталитической системы [Ln]/Борат/Al*i*Bu₃ = 1/1/10, T = 25 °C. ^b Борат: **HNB** = [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄], **ТВ** = [CPh₃][B(C₆F₅)₄]. ^c M_n и M_w/M_n были определены методом ГПХ в ТГФ (PS стандарт). ^d Микроструктура полимеров была определена анализом ¹H и ¹³C{¹H} спектров ЯМР.

Ранее сообщалось о синтезе и строении ряда бис(алкильных) комплексов иттрия и лютеция $[(2,6-R_2C_6H_3)NC(tBu)N(C_6H_4-2-OMe)]Ln(CH_2SiMe_3)_2THF$ ($R = Me, iPr; Ln = Y, Lu$), координированных тридентатным амидинатным лигандом с $C_6H_4-2-OMe$ – группой. Эти соединения оказались стабильными даже при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в растворе дейтеробензола [91]. Однако полученные бис(алкильные) комплексы $[(2,6-R_2C_6H_3)NC(tBu)N(C_6H_4-2-OMe)]Ln(CH_2SiMe_3)_2THF$ ($R = Me, iPr; Ln = Y, Lu$) показали отсутствие регио- и стереоселективности в полимеризации изопрена. Полученные бис(аминобензильные) комплексы $[(2,6-Me_2C_6H_3)NC(tBu)N(C_6H_4-2-OMe)]Ln(CH_2C_6H_4-2-NMe_2)_2$ ($Ln = Sc$ (**10**), Y (**11**)) были исследованы в качестве компонентов каталитических систем полимеризации изопрена. Было интересно изучить влияние природы алкильной группы (CH_2SiMe_3 vs $CH_2C_6H_4-2-NMe_2$) на каталитическую активность, а также на регио- и стереоселективность в полимеризации изопрена. Каталитические тесты проводились в толуоле при соотношении **10–11**/($[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, $[PhNHMe][B(C_6F_5)_4]$)/ Al_iBu_3 (1:1:10). Бинарные системы **10–11**/борат оказались активными в полимеризации изопрена: конверсия 1000 эквивалентов мономера за 1 час достигает 71–84 % при комнатной температуре (Таблица 3, № 2, 5, 9, 12).

3,4-полиизопрен известен как важный компонент для создания высококачественных автомобильных шин, поскольку он обеспечивает отличную влагостойкость и низкое сопротивление качению [240, 241]. В отличие от природных соединений, *цис*-1,4 и *транс*-1,4-полиизопрена, 3,4-полиизопрен может быть получен только искусственным образом. При этом число каталитических систем, позволяющих селективно получать 3,4-полиизопрен, остается весьма ограниченным: как правило, молекула изопрена координируется на металлоцентр по типу η^4 -*цис*-1,4; в то время как образование полимера с содержанием 3,4-звеньев возможно в случае координации по η^2 -типу, что достигается путем использования координационно насыщенных металлокомплексов [242].

Трехкомпонентные системы **10–11**/борат/ Al_iBu_3 (борат: $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (TB); $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ (HNB); мольное соотношение компонентов 1:1:10; 25

°C) продемонстрировали высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена и обеспечивают при комнатной температуре количественную конверсию в полимер 1000–5000 эквивалентов изопрена за время 0.5–1.17 часа (Таблица 3). Трехкомпонентные системы обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с бинарными системами, позволяя получать полимеры с количественными выходами. Комплекс **10** в составе трехкомпонентных систем обеспечивает количественную конверсию изопрена ($[IP]_0/[Ln]_0 = 1000$) за 30 мин, в то время как для бинарных систем конверсия 80–84% достигается за 1 час. Для комплекса иттрия **11** наблюдается аналогичная тенденция (Таблица 3, № 9, 10, 12, 13). Комплексы **10** и **11** в составе трехкомпонентных систем, несмотря на различия в ионных радиусах металлов, демонстрируют схожую каталитическую активность (Таблица 3, № 3, 4, 6, 7 и 10, 11, 13, 14). Для бинарных систем, содержащих комплекс скандия **10**, каталитическая активность оказалась выше (80 и 84 %), чем у систем, содержащих комплекс иттрия **11** (71 и 77 %). Как для трёхкомпонентных, так и для бинарных систем не наблюдалось влияния природы бората на каталитическую активность в полимеризации изопрена.

Ключевыми факторами, влияющими на стереоселективность полимеризации изопрена, являются размер металлического центра, природа и геометрия вспомогательного лиганда, природа иницирующей группы комплексов редкоземельных металлов и сокатализаторов. Для образования 3,4-полиизопрена требуется стерическое затруднение в координационной сфере атома металла, которое способствует координации мономера по η^2 -типу [16, 20, 25, 26, 38, 65, 211, 219, 220, 243]. Трехкомпонентные системы на основе комплекса скандия **10** позволяют получать полимеры с содержанием 3,4-звеньев 59.0–67.6 % (Таблица 3, № 3, 4, 6, 7) вне зависимости от природы используемого бората (ТВ или HNB). Следует отметить, что системы, содержащие комплекс иттрия **11** (**11/борат/Al_iBu₃**), обладают большей 3,4-селективностью (до 77.2 %), при этом образования *транс*-1,4 звеньев не наблюдалось (Таблица 3, № 10, 11, 13, 14). Бинарные системы, содержащие комплекс скандия **10**, оказались нестереоселективными. Содержание 3,4 звеньев в полученном полиизопрене

составляет 30.0–48.6 %. Бинарные системы **11**/борат обладают большей 3,4-селективностью (до 67.9 %).

Полимеры, полученные с использованием бинарных систем **10–11**/борат, характеризуются мономодальным, уширенным молекулярно–массовым распределением ($M_w/M_n = 4.0–5.5$) и высокими значениями молекулярных масс ($M_n = 73.5–110.9 \times 10^4$). Алкильные комплексы **10–11** в составе трехкомпонентных систем позволяют получать полимеры, характеризующиеся высокими молекулярными массами $M_n = 116.4–163.7 \times 10^4$ и достаточно низкими значениями индекса полидисперсности ($M_w/M_n = 1.6–2.9$) (Таблица 3, № 3, 4, 6, 10, 11, 13, 14).

Алюминийорганические соединения выполняют несколько функций в качестве компонентов каталитических систем Циглера-Натта, являясь поглотителями примесей, катионизирующими агентами, необходимыми для образования каталитически активных частиц, а также агентами передачи цепи, регулирующими молекулярную массу полимеров [16, 25, 211, 220, 243]. Добавление Al_iBu_3 к каталитическим системам, содержащим комплексы **10–11**, вызывает значительное увеличение каталитической активности: количественная конверсия достигается за 30 мин (по сравнению с бинарными системами, обеспечивающими конверсию 71–80 % за 1 час). Скорее всего, присутствие Al_iBu_3 обеспечивает образование биметаллических соединений, обладающих более высокой каталитической активностью по сравнению с катионными комплексами редкоземельных металлов. Кроме того, использование Al_iBu_3 увеличивает степень контроля полимеризации и обеспечивает более узкое молекулярно-массовое распределение [16, 211, 220]. Кривые ГПХ показали, что все образцы полимеров, полученные с помощью бинарных и трёхкомпонентных каталитических систем, имели мономодальное молекулярно-массовое распределение.

С целью изучения влияния дополнительной донорной группы в амидинатном лиганде на каталитическую активность в полимеризации изопрена, было проведено сравнение комплекса **11** с ранее описанными родственными комплексами иттрия, координированными бидентатными амидинатными

лигандами $[\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_{2-2,6})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ [220] и $[\text{tC}_4\text{H}_9\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_{2-2,6})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ [223]. Комплексы $[\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_{2-2,6})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ и $[\text{tC}_4\text{H}_9\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_{2-2,6})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ в сочетании с $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ продемонстрировали более высокую каталитическую активность по сравнению с **11**, позволяя полимеризовать 1500 эквивалентов изопрена за 2 мин, причем процесс протекает с высокой 3,4-региоселективностью (до 91 %). Тройная система $[\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_{2-2,6})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2/\text{TBM}/\text{AlMe}_3$ [220] позволяет достичь количественной конверсии изопрена ($[\text{IP}]_0/[\text{Ln}]_0 = 750$) за 10 минут, тогда как для $[\text{tC}_4\text{H}_9\text{C}(2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ [223] требуется 60 минут для достижения количественной конверсии 1500 эквивалентов мономера. Соединение **11** в сочетании с ТВ и $\text{Al}i\text{Bu}_3$ продемонстрировало схожую каталитическую активность, обеспечивая при комнатной температуре количественную конверсию 1000 эквивалентов изопрена за время 0.5 часа. Однако содержание 3,4-звеньев (96 %), обеспечиваемое $[\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_{2-2,6})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ [220], заметно выше, чем для соединения **11** (75.2 %).

Таблица 3. Каталитические тесты полимеризации изопрена, инициируемой бисалкильными комплексами

10–11^a

№	Комплекс	[M]/[IP]	Борат ^b	AlR ₃	t (ч)	Конв. (%)	TOF (ч ⁻¹)	M _n ×10 ^{4c}	M _w /M _n ^c	цис-1,4 (%) ^d	транс-1,4 (%) ^d	3,4 (%) ^d
1	10	1/1000	—	Al <i>i</i> Bu ₃	48	0	—	—	—	—	—	—
2	10	1/1000	HNB	—	1	80	800	73.5	4.0	40.6	10.8	48.6
3	10	1/1000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	0.5	100	—	128.7	2.8	29.4	5.9	64.7
4	10	1/5000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	1.17	100	—	139.3	2.7	32.4	0.0	67.6
5	10	1/1000	TB	—	1	84	840	87.2	5.5	49.2	20.8	30.0
6	10	1/1000	TB	Al <i>i</i> Bu ₃	0.5	100	—	116.4	1.6	26.7	14.3	59.0
7	10	1/5000	TB	Al <i>i</i> Bu ₃	1.17	100	—	148.4	3.9	25.0	10.3	64.2
8	11	1/1000	—	Al <i>i</i> Bu ₃	48	0	—	—	—	—	—	—
9	11	1/1000	HNB	—	1	71	710	110.9	4.0	28.0	7.0	65.0
10	11	1/1000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	0.5	100	—	135.9	2.6	22.8	0.0	77.2
11	11	1/5000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	1.17	100	—	163.7	2.9	25.3	0.0	74.7
12	11	1/1000	TB	—	1	77	770	90.8	4.8	26.3	5.8	67.9
13	11	1/1000	TB	Al <i>i</i> Bu ₃	0.5	100	—	127.8	1.9	24.8	0.0	75.2
14	11	1/5000	TB	Al <i>i</i> Bu ₃	1.17	100	—	151.7	2.1	29.5	0.0	70.5

Условия эксперимента: ^a Молярное соотношение компонентов каталитической системы [Ln]/Борат/Al*i*Bu₃= 1/1/10, T = 25 °C. ^b Борат: **HNB** = [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄], **TB** = [CPh₃][B(C₆F₅)₄]. ^cM_n и M_w/M_n были определены GPC в ТГФ (PS стандарт). ^d Микроструктура полимеров была определена анализом ¹H и ¹³C{¹H} спектров ЯМР.

Была исследована каталитическая активность бисалкильных комплексов $[2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC(Ph)NC(Ph)NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2\text{-2,6}]_{\text{Ln}}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**13**), Lu (**14**)) содержащих 1,3,5-триазапентаденильный лиганд и моноалкильного комплекса $[\{\mu^2\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC(Ph)N}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})]_2$ (**15**) в полимеризации изопрена при комнатной температуре в растворе толуола. Результаты каталитических тестов приведены в Таблице 4. Комплексы **13–15**, а также бинарные системы **13–15**/ $\text{Al}(\text{iBu})_3$, **13–15**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, **13–15**/ $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ оказались неактивны в полимеризации изопрена. В то же время трехкомпонентные системы **13–14**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(\text{iBu})_3$, **13–14**/ $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (молярное соотношение 1:1:10) (Таблица 4, № 3–5, 7–9, 12–14, 16–18) продемонстрировали высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена. При полимеризации 10000 эквивалентов изопрена трехкомпонентные системы **13–14**/борат/ $\text{Al}(\text{iBu})_3$ (борат: $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{Ln}]/[\text{борат}]/[\text{Al}(\text{iBu})_3] = 1:1:10$) позволяют достичь высоких конверсий (91–100 %) в течение 24 часов [175]. Димерный комплекс скандия **15** продемонстрировал наибольшую каталитическую активность в сравнении с бис(алкильными) комплексами **13–14**. Трехкомпонентные системы, содержащие комплекс скандия **15** (**15**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/10\text{Al}(\text{iBu})_3$) приводят к количественной конверсии до 10000 эквивалентов мономера за 0.2–1.0 ч (Таблица 4, № 21–23, 25–27).

Трехкомпонентные системы **13–14**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/10\text{Al}(\text{iBu})_3$ приводят к образованию полиизопрена, состоящего преимущественно из *цис*-1,4 звеньев (66.3–98.4 %) (Таблица 4, № 3–5, 7–9, 12–14, 16–18), при этом *транс*-1,4 фрагменты отсутствуют. Образцы полимеров, полученные в присутствии комплексов **13–14**, характеризуются умеренным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.9\text{--}3.5$).

Каталитическая система на основе комплекса иттрия **13**/ $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/10\text{Al}(\text{iBu})_3$ продемонстрировала достаточно высокую стереоселективность, позволяя синтезировать полиизопрены, для которых

характерно преобладающее *цис*-1,4 строение (до 89.5 %) (Таблица 4, № 3–5). Использование $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ приводит к снижению *цис*-1,4 селективности до 81.5 % (Таблица 4, № 7–9). Было установлено, что комплекс лютеция **14** в составе трехкомпонентных систем проявляет более высокую регио- и стереоселективность в полимеризации изопрена, чем его иттриевый аналог **13**. Трехкомпонентная каталитическая система на основе комплекса лютеция **14**/ $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/10\text{Al}i\text{Bu}_3$ обеспечивает высокую селективность и позволяет получать полиизопрены с содержанием *цис*-1,4 звеньев до 98.4 % (Таблица 4, № 12–14). Трехкомпонентные системы на основе комплекса лютеция **14**, активированные $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, привели к образованию полиизопрена с содержанием *цис*-1,4 звеньев до 94.9 % (Таблица 4, № 16–18). При проведении каталитических тестов в присутствии трёхкомпонентных систем на основе комплекса лютеция **14** образуются полимеры с молекулярными массами $M_n=85.8\text{--}471.1\times 10^3$), намного превышающие массы полимеров, полученных при использовании иттриевого аналога **13** $M_n=24.7\text{--}152.5\times 10^3$). Каталитические системы на основе димерного комплекса скандия **15** **15**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4],[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/10\text{Al}i\text{Bu}_3$ показали несколько худшую регио- и стереоселективность в сравнении с бисалкильными комплексами **13–14**. В полученных образцах полимеров присутствуют как *цис*-1,4, 3,4, так и *транс*-1,4 звенья (Таблица 4, № 21–23, 25–27). Образцы полиизопрена, образующегося в присутствии систем на основе комплекса скандия **15**, характеризуются несколько завышенными значениями индекса полидисперсности ($M_w/M_n = 3.2\text{--}5.9$). Трехкомпонентные каталитические системы **15**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4],[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/10\text{Al}i\text{Bu}_3$ позволили получить полиизопрены с содержанием *цис*-1,4 звеньев 78.3–92.3 % (Таблица 4, № 21–23, 25–27). При использовании $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в качестве катионизирующего агента, трехкомпонентные каталитические системы **15**/борат/ $10\text{Al}i\text{Bu}_3$ обеспечивают содержание *цис*-1,4 звеньев до 88.9 % (Таблица 4, № 25–27), в то время как система, включающая $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, позволяет достичь более высокого содержания *цис*-1,4 звеньев (92.3 %) в полученном полимерном образце (Таблица

4, № 21–23). Трёхкомпонентные системы на основе комплекса скандия **15** позволяют получать полиизопрен с высокими молекулярными массами M_n ($125.6–955.9 \times 10^3$). В случае соединений **13–15**, природа бората также оказывала существенное влияние на молекулярно-массовое распределение образующегося полиизопрена (Таблица 4). В случае комплексов **13–14** замена $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ на $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ приводит к увеличению индекса полидисперсности с 2.1 до 2.6 (для комплекса **13**, Таблица 4, № 3–5, 7–9) и с 2.3 до 3.5 (для комплекса **14**, Таблица 4, № 12–14, 16–18). Однако в случае комплекса **15** наблюдается обратная закономерность: замена $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ на $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ приводит к увеличению индекса полидисперсности с 5.5 до 5.9 (Таблица 4, № 21–23, 25–27).

Трёхкомпонентные каталитические системы **13–15**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ / $10\text{Al}i\text{Bu}_3$ продемонстрировали высокую регио- и стереоселективность в полимеризации изопрена с преобладающей *цис*-1,4 селективностью (66.3–98.4 %). Комплексы $\{2-[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}t\text{BuN}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**4–6**) в составе трёхкомпонентных систем обеспечивают количественную конверсию 10000 эквивалентов изопрена с более высокой скоростью (2 ч) по сравнению с тройными системами на основе комплексов иттрия **13** и лютеция **14**. Каталитические системы на основе комплексов **4–6** способствуют образованию полимеров с содержанием *цис*-1,4 звеньев до 98.5 %, что сопоставимо с результатами, полученными в присутствии бисалкильных комплексов **13–14** (содержание *цис*-1,4 звеньев до 98.4 %).

Изучение каталитически активных частиц, образующихся в трёхкомпонентных системах и инициирующих полимеризацию изопрена, было осуществлено при помощи метода ^1H ЯМР спектроскопии. Было установлено, что реакция комплекса лютеция **14** с эквимольным количеством бората $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в бензоле- d_6 приводит к образованию катионных моноалкильных частиц $[\{i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_x][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$. Спектр ^1H ЯМР реакционной смеси комплекса **14** с $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и 5 эквивалентами $\text{Al}i\text{Bu}_3$ в бензоле- d_6 демонстрирует сложный набор сигналов. В спектре ^1H ЯМР наблюдается перекрывание сигналов $i\text{Bu}_3$

(Al_iBu₃) и 1,3,5-триазапентадиена, что затрудняет однозначное отнесение сигналов. Однако можно заключить, что миграции 1,3,5-триазапентаденильного лиганда от Lu к Al не происходит, поскольку спектр ¹H ЯМР продукта реакции Al_iBu₃ с 1,3,5-триазапентадиеном содержит набор сигналов, отличный от характерного для комплекса лютеция **14**. Молекула ТГФ, вероятнее всего, остается координированной на ион Lu и не мигрирует на Al, о чем свидетельствует неизменность химических сдвигов соответствующих сигналов. Аналогично системе, описанной в работе Cui [218], реакция Al_iBu₃ с комплексом лютеция **14** приводит к образованию гетеробиметаллического аддукта $[\{iPr_2C_6H_3NC(Ph)NC(Ph)NC_6H_3iPr_2\}Lu(CH_2SiMe_3)_2(THF)_xAl_iBu_3]$, который далее взаимодействует с катионирующим агентом [Ph₃C][B(C₆F₅)] с образованием ионной пары $[\{iPr_2C_6H_3NC(Ph)NC(Ph)NC_6H_3iPr_2\}Lu(CH_2SiMe_3)_2(THF)_xAl_iBu_2]^+[B(C_6F_5)]^-$ с элиминированием Ph₃CH и изобутена. Спектр ¹¹B ЯМР реакционной смеси содержит единственный синглет при δ -15.9 м.д. Полученные данные согласуются с ранее опубликованной схемой [211, 218, 244, 245]. После гидролиза реакционной смеси с количественным выходом был выделен исходный 1,3,5-триазапентадиен $iPr_2C_6H_3NC(Ph)NC(Ph)NHC_6H_3iPr_2$. При этом образование продукта присоединения Al_iBu₃ к двойной связи C=N не было зафиксировано.

Таблица 4. Каталитические тесты полимеризации изопрена, инициируемой алкильными комплексами **13–15^a**

№	Комплекс	[Ln]/[IP]	Борат ^b	AlR ₃	<i>t</i> (ч)	Конв. (%)	$M_n \times 10^{-3c}$	M_w/M_n^c	<i>цис</i> -1,4 (%) ^d	<i>транс</i> -1,4 (%) ^d	3,4 (%) ^d
1	13	1/1000	—	Al <i>i</i> Bu ₃	48	trace	—	—	—	—	—
2	13	1/1000	HNB	—	48	trace	—	—	—	—	—
3	13	1/1000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	1	100	24.7	2.4	73.3	—	26.7
4	13	1/5000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	4	100	91.5	2.6	77.4	—	22.6
5	13	1/10000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	24	100	152.5	2.0	89.5	—	10.5
6	13	1/1000	TB	—	48	trace	—	—	—	—	—
7	13	1/1000	TB	Al <i>i</i> Bu ₃	1	98	52.2	2.1	79.5	—	20.5
8	13	1/5000	TB	Al <i>i</i> Bu ₃	4	100	74.3	2.0	79.9	—	20.1
9	13	1/10000	TB	Al <i>i</i> Bu ₃	24	100	93.1	1.9	81.5	—	18.5
10	14	1/1000	—	Al <i>i</i> Bu ₃	48	trace	—	—	—	—	—
11	14	1/1000	HNB	—	48	trace	—	—	—	—	—
12	14	1/1000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	1	91	92.2	3.1	66.3	—	33.7
13	14	1/5000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	4	100	291.3	3.5	77.9	—	22.1
14	14	1/10000	HNB	Al <i>i</i> Bu ₃	24	100	471.1	3.0	98.4	—	1.6
15	14	1/1000	TB	—	48	trace	—	—	—	—	—
16	14	1/1000	TB	Al <i>i</i> Bu ₃	1	99	85.8	2.3	67.2	—	32.8
17	14	1/5000	TB	Al <i>i</i> Bu ₃	4	100	178.4	2.2	82.6	—	17.4

18	14	1/10000	ТВ	AliBu ₃	24	100	248.3	2.1	94.9	—	5.1
19	15	1/1000	—	AliBu ₃	48	trace	—	—	—	—	—
20	15	1/1000	ННВ	—	48	trace	—	—	—	—	—
21	15	1/1000	ННВ	AliBu ₃	0.2	92	133.5	5.5	87.7	4.9	7.4
22	15	1/5000	ННВ	AliBu ₃	0.5	95	469.8	3.4	90.1	4.5	5.4
23	15	1/10000	ННВ	AliBu ₃	1	100	871.6	5.5	92.3	2.9	4.8
24	15	1/1000	ТВ	—	48	trace	—	—	—	—	—
25	15	1/1000	ТВ	AliBu ₃	0.2	90	125.6	5.9	78.3	7.9	13.8
26	15	1/5000	ТВ	AliBu ₃	0.5	93	493.7	3.2	81.8	8.7	9.5
27	15	1/10000	ТВ	AliBu ₃	1	99	955.9	5.6	88.9	3.9	7.2

Условия эксперимента: ^a Молярное соотношение компонентов каталитической системы [Ln]/Борат/AliBu₃= 1/1/10, T = 20 °C. ^b Борат: **ННВ** = [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄], **ТВ** = [CPh₃][B(C₆F₅)₄]. ^cM_n и M_w/M_n были определены ГПХ в ТГФ (PS стандарт). ^d Микроструктура полимеров была определена анализом ¹H и ¹³C{¹H} спектров ЯМР.

Исследование каталитической активности комплексов $[Pz]^{Me_2}CP(O)Ph_2]M(CH_2SiMe_3)_2THF$ ($M = Sc$ (**17**), Y (**18**), Er (**19**), Lu (**20**)) в реакции полимеризации изопрена проводилось при комнатной температуре. Соединения **17–20**, а также их комбинации с боратом или Al_iBu_3 не обнаружили способности инициировать полимеризацию изопрена. Однако трехкомпонентные каталитические системы **17–20**/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]/Al_iBu_3$ и **17–20**/ $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_3]/Al_iBu_3$ (мольное соотношение компонентов 1:1:10) продемонстрировали высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена и обеспечивают при комнатной температуре полную конверсию 10000 эквивалентов изопрена за время 12 часов (Таблица 5, № 1–24).

Активность комплекса скандия **17** в составе систем **17**/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]/Al_iBu_3$, **17**/ $[PhNHMe][B(C_6F_5)_4]/Al_iBu_3$ (1:1:10) сравнима с активностью систем на основе диалкильных комплексов **18–20** (Таблица 5, № 1–24). Природа металла в соединениях **17–20** не оказывает заметного влияния на скорость протекания реакции полимеризации. Все полученные образцы полимеров имеют преимущественно *цис*-1,4 строение (70.9–97.1 %). Установлено, что природа металла влияет на селективность процесса полимеризации. Так, системы, содержащие комплексы скандия и эрбия, обладают большей *цис*-1,4 селективностью по сравнению с лютецием и иттрием (Y (70.9–83.5 %) < Lu (80.9–89.5 %) < Sc (85.4–96.2 %) \approx Er (80.3–97.1 %)). Было замечено, что использование $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ способствует увеличению стереоселективности реакции полимеризации по сравнению с $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$. Так, использование систем **17–20**/ $[PhNHMe][B(C_6F_5)_4]/Al_iBu_3$ приводит к полимерным образцам с высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев равным 76.9–97.1 % (Таблица 5, № 1–3, 7–9, 13–15, 19–21). Для систем **17–20**/ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]/Al_iBu_3$ содержание *цис*-1,4 фрагментов в образующихся полимерах несколько ниже (70.9–89.8 %), но при этом наблюдается увеличение содержания 3,4 звеньев до 24.0 % (Таблица 5, № 4–6, 10–12, 16–18, 12–24).

Во всех случаях образцы полимеров характеризуются высокими молекулярными массами $M_n=41.1–665.1 \times 10^3$ и мономодальным молекулярно-

массовым распределением ($M_w/M_n = 1.9-3.1$). Полидисперсность образующихся полимеров зависит от природы металла, входящего в состав комплексов. Индексы полидисперсности образцов полиизопрена в присутствии систем на основе комплексов скандия **17** и эрбия **19** имеют близкие значения (Sc (1.9–2.4) \approx Er (2.0–2.6)). Использование трёхкомпонентных систем на основе комплекса лютеция **20** приводило к образованию полимеров с наибольшим индексом полидисперсности 2.6–3.1. Комплекс иттрия **18** позволяет получать полимеры с достаточно узким молекулярно-массовым распределением 2.0–2.2 (Таблица 5, № 7–12).

Было интересно сравнить каталитическую активность полученных бис(алкильных) комплексов **17–20**, стабилизированных гетероскорпионатным лигандом, с родственным соединением лютеция $PzI^{Me_2}_3Lu(CH_2SiMe_3)_2THF$, содержащим скорпионатный трис(пиразолил)метанидный лиганд [105]. Замена одного пиразольного кольца на группу $Ph_2P(O)$ сильно влияет на каталитическую активность и селективность в полимеризации изопрена. Бис(алкильный) комплекс лютеция $PzI^{Me_2}_3Lu(CH_2SiMe_3)_2THF$ [105] в комбинации с $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ и Al_iBu_3 (мольное соотношение компонентов 1:1:10) продемонстрировал меньшую по сравнению с бисалкильным комплексом лютеция **20** каталитическую активность, позволяя достигать 35 % конверсии 500 эквивалентов мономера за 8 часов в растворе толуола. Трёхкомпонентные системы, содержащие комплекс $PzI^{Me_2}_3Lu(CH_2SiMe_3)_2THF$ [105], показали несколько худшую региоселективность по сравнению с тройными системами на основе комплекса лютеция **18**. Полученные полимерные образцы содержат преимущественно *цис*-1,4 (81.9 %) и 3,4 (18.1 %) звенья. При этом *транс*-1,4- звеньев не было обнаружено.

Образцы полимеров, полученные в присутствии комплекса $PzI^{Me_2}_3Lu(CH_2SiMe_3)_2THF$ [105], характеризуются мономодальным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.7-2.2$).

Таблица 5. Каталитические тесты полимеризации изопрена, инициируемой бисалкильными комплексами **17–20^a**

№	Комплекс	[M]/[IP]	Борат ^b	<i>t</i> (ч)	Конв. (%)	$M_n \times 10^{-3c}$	M_w/M_n^c	<i>цис</i> -1,4 (%) ^d	<i>транс</i> -1,4 (%) ^d	3,4 (%) ^d
1	17	1/1000	HNB	1	100	44.2	1.9	89.3	3.1	7.6
2	17	1/5000	HNB	5	98	116.7	2.0	91.1	2.9	6.0
3	17	1/10000	HNB	12	100	405.1	2.4	96.2	1.7	2.1
4	17	1/1000	TB	1	99	43.9	2.0	87.9	3.3	8.8
5	17	1/5000	TB	5	95	102.2	2.3	85.4	3.0	11.6
6	17	1/10000	TB	12	100	484.1	2.4	89.8	2.5	7.7
7	18	1/1000	HNB	1	100	41.1	2.0	77.1	4.8	18.1
8	18	1/5000	HNB	5	96	92.0	2.1	76.9	4.2	18.7
9	18	1/10000	HNB	12	100	249.2	2.1	83.5	3.6	12.9
10	18	1/1000	TB	1	100	43.2	2.2	70.9	5.1	24.0
11	18	1/5000	TB	5	98	131.6	2.0	73.4	4.9	21.7
12	18	1/10000	TB	12	100	475.2	2.0	80.7	4.5	14.8
13	19	1/1000	HNB	1	100	79.8	2.2	88.4	2.9	8.7
14	19	1/5000	HNB	5	96	323.7	2.6	95.6	2.0	2.4
15	19	1/10000	HNB	12	100	665.1	2.2	97.1	2.2	0.7
16	19	1/1000	TB	1	99	84.0	2.5	80.3	3.8	15.9
17	19	1/5000	TB	5	97	336.0	2.2	82.8	4.5	12.7

18	19	1/10000	ТВ	12	100	606.7	2.0	90.9	4.0	5.1
19	20	1/1000	HNB	1	100	48.3	3.0	89.5	6.7	3.8
20	20	1/5000	HNB	5	99	165.2	3.0	86.4	5.0	8.6
21	20	1/10000	HNB	12	100	471.0	3.0	87.1	5.9	7.0
22	20	1/1000	ТВ	1	100	58.5	2.6	80.9	3.8	15.3
23	20	1/5000	ТВ	5	96	139.5	3.0	81.2	4.6	14.2
24	20	1/10000	ТВ	12	100	431.5	3.0	84.0	4.4	11.6

Условия эксперимента: ^a Молярное соотношение компонентов каталитической системы [Ln]/Борат/Al_iBu₃= 1/1/10, T = 25 °C. ^b Борат: **HNB** = [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄], **ТВ** = [CPh₃][B(C₆F₅)₄]. ^c M_n и M_w/M_n были определены ГПХ в ТГФ (PS стандарт). ^d Микроструктура полимеров была определена анализом ¹H и ¹³C{¹H} спектров ЯМР.

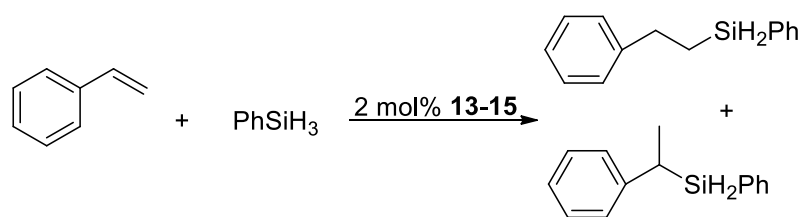
2.7. Каталитическая активность алкильных комплексов в гидросилилировании кратных связей С-С.

Гидросилилирование алкенов является одним из главных подходов к получению органосиланов [246–250]. В течение последних трех десятилетий комплексы редкоземельных металлов активно применяются в катализе гидросилилирования кратных связей С-С [19, 82]. Алкильные, гидридные и амидные комплексы редкоземельных металлов, стабилизированные различными циклопентадиенильными и «постметаллоценовыми» лигандами, продемонстрировали свой высокий потенциал в качестве предкатализаторов реакции гидросилилирования [82, 250]. В отличие от металлов платиновой группы катализаторы на основе редкоземельных элементов способствуют гидросилилированию алкенов без протекания побочных реакций, таких как изомеризация и дегидрокаплинг силанов.

Полученные алкильные комплексы **4–8**, **10–11**, **13–15**, **17–20** оценивались как предкатализаторы присоединения PhSiH₃ к стиrolу. Установлено, что комплексы **4–8**, **10–11**, **17–20** не проявляют каталитической активности в реакции гидросилилирования стиrolа PhSiH₃ (48 ч) как при комнатной температуре, так и при нагревании до 70 °С. Бисалкильные комплексы [2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NC₆H₃*i*Pr₂-2,6]Ln(CH₂SiMe₃)₂THF (Ln = Y (**13**), Lu (**14**)) и моноалкильный комплекс [{ μ^2 -*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)N}Sc(CH₂SiMe₃)(THF)]₂ (**15**), напротив, катализируют присоединение PhSiH₃ к стиrolу. Результаты приведены в таблице 6. Каталитические реакции, проводимые в бензоле-d₆ или толуоле в присутствии предкатализатора **13–15** (2 мольных процента), позволяют за 12 часов при комнатной температуре достигать конверсий 87–99 % (Таблица 6, № 3, 6, 9, 13, 16). Каталитическая активность в координирующем растворителе (ТГФ или пиридине) оказалась намного ниже: в аналогичных условиях за 12 часов достигались конверсии 2–27 % (Таблица 6, № 4, 5, 10, 14, 15). Реакции гидросилилирования стиrolа PhSiH₃ в отсутствие растворителя или в толуоле при 60 °С показали, что конверсия 84–91 % может быть достигнута за 12 часов

(Таблица 6, № 7, 8, 11, 12, 17, 18). Бисалкильные комплексы **13–14** продемонстрировали высокую региоселективность, приводя к образованию продукта присоединения по правилу Марковникова PhCH(SiH₂Ph)Me [251–255] с селективностью > 99 % (Таблица 6, № 3, 5–12). Комплекс **15** приводит к образованию смеси продуктов с преобладанием продукта присоединения по правилу Марковникова PhCH(SiH₂Ph)Me (74–82 %, № 13, 16–18).

Таблица 6. Гидросилилирование стирола PhSiH₃, катализируемое комплексами **13–15**. Оптимизация условий реакции. ^[a]



№ ^[a]	Комплекс	t(ч)	Растворитель	T °C	Конверсия (%) ^[b]	Селективность (%) ^[c] 1,2-/2,1-
1	13	1	бензол-d ₆	20	23	n.d.
2	13	6	бензол-d ₆	20	78	n.d.
3	13	12	бензол-d ₆	20	>99	0 / >99
4	13	12	пиридин	20	<5	—
5	13	12	THF	20	22	0 / >99
6	13	12	толуол	20	>99	0 / >99
7	13	6	толуол	60	84	0 / >99
8	13	6	—	60	88	0 / >99
9	14	12	бензол-d ₆	20	>99	0 / >99
10	14	12	THF	20	27	0 / >99
11	14	6	толуол	60	86	0 / >99
12	14	6	—	60	91	0 / >99
13	15	12	бензол-d ₆	20	91	18 / 82
14	15	12	пиридин	20	0	—
15	15	12	THF	20	<2	—
16	15	12	толуол	20	87	20 / 80
17	15	6	толуол	60	76	21 / 79
18	15	6	—	60	85	26 / 74

^[a] Условия реакции: [PhSiH₃]/[стирол] = 1/1; концентрация катализатора 2 мол. % в 1 мл растворителя. ^[b] Конверсия была определена с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии. ^[c] Соотношение 1,2- и 2,1-региоизомеров было определено с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии [251–255].

Такая региоселективность при гидросилилировании стирола обычно объясняется η^n -координацией между электрофильным металлоцентром, являющимся кислотой Льюиса, и π -электронной системой стирола, направляющей реакцию внедрения в сторону образования α -фенилалкильного промежуточного соединения [82, 251–255]. Комплексы **13** и **14** оказались активнее, чем моно(алкильный) комплекс скандия **15** (Таблица 6, № 3, 9, 13). Соединения скандия **15** демонстрирует более низкую региоселективность образования продукта присоединения по правилу Марковникова (82 %), в то время, как бис(алкильные) комплексы **13–14** обеспечивают селективность > 99 %. Из литературы известно, что бис(алкильный) комплекс иттрия $[\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr-2,6})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$, содержащий амидинатный лиганд, катализирует гидросилилирование стирола PhSiH_3 (соотношение 1:1) в растворе бензола- d_6 . Количественная конверсия была достигнута за 190 минут при 80 °C [256]. Комплекс $[\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr-2,6})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ обеспечивает преимущественно образование продукта присоединения по правилу Марковникова $\text{PhCH}(\text{SiH}_2\text{Ph})\text{Me}$ с селективностью 77 %, при этом в присутствии соединений **13–14** реакция протекает более региоселективно с образованием продукта присоединения по правилу Марковникова с селективностью > 99 %.

Реакции гидросилилирования 1-нонена с PhSiH_3 в бензоле- d_6 , в присутствии комплексов **13–14** проходят с количественным выходом в течение 12 ч при комнатной температуре [257]. Результаты представлены в таблице 7. Использование комплекса **13** в качестве предкатализатора приводит к образованию продуктов присоединения против правила Марковникова (1,2) с селективностью 79 % (Таблица 7, № 1). При использовании комплекса лютеция **14** реакция протекает более региоселективно с образованием продукта присоединения против правила Марковникова с селективностью 86 % (Таблица 7, № 2). Комплекс скандия **15** показал самую высокую региоселективность: конверсия 87 % может быть достигнута за 12 часов с образованием продуктов присоединения против правила Марковникова с селективностью > 99 % (Таблица 7, № 3). Активность комплексов **13** и **14** в гидросилилировании 1,1-

дизамещенной связи C=C α -метилстирола с PhSiH₃ оказалась существенно ниже, чем в случае стирола. Каталитическая реакция в присутствии комплекса **13** протекала с конверсией 27 % в течение 24 часов, приводя к преимущественному образованию продукта присоединения по правилу Марковникова с селективностью 83 % (Таблица 7, № 4). Комплекс **14** показал аналогичную активность, позволяя достигать лишь 32 % конверсии за 24 часа, а региоселективность образования продукта присоединения по правилу Марковникова составила 73 % (Таблица 7, № 5) [257–266]. Соединение **15** демонстрирует отсутствие активности в реакции гидросилилирования α -метилстирола даже при 50 °С (24 ч). Стоит отметить, что комплексы **13–14** оказались абсолютно неактивными в гидросилилировании циклогексена (20 °С, 48 ч, Таблица 7, № 7–9) [264].

Таблица 7. Гидросилилирование алкенов и алкинов PhSiH₃, катализируемое комплексами **13–15**. [a]

№ ^[a]	Субстрат	Комплекс	t (ч)	Конверсия (%) ^[b]	Продукты	Селективность (%) ^[c] 1,2- / 2,1-
1		13		99		79 / 21
2		14	12	99		86 / 14
3		15		87		>99 / 0
4		13		27		17 / 83
5		14	24	32		27 / 73
6		15		0		—
7		13		0		—
8		14	48	0		—
9		15		0		—
10		13		98		88 / 12
11		14	24	95		94 / 6
12		15		36		83 / 17
13		13	48	<7		n.d.
14		14	48	<3		n.d.

^[a] Условия реакции: субстраты/силан = 1/1; концентрация катализатора 2 мол. % в бензоле-d₆. ^[b] Конверсия была определена с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии. ^[c] Соотношение 1,2- и 2,1-региоизомеров было определено с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии или проанализировано с помощью ГХ-МС. ^[250, 254, 267, 257–266]

Комплексы **13–15** также позволяют проводить реакцию присоединения PhSiH₃ к терминальной тройной связи 1-гептина в растворе бензола-d₆ (24 ч, 20 °С) в присутствии 2 мол. % катализатора, приводя к количественной конверсии (98 % для **13** и 95 % для **14**) (Таблица 7, № 10, 11). Комплекс иттрия **13** обеспечивает преимущественно образование продукта присоединения против правила Марковникова (1,2) с селективностью 88 % (Таблица 7, № 10). Комплекс лютеция **14** обеспечивает еще более высокую региоселективность (94 %) с преимущественным образованием продукта присоединения против правила Марковникова (1,2) (Таблица 7, № 11). Активность комплекса скандия **15** оказалась существенно ниже, и в аналогичных условия (20 °С, бензол-d₆) конверсия 36 % была достигнута за 24 ч; реакция привела к преимущественному образованию продукта присоединения против правила Марковникова с селективностью 83 % (Таблица 7, № 12) [260]. Стоит отметить, что комплексы **13–14** при комнатной температуре проявляют низкую активность в гидросилилировании фенилацетилена PhSiH₃: за 48 ч достигается конверсия 7 % (Таблица 7, № 13–14) [259, 265]. Комплекс **15** оказался абсолютно неактивным в гидросилилировании фенилацетилена с PhSiH₃.

Таким образом, комплексы **13–15** наилучшим образом подходят для катализа гидросилилирования двойных связей С=C и при этом менее активны в случае ацетиленов. Данный вывод соответствует ранее опубликованным наблюдениям [19, 259]. Более того, в случае реакции гидросилилирования алкенов и алкинов (Таблица 7) наблюдается более высокая селективность комплекса лютеция **14** по сравнению с иттриевым аналогом **13**.

Из литературы известно, что реакция гидросилилирования 1,5-гексадиена с PhSiH₃, катализируемая комплексами редкоземельных металлов, дает ряд продуктов: 1,6-бис(фенилсилил)гексан, 6-фенилсилил-1-гексен,

(фенилсилилметил)циклопентан, фенилсилациклогептан, а также различные олигомеры [266]. Ранее были предложены возможные пути реакции гидросилилирования 1,5-гексадиена в присутствии катализаторов на основе редкоземельных металлов [255]. Гидросилилирование 1,5-гексадиена с PhSiH_3 (соотношение 1:2), катализируемое комплексами **13–15** в бензоле- d_6 при комнатной температуре, контролировали с помощью спектроскопии ^1H ЯМР [255, 259] и ГХ-МС спектрометрии. В случае комплекса **13** реакция приводит к образованию смеси продуктов: 1,6-бис(фенилсилил)гексана (84 %) и (фенилсилилметил)циклопентана (16 %). Комплекс **14** также дает смесь 1,6-бис(фенилсилил)гексана (77 %) и (фенилсилилметил)циклопентана (23 %). Примечательно, что метод ГХ-МС спектроскопии позволил определить фенилсилациклогептан в следовых количествах (<0,1 %) (Схема 62). Однако, при проведении реакции 1,5-гексадиена с PhSiH_3 в соотношении 1:1 в присутствии комплексов **13** и **14** также наблюдается образование фенилсилациклогептана.

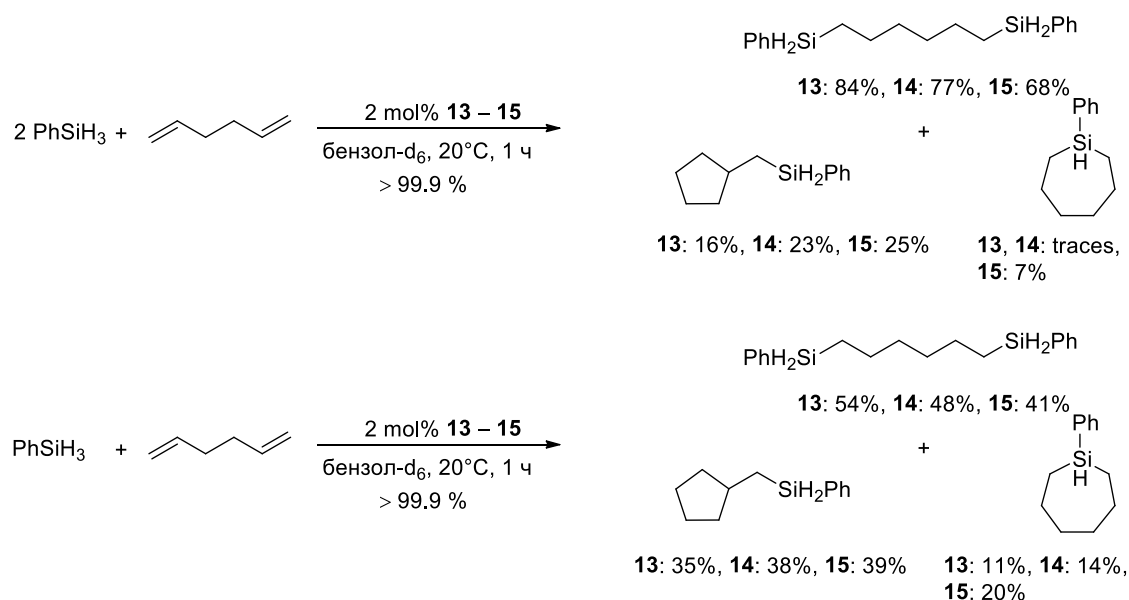


Схема 62. Гидросилилирование 1,5-гексадиена PhSiH_3 , катализируемое алкильными комплексами **13–15**.

Гидросилилирование 1,5-гексадиена PhSiH_3 , катализируемое комплексом **13**, приводит к смеси 1,6-бис(фенилсилил)гексана (54 %), фенилсилациклогептана

(11 %) и (фенилсилилметил)циклопентана (35 %). Для комплекса **14** также образуется смесь продуктов, состоящая из 1,6-бис(фенилсилил)гексана (48 %), фенилсилациклогептана (14 %) и (фенилсилилметил)циклопентана (38 %). Таким образом, бис(алкильные) комплексы **13** и **14** демонстрируют схожую активность и селективность в реакции гидросилилирования 1,5-гексадиена с PhSiH_3 . Гидросилилирование 1,5-гексадиена с PhSiH_3 в соотношении 1:2, катализируемое комплексом **15**, приводит к смеси 1,6-бис(фенилсилил)гексана (68 %), фенилсилациклогептана (7 %) и (фенилсилилметил)циклопентана (25 %). При проведении данной реакции в соотношении 1:1 в присутствии комплекса **15** наблюдается образование 1,6-бис(фенилсилил)гексана (41 %), фенилсилациклогептана (20 %) и (фенилсилилметил)циклопентана (39 %). Состав продуктов реакции определяли методами ^1H ЯМР [251, 268, 269] и ГХ-МС.

Было интересно сравнить активность и селективность алкильных комплексов **13–15** с ранее описанными соединениями [247]. Димерный гидридный комплекс иттрия $[\text{Y}(\text{L})(\text{THF})(\mu\text{-H})]_2$ ($\text{L} = (\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)_2$) [270] с анса-амидоциклопентаденильным лигандом катализирует гидросилилирование 1,5-гексадиена с PhSiH_3 (соотношение 1:1) в гексане (25 °С, 120 мин) с количественным выходом. В случае комплекса $[\text{Y}(\text{L})(\text{THF})(\mu\text{-H})]_2$ была получена смесь продуктов, состоящая из линейных и циклических продуктов, а также нелетучих олигомеров. Алкильный комплекс иттрия $[(\text{etbmp})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n]$ [254], содержащий бис(фенолятный)лиганд тетрадентатного [OSSO]-типа, катализирует гидросилилирование 1,5-гексадиена с PhSiH_3 (соотношение 1:2, 50 °С, 21 час) с получением 1,6-бис(фенилсилил)гексана (90 %) и (фенилсилилметил)циклопентана (10 %). По сравнению с приведенными выше данными, комплексы **13–15** оказались более активными предкатализаторами гидросилилирования 1,5-гексадиена PhSiH_3 (соотношение 1:2, 20 °С, 1 ч), однако не обеспечивают достаточного контроля селективности.

2.8. Полимеризация с раскрытием цикла *рац*-лактида и ϵ -капролактона, инициируемая амидными комплексами редкоземельных элементов.

В настоящее время актуальной областью катализа является полимеризация с раскрытием цикла циклических сложных эфиров (ROP) с целью получения алифатических полиэфиров – ценного класса полимеров, обладающего хорошими физико-механическими свойствами, что делает их перспективной альтернативой синтетическим полимерам, получаемым из ископаемого углеводородного сырья. [13, 271–273]. Доступность мономеров, получаемых из возобновляемых источников (биомасса), в особенности лактида, делают процесс удовлетворяющим требованиям концепции зеленой химии. ROP является наиболее эффективным способом получения алифатических полиэфиров, обеспечивая высокую степень контроля над макромолекулярными параметрами: молекулярными массами, молекулярно-массовым распределением, микроструктурой полимерных молекул [13, 18, 271–273]. Металлсодержащие катализаторы ROP циклических эфиров, как правило, работают по механизму «координация-внедрение» и включают электрофильный металлоцентр, являющийся кислотой Льюиса, и нуклеофильный анионный лиганд, который и играет роль инициатора полимеризации. Обычно в качестве таких лигандов используют алкоксидные, амидные, боргидридные или алкильные группы [8, 13, 18]. Вспомогательные лиганды являются ключевыми элементами в катализе ROP, позволяющими точно настраивать стерические, электронные свойства металлокомплекса, задавать определённую геометрию каталитического центра и, как следствие, управлять процессом полимеризации [12, 13].

Бис(амидинат)амидные комплексы $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**21**), Sm (**22**)) были использованы в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида и ϵ -капролактона (Таблица 8 и 9) [274]. В некоторых случаях в качестве соинициатора и агента передачи цепи был использован спирт ROH ($\text{R} = \text{iPr}, \text{tBu}, \text{Ph}$). Комплексы **21** и **22** позволяют полимеризовать до 1000 экв. мономера в течение 230 минут для *рац*-лактида (Таблица 8) и 7 минут для ϵ -капролактона (Таблица 9) при 20 °C в

растворе толуола. Полимеризация с раскрытием цикла, инициированная амидными производными редкоземельных элементов, обычно проводится в растворе либо ТГФ, либо толуола. Данные растворители имеют различную полярность, а также координирующую способность. Применение толуола вместо ТГФ может позволить избежать нежелательной конкуренции между растворителем и мономером за сайт в координационной сфере иона металла, что, в свою очередь, может увеличить скорость полимеризации с раскрытием цикла.

Амидные комплексы **21**, **22** продемонстрировали сходную каталитическую активность в полимеризации *rac*-лактида (Таблица 8, № 1, 7, 10, 15, 18, 23, 26, 31), однако степень контроля над процессом полимеризации заметно различается. Соединения **21** и **22** обеспечивают 97 % (для **21**) и 99 % (для **22**) конверсию 100 эквивалентов *rac*-лактида за 20 минут. При увеличении соотношения [*rac*-LA]:[инициатор] до 1000 эквивалентов, конверсия, близкая к количественной (91 % для **21**, 95 % для **22**), достигалась за 230 минут. Комплекс **22** обеспечивает заметно лучший контроль над процессом полимеризации по сравнению с **21**. Низкая степень контроля процесса полимеризации подтверждается тем, что в случае **21** экспериментально определенные значения M_n значительно превышают теоретически рассчитанные (Таблица 8, № 1, 7, 10, 15, 18, 23, 26, 31). Экспериментальные значения M_n полилактидов, полученных при применении инициатора **22**, более близки к значениям, рассчитанным теоретически [274].

Таблица 8. Полимеризация *rac*-лактида, инициируемая амидными комплексами $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Ln = Y (**21**), Sm (**22**)).^a

№	[Ln]	ROH	[LA]/[Ln]/ROH	t (мин) ^b	Конв., (%) ^c	$M_{n,\text{calc}} \times 10^{-3\text{d}}$	$M_{n,\text{exp}} \times 10^{-3\text{e}}$	M_w/M_n^e	P_r
1	21	—	100:1:0	20	97	14.0	45.0	1.8	0.55
2	21	iPrOH	100:1:1	20	95	13.7	17.4	1.5	0.52
3	21	iPrOH	100:1:2	20	99	7.1	10.5	1.6	0.54
4	21	iPrOH	100:1:5	20	81	2.3	2.9	1.5	0.53
5	21	tBuOH	100:1:1	20	88	12.7	17.6	1.8	0.56
6	21	PhOH	100:1:1	30	82	11.8	7.9	2.1	0.56
7	21	—	250:1:0	50	93	33.5	52.2	2.1	0.55
8	21	iPrOH	250:1:1	50	90	32.4	38.1	1.9	0.54

9	21	iPrOH	250:1:5	50	86	6.2	7.4	1.7	0.54
10	21	—	500:1:0	140	91	65.6	99.6	2.2	0.56
11	21	iPrOH	500:1:1	140	96	69.2	70.4	1.6	0.53
12	21	iPrOH	500:1:5	140	91	13.1	11.4	1.8	0.52
13	21	tBuOH	500:1:1	140	90	64.9	39.4	1.9	0.58
14	21	PhOH	500:1:1	180	86	62.0	33.7	1.9	0.54
15	21	—	1000:1:0	230	91	131.2	184.8	2.1	0.58
16	21	iPrOH	1000:1:1	230	94	135.5	117.3	2.1	0.54
17	21	iPrOH	1000:1:5	230	90	26.0	28.1	1.8	0.52
18	22	—	100:1:0	20	>99	14.3	25.4	2.4	0.56
19	22	iPrOH	100:1:1	20	98	14.1	13.5	2.2	0.52
20	22	iPrOH	100:1:5	20	96	2.8	2.5	1.3	0.54
21	22	tBuOH	100:1:1	20	93	13.4	9.8	2.5	0.56
22	22	PhOH	100:1:1	30	90	13.0	7.5	2.9	0.54
23	22	—	250:1:0	50	>99	35.7	42.6	1.6	0.56
24	22	iPrOH	250:1:1	50	99	35.7	33.0	1.5	0.53
25	22	iPrOH	250:1:5	50	95	6.9	5.8	1.9	0.52
26	22	—	500:1:0	140	97	69.9	74.4	2.4	0.56
27	22	iPrOH	500:1:1	140	94	67.8	65.9	1.7	0.53
28	22	iPrOH	500:1:5	140	95	13.7	15.2	1.7	0.54
29	22	tBuOH	500:1:1	140	93	67.0	68.6	2.9	0.58
30	22	PhOH	500:1:1	180	90	64.9	71.5	3.1	0.55
31	22	—	1000:1:0	230	95	139.9	154.0	2.5	0.56
32	22	iPrOH	1000:1:1	230	93	134.0	123.4	2.0	0.54
33	22	iPrOH	1000:1:5	230	88	25.4	21.5	1.6	0.53

^aУсловия эксперимента: [M]= 1.0 моль/л, T = 20 °C, толуол. ^bВремя реакции не оптимизировано.

^cКонверсия лактида определена методом ¹H ЯМР. ^dЗначения M_n рассчитаны при условии, что на одном металлоцентре растет одна полимерная цепь: $M_{n,calc} = \text{Конв.(\%)} \times [\text{LA}] / [\text{Ln}] \times 144.14$. ^eЭкспериментальные M_n и M_w/M_n значения определены методом ГПХ в ТГФ (PS стандарт 0.58).

Из литературы известно, что в полимеризации с раскрытием цикла, инициированной амидными комплексами, экспериментальные значения M_n превышают теоретические рассчитанные [18, 275–278] вследствие низкой скорости инициирования по сравнению со скоростью роста полимерной цепи. Медленное инициирование связано с тем, что амидная группа $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ обладает меньшей нуклеофильностью в сравнении с алкоксидной группой $-\text{OR}$ (R - растущая полимерная цепь), образующейся при раскрытии цикла мономера и действующей на стадии роста цепи [276–278]. Следует отметить, что комплекс самария **22** ($M_{n,calc} : M_{n,exp} = 1.1\text{--}1.8$) обеспечивает гораздо лучшую степень

контроля над процессом полимеризации в сравнении с амидным комплексом иттрия **21** ($M_{n,calc} : M_{n,exp} = 1.4\text{--}3.2$). При этом, для комплекса **21** увеличение соотношения $[rac\text{-LA}]_0 : [\text{инициатор}]_0$ приводит к существенному уменьшению разницы в величинах $M_{n,exp}$ и $M_{n,calc}$: при соотношении $[rac\text{-LA}] : [\text{инициатор}] = 100$, $M_{n,calc} : M_{n,exp} = 3.2$; при $[rac\text{-LA}]_0 : [\text{инициатор}]_0 = 1000$, $M_{n,calc} : M_{n,exp} = 1.4$.

Образцы полученных полилактидов характеризуются мономодальным, несколько уширенным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.3\text{--}3.1$).

Было интересно сравнить каталитическую активность ряда бис(амидинат)амидных комплексов, координированных амидинатными лигандами различной дентатности, в полимеризации *rac*-лактида. Амидные комплексы $[\text{RC}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$) [279], стабилизированные бидентатным амидинатным лигандом, стерические характеристики которого сопоставимы с параметрами тридентатного амидинатного лиганда $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{HN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$, продемонстрировали почти полное отсутствие каталитической активности в полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида: только следовые количества полимеров были получены при 70 °C за 10 часов. Однако амидный комплекс иттрия $[\text{tBuC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ [132], содержащий тетрадентатный амидинатный лиганд с двумя $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe}$ заместителями, позволяет полимеризовать 500 экв. *rac*-лактида за 270 минут при комнатной температуре [132]. Амидный комплекс иттрия **21**, стабилизированный тридентатным амидинатным лигандом, проявляет существенно более высокую каталитическую активность (конверсия 91 % за 140 мин). Соединение $[\text{tBuC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ [132], стабилизированное тетрадентатным амидинатным лигандом, обеспечивает гораздо лучший контроль над процессом полимеризации ($M_{n,calc} = 72.0$; $M_{n,exp} = 76.0$; $M_w/M_n = 1.7$, для **21**: $M_{n,calc} = 65.6$; $M_{n,exp} = 99.6$, $M_w/M_n = 2.2$). Ионы металла Y^{3+} в комплексах имеют одинаковое координационное число, равное семи. В соединении $[\text{tBuC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ в кристаллическом состоянии один амидинатный лиганд является тетрадентатным, а второй – бидентатным. В комплексах **21** и $[\text{tBuC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ ион металла

координирован одинаковым числом OMe-групп. Таким образом, разницу в скоростях полимеризации и степени контроля трудно объяснить электронными факторами, которые приводят к разной нуклеофильности амидных групп. Кроме того, следует учитывать динамические процессы, происходящие в координационной сфере атома металла и заключающиеся в обмене между OMe-группами амидинатного лиганда и кислородсодержащими молекулами мономера. Таким образом, обеспечение сочетания высокой скорости реакции и контроля над процессом полимеризации является сложной задачей, требующей точного баланса стерических и электронных свойств вспомогательных лигандов.

Была исследована способность систем **21–22**/RON катализировать “immortal” полимеризацию *rac*-LA, в результате которой на одном металлоцентре последовательно образуются несколько полимерных цепей, позволяя осуществлять контроль за молекулярной массой полилактида. RON в данных системах используется как для генерации более активного алкоксидного катализатора, что способствует увеличению степени контроля за счет повышения скорости стадии инициирования, так и в качестве передатчика цепи.

Добавление 1 эквивалента *i*PrOH к реакционной смеси (100:1:1) в присутствии комплекса **22** обеспечивает хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных молекулярных масс, в то время как значение M_w/M_n все еще остается несколько завышенным (Таблица 8, № 19). При использовании комплекса иттрия **21**, даже в присутствии *i*PrOH, разница рассчитанных и экспериментальных молекулярных масс оказалась значительной (Таблица 8, № 2). Увеличение содержания мономера (250:1:1 и 500:1:1) улучшает степень контроля полимеризации и приводит к относительно узкому молекулярно-массовому распределению (1.6–1.9) (Таблица 8, № 8, 11).

Для выяснения природы каталитически активных частиц, которые образуются в условиях “immortal” полимеризации, была проведена реакция амидного комплекса иттрия **21** с *t*BuOH (1:1), после чего летучие компоненты удаляли в вакууме. Полученный бис(амидинат)третбутоксидный комплекс охарактеризовали с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР

(200 МГц, C₆D₆, 25 °С) третбутоксидного комплекса протоны группы OtBu проявляются в виде синглета при 1.02 м.д. Протоны третбутильных групп амидинатного лиганда проявляются в виде двух синглетов при 1.33 и 1.39 м.д. Синглет при 2.14 м.д. соответствует протонам метильных групп лиганда. Метоксидные группы проявляются в виде синглетов при 3.17 и 3.30 м.д. Ароматическая область спектра содержит набор сигналов: два дублета при 6.10 (³J_{H-H} = 7.9 Гц) и 7.04 (³J_{H-H} = 7.9 Гц) м.д., два мультиплета – при 6.33 м.д. и в интервале 6.60–6.78 м.д. Ранее были опубликованы данные о кристаллической структуре родственного бис(гуанидинат)третбутоксид иттрия [165]. Данные спектроскопии ¹H и ¹³C ЯМР полученного бис(амидинат)третбутоксидного комплекса позволяют предположить подобную мономерную структуру.

Было исследовано поведение бис(амидинат)амидных комплексов в присутствии большого количества спирта. Согласно данным ¹H ЯМР, реакция комплекса **21** с tBuOH (1:5 моль) в C₆D₆ приводила к отщеплению гексаметилдисилазана. Однако образования амидина (2-MeOC₆H₄N)C(tBu)HN(2,6-Me₂C₆H₃) не происходит даже в присутствии пятикратного мольного избытка tBuOH.

При проведении тестов, катализируемых амидными комплексами **21** и **22** в присутствии 5 эквивалентов изопропанола, значения *M_n* ожидаемо уменьшаются с увеличением концентрации спирта. Наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений (Таблица 8, № 4, 9, 12, 17, 20, 25, 28, 33).

Исследование каталитической активности систем **21**, **22**/ROH (ROH = iPrOH, tBuOH, PhOH) показало, что природа добавленного спирта сильно влияет на процесс полимеризации (Таблица 8, № 5, 6, 13, 14, 21, 22, 29, 30). Изопропоксиды обеспечивают более высокую скорость реакции и позволяют получать полилактиды с более узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с третбутоксидными и фенолятами. Вероятно, это связано с повышенным пространственным затруднением для более объемных третбутоксидных и фенолятных групп по сравнению с изопропоксидными. Это

наблюдение согласуется с предыдущим исследованием, согласно которому арилоксидные комплексы обеспечивают более медленную полимеризацию и пониженный контроль реакции по сравнению с алкоксидными аналогами [280].

Более высокий контроль процесса полимеризации достигается при добавлении 5 эквивалентов изопропанола (Таблица 8, № 4, 9, 12, 17, 20, 25, 28, 33). Согласно данным спектроскопии ^1H ЯМР, во всех случаях полилактиды имеют атактическую микроструктуру с $P_r = 0.52\text{--}0.58$. Этот факт указывает на то, что координационное окружение каталитического центра, образованное двумя тридентатными амидинатными лигандами, не позволяет обеспечивать стереоконтроль реакции полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида по механизму «chain-end control».

Полимеризация с раскрытием цикла ϵ -капролактона, инициируемая комплексами **21** и **22**, была исследована в условиях, аналогичных полимеризации *rac*-LA. Кроме того, были проведены каталитические тесты полимеризации ϵ -капролактона при различных соотношениях мономер/инициатор в присутствии ROH (R = *i*Pr, *t*Bu, Ph). Соединения **21** и **22** продемонстрировали высокую эффективность и сопоставимые активности в полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона (Таблица 9). Следует отметить, что скорости реакции полимеризации ϵ -CL (1–7 минут) оказались намного выше по сравнению со скоростями, измеренными для *rac*-LA (20–230 минут). Комплексы **21** и **22** инициируют полимеризацию ϵ -капролактона с высокой скоростью, приводя к образованию полимеров, характеризующихся несколько уширенным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.5\text{--}2.8$). Экспериментальные молекулярные массы, как и следовало ожидать, оказались выше по сравнению с теоретически рассчитанными.

Таблица 9. Полимеризация ϵ -капролактона, инициируемая амидными комплексами $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Ln = Y (**21**), Sm (**22**))^a.

№	[Ln]	ROH	[CL]/[Ln]/ROH	t (мин) ^b	Конв., (%) ^c	$M_{n,calc} \times 10^{-3d}$	$M_{n,exp} \times 10^{-3e}$	M_w/M_n^e
---	------	-----	---------------	----------------------	-------------------------	------------------------------	-----------------------------	-------------

1	21	—	100:1:0	1	100	11.4	16.9	2.6
2	21	iPrOH	100:1:1	1	100	11.4	11.1	2.1
3	21	iPrOH	100:1:5	1	>99	2.3	3.0	2.0
4	21	—	250:1:0	2	>99	28.3	35.1	2.0
5	21	iPrOH	250:1:1	2	98	28.0	23.7	1.7
6	21	iPrOH	250:1:5	2	96	5.5	4.2	2.0
7	21	—	500:1:0	4	100	57.1	61.7	2.8
8	21	iPrOH	500:1:1	4	100	57.1	54.8	2.0
9	21	iPrOH	500:1:5	4	98	11.2	10.9	1.5
10	21	tBuOH	500:1:1	4	95	54.2	49.1	2.8
11	21	PhOH	500:1:1	4	93	53.1	42.0	2.3
12	21	—	1000:1:0	7	>99	113.0	117.8	1.9
13	21	iPrOH	1000:1:1	7	99	113.0	101.7	1.9
14	21	iPrOH	1000:1:5	7	94	21.5	21.2	1.5
15	22	—	100:1:0	1	100	11.4	20.0	1.8
16	22	iPrOH	100:1:1	1	97	11.1	11.9	1.8
17	22	iPrOH	100:1:5	1	96	2.2	3.8	1.5
18	22	—	250:1:0	2	98	28.0	33.7	2.5
19	22	iPrOH	250:1:1	2	93	26.5	23.2	1.6
20	22	iPrOH	250:1:5	2	90	5.1	4.5	1.7
21	22	—	500:1:0	4	100	57.1	70.1	1.8
22	22	iPrOH	500:1:1	4	99	56.5	50.8	1.6
23	22	iPrOH	500:1:5	4	94	10.7	10.0	1.6
24	22	tBuOH	500:1:1	4	94	53.7	44.5	2.2
25	22	PhOH	500:1:1	4	92	52.5	41.9	2.4
26	22	—	1000:1:0	7	98	111.9	140.8	2.0
27	22	iPrOH	1000:1:1	7	96	109.57	107.98	2.0
28	22	iPrOH	1000:1:5	7	95	21.7	18.1	1.8

^aУсловия эксперимента: [M]= 1.0 моль/л, T = 20 °C, толуол. ^bВремя реакции не оптимизировано. ^cКонверсия лактида определена методом ¹H ЯМР. ^dЗначения M_n рассчитаны при условии, что на одном металлоцентре растет одна полимерная цепь: $M_{n,calc} = \text{Конв.(\%)} \times [\text{CL}]/[\text{Ln}] \times 114.14$. ^eЭкспериментальные M_n и M_w/M_n значения определены методом ГПХ в ТГФ (PS стандарт 0.56).

Лучший контроль полимеризации достигается при добавлении iPrOH в качестве соинициатора (Таблица 9, № 2, 5, 8, 13, 16, 19, 22, 27). Это обусловлено более высокой нуклеофильностью алкоксидной группы в сравнении с амидной группой N(SiMe₃)₂. В большинстве случаев наблюдается соответствие между

рассчитанными и экспериментальными значениями M_n , что указывает на лучший контроль при иницировании образующимися *in situ* изопропоксидами.

Полимеризацию ϵ -капролактона, инициированную комплексами **21** и **22**, проводили в присутствии 5 эквивалентов изопропанола (Таблица 9). Подобно полимеризации *rac*-LA, для полимеризации ϵ -CL, было показано, что экспериментальные молекулярные массы соответствуют теоретически рассчитанным.

Чтобы выявить природу концевых групп поликапролактона, полученного в присутствии амидного комплекса **22** и *i*PrOH в качестве соинициатора, были проведены ЯМР-исследования образца полимера с относительно низкой молекулярной массой, полученного при соотношении $[\epsilon\text{-CL}]:[\text{Sm}]:[\text{iPrOH}] = 100:1:1$ (Таблица 9, № 16). В спектре ^1H ЯМР поликапролактона $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\{\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\}_n\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, кроме пиков, отнесенных к метиленовым протонам $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (1.37 м.д.), $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (1.64 м.д.), $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$ (2.30 м.д.) и $-\text{OCH}_2-$ (4.06 м.д.), присутствует мультиплет при 3.68 м.д., соответствующий протонам $-\text{CH}_2\text{OH}$. Также в спектре присутствуют сигналы, относящиеся к протонам метиновых $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ 5.10 м.д. и метильных заместителей $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ (1.22 м.д.) концевых изопропоксикарбонильных групп [281, 282].

Каталитическая активность амидных комплексов редкоземельных элементов в полимеризации ϵ -капролактона, как известно, варьируется в широком диапазоне, и процесс полимеризации подвержен сильному влиянию стерических и электронных свойств вспомогательных лигандов [132, 283–286]. Полимеризация ϵ -капролактона, инициированная $[\text{LLnN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]_2$ [$\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Yb}$; $\text{L} = \text{MeCOCHC}(\text{Me})\text{N}(2\text{-HO-5-MeC}_6\text{H}_3)$, $\text{FcCOCHC}(\text{Me})\text{N}(2\text{-HO-5-ButC}_6\text{H}_3)$] [283, 284] приводит к образованию полимеров, характеризующихся довольно широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.6\text{--}2.9$). Более того, каталитическая активность значительно ниже по сравнению с **21** и **22**: комплексы $[\text{LLnN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]_2$ [$\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Yb}$; $\text{L} = \text{MeCOCHC}(\text{Me})\text{N}(2\text{-HO-5-MeC}_6\text{H}_3)$, $\text{FcCOCHC}(\text{Me})\text{N}(2\text{-HO-5-ButC}_6\text{H}_3)$] [283, 284] позволяют достичь

высоких (до 95 %) конверсий мономера за 2 часа ($[[\epsilon\text{-CL}]:[\text{Ln}]] = 400$, толуол, 50 °C, M_n до $19.4 \cdot 10^4$). Амидные комплексы иттрия, содержащие тридентатный $(\text{Y}(\text{DIP-pyr})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ [285] или бидентатный $[\text{NC}_4\text{H}_3(5\text{-But})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ [286] лиганды, оказались более каталитически активными по сравнению с $[\text{LLnN}(\text{SiMe}_3)_2\text{THF}]_2$ [$\text{Ln} = \text{Y, Sm, Nd, Yb}$; $\text{L} = \text{MeCOCHC}(\text{Me})\text{N}(2\text{-HO-5-MeC}_6\text{H}_3)$, $\text{FcCOCHC}(\text{Me})\text{N}(2\text{-HO-5-ButC}_6\text{H}_3)$] [283, 284], обеспечивая количественную конверсию 100–1000 эквивалентов мономера за 10–1000 с (толуол, 0–80 °C), но степень контроля остается низкой. Экспериментальные молекулярные массы превышают теоретически рассчитанные в 1.5–8 раз. В отличие от полимеризации *rac*-лактида, каталитическая активность амидных комплексов, стабилизированных тетрадентатным амидинатным лигандом $[\text{tBuC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd}$) [132], аналогична активности комплексов **21** и **22**: количественная конверсия 100–500 эквивалентов мономера достигается за 20–120 с (толуол, 25 °C). Однако экспериментальные молекулярные массы превышают расчетные в 3–8 раз, поэтому соединения $[\text{tBuC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd}$) обеспечивают меньшую степень контроля полимеризации, чем **21** и **22** (M_n превышает рассчитанные значения в 1–1.8 раза).

2.9. Полимеризация с раскрытием цикла рац-лактида и ϵ -капролактона, инициируемая боргидридными комплексами редкоземельных элементов.

Боргидридные комплексы иттрия и неодима $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnBH}_4$ (Ln = Y (**23**), Nd (**24**)), координированные тридентатными амидинатными лигандами, были исследованы в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла рац-лактида (Таблица 10) и ϵ -капролактона (Таблица 11). Реакции проводились в толуоле при комнатной температуре при мольных соотношениях мономер/инициатор 1:100, 1:250 и 1:500. При инициировании полимеризации рац-лактида комплексами **23** и **24** полная конверсия 500 эквивалентов мономера достигается за 2 часа. При этом образуются полимеры с молекулярной массой $M_n = 12300\text{--}58200$ и узким молекулярно-массовым распределением $M_w/M_n = 1.4\text{--}1.6$ (Таблица 10). Каталитические тесты показали, что полимеризация проходит в контролируемом режиме: теоретически рассчитанные и экспериментально найденные молекулярные массы образцов полученных полимеров имеют близкие значения. Согласно данным исследований методом ^1H ЯМР образующиеся полилактиды имеют атактическое строение ($P_r = 0.54\text{--}0.56$).

Таблица 10. Полимеризация рац-лактида, инициируемая боргидридными комплексами $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnBH}_4$ (Ln = Y (**23**), Nd (**24**))^a.

№	[Ln]	[LA]/[Ln]	t (мин) ^b	Конв., (%) ^c	$M_{n,calc} \times 10^{-3d}$	$M_{n,exp} \times 10^{-3e}$	M_w/M_n^e	P_r
1	23	100:1	15	89	12.8	12.3	1.4	0.55
2	23	250:1	40	87	31.6	26.4	1.4	0.54
3	23	500:1	120	92	66.3	55.1	1.4	0.54
4	24	100:1	15	90	13.0	14.8	1.4	0.56
5	24	250:1	40	89	32.1	36.1	1.5	0.56
6	24	500:1	120	90	64.9	58.2	1.6	0.56

^aУсловия эксперимента: [M] = 1.0 моль/л, T = 20 °C, толуол. ^bВремя реакции не оптимизировано. ^cКонверсия лактида определена методом ^1H ЯМР. ^d Значения M_n рассчитаны при условии, что на одном металлоцентре

растет одна полимерная цепь: $M_{n,calc} = \text{Конв.(\%)} \times [\text{LA}]/[\text{Ln}] \times 144.14$. °Экспериментальные M_n и M_w/M_n значения определены методом ГПХ в ТГФ (PS стандарт 0.58).

При иницировании полимеризации ϵ -капролактона комплексами **23** и **24** полная конверсия 500 эквивалентов мономера достигается за 15 минут при 20 °С. Следует отметить, что скорости реакции полимеризации ϵ -капролактона оказались ожидаемо выше по сравнению со скоростями, измеренными для *рац*-лактида. Образцы полученных полимеров характеризуются мономодальным, несколько уширенным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.5\text{--}2.8$). Экспериментально определенные молекулярные массы образующихся полимеров несколько ниже теоретически рассчитанных, что свидетельствует о протекании побочных реакций переэтерификации. Родственные боргидридные комплексы иттрия и неодима $[\text{tBuC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{LnBH}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$) [132], стабилизированные тетрадентатным амидинатным лигандом, содержащим две метокси-группы, продемонстрировали более высокую каталитическую активность по сравнению с соединениями **23** и **24**. Комплексы $[\text{tBuC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]_2\text{LnBH}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$) обеспечивают количественную конверсию 500 эквивалентов *рац*-лактида в течение 20–35 минут, а ϵ -капролактона за 40–400 с (25 °С, толуол). Все полученные образцы полимеров характеризуются уширенным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.4\text{--}2.1$). Во всех случаях экспериментально определенные молекулярные массы образующихся полимеров ниже теоретически рассчитанных.

Таблица 11. Полимеризация ϵ -капролактона, иницируемая боргидридными комплексами $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnBH}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**23**), Nd (**24**)^a.

№	[Ln]	[CL]/[Ln]	t (мин) ^b	$M_{n,calc} \times 10^{-3d}$	$M_{n,exp} \times 10^{-3e}$	M_w/M_n^e
1	23	100:1	5	11.4	9.3	1.6
2	23	250:1	10	28.5	23.7	2.8
3	23	500:1	15	57.1	46.3	2.0
4	24	100:1	5	11.4	10.9	1.5

5	24	250:1	10	28.5	20.0	1.8
6	24	500:1	15	57.1	46.6	1.9

^aУсловия эксперимента: [M]= 1.0 моль/л, T = 20 °С, толуол. ^bВремя реакции не оптимизировано. ^cКонверсия лактида определена методом ¹H ЯМР и во всех опытах составляет 100 %. ^dЗначения M_n рассчитаны при условии, что на одном металлоцентре растет одна полимерная цепь: $M_{n,calc} = \text{Конв.(\%)} \times [\text{CL}]/[\text{Ln}] \times 114.14$. ^eЭкспериментальные M_n и M_w/M_n значения определены методом ГПХ в ТГФ (PS стандарт 0.56).

Гетеробиметаллический боргидридный комплекс иттрия $[\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2]\text{Y}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ (**25**) был исследован в качестве инициатора полимеризации *rac*-лактида. Реакции проводились в растворе толуола при температуре 20 °С при мольном соотношении мономер/инициатор 1:100, 1:250 и 1:500 (Таблица 12). Было установлено, что комплекс **25** обладает высокой каталитической активностью в полимеризации *rac*-лактида: количественная конверсия 500 эквивалентов мономера достигается за 180 минут. При условии, что на одном металлоцентре растет три полимерные цепи, наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений молекулярных масс. Полученные образцы полимеров характеризуются мономодальным, достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.1\text{--}1.6$). Следует отметить отсутствие стереоселективности процесса полимеризации, во всех случаях образующиеся полилактиды имеют атактическую микроструктуру с $P_r = 0.48\text{--}0.56$.

Таблица 12. Полимеризация *rac*-лактида, инициируемая гетеробиметаллическим боргидридным комплексом иттрия $[\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2]\text{Y}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ (**25**) ^a.

№	[LA]/[Ln]	t (мин) ^b	Конв., (%) ^c	$M_{n,calc} \times 10^{-3d}$	$M_{n,exp} \times 10^{-3e}$	M_w/M_n^e	P_r
1	100:1	30	99	4.8	4.9	1.3	0.56
2	250:1	90	96	11.5	12.0	1.6	0.48
3	500:1	180	100	24.0	23.7	1.1	0.52

^aУсловия эксперимента: [M]= 1.0 моль/л, T = 20 °С, толуол. ^bВремя реакции не оптимизировано. ^cКонверсия лактида определена методом ¹H ЯМР. ^dЗначения M_n рассчитаны при условии, что на одном металлоцентре

растет три полимерные цепи: $M_{n,calc} = \text{Конв.(\%)} \times [\text{LA}]/[\text{Ln}] \times 0.33 \times 144.14$. ^eЭкспериментальные M_n и M_w/M_n значения определены методом ГПХ в ТГФ (PS стандарт 0.58).

Полученные бис(боргидридные) комплексы $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2)_2\text{NCH}_2(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})]\text{Ln}(\text{BH}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**27**), Nd (**28**), Sm (**29**)) были использованы в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона и *рац*-лактида. Каталитические тесты полимеризации *рац*-лактида проводили в толуоле при соотношениях $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0 = 100, 250, 500$ [201]. Комплексы **27–29** позволяли достигать 89–94 % конверсии 100–250 экв. мономера в течение 3 часов при 25 °С. Полученные результаты приведены в таблице 13. Увеличение соотношения $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$ до 500 приводило к конверсиям 64–67 % за 9 часов, количественная конверсия не была достигнута даже через 24 часа.

Таблица 13. Полимеризация *рац*-лактида, инициируемая бис(боргидридными) комплексами $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2)_2\text{NCH}_2(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})]\text{Ln}(\text{BH}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**27**), Nd (**28**), Sm (**29**))^a.

№	[Ln]	[LA]/[Ln]	t (мин) ^b	Конв., (%) ^c	$M_{n,calc} \times 10^{-3d}$	$M_{n,exp} \times 10^{-3e}$	M_w/M_n^e
1	27	100:1	160	94	6.8	7.8	1.1
2	27	250:1	220	94	16.9	21.0	1.4
3	27	500:1	420	64	23.0	25.5	1.5
4	28	100:1	280	89	6.4	6.7	1.2
5	28	250:1	340	89	16.0	19.6	1.5
6	28	500:1	580	67	24.1	27.0	1.5
7	29	100:1	160	94	6.8	8.0	1.3
8	29	250:1	220	94	16.9	19.0	1.5
9	29	500:1	420	64	23.0	23.6	1.5

^aУсловия эксперимента: $[\text{M}] = 1.0$ моль/л, $T = 25$ °С, толуол. ^bВремя реакции не оптимизировано.

^cКонверсия лактида определена методом ¹H ЯМР. ^dЗначения M_n рассчитаны при условии, что на одном металлоцентре растет две полимерные цепи: $M_{n,calc} = \text{Конв.(\%)} \times [\text{LA}]/[\text{Ln}] \times 0.5 \times 144.14$.

^eЭкспериментальные M_n и M_w/M_n значения определены методом ГПХ в ТГФ (PS стандарт 0.58).

Полученные полилактиды имеют молекулярную массу $M_n = 6716\text{--}26970$ и относительно узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 1.1\text{--}1.5$). Экспериментальные значения M_n полилактидов, определенные методом ГПХ,

хорошо согласуются с рассчитанными в предположении, что на каждом металлоцентре растут две полимерные цепи. Отсюда можно сделать вывод, что в случае соединений **27–29** в иницировании полимеризации *рац*-лактида принимают участие обе VH_4 -группы. Во всех случаях (Таблица 13, № 1–9) полимеры имеют относительно узкие мономодальные молекулярно-массовые распределения ($M_w/M_n = 1.1–1.5$). По данным ^1H ЯМР спектроскопии, полученные образцы полилактида имеют атактическую микроструктуру с $P_r = 0.54–0.58$. В серии каталитических экспериментов, проведенных в присутствии комплексов **27–29**, не обнаружено корреляции между ионным радиусом металла и каталитической активностью в полимеризации *рац*-лактида. Комплексы **27** и **29** показали сравнимую активность, а соединение **28** – несколько более низкую.

Также были проведены эксперименты, направленные на изучение степени контроля реакций полимеризации. Для всех полимерных образцов среднечисловые значения молекулярных масс (M_n) монотонно, хотя и не линейно, увеличиваются с увеличением отношения мономера к металлу.

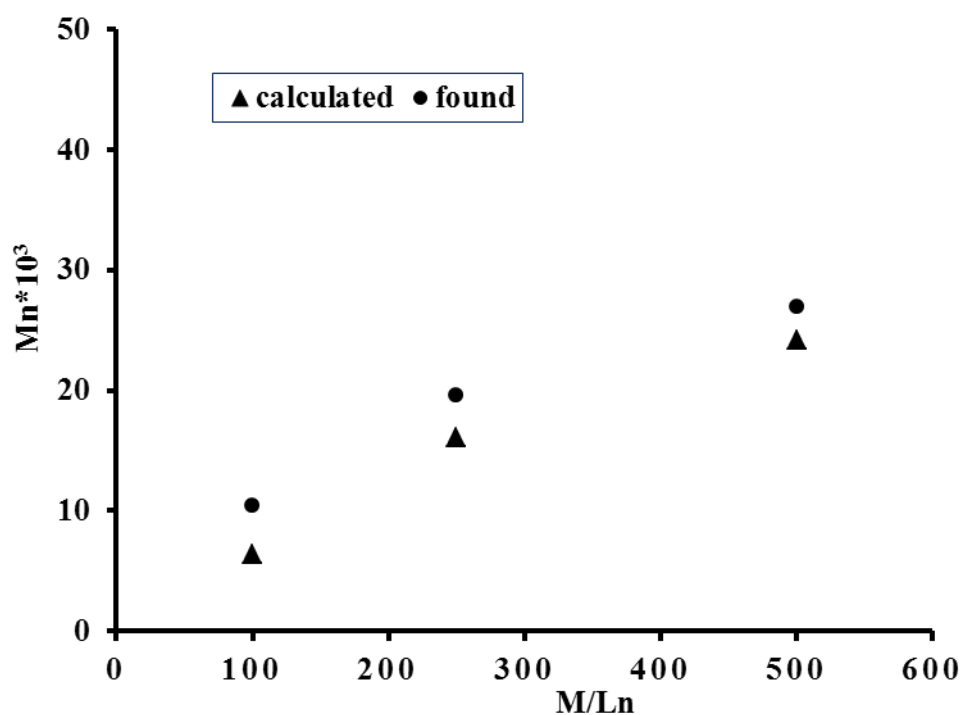


Рисунок 14. Зависимость M_n vs $[M]_0/[I]_0$ для полимеризации *рац*-LA, иницируемой комплексом **28**. Условия: толуол, 25 °С, $[M]_0 = 1.0$ моль/л.

С целью изучения природы иницирующих групп, образцы полилактида с относительно низкой молекулярной массой, полученные путем проведения полимеризации при соотношении $[LA]:[Ln] = 100:1$ (Таблица 13, № 1, 4, 7), были исследованы с помощью 1H ЯМР спектроскопии. Сигналы основной полимерной цепи проявляются в виде дублета при 1.55 м.д. (метильная группа $-C(O)CH(CH_3)O-$) и мультиплета при 5.17 м.д. (метиновая группа $-C(O)CH(Me)O-$). Также спектр 1H ЯМР показал наличие квадруплета при $\delta = 4.33$ м.д., относящегося к метиновому протону концевой группы $-CH(Me)-OH$. Два сигнала при $\delta = 2.67$ и 3.74 м.д. соответствуют протонам второй концевой группы $-CH(Me)CH_2OH$. Данные концевые группы образуются в результате гидролиза металл-алкоксидного фрагмента и являются показателем «классического» механизма координации/внедрения с разрывом ацил-кислородной связи [282–289]. В случае полимеризации *рац*-лактида, иницированной $Ln(BH_4)_3(THF)_3$, было показано, что боргидридная группа является одновременно инициатором и восстанавливающим агентом [138, 290]. Значения M_n образцов полимера (комплексы **27–29**, $[LA]:[Ln] = 100:1$), рассчитанные из отношения интегральных интенсивностей сигналов в спектрах 1H ЯМР, хорошо согласуются с экспериментально найденными значениями.

Каталитическую активность боргидридных комплексов **27–29** в полимеризации ϵ -капролактона ($[CL]:[Ln] = 100–1000$) изучали в растворе толуола при 25 °С (Таблица 14).

Таблица 14. Полимеризация ϵ -капролактона, иницируемая бис(боргидридными) комплексами $[(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2O)]Ln(BH_4)_2$ ($Ln = Y$ (**27**), Nd (**28**), Sm (**29**))^a.

№	[Ln]	[CL]/[Ln]	t (мин) ^b	Конв., (%) ^c	$M_{n,calc} \times 10^{-3d}$	$M_{n,exp} \times 10^{-3e}$	M_w/M_n^e
1	27	100:1	5	100	5.7	6.2	1.8
2	27	250:1	10	100	14.3	16.9	1.5
3	27	500:1	20	100	28.5	26.4	1.7
4	27	1000:1	30	100	57.1	54.1	2.0

5	28	100:1	5	100	5.7	7.6	1.7
6	28	250:1	10	100	14.3	17.8	2.3
7	28	500:1	20	100	28.5	21.0	2.2
8	28	1000:1	30	100	57.1	48.5	1.8
9	29	100:1	5	100	5.7	6.8	2.4
10	29	250:1	10	100	14.3	18.6	1.5
11	29	500:1	20	100	28.5	21.7	1.4
12	29	1000:1	30	100	57.1	50.0	1.8

^aУсловия эксперимента: $[M]= 1.0$ моль/л, $T = 25$ °С, толуол. ^bВремя реакции не оптимизировано.

^cКонверсия лактида определена методом ¹H ЯМР и во всех опытах составляет 100 %. ^dЗначения M_n рассчитаны при условии, что на одном металлоцентре растет две полимерные цепи: $M_{n,calc} = \text{Конв.(\%)} \times [CL]/[Ln] \times 0.5 \times 114.14$. ^eЭкспериментальные M_n и M_w/M_n значения определены методом ГПХ в ТГФ (PS стандарт 0.56).

Бис(боргидридные) комплексы **27–29** продемонстрировали высокую каталитическую активность в полимеризации ϵ -CL при комнатной температуре: количественная конверсия 1000 эквивалентов мономера достигалась за 30 минут. Полученные полимеры характеризуются умеренным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.4–2.4$) при соотношениях $[M]_0/[I]_0 = 100, 250, 500, 1000$. Было установлено, что экспериментально полученные значения молекулярной массы (M_n) поликапролактона неплохо согласуются с теоретически рассчитанными. Однако для комплексов **28** и **29** при увеличении соотношения $[M]_0/[I]_0$ до 500–1000 экв. экспериментальные значения M_n поликапролактона (Таблица 17, № 7–8, 11–12) были ниже рассчитанных. Вероятно, это связано с протеканием побочных реакций переэтерификации. Сравнение экспериментально определенных M_n с рассчитанными значениями показывает, что на каждом металлоцентре растут две полимерные цепи. Следовательно, обе боргидридные группы являются активными инициаторами в этих соединениях.

Для бис(боргидридных) комплексов **27–29** значения экспериментальных молекулярных масс (M_n) возрастает монотонно, но не линейно с увеличением соотношения мономера к металлу. Следовательно, полимеризация довольно хорошо контролируема, имеют место лишь незначительные побочные реакции,

скорее всего переэтерификации. Заметного влияния природы металлоцентра на активность комплексов не наблюдается: при соотношении $[M]_0/[I]_0 = 1000$ соединения **27–29** в течение 0.5 часа позволяют достигать 100 % конверсии мономера.

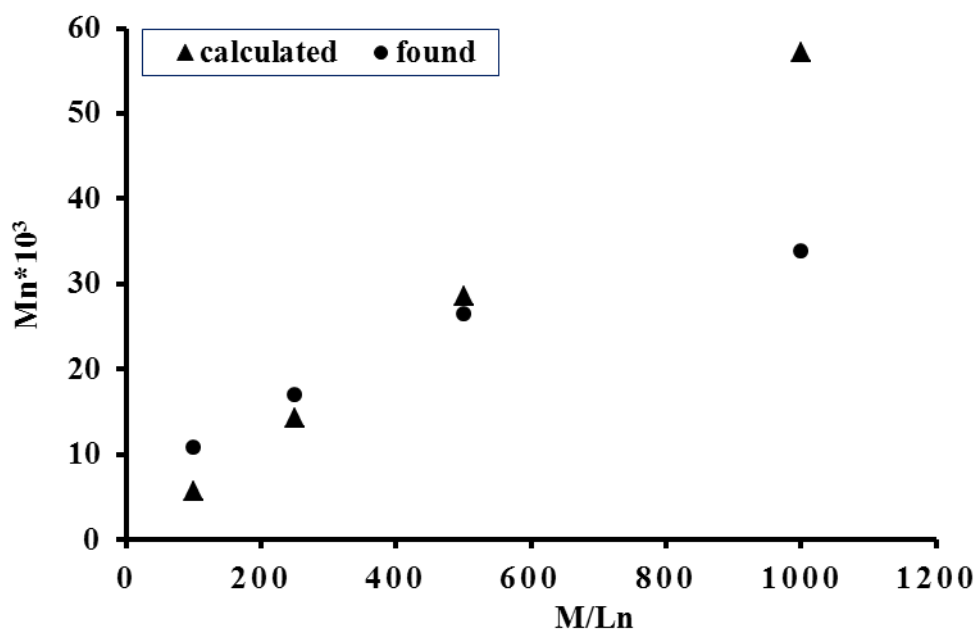


Рисунок 15. Зависимость M_n vs $[M]_0/[I]_0$ для полимеризации ϵ -капролактона, инициируемой комплексом **27**. Условия: толуол, 25 °С, $[M]_0 = 1.0$ моль/л.

В работе Гийом сообщалось, что полимеризация ϵ -капролактона, инициированная $Ln(BH_4)_3(THF)_3$, сопровождается восстановлением α -карбонильной группы капролактона, расположенной в конце полимерной цепи, до алкоксидного производного, которое подвергается гидролизу с образованием поли(ϵ -капролактона) [291]. Для изучения природы групп, инициирующих полимеризацию ϵ -капролактона в присутствии бис(боргидридного) комплекса **29** было проведено 1H ЯМР исследование низкомолекулярного образца полимера ($[\epsilon-CL]:[Ln] = 100:1$). В спектре 1H ЯМР поли(ϵ -капролактона) $HO(CH_2)_5C(O)\{O(CH_2)_5C(O)\}_nO(CH_2)_6OH$, присутствует набор сигналов, отнесенных к метиленовым протонам ($-CH_2CH_2CH_2-$, $\delta = 1.37$ м.д.; $-CH_2CH_2CH_2-$, $\delta = 1.65$ м.д.; $-CH_2C(O)-$, $\delta = 2.30$ м.д.; $-OCH_2-$, $\delta = 4.06$ м.д.), а также присутствует мультиплет при $\delta = 3.66$ м.д., соответствующий протонам концевой группы -

CH₂OH [292]. Спектр ЯМР не содержит других сигналов, которые могут быть отнесены к протонам концевой группы [290, 292].

Полученные гетеробиметаллические *ate*-комплексы лантаноидов [PzI^{Me}₂CP(O)Ph₂]Ln(BH₄)₃Li(THF)₂ (Ln = Y (**30**), Sm (**31**), Nd (**32**)) были протестированы в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида. Каталитические тесты проводили в толуоле при комнатной температуре (T = 20 °C), концентрации мономера [M] = 1 моль/л и соотношении [M]₀/[I]₀ = 100, 250, 500, 1000 (Таблица 15).

Таблица 15. Полимеризация *рац*-лактида, инициируемая гетеробиметаллическими трис(боргидридными) *ate*-комплексами [PzI^{Me}₂CP(O)Ph₂]Ln(BH₄)₃Li(THF)₂ (Ln = Y (**30**), Sm (**31**), Nd (**32**))^a.

№	[Ln]	[LA]/[Ln]	t (мин) ^b	Конв., (%) ^c	$M_{n,calc} \times 10^{-3d}$	$M_{n,exp} \times 10^{-3e}$	M_w/M_n^e	P_r
1	30	100:1	60	99	4.8	3.9	2.1	0.55
2	30	250:1	120	99	11.9	10.9	1.8	0.58
3	30	500:1	210	100	24.0	20.9	1.8	0.54
4	30	1000:1	300	100	48.1	42.6	2.0	0.55
5	31	100:1	60	100	4.8	4.0	1.7	0.50
6	31	250:1	120	100	12.0	10.0	1.8	0.55
7	31	500:1	210	100	24.0	21.4	1.8	0.54
8	31	1000:1	300	100	48.1	41.3	2.1	0.55
9	32	100:1	60	99	4.8	4.1	1.8	0.52
10	32	250:1	120	100	11.9	10.4	1.8	0.54
11	32	500:1	210	98	23.5	18.0	1.7	0.55
12	32	1000:1	300	100	47.6	43.6	2.1	0.55

^aУсловия эксперимента: [M]= 1.0 моль/л, T = 20 °C, толуол. ^bВремя реакции не оптимизировано. ^cКонверсия лактида определена методом ¹H ЯМР. ^dЗначения M_n рассчитаны при условии, что на одном металлоцентре растет три полимерных цепи: $M_{n,calc} = \text{Конв.(\%)} \times [\text{LA}]/[\text{Ln}] \times 0.33 \times 144.14$. ^eЭкспериментальные M_n и M_w/M_n значения определены методом ГПХ в ТГФ (PS стандарт 0.58).

Было обнаружено, что соединения **30–32** обладают средней активностью, позволяя достигать количественной конверсии 1000 экв. мономера при комнатной температуре за 5 часов. Комплексы **30–32** демонстрируют схожую каталитическую активность. Все полученные полимеры имели атактическое строение с $P_r = 0.50–0.58$. Было интересно выяснить, сколько боргидридных групп гетеробиметаллических комплексов **30–32** участвуют в иницировании процесса полимеризации. Сравнение величин экспериментальных молекулярных масс с теоретически рассчитанными показало, что на одном металлоцентре растёт три полимерные цепи, то есть все три боргидридные группы в этих соединениях иницируют полимеризацию *рац*-лактида. Комплексы **30–32** позволяют получать полилактиды с высокой молекулярной массой и средним значением индекса полидисперсности ($M_w/M_n = 1.7–2.1$). Трис(боргидридные) комплексы $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$) [293], проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с комплексами **30–32**, позволяя полимеризовать 600 экв. *рац*-лактида за 60 минут при комнатной температуре. Полученные полимеры обладают мономодальным, достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.2–1.4$).

Глава III. Экспериментальная часть.

3.1 Физико-химические методы исследования.

Элементный анализ. С-,Н-,N-анализ выполнен на приборах «EuroVector EA 3000», «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 [294].

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 , ^7Li , ^{11}B , ^{13}C 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}C относительно SiMe_4 , для ^7Li относительно LiCl (водн), для ^{11}B относительно $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ в CDCl_3 , для ^{31}P 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, и Bruker Smart Apex (графитовый монохроматор, ϕ - ω -сканирование, Mo-K α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей выполнено с помощью программного пакета APEX3 [295]. Учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с помощью программных пакетов SADABS [296] и SHELX [297]. 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 [298] использовалась для анализа геометрических параметров структур комплексов. Графические изображения молекул, отражающие параметры тепловых колебаний атомов, получены с использованием программы ZORTER [299]. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для большинства полученных соединений приведены в приложении.

Гельпроникающая хроматография. Молекулярно-массовые характеристики полиэфиров были определены с помощью гель-проникающего хроматографа “Knauer Smartline” с колонками Phenogel 5u (300×7.8 мм) средний диаметр пор 10^4 , 10^5 \AA , детектор – рефрактометр. В качестве подвижной фазы использовался ТГФ, скорость потока – 2 мл/мин. $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Калибровка была проведена с использованием полистирольных стандартов со значением молекулярных масс в диапазоне от 2700 до 2 570 000. Величины M_n полиэфиров пересчитаны с учетом поправочных коэффициентов Mark–Houwink (0.58 для лактида, 0.56 для лактона) для учета различий гидродинамических характеристик между полиэфирами и полистиролом [300].

Масс-спектрометрия. Масс-спектры выполнены на приборе «PolarisQ/TraceGCUltra». Температура источника ионов $230 \text{ }^\circ\text{C}$, энергия ионизирующих электронов при регистрации положительных ионов 70 эВ, диапазон сканируемых масс 100–850.

3.2 Исходные вещества и реагенты.

Синтез и выделение комплексов проводились в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка или в перчаточном боксе с инертной атмосферой. Растворители тетрагидрофуран (ТГФ), диэтиловый эфир, диметоксиэтан (ДМЭ), тетраметилэтилендиамин (ТМЕДА), гексан, бензол и толуол непосредственно перед использованием сушились над бензофенонкетилем натрия, затем тщательно дегазировались и конденсировались в вакууме в реакционную ампулу. Дейтеробензол, дейтеротолуол и дейтеротетрагидрофуран сушили над металлическим натрием, а затем конденсировали в вакууме в ЯМР-трубы перед использованием. Дейтерохлороформ был использован без дополнительной очистки. Пивалоил хлорид, PCl_5 , 2,6-диметиланилин, 2,6-диизопропиланилин, $\text{Al}i\text{Bu}_3$, *rac*-лактид, ϵ -капролактон, изопрен – коммерческие препараты (Aldrich, Acros). PCl_5 , $\text{Al}i\text{Bu}_3$ использовали без дополнительной очистки. Изопрен предварительно сушился над гидридом кальция и переконденсировался в вакууме. Лактид очищался двукратной перекристаллизацией из ТГФ с последующей сушкой в вакууме. ϵ -Капролактон, 2,6-диизопропиланилин, изопропиламин и $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me}$ высушены над CaH_2 . Пивалоил хлорид, использовали после осушки молекулярными ситами А4 и конденсации в вакууме. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ были приобретены в Synor Ltd и использовали без дополнительной очистки. $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ [91], $\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ [184], $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2)_2\text{NCH}_2(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OH})$ [200], $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NHC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2$ [176], LnCl_3 [301], $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ [89, 90], $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-NMe}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$) [168, 169], $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ [195, 196], $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ [302], $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [186], были получены в соответствии с опубликованными методиками.

3.3. Методики синтеза.

Синтез 2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NHC(tBu)=N(2,6-iPr₂C₆H₃) (1).

Раствор 2,6-iPr₂C₆H₃[N=C(Cl)tBu] (0.90 г, 3.22 ммоль) и Et₃N (0.32 г, 3.22 ммоль) в хлорбензоле (20 мл) добавляли к суспензии 2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NH₂ (1.02 г, 3.22 ммоль) в 10 мл хлорбензола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 3 дней, и затем растворитель удаляли в вакууме. Полученное белое твердое вещество растворяли в диэтиловом эфире (100 мл) и промывали водным раствором Na₂CO₃ (1 %, 3×100 мл). Эфирный слой отделяли и сушили MgSO₄. После перекристаллизации из Et₂O **1** выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходом 79 % (1.47 г, 2.74 ммоль). T_{пл.} 154–158 °С. C₃₅H₄₁N₂OP (536.69): вычислено (%) С 78.33, Н 7.70, N 5.22; найдено (%) С 78.39, Н 7.78, N 5.40. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25 °С, δ, м.д., J/Гц): 1.04–1.06 (м., 15 H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 1.18 (д., ³J_{H-H} = 7.0 Гц, 6 H, CH(CH₃)₂), 2.81 (септ., ³J_{H-H} = 7.0, 2 H, CH(CH₃)₂), 6.80–6.90 (м., 2 H, Ar-H), 6.96–6.98 (м., 2 H, Ar-H), 7.23–7.35 (м., 3 H, Ar-H), 7.45–7.68 (м., 9 H, Ar-H), 8.51 (д.д., ²J_{H-H} = 8.3, 4.7, 1 H, Ar-H), 9.65 (с., 1 H, NH). ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, CDCl₃, 25 °С, δ, м.д., J/Гц): 22.2, 24.3 (CH(CH₃)₂), 28.6 (CH(CH₃)₂), 29.3 (C(CH₃)₃), 41.7 (C(CH₃)₃), 117.2 (д., J_{C-P} = 103.0), 120.6 (д., J_{C-P} = 13.0), 120.8, 122.3 (д., J_{C-P} = 7.4), 122.4, 126.7, 128.8, 128.9, 130.0, 131.7, 132.4, 132.5, 132.7 (д., J_{C-P} = 6.2), 132.8, 135.5, 145.2, 147.1 (д., J_{C-P} = 3.2) (Ar-C), 153.8 (NCN). ³¹P ЯМР (161.99 МГц, CDCl₃, 25 °С): δ 36.7. ИК (KBr): 3297 (N-H), 1671 (с), 1614 (с), 1581 (с), 1545 (с), 1406 (сл), 1300 (с), 1237 (сл), 1149 (ср), 1119 (ср), 1100 (сл), 1046 (сл), 1025 (сл), 998 (сл), 930 (сл), 822 (сл), 761 (с). MS (EI): m/z = 536.7 [M⁺].

Синтез 2-[Ph₂P=N(2,6-Me₂C₆H₃)]C₆H₄NHC(tBu)=N(2,6-Me₂C₆H₃) (2).

К раствору 2-[Ph₂P=N(2,6-Me₂C₆H₃)]C₆H₄NH₂ (11.29 ммоль), полученному *in situ* из 2-Ph₂PC₆H₄NH₂ (3.13 г, 11.29 ммоль; толуол 50 мл) и 2,6-Me₂C₆H₃N₃ (1.66 г, 11.29 ммоль; толуол 30 мл) добавляли Et₃N (1.57 мл, 11.29 ммоль) и 2,6-Me₂C₆H₃[N=C(Cl)tBu] (2.52 г, 11.29 ммоль) при интенсивном перемешивании.

Реакционную смесь перемешивали при 80 °С в течение 3 дней, а затем растворитель удаляли в вакууме. Полученное белое твердое вещество растворяли в диэтиловом эфире (100 мл) и промывали водным раствором Na₂CO₃ (1 %, 3×100 мл). Эфирный слой отделяли и сушили MgSO₄. После перекристаллизации из Et₂O, соединение **2** выделяли в виде серого мелкокристаллического порошка с выходом 60 % (3.95 г, 6.77 ммоль). T_{пл} 176–179 °С. C₃₉H₄₂N₃P (583.3): вычислено (%) С 80.24, Н 7.25, N 7.20; найдено (%) С 80.12, Н 7.33, N 7.28. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 298 К, δ, м.д., J/Гц): 1.12 (с., 9 Н, C(CH₃)₃), 1.95 (с., 6 Н, (CH₃)₂C₆H₃N), 2.31 (с., 6 Н, (CH₃)₂C₆H₃N=P), 6.51 (т., ³J_{H-H} = 7.4, 1 Н, Ar-H), 6.78–6.89 (м., 3 Н, Ar-H), 6.90–6.95 (м., 6 Н, Ar-H), 6.99 (д., ³J_{H-H} = 7.1, 2 Н, Ar-H), 7.07 (д., ³J_{H-H} = 7.5, 3 Н, Ar-H), 7.63 (д.д., J_{H-H} = 12.1, J_{H-H} = 8.1, 4 Н, Ar-H), 8.21 (уш. с., 1 Н, Ar-H), 10.43 (с., 1 Н, NH). ¹³C ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 298 К, δ, м.д., J/Гц): δ 19.8 (Me₂C₆H₃N), 22.0 (д., J_{C-P} = 1.2, Me₂C₆H₃N=P), 29.7 (C(CH₃)₃), 41.5 (C(CH₃)₃), 120.9 (д., J_{C-P} = 1.9), 121.0 (д., J_{C-P} = 18.1), 121.6, 124.2 (д., J_{C-P} = 7.7), 126.2, 129.2 (д., J_{C-P} = 12.0), 129.4 (д., J_{C-P} = 2.7), 131.7, 132.1, 132.19, 132.22, 132.24, 132.3 (д., J_{C-P} = 2.8), 132.7, 133.3 (д., J_{C-P} = 9.5), 133.8 (д., J_{C-P} = 7.1), 147.0 (д., J_{C-P} = 3.2), 148.1 (д., J_{C-P} = 4.5), 148.9 (Ar-C), 156.4 (NCN). ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆, 298 К): δ 0.87. ИК (KBr): 3449 (N-H), 1635 (сл), 1596 (сп), 1519 (с), 1459 (с), 1376 (с), 1334 (с), 1253 (с), 1221 (с), 1182 (с), 1110 (с), 1036 (с), 830 (сл), 812 (сл), 744 (с). MS (EI): m/z = 582.1 [M⁺].

Синтез 2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NHC(tBu)=NC₁₀H₇ (**3**).

Раствор C₁₀H₇N=C(Cl)tBu (0.42 г, 1.71 ммоль) и Et₃N (0.17 г, 1.71 ммоль) в толуоле (30 мл) добавляли к суспензии 2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NH₂ (0.50 г, 1.71 ммоль) в 20 мл толуола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 3 дней, и затем растворитель удаляли в вакууме. Полученное вещество растворяли в диэтиловом эфире (100 мл) и промывали водным раствором Na₂CO₃ (1 %, 3×100 мл). Эфирный слой отделяли и сушили MgSO₄. Соединение 2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NHC(tBu)=NC₁₀H₇ (**3**) было получено в виде темно-красного масла с выходом 62 % (0.53 г, 1.06 ммоль). C₃₃H₃₁N₂OP (502.6):

вычислено (%) С 78.86, Н 6.22, N 5.57; найдено (%) С 78.79, Н 6.40, N 5.41. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): δ 1.18 (с., 9 Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.15 (м., 3 Н, Ar-H), 6.57 (м., 3 Н, Ar-H), 6.80 (м., 3 Н, Ar-H), 7.36 (м., 4 Н, Ar-H), 7.44 (м., 1 Н, Ar-H), 7.63 (м., 5 Н, Ar-H), 8.27 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1 Н, Ar-H), 8.48 (м., 1 Н, Ar-H), 10.82 (уш. с., 1 Н, NH). ^{13}C ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , 298 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 28.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 121.2 (д., $J_{\text{C-P}} = 2.1$), 124.6, 125.3, 125.8, 125.9, 126.0, 126.1, 126.3, 127.9, 128.2, 128.8, 128.9, 129.1, 131.3, 131.9, 132.0, 132.4, 132.5, 132.6, 133.8, 134.6, 134.7 (Ar-C), 176.1 (NCN). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , 298 К, δ , м.д.): 33.2. ИК (KBr): 3265 (N-H), 1646 (с), 1598 (ср), 1571 (с), 1523 (с), 1393 (с), 1342 (с), 1305 (с), 1262 (с), 1164 (с), 1118 (с), 1100 (ср), 1023 (с), 932 (сл), 860 (сл), 796 (с), 775 (с), 743 (с), 722 (с), 618(ср), 543(с), 517(ср). MS (EI): $m/z = 501.7 [\text{M}^+]$.

Синтез $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (4).

Раствор $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Y}(\text{THF})_2$ (0.24 г, 0.43 ммоль) в толуоле (20 мл) добавляли к суспензии **1** (0.23 г, 0.43 ммоль) в толуоле (20 мл) при 0 °С и перемешивали в течение 30 мин. Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение дополнительных 30 минут. Раствор концентрировали и охлаждали до -20 °С. Комплекс **4** выделили в виде белого кристаллического вещества с выходом 45 % (0.15 г, 0.19 ммоль). $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{OPSi}_2\text{Y}$ (799.02): вычислено (%) С, 64.64; Н, 7.82; N, 3.51; Y, 11.13; найдено (%): С, 64.98; Н, 7.66; N, 3.53; Y, 11.15. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 25 °С, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.22 (уш. с., 4 Н, CH_2SiMe_3), 0.33 (с., 18 Н, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.92 (с., 9 Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 (д, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$, 6 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$, 6 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.93–3.08 (м., 2 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.43–6.49 (м., 2 Н, Ar-H), 6.79–6.88 (м., 2 Н, Ar-H), 6.95–7.22 (м., 9 Н, Ar-H), 7.64 (д.д., $J_{\text{H-H}} = 12.6$, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, 4 Н, Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , 25 °С, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.3 (CH_2SiMe_3), 22.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 (д., $^1J_{\text{C-Y}} = 39.5$, CH_2SiMe_3), 42.6 (д., $^3J_{\text{C-Y}} = 2.0$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 118.3 (д., $J_{\text{C-P}} = 109.4$), 118.7 (д., $J_{\text{C-P}} = 14.4$), 123.5, 124.8 (д., $J_{\text{C-P}} = 7.1$), 125.2, 129.1 (д., $J_{\text{C-P}} = 12.9$), 131.9 (д., $J_{\text{C-P}} = 10.7$), 132.7 (д., $J_{\text{C-P}} = 2.8$), 134.1 (д., $J_{\text{C-P}} = 13.3$), 134.3 (д., $J_{\text{C-P}} = 1.8$), 141.4, 154.5 (Ar-C), 179.3 (д, $^2J_{\text{C-Y}} = 1.7$, NCN). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц,

C_6D_6 , 25 °C, δ , м.д.): 42.0 (д, $^2J_{P-Y} = 3$). ИК (KBr): 1586 (ср), 1553 (ср), 1439 (с), 1401 (с), 1363 (ср), 1312 (с), 1262 (с), 1248 (с), 1234 (с), 1210 (с), 1169 (с), 1135 (с), 1091 (ср), 1027 (с), 1000 (сл), 975 (сл), 931 (ср), 864 (с), 804 (с), 759 (ср).

Синтез {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-iPr₂C₆H₃)}Er(CH₂SiMe₃)₂ (5).

Была использована синтетическая процедура, аналогичная для комплекса **4.1** (0.23 г, 0.43 ммоль) в толуоле (20 мл) и (Me₃SiCH₂)₃Er(THF)₂ (0.28 г, 0.43 ммоль) в толуоле (20 мл). Комплекс **5** был получен перекристаллизацией из толуола при 0 °C и выделен в виде розовато-желтых кристаллов с выходом 62 % (0.25 г). C₅₀H₇₀ErN₂OPSi₂ (969.51): вычислено (%) C, 61.94; H, 7.28; Er, 17.25; N, 2.89; найдено (%): C, 61.77; H, 7.35; Er, 17.28; N, 2.83. ИК (KBr): 2721 (ср), 2677 (ср), 1646 (ср), 1606 (ср), 1583 (ср), 1507 (ср), 1302 (ср), 1265 (ср), 1239 (сл), 1207 (сл), 1123 (сл), 1097 (сл), 1068 (ср), 1040 (сл), 1031 (сл), 999 (сл), 968 (с), 933 (с), 886 (ср), 863 (с), 808 (ср).

Синтез {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-iPr₂C₆H₃)}Lu(CH₂SiMe₃)₂ (6).

Была использована синтетическая процедура, аналогичная для **4.1** (0.19 г, 0.36 ммоль) в толуоле (20 мл) и (Me₃SiCH₂)₃Lu(THF)₂ (0.24 г, 0.36 ммоль) в толуоле (20 мл). Комплекс **6** был получен перекристаллизацией из толуола при 0 °C и выделен в виде бесцветных кристаллов с выходом 56 % (0.24 г). C₄₆H₇₁LuN₂OPSi₂ (930.18): вычислено (%) C, 59.40; H, 7.69; Lu, 18.81; N, 3.01; найдено (%): C, 59.14; H, 7.83; Lu, 18.70; N, 2.86. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 25 °C, δ , м.д., J/Гц): -0.45 (д., $^2J_{H-H} = 11.3$, 2 H, CH₂SiMe₃), -0.38 (д., $^2J_{H-H} = 11.3$, 2 H, CH₂SiMe₃), 0.33 (с., 18 H, CH₂SiMe₃), 0.93 (с., 9 H, C(CH₃)₃), 1.16 (д., $^3J_{H-H} = 6.8$, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.40 (д., $^3J_{H-H} = 6.8$, 6 H, CH(CH₃)₂), 3.04 (серт., $^3J_{H-H} = 6.8$, 2 H, CH(CH₃)₂), 6.42–6.47 (м., 1 H, Ar-H), 6.78–6.85 (м., 1 H, Ar-H), 6.93–7.12 (м., 11 H, Ar-H), 7.59–7.68 (м., 4 H, Ar-H). ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 25 °C, δ , м.д., J/Гц): 5.1 (CH₂SiMe₃), 23.3, 28.2 (CH(CH₃)₂), 29.2 (CH(CH₃)₂), 31.1 (C(CH₃)₃), 42.5 (CH₂SiMe₃), 43.3 (C(CH₃)₃), 118.8 (д., J_{C-P} = 109.1), 119.5 (д., J_{C-P} = 14.6), 124.1, 125.6 (д., J_{C-P} = 7.2), 125.9, 126.3, 129.1, 129.7 (д., J_{C-P} = 12.9), 129.9, 132.6 (д., J_{C-P} =

10.7), 133.0 (д., $J_{C-P} = 9.8$), 133.4 (д., $J_{C-P} = 2.8$), 134.7 (д., $J_{C-P} = 13.3$), 134.9 (д., $J_{C-P} = 1.8$), 136.3, 138.5, 142.3, 142.9, 154.9 (д., $J_{C-P} = 2.9$) (Ar–C), 179.2 (NCN). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , 25 °С, δ , м.д.): 42.8. ИК (KBr): 1674 (ср), 1578 (ср), 1399 (ср), 1299 (ср), 1263 (сл), 1248 (с), 1236 (сл), 1200 (ср), 1175 (ср), 1125 (с), 1102 (ср), 1082 (ср), 1059 (ср), 1031 (ср), 996 (сл), 976 (сл), 953 (сл), 938 (сл), 858 (с), 820 (сл), 759 (сл).

Синтез $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(tBu)NC_{10}H_7\}Lu(CH_2SiMe_3)_2$ (7).

К раствору амида **3** (0.42 г, 0.83 ммоль) в толуоле (20 мл) был добавлен раствор $(Me_3SiCH_2)_3Lu(THF)_3$ (0.54 г, 0.83 ммоль) в толуоле (20 мл). Комплекс **7** получен перекристаллизацией из толуола при 0 °С в виде бесцветных кристаллов с выходом 58 % (0.41 г, 0.48 ммоль). $C_{41}H_{52}LuN_2OPSi_2$ (850.98): вычислено (%) С, 57.87; Н, 6.16; Lu, 20.56; N, 3.29; найдено (%): С, 57.72; Н, 6.28; Lu, 20.71; N, 3.20. 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 25 °С, δ , м.д., $J/Гц$): –0.39 (с., 2 Н, CH_2SiMe_3), 0.28 (с., 18 Н, CH_2SiMe_3), 0.76 (с., 9 Н, $C(CH_3)_3$), 6.48 (м., 1 Н, Ar–H), 6.85–6.95 (м., 3 Н, Ar–H), 7.07 (м., 5 Н, Ar–H), 7.27 (м., 4 Н, Ar–H), 7.43 (м., 2 Н, Ar–H), 7.63 (д., $^3J_{H-H} = 8.2$, 1 Н, Ar–H), 7.80 (м, 4 Н, Ar–H), 8.25 (м., 1 Н, Ar–H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , 25 °С, δ , м.д., $J/Гц$): 4.5 (CH_2SiMe_3), 30.7 ($C(CH_3)_3$), 42.1 (CH_2SiMe_3), 44.8 ($C(CH_3)_3$), 118.3 (д., $J_{C-P} = 11.2$), 121.2, 124.0 (д., $J_{C-P} = 10.1$), 124.6, 125.3, 125.6, 125.7, 126.3, 127.9, 128.1, 128.5, 129.1 (д., $J_{C-P} = 12.8$), 129.9, 132.3 (д., $J_{C-P} = 10.1$), 132.9, 133.5, 133.6, 134.1, 134.9, 144.0, 154.8 (Ar–C), 181.8 (NCN). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , 25 °С, δ , м.д.): 39.3. ИК (KBr): 1644 (сл), 1586 (с), 1571 (с), 1555 (ср), 1261 (с), 1248 (с), 1177 (сл), 1163 (сл), 1121 (с), 1087 (с), 1045 (с), 935 (ср), 859 (с), 804 (с), 725 (с), 544(с).

Синтез $\{2[Ph_2PN(2,6-Me_2C_6H_3)]C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}Lu(CH_2SiMe_3)_2$ (8).

Метод А. В боксе в ЯМР-трубку к раствору амида **2** (0.040 г, 0.068 ммоль) в C_6D_6 (0.3 мл) был добавлен раствор $Lu(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.045 г, 0.068 ммоль) в C_6D_6 (0.3 мл). Далее раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин.

Метод В. К раствору амидина **2** (0.24 г, 0.41 ммоль) в толуоле (10 мл) добавляли раствор $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ (0.27 г, 0.41 ммоль) в толуоле (25 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. Все летучие вещества удаляли в вакууме. Комплекс **8** был перекристаллизован из толуола и выделен в виде бесцветных кристаллов с выходом 60 % (0.23 г, 0.25 ммоль). $\text{C}_{47}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{PSi}_2\text{Lu}$ (931.37): вычислено (%) С, 60.56; Н, 6.81; N, 4.51; Lu, 18.77; найдено (%): С, 60.43; Н, 6.92; N, 4.59; Lu, 18.85. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 298 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -0.37 (д., $^2J_{\text{H-H}} = 11.6$, 2 Н, CH_2SiMe_3), -0.23 (д., $^2J_{\text{H-H}} = 11.6$, 2 Н, CH_2SiMe_3) 0.11 (с., 18 Н, SiMe_3), 0.72 (с., 9 Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.14 (с., 3 Н, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 2.46 (с., 3 Н, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 2.49 (с., 3 Н, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{P}$), 2.55 (с., 3 Н, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{P}$), 6.61–7.10 (м., 15 Н, Ar–H), 7.24 (уш. с., 3 Н, Ar–H), 8.31 (уш. с., 2 Н, Ar–H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , 298 К, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.2 (CH_2SiMe_3), 21.4 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 22.0 (д., $J_{\text{C-P}} = 1.6$, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{P}$), 22.3 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{P}$), 30.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.6 (CH_2SiMe_3), 120.6 (д., $J_{\text{C-P}} = 12.8$), 122.2 (д., $J_{\text{C-P}} = 101.2$), 125.1, 125.7 (д., $J_{\text{C-P}} = 3.9$), 126.3, 127.3 (д., $J_{\text{C-P}} = 7.9$), 129.1, 129.5, 129.7 (д., $J_{\text{C-P}} = 3.4$), 130.2 (д., $J_{\text{C-P}} = 3.3$), 131.8 (д., $J_{\text{C-P}} = 10.3$), 131.9, 133.1, 133.2 (д., $J_{\text{C-P}} = 2.5$), 133.4, 134.2 (д., $J_{\text{C-P}} = 8.2$), 141.4 (д., $J_{\text{C-P}} = 8.4$), 145.1, 153.7 (д., $J_{\text{C-P}} = 3.0$) (Ar–C), 182.9 (NCN). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , 298 К, δ , м.д.): 23.7. ИК (KBr): 1580 (с), 1555 (с), 1401 (с), 1253 (с), 1208 (с), 1176 (с), 1126 (ср), 1111 (с), 1099 (с), 1069 (ср), 1025 (с), 978 (с), 950 (ср), 913 (сл), 864 (с), 802 (с), 767 (с), 752 (с), 740 (с), 735 (с).

Синтез [(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)NC(tBu)N(C_6H_4 -2-OMe)]Sc($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -2-NMe $_2$) $_2$ (10**).**

К раствору амидина (2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}$)C(tBu)NH(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (0.21 г, 0.66 ммоль) в 10 мл толуола добавили раствор $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -2-NMe $_2$) $_3$ (0.30 г, 0.66 ммоль) в 10 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч при 25 °С. Летучие вещества удаляли в вакууме. Перекристаллизация твердого остатка из смеси THF/гексан (1:5) позволила получить светло-желтые кристаллы с выходом 70 % (0.29 г). $\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{ScN}_4\text{O}$ (622.40 г/моль): вычислено (%) С, 73.29; Н, 7.93; N, 9.00; Sc, 7.22; найдено (%): С, 73.53; Н, 7.73; N, 8.72; Lu, 7.09. ^1H ЯМР (400 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.85 (с., 9 Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.74 (с., 4 Н, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -

2-N(CH₃)₂); 2.18 (с., 12 H, CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂); 2.27 (с., 6 H, C₆H₃(CH₃)₂); 3.45 (с., 3 H, C₆H₄-2-OCH₃); 6.00, 6.51 (д., ³J_{H-H} = 8.1, 2 H, C₆H₄-2-OCH₃); 6.68–7.21 (м., 13 H, C₆H₃(CH₃)₂, C₆H₄-2-OCH₃, CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂). ¹³C ЯМР (100 МГц, 25 °С, C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 19.3 (C₆H₃(CH₃)₂); 29.8 (C(CH₃)₃); 44.2 (C(CH₃)₃); 45.9 (CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂); 47.2 (CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂); 54.5 (C₆H₄-2-OCH₃); 109.6; 118.6; 120.1; 120.5; 123.5; 124.4; 126.9; 128.0; 129.5; 130.0; 131.5; 133.0; 137.9; 145.9; 147.1; 147.7; 154.7 (CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂, C₆H₄-2-OCH₃, C₆H₃(CH₃)₂); 182.5 (NCN). ИК (KBr): 16662 (с), 1592 (с), 1417 (с), 1296 (с), 1259 (с), 1211 (с), 1178 (с), 1158 (с), 1096 (с), 1051 (с), 1031 (с), 961 (сп), 946 (с), 924 (сп), 842 (сп), 806 (с), 763 (с), 749 (с), 693 (сп), 645 (сп), 594 (сп), 569 (сп), 496 (с).

Синтез [(2,6-Ме₂С₆Н₃)NC(tBu)N(C₆Н₄-2-ОМе)]Y(CH₂С₆Н₄-2-NМе₂)₂ (11).

К раствору амидина (2-МеОС₆Н₄Н)С(tBu)NH(2,6-Ме₂С₆Н₃) (0.24 г, 0.76 ммоль) в 10 мл толуола добавляли раствор Y(CH₂С₆Н₄-2-NМе₂)₃ (0.37 г, 0.76 ммоль) в 10 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч при 25 °С. Летучие вещества удаляли в вакууме. Перекристаллизацией твердого остатка из смеси THF/гексан (1:5) получен светло-желтый мелкокристаллический порошок **11** с выходом 68 % (0.36 г). С_{41.5}Н₅₃YN₄O (712.79 г/моль): вычислено (%) С, 69.93; Н, 7.49; N, 7.86; Y, 12.47; найдено (%): С, 69.70; Н, 7.65; N, 7.59, Y, 12.34. ¹H ЯМР (400 МГц, 25 °С, C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 0.88 (с., 9 H, C(CH₃)₃); 1.73 (с., 4 H, CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂); 2.08 (с., 12 H, CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂); 2.23 (с., 6 H, C₆H₃(CH₃)₂); 3.47 (с., 3 H, C₆H₄-2-OCH₃); 6.52 (д., ³J_{H-H} = 7.5, 1 H, C₆H₄-2-OCH₃); 6.74–7.12 (м., 14 H, (C₆H₃(CH₃)₂, C₆H₄-2-OCH₃, CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂). ¹³C ЯМР (100 МГц, 25 °С, C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 19.4 (C₆H₃(CH₃)₂); 29.8 (C(CH₃)₃); 44.2 (C(CH₃)₃); 44.4 (CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂); 46.2 (д., ¹J_{Y-C} = 27.8, CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂); 54.9 (C₆H₄-2-OCH₃); 109.8, 119.2, 119.7, 120.3, 123.0, 123.1, 123.7, 126.9, 127.4, 129.4, 131.5, 132.1, 139.2, 141.0, 143.8, 148.0, 155.0 (CH₂C₆H₄-2-N(CH₃)₂, C₆H₄-2-OCH₃, C₆H₃(CH₃)₂); 181.0 (NCN). ИК (KBr): 1665 (сп), 1587 (с), 1400 (с), 1295 (с), 1261 (с), 1208 (с), 1182 (с), 1169 (сп), 1111 (с), 1040 (с), 1027 (с), 985 (сп), 945 (с), 919 (с), 880 (с), 830 (с), 812 (с), 772 (с), 756 (с), 696 (с), 633 (с), 591 (с), 570 (с), 481 (с).

Синтез [2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NC₆H₃*i*Pr₂-2,6]Y(CH₂SiMe₃)₂THF (**13**).

К раствору триазапентадиена **12** (0.19 г, 0.35 ммоль) в гексане (15 мл) добавляли раствор (Me₃SiCH₂)₃Y(THF)₂ (0.18 г, 0.35 ммоль) в гексане (15 мл). Реакционную смесь перемешивали при 0 °С в течение 1 часа, после чего нагревали до комнатной температуры и перемешивали еще 30 мин. Раствор концентрировали в вакууме и охлаждали до -20 °С. Комплекс **13** был выделен в виде ярко-желтого кристаллов с выходом 58 % (0.18 г). C₅₀H₇₄YN₃OSi₂ (878.22 г/моль): вычислено (%) С, 68.38; Н, 8.49; N, 4.78; Y, 10.12; найдено (%): С, 68.11; Н, 8.64; N, 4.62, Y, 10.03. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 25 °С, δ, м.д., J/Гц): -0.20 (с., 4H, CH₂SiMe₃), 0.36 (с., 18H, CH₂SiMe₃), 0.98 (д., ³J_{H-H} = 6.8, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.32 (д., ³J_{H-H} = 6.8, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.43 (м., 4 H, β-CH₂, THF), 3.45 (септ., ³J_{H-H} = 6.8, 4 H, CH(CH₃)₂), 3.75 (м., 4 H, α-CH₂, THF), 6.60 (м., 3 H, Ar-H), 6.67 (т., ³J_{H-H} = 7.5, 4 H, Ar-H), 7.00 (м., 5 H, Ar-H), 7.10 (д., ³J_{H-H} = 7.5, 4 H, Ar-H). ¹³C ЯМР (100 МГц, 25 °С, C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 4.8 (CH₂SiMe₃), 23.3 (CH(CH₃)₂), 25.6 (β-CH₂, THF), 25.7 (CH(CH₃)₂), 28.5 (CH(CH₃)₂), 37.1 (д., J_{Y-C} = 38.4, CH₂SiMe₃), 68.9 (α-CH₂, THF), 123.5, 124.3, 127.5, 128.4, 129.1, 137.8, 140.0, 144.1 (Ar-C); 169.2 (NCN). ИК (KBr): 1603 (ср), 1580 (ср), 1504 (с), 1309 (с), 1250 (с), 1236 (с), 1177 (сл), 1157 (сл), 1135 (ср), 1095 (с), 1073 (ср), 1028 (с), 859 (с), 777 (с), 766 (с), 695 (с), 670 (ср).

Синтез [2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NC₆H₃*i*Pr₂-2,6]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF (**14**).

К раствору триазапентадиена **12** (0.20 г, 0.37 ммоль) в гексане (15 мл) добавляли раствор (Me₃SiCH₂)₃Lu(THF)₂ (0.24 г, 0.37 ммоль) в гексане (15 мл). Реакционную смесь перемешивали при 0 °С в течение 1 часа, после чего нагревали до комнатной температуры и перемешивали еще 30 мин. Раствор концентрировали в вакууме и охлаждали до -20 °С. Комплекс **14** был выделен в виде ярко-желтого кристаллов с выходом 62 % (0.22 г). C₅₀H₇₄LuN₃OSi₂ (964.27 г/моль): вычислено (%) С, 62.28; Н, 7.74; N, 4.36; Lu, 18.14; найдено (%): С, 62.04; Н, 7.80; N, 4.17, Lu, 18.02. ¹H ЯМР (400 МГц, 25 °С, C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): -0.29 (с., 4 H, CH₂SiMe₃), 0.37 (с., 18 H, CH₂SiMe₃), 1.01 (д., ³J_{H-H} = 5.6, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.19

(м., 4 Н, β -CH₂, THF), 1.26 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$, 12 Н, CH(CH₃)₂), 3.37 (м., 4 Н, CH(CH₃)₂), 3.74 (м., 4 Н, α -CH₂, THF), 6.71–7.34 (м., 16 Н, Ar-H). ¹³C ЯМР (100 МГц, C₆D₆, 25 °C): 4.6 (CH₂SiMe₃), 23.2 (CH(CH₃)₂), 25.0 (β -CH₂, THF), 25.2 (CH(CH₃)₂), 28.6 (CH(CH₃)₂), 46.3 (CH₂SiMe₃), 70.4 (α -CH₂, THF), 122.6, 123.6, 124.5, 128.9, 129.0, 137.1, 140.0, 143.8 (Ar-C); 176.9 (NCN) м.д. ИК (KBr): 1600 (с), 1577 (с), 1507 (с), 1312 (с), 1249 (с), 1239 (с), 1180 (сл), 1158 (сл), 1135 (сп), 1095 (с), 1070 (сп), 1022 (с), 853 (с), 774 (с), 765 (с), 740 (с), 698 (с), 673 (с).

Синтез [μ^2 -2,6-iPr₂C₆H₃NC(Ph)N}Sc(CH₂SiMe₃)THF]₂ (**15**).

К раствору триазапентадиена **12** (0.20 г, 0.37 ммоль) в толуоле (20 мл) добавляли раствор (Me₃SiCH₂)₃Sc(THF)₂ (0.17 г, 0.37 ммоль) в толуоле (20 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20 °C в течение 12 часов. Толуольный раствор медленно концентрировали в вакууме при комнатной температуре. Комплекс **15** был выделен в виде светло-желтых кристаллов с выходом 43 % (0.08 г). C₅₄H₈₂N₄O₂Sc₂Si₂ (965.34 г/моль): вычислено (%) C, 67.19; H, 8.56; N, 5.80; Sc, 9.31; найдено (%): C, 66.97; H, 8.71; N, 5.68, Sc, 9.22. ¹H ЯМР (400 МГц, 25 °C, C₆D₆, δ , м.д., J/Гц): 0.35 (с., 18 Н, CH₂SiMe₃), 0.50 (уш. с., 2 Н, CH₂SiMe₃), 0.55 (уш. с., 2 Н, CH₂SiMe₃), 0.99 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 12 Н, CH(CH₃)₂), 1.24 (м., 20 Н, вместе CH(CH₃)₂, β -CH₂, THF), 3.40 (серт., $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 4 Н, CH(CH₃)₂), 3.92 (м., 8 Н, α -CH₂, THF), 6.64–6.84 (м., 7 Н, Ar-H), 7.00 (м., 5 Н, Ar-H), 7.35 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Гц, 4 Н, Ar-H). ¹³C ЯМР (100 МГц, 25 °C, C₆D₆), δ 4.0 (CH₂SiMe₃), 23.3, 25.2 (CH(CH₃)₂), 25.9 (β -CH₂, THF), 28.5 (CH(CH₃)₂), 47.0 (CH₂SiMe₃), 70.2 (α -CH₂, THF), 123.6, 124.3, 124.6, 125.2, 127.2, 129.0, 129.2, 130.9, 136.6, 140.0, 142.7 (Ar-C); 175.5 (NCN) м.д. ИК (KBr): 1677 (сл), 1591 (сп), 1549 (с), 1308 (сп), 1263 (сл), 1247(сп), 1230 (с), 1180 (сп), 1155 (сп), 1116 (с), 1071 (сп), 1033 (с), 971 (сп), 921 (сл), 860 (с), 810 (с), 777 (сп), 727 (с), 699 (сп), 660 (сп), 635 (сп), 588 (с).

2,6-iPr₂C₆H₃N=C(Ph)CH₂SiMe₃.

¹H ЯМР (400 МГц, 25 °C, C₆D₆, δ , м.д., J/Гц): 0.24 (с., 9Н, CH₂SiMe₃), 0.95 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 6 Н, CH(CH₃)₂), 1.35 (с, 2 Н, CH₂SiMe₃ вместе с β -CH₂, THF), 1.38

(d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.64 (серт., $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.63–7.39 (м., 8 H, Ar–H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д.): 3.9 (CH_2SiMe_3), 24.1, 25.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.2 (CH_2SiMe_3), 124.1, 127.2, 129.4, 129.7, 131.5, 142.4, 143.3, 145.1 (Ar–C); 184.3 (NC). MS (EI): $m/z = 351.6$ [M^+].

Реакция **[2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NC₆H₃*i*Pr₂-2,6]Lu(CH₂SiMe₃)₂THF** с **[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]**.

В главбоксе в ЯМР-трубку к раствору **[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]** (19.2 мг, 20.7 ммоль) C_6D_6 (0.3 мл) был добавлен раствор **14** (20 мг, 20.7 ммоль) в C_6D_6 (0.3 мл) при 25 °С. ^1H ЯМР (200 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$) **[[2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Ph)NC(Ph)NC₆H₃*i*Pr₂-2,6}Lu(CH₂SiMe₃)(THF)][B(C₆F₅)₄]**: – 0.18 (с., 2 H, CH_2SiMe_3), 0.31 (с., 9 H, CH_2SiMe_3), 0.99 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ вместе с $\beta\text{-CH}_2$, THF), 3.64 (м., 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ вместе с $\alpha\text{-CH}_2$, THF), 6.95–7.07 (м., 16 H, Ar–H вместе с $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$); $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$: –0.22 (с., 9 H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.05 (с., 2 H, CH_2SiMe_3), 6.95–7.07 (м., 9 H, *m*-Ph и *p*-Ph), 7.31 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$, 6 H, *o*-Ph).

Синтез [Pzl^{Me}₂CP(O)Ph₂]Sc(CH₂SiMe₃)₂THF (17).

К раствору лиганда **16** (0.25 г, 0.62 ммоль) в толуоле (10 мл) добавляли раствор $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Sc}(\text{THF})_2$ (0.28 г, 0.62 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при 0 °С в течение 2 часов. Медленное охлаждение концентрированной реакционной смеси до –20 °С приводило к образованию прозрачных кристаллов с выходом 63 % (0.27 г). $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2\text{PScSi}_2$ (694.93 г/моль): вычислено (%) С, 60.49; Н, 7.83; N, 8.06; Sc, 6.47; найдено (%): С, 60.36; Н, 7.87; N, 8.00, Sc, 6.52. ^1H ЯМР (300 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.15 (с., 4 H, CH_2SiMe_3), 0.33 (с., 18 H, CH_2SiMe_3), 1.32 (м., 4 H, $\beta\text{-CH}_2$, THF), 2.13 (с., 6 H, $\text{Pzl}(\text{CH}_3)_2$), 2.19 (с., 6 H, $\text{Pzl}(\text{CH}_3)_2$), 3.67 (м., 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$, THF), 5.53 (с., 2H, CH_{Pzl}) 6.94–7.07 (м., 6 H, Ar–H), 7.95 (м., 4 H, Ar–H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, C_6D_6), δ 4.8 (CH_2SiMe_3), 11.4, 13.6 ($\text{Pzl}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($\beta\text{-CH}_2$, THF), 37.2 (CH_2SiMe_3), 71.8 ($\alpha\text{-CH}_2$, THF), 106.3, 125.1, 126.3, 126.9, 127.3, 128.2, 129.2, 130.3, 131.9, 133.6 (д., $J_{\text{C-P}}$

= 8.2), 144.9 (д., $J_{C-P} = 8.2$), 148.2 (Ar-C) м.д. ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , 298 К, δ , м.д.): 39.9. ИК (KBr): 1975 (ср), 1961 (ср), 1920 (ср), 1906 (ср), 1832 (ср), 1769(ср), 1733 (ср), 1668 (ср), 1582 (сл), 1545 (с), 1320 (ср), 1274 (ср), 1251 (ср), 1235 (ср), 1182 (ср), 1158 (ср), 1120 (с), 1070 (ср), 1058 (ср), 1039 (с), 1017 (с), 988 (ср), 967 (ср), 924 (сл), 862 (с), 813 (ср), 775 (ср), 698 (ср), 672 (сл), 667 (сл), 640 (сл), 636 (сл), 580 (с), 556 (с), 523 (с), 486 (с).

Синтез $[PzI^{Me_2}CP(O)Ph_2]Y(CH_2SiMe_3)_2THF$ (18).

К раствору лиганда **16** (0.22 г, 0.54 ммоль) в толуоле (10 мл) добавляли раствор $(Me_3SiCH_2)_3Y(THF)_2$ (0.27 г, 0.54 ммоль) в толуоле (10 мл) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. Медленное охлаждение концентрированной реакционной смеси до -20 °С приводило к образованию прозрачных кристаллов с выходом 70 % (0.28 г). $C_{35}H_{54}N_4O_2PYSi_2$ (738.88 г/моль): вычислено (%) С, 56.89; Н, 7.37; N, 7.58; Y, 12.03; найдено (%): С, 56.75; Н, 7.51; N, 7.49, Sc, 12.11. 1H ЯМР (400 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): -0.10 (уш. с., 4 Н, CH_2SiMe_3), 0.61 (с., 18 Н, CH_2SiMe_3), 1.36 (м., 4 Н, β - CH_2 , THF), 2.10 (с., 6 Н, $PzI(CH_3)_2$), 2.15 (с., 6 Н, $PzI(CH_3)_2$), 3.60 (м., 4 Н, α - CH_2 , THF), 5.40 (с., 2Н, CH_{PzI}) 6.95–7.02 (м., 2 Н, Ar-H), 7.04–7.06 (м., 4 Н, Ar-H), 8.07 (м., 4 Н, Ar-H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, C_6D_6), δ 5.0 (CH_2SiMe_3), 12.3, 14.6 ($PzI(CH_3)_2$), 25.2 (β - CH_2 , THF), 30.9 (д., $J_{Y-C} = 38.7$, CH_2SiMe_3), 70.7 (α - CH_2 , THF), 105.1, 125.8, 127.9, 128.1, 128.2, 128.6, 129.3, 131.5, 132.7 (д., $J_{C-P} = 8.4$), 145.2 (д., $J_{C-P} = 8.4$), 148.8 (Ar-C) м.д. ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , 298 К, δ , м.д.): 34.4. ИК (KBr): 1980 (ср), 1965 (ср), 1917 (ср), 1902 (ср), 1823 (ср), 1776(ср), 1736 (ср), 1678 (ср), 1589 (сл), 1550 (с), 1311 (ср), 1263 (ср), 1245 (ср), 1232 (ср), 1179 (ср), 1156 (ср), 1119 (с), 1074 (ср), 1052 (ср), 1035 (с), 1019 (с), 985 (ср), 969 (ср), 922 (сл), 859 (с), 814 (ср), 775 (ср), 696 (ср), 675 (сл), 662 (сл), 641 (сл), 633 (сл), 588 (с), 559 (с), 528 (с), 478 (с).

Синтез $[PzI^{Me_2}CP(O)Ph_2]Er(CH_2SiMe_3)_2THF$ (19).

К раствору лиганда **16** (0.12 г, 0.30 ммоль) в толуоле (10 мл) добавляли раствор $(Me_3SiCH_2)_3Er(THF)_2$ (0.17 г, 0.30 ммоль) в толуоле (10 мл) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. Медленное охлаждение

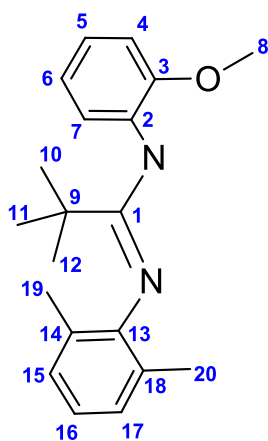
концентрированной реакционной смеси до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводило к образованию розовых кристаллов с выходом 72 % (0.19 г). $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2\text{PErSi}_2$ (909.36 г/моль): вычислено (%) С, 55.47; Н, 6.87; N, 6.16; Er, 18.39; найдено (%): С, 55.35; Н, 6.93; N, 6.19, Er, 18.45. ИК (KBr): 1988 (ср), 1967 (ср), 1901 (ср), 1686 (ср), 1605(ср), 1589 (сл), 1553 (с), 1310 (ср), 1266 (ср), 1224 (ср), 1230 (ср), 1181 (ср), 1158 (ср), 1119 (с), 1098 (сл), 1077 (ср), 1053 (ср), 1035 (с), 998 (ср), 969 (ср), 861 (с), 815 (сл), 785 (ср), 751 (с), 678 (ср), 664 (сл), 638 (сл), 591 (сл), 562 (с), 530 (с), 481 (с).

Синтез $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (20).

К раствору лиганда **16** (0.37 г, 0.91 ммоль) в толуоле (15 мл) добавляли раствор $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Er}(\text{THF})_2$ (0.53 г, 0.91 ммоль) в толуоле (15 мл) при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. Медленное охлаждение концентрированной реакционной смеси до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводило к образованию прозрачных кристаллов с выходом 69 % (0.52 г). $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2\text{PLuSi}_2$ (824.94 г/моль): вычислено (%) С, 50.96; Н, 6.60; N, 6.79; Lu, 21.21; найдено (%): С, 50.81; Н, 6.74; N, 6.67, Lu, 21.30. ^1H ЯМР (400 МГц, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): ^1H ЯМР (400 МГц, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): -0.28 (с., 4 Н, CH_2SiMe_3), 0.51 (с., 18 Н, CH_2SiMe_3), 1.36 (м., 4 Н, $\beta\text{-CH}_2$, THF), 2.13 (с., 6 Н, $\text{PzI}(\text{CH}_3)_2$), 2.19 (с., 6 Н, $\text{PzI}(\text{CH}_3)_2$), 3.60 (м., 4 Н, $\alpha\text{-CH}_2$, THF), 5.48 (с., 2Н, CH_{PzI}) $6.95\text{--}7.11$ (м., 6 Н, Ar-H), 8.11 (м., 4 Н, Ar-H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6), δ 5.4 (CH_2SiMe_3), 11.9 , 13.8 ($\text{PzI}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 ($\beta\text{-CH}_2$, THF), 31.1 (CH_2SiMe_3), 70.9 ($\alpha\text{-CH}_2$, THF), 105.8 , 126.0 , 127.1 , 128.2 , 128.8 , 129.4 , 130.2 , 132.0 , 133.5 (д., $J_{\text{C-P}} = 8.4$), 145.4 (д., $J_{\text{C-P}} = 8.4$), 149.2 (Ar-C) м.д. ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , 298 K , δ , м.д.): 31.7 . ИК (KBr): 1992 (ср), 1974 (ср), 1919 (ср), 1900 (ср), 1830 (с), 1776(ср), 1740 (ср), 1675 (ср), 1582 (сл), 1546 (с), 1305 (ср), 1261 (ср), 1240 (ср), 1227 (ср), 1174 (ср), 1150 (ср), 1114 (с), 1081 (ср), 1052 (ср), 1037 (с), 1017 (с), 980 (ср), 963 (ср), 927 (сл), 862 (с), 814 (ср), 777 (ср), 691 (ср), 670 (сл), 660 (сл), 641 (сл), 628 (сл), 589 (с), 556 (с), 522 (с), 477 (с).

Синтез $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ (21).

Раствор $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ (0.46 г, 0.81 ммоль) в 20 мл ТГФ добавляли к



раствору амидина (2- $MeOC_6H_4N$) $C(tBu)NH(2,6-Me_2C_6H_3)$ (**9**)

(0.51 г, 1.63 ммоль) в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь

перемешивали в течение 24 ч при 60 °С и летучие вещества

удаляли в вакууме. Перекристаллизацией твердого остатка

из смеси ТГФ/гексан (1:5) получено соединение **21** в виде

желтых прозрачных кристаллов с выходом 76 % (0.54 г).

$C_{46}H_{68}YN_5O_2Si_2$ (868.14 г/моль): вычислено (%): С, 63.64; Н,

7.90; N, 8.07; Y, 10.24; найдено (%): С, 63.38; Н, 7.62; N,

7.81, Y, 10.09. 1H ЯМР (400 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): 0.41 (с., 18 Н,

$Si(CH_3)_3$); 1.12 (с., 18 Н, $H^{10,11,12}$); 2.19 (с., 12 Н, $H^{19,20}$); 3.71 (с., 6 Н, H^8); 6.01 (д., 3J

= 8.2, 2 Н, H^7); 6.53 (т., 2 Н, $^3J = 8.2$, H^{16}); 6.72 (м., 8 Н, $H^{5,6,15,17}$); 7.06 (д., $^3J = 8.2$, 2

Н, H^4). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): 6.1 (с., $Si(CH_3)_3$); 21.4 (с.,

$C^{19,20}$); 29.8 (с., $C^{10,11,12}$); 41.0 (с., C^9); 58.3 (с., C^8); 110.5 (с., C^7); 120.9 (с., C^{16}); 122.5

(с., $C^{5,6}$); 123.2 (с., C^4); 123.7 (с., $C^{14,18}$); 131.2 (с., $C^{15,17}$); 136.5 (с., C^{13}); 148.3 (с.,

C^2); 151.0 (с., C^3); 180.0 (с., C^1). ИК (KBr): 1649 (с), 1594 (с), 1572 (с), 1302 (с),

1252 (сл), 1219 (ср), 1169 (с), 1094 (ср), 177 (сл), 1052 (ср), 1021 (с), 955 (с), 885

(сл), 871 (с), 841 (с), 813 (с), 760 (с), 660 (с), 602 (с), 577 (ср), 555 (сл).

Синтез [2- $MeOC_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)$] $_2YOtBu$

В главбоксе в ЯМР-ампулу наливали раствор соединения **21** (0.047 г, 0.05 ммоль)

в толуоле (1 мл), и затем добавляли толуольный раствор $tBuOH$ (0.004 г, 0.05

ммоль). Реакционную смесь оставили на 2 ч при комнатной температуре. Летучие

вещества удаляли в вакууме, а твердый остаток растворяли в бензоле- d_6 . 1H ЯМР

(200 МГц, 25 °С, C_6D_6) δ : 1.02 (с, 9 Н, $OS(CH_3)_3$); 1.33, 1.39 (с, 18 Н, $H^{10,11,12}$); 2.14

(уш. с, 12 Н, $H^{19,20}$); 3.17, 3.30 (с, 6 Н, H^8); 6.10 (д, $^3J = 7.9$ Гц, 1 Н, H^7); 6.33 (м, 3 Н,

$H^{7,16}$); 6.72 (м, 9 Н, $H^{4,5,6,15,17}$); 7.06 (д, $^3J = 7.9$ Гц, 1 Н, H^4). ^{13}C ЯМР (50 МГц, 25 °С,

C_6D_6), δ : 20.3 (с, $C^{19,20}$); 29.9 (с, $C^{10,11,12}$); 34.9 (с, $OS(CH_3)_3$); 43.1 (с, C^9); 56.5 (с,

C^8); 58.8 (с, C^8); 71.4 (д, $^1J_{YC} = 5.4$ Гц, $OS(CH_3)_3$); 109.9 (с, C^7); 120.8 (с, C^{16}); 121.8

(с, C^{5,6}); 122.1 (с, C⁴); 124.9 (с, C^{14,18}); 130.7 (с, C^{15,17}); 140.1 (с, C¹³); 147.9 (с, C²); 152.4 (с, C³); 177.7 (с, C¹) м.д.

Синтез [(2-МеОС₆Н₄Н)С(^tВu)N(2,6-Ме₂С₆Н₃)₂SmN(SiMe₃)₂ (22).

Раствор Sm[N(SiMe₃)₂]₃ (0.43 г, 0.68 ммоль) в 20 мл ТГФ добавляли к раствору амидина (2-МеОС₆Н₄Н)С(^tВu)NH(2,6-Ме₂С₆Н₃) (0.42 г, 1.35 ммоль) в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при 60 °С и летучие вещества удаляли в вакууме. Перекристаллизацией твердого остатка из смеси ТГФ/гексан (1:5) было получено соединение **22** в виде желтых прозрачных кристаллов с выходом 68 % (0.43 г). Значение эффективного магнитного момента комплекса **22** измеряли с помощью метода Эванса: $\mu_{\text{eff}} = 1.4 \mu_{\text{B}}$ (298 К, THF) [204]. C₄₆H₆₈SmN₅O₂Si₂ (929.60 г/моль): вычислено (%): С, 59.43; Н, 7.37; N, 7.53; Sm, 16.17; найдено (%): С, 59.19; Н, 7.12; N, 7.64, Sm, 16.03. ¹Н ЯМР (400 МГц, 25 °С, C₆D₆, δ , м.д., J/Гц): 0.22 (с., 18 Н, Si(CH₃)₃); 1.26 (с., 18 Н, Н^{10,11,12}); 2.19 (с., 12 Н, Н^{19,20}); 3.22 (с., 6 Н, Н⁸); 5.88 (т., 2 Н, ³J = 7.8 Гц, Н¹⁶); 6.20 (д., ³J = 7.8 Гц, 2 Н, Н⁷); 6.17–6.98 (м., 8 Н, Н^{4,5,15,17}); 6.99 (т., ³J = 7.8 Гц, 2 Н, Н⁶). ¹³С ЯМР (100 МГц, 25 °С, C₆D₆, δ , м.д., J/Гц): 4.9 (с, Si(CH₃)₃); 18.9 (с, C^{19,20}); 29.3 (с, C^{10,11,12}); 43.6 (с, C⁹); 54.9 (с, C⁸); 111.0 (с, C⁷); 121.0 (с, C¹⁶); 122.3 (с, C^{5,6}); 123.5 (с, C⁴); 123.7 (с, C^{14,18}); 139.8 (с, C^{15,17}); 138.8 (с, C¹³); 148.1 (с, C²); 151.4 (с, C³); 182.1 (с, C¹). ИК (KBr): 1655 (с), 1594 (с), 1533 (ср), 1508 (сл), 1299 (сл), 1263 (ср), 1219 (ср), 1172 (ср), 1147 (ср), 1110 (ср), 1091 (сл), 1049 (ср), 1033 (ср), 944 (с), 757 (с), 741 (с).

Синтез [(2-МеОС₆Н₄Н)С(^tВu)N(2,6-Ме₂С₆Н₃)₂YBH₄ (23).

К раствору амидина (2-МеОС₆Н₄Н)С(^tВu)NH(2,6-Ме₂С₆Н₃) (0.28 г, 0.92 ммоль) в ТГФ (15 мл) приливали раствор n-BuLi в гексане (0.56 мл, 1.64 Н, 0.92 ммоль) при –70 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин, медленно нагревали до 25 °С и добавляли к раствору Y(BH₄)₃(ТГФ)₃ (0.16 г, 0.46 ммоль) в ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 72 ч при 60 °С. Летучие вещества удаляли в вакууме, а твердый остаток экстрагировали толуолом (2×25 мл). Собранные толуольные экстракты фильтровали и концентрировали в

вакууме. После перекристаллизации остатка из смеси толуол/гексан были получены бледно-желтые кристаллы **23** с выходом 61 % (0.40 г). $C_{40}H_{54}BN_4O_2Y$ (722.60 г/моль): вычислено (%) С, 66.49; Н, 7.53; N, 7.75; Y, 12.30; найдено (%): С, 66.34; Н, 7.66; N, 7.70, Y, 12.47. 1H ЯМР (400 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): 0.98–1.10 (уш. с, 4 Н, BH_4), 1.26 (с., 18 Н, $C(CH_3)_3$), 2.18 (с., 12 Н, 2,6- $(CH_3)_2C_6H_3$), 3.21 (с., 6 Н, $MeOC_6H_4N$), 6.33 (д.д., $^3J = 8.2$, 2 Н, 2- $MeOC_6H_4N$), 6.57 (м., 2 Н, 2,6- $Me_2C_6H_3$), 6.62–6.79 (м., 8 Н, 2- $MeOC_6H_4N$, 2,6- $Me_2C_6H_3$), 7.03 (м., 2 Н, 2- $MeOC_6H_4N$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): 20.1 (с., 2,6- $(CH_3)_2C_6H_3$), 28.6 (с., $C(CH_3)_3$), 42.2 (с., $C(CH_3)_3$), 56.9 (с., $CH_3OC_6H_4N$), 108.3 (с., 2- $MeOC_6H_4N$), 120.7 (с., 2,6- $Me_2C_6H_3$), 121.6 (с., 2- $MeOC_6H_4N$), 122.8 (с., 2- $MeOC_6H_4N$), 124.1 (с., 2,6- $Me_2C_6H_3$), 132.4 (с., 2,6- $Me_2C_6H_3$), 137.9 (с., 2,6- $Me_2C_6H_3$), 147.0 (с., 2- $MeOC_6H_4N$), 148.2 (с., 2- $MeOC_6H_4N$), 177.4 (с., NCN). ^{11}B ЯМР (400 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): –23.5. ИК (KBr): 2672 (с), 2639 (с), 2593 (с), 2517 (с), 1747 (ср), 1693 (ср), 1627 (с), 1585 (ср), 1346 (ср), 1282 (ср), 1231 (сл), 1147 (ср), 1098 (ср), 1054 (сл), 972 (ср), 950 (ср), 881 (с), 824 (сл), 756 (с).

Синтез [(2- $MeOC_6H_4N$)C(tBu)N(2,6- $Me_2C_6H_3$)] $_2$ Nd BH_4 (**24**).

К раствору амидина (2- $MeOC_6H_4N$)C(tBu)NH(2,6- $Me_2C_6H_3$) (0.43 г, 1.38 ммоль) в ТГФ (15 мл) приливали раствор n-BuLi в гексане (0.84 мл, 1.64 Н, 1.38 ммоль) при –70 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин, медленно нагревали до 25 °С и добавляли к раствору Nd(BH_4) $_3$ (ТГФ) $_3$ (0.28 г, 0.69 ммоль) в ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 72 ч при 60 °С. Летучие вещества удаляли в вакууме, а твердый остаток экстрагировали толуолом (2×25 мл). Собранные толуольные экстракты фильтровали и концентрировали в вакууме. После перекристаллизации остатка из смеси толуол/гексан были получены бледно-желтые кристаллы **24** с выходом 58 % (0.62 г). $C_{40}H_{54}BN_4O_2Nd$ (777.94 г/моль): вычислено (%) С, 61.76; Н, 7.00; N, 7.20; Nd, 18.54; найдено (%): С, 61.63; Н, 6.98; N, 7.18, Nd, 18.65. ИК (KBr): 2724 (с), 2669 (с), 2590 (с), 2582 (с), 1712 (ср), 1663 (ср), 1602 (с), 1594 (ср), 1303 (ср), 1258 (ср), 1224 (сл), 1153 (ср), 1093 (ср), 1030 (сл), 969 (ср), 938 (ср), 890 (с), 806 (сл), 738 (с).

Синтез $[\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2]\text{Y}(\text{BH}_4)_3[\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})]\text{Li}(\text{THF})_2$ (25**).**

Раствор 1,3,5-триазапентадиена **12** (0.35 г, 0.64 ммоль) в ТГФ (15 мл) обрабатывали раствором *n*-BuLi в гексане (0.48 мл, 1.33 Н, 0.64 ммоль) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин при 0 °С, медленно нагревали до 25 °С и добавляли к раствору $\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{TGF})_3$ (0.22 г, 0.69 ммоль) в ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при 60 °С. Летучие вещества удаляли в вакууме, а твердый остаток экстрагировали толуолом (2×25 мл). Собранные толуольные экстракты фильтровали и концентрировали в вакууме. После перекристаллизации остатка из смеси ТГФ/гексан были получены бледно-желтые кристаллы **25** с выходом 64 % (0.37 г). $\text{C}_{53}\text{H}_{80}\text{B}_3\text{LiN}_3\text{O}_2\text{Y}$ (919.48 г/моль): вычислено (%) С, 69.23; Н, 8.77; N, 4.57; Y, 9.67; найдено (%): С, 69.11; Н, 8.84; N, 4.43; Y, 9.69. ^1H ЯМР (400 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): 1.23–1.40 (уш. с, 12 Н, BH_4), 1.15 (д., $^3J_{\text{H-H}}=6.7$, 12 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (с., 8 Н, $\beta\text{-CH}_2$, THF), 1.65 (д., $^3J_{\text{H-H}}=6.7$, 12 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.07 (с. 3 Н, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) 3.59 (м., 8 Н, $\alpha\text{-CH}_2$, THF), 4.10 (серт., $^3J_{\text{H-H}}=6.7$, 4 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.59–6.74 (м., 6 Н, Ar–H), 6.98 (м., 3 Н, Ar–H), 7.03 (м., 6 Н, вместе Ar–H, MeC_6H_5), 7.10 (м., 4 Н, вместе Ar–H, MeC_6H_5), 7.33 (д., $^3J_{\text{H-H}}=7.4$, 2 Н, Ar–H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): 21.4 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($\beta\text{-CH}_2$, THF), 26.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 68.5 ($\alpha\text{-CH}_2$, THF), 123.6, 124.1, 124.6, 125.5, 126.7, 127.4, 128.5, 128.8, 129.3, 130.5, 131.7, 133.4, 137.8, 140.7, 143.4, 145.1 (Ar–C); 175.8 (NCN). ^7Li ЯМР (78 МГц, C_6D_6 , 25 °С, δ , м.д., J/Гц): –0.5. ^{11}B ЯМР (400 МГц, 25 °С, C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): –24.6. ИК (KBr): 2642 (с), 2474 (с), 2224 (с), 2163 (с), 1592 (с), 1571 (с), 1463 (с), 1376 (с), 1308 (с), 1255 (сл), 1240 (сп), 1185 (с), 1135 (с), 1098 (с), 1035 (с), 940 (сп), 917 (сп), 885 (сп), 851 (сл), 801 (с), 777 (с), 733 (с), 696 (с).

Синтез $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2)_2\text{NCH}_2(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})]\text{Y}(\text{BH}_4)_2$ (27**).**

К раствору $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2)_2\text{NCH}_2(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OH})$ (**26**) (0.39 г, 0.93 ммоль) в ТГФ (30 мл) приливали раствор *n*-BuLi в гексане (0.57 мл, 1.64 Н, 0.93 ммоль) при –70 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин, нагревали до

25 °С и добавляли к раствору $Y(BH_4)_3(TGF)_3$ (0.32 г, 0.93 ммоль) в ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при 60 °С. Летучие вещества удаляли в вакууме, а твердый остаток экстрагировали толуолом (2 × 25 мл). Собранные толуольные экстракты фильтровали и концентрировали в вакууме. После перекристаллизации продукта из толуола были получены желтые кристаллы **27** (0.37 г, 75 %). $C_{30.50}H_{46}B_2N_3OY$ (581.23 г/моль): вычислено (%) С, 60.60; Н, 7.91; N, 7.85; Y, 16.61; найдено (%): С, 60.23; Н, 7.82; N, 8.04, Y, 16.69. MS (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} (%)): 581.98 $[M]^+$ (17). 1H ЯМР (400 МГц, 25 °С, THF- d_8 , δ , м.д., $J/Гц$): 1.00–1.19 (уш. с., 8 Н, BH_4), 1.22 (с., 9 Н, $C(CH_3)_3$), 1.23 (с., 9 Н, $C(CH_3)_3$), 2.25 (с., 1 Н, $CH_3C_6H_5$), 3.89 (с., 2 Н, $CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 3.93 (с., 4 Н, $CH_2C_5H_4N$), 6.89 (д., $^3J = 8.0$, 2 Н, $CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 7.10 (м., 2 Н, $CH_3C_6H_5$), 7.14 (с., 1 Н, $CH_2C_5H_4N$), 7.19 (м., 1 Н, $CH_3C_6H_5$), 7.25 (уш. с., 2 Н, $CH_2C_5H_4N$), 7.66 (уш. с., 3 Н, $CH_2C_5H_4N$), 8.87–8.89 (м., 2 Н, $CH_2C_5H_4N$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, THF- d_8 , δ , м.д., $J/Гц$): 21.2 ($CH_3C_6H_5$), 30.8 ($C(CH_3)_3$), 32.5 ($C(CH_3)_3$), 34.6 ($C(CH_3)_3$), 35.7 ($C(CH_3)_3$), 63.6 ($CH_2C_5H_4N$), 64.0 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 123.9 (C_5H_4N), 124.7 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 125.9 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 126.2 (C_5H_4N), 129.7 ($CH_3C_6H_5$), 135.4 ($CH_3C_6H_5$), 140.1 (C_5H_4N), 151.5 (C_5H_4N), 158.5 (C_5H_4N), 162.1 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$). ^{11}B ЯМР (400 МГц, 25 °С, THF- d_8), δ : –25.3 м.д. ИК (KBr): 2447 (с), 2305 (с), 2272 (с), 2227 (с), 1605 (с), 1561 (ср), 1413 (сл), 1302 (с), 1260 (с), 1169 (ср), 1096 (с), 1044 (с), 1016 (с), 941 (ср), 916 (ср), 877 (ср), 835 (ср), 802 (с), 760 (ср), 730 (ср), 646 (ср), 532 (ср).

Синтез $[(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2O)]Nd(BH_4)_2$ (**28**).

Комплекс **28** (0.39 г) был получен с выходом 64 % по методике, аналогичной для синтеза комплекса **27**. Раствор лиганда **26** (0.43 г, 1.03 ммоль) в ТГФ (30 мл) обрабатывали раствором $n-BuLi$ в гексане (1.17 мл, 0.88 н., 1.03 ммоль), а затем был добавлен $Nd(BH_4)_3(TGF)_3$ (0.42 г, 1.03 ммоль), растворенный в ТГФ. $C_{27}H_{42}B_2N_3ONd$ (590.52 г/моль): вычислено (%) С, 54.92; Н, 7.17; N, 7.12; Nd, 24.43; найдено (%): С, 54.53; Н, 7.02; N, 7.24; Nd, 24.57. MS (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} (%)): 590.81 $[M]^+$ (20). ИК (KBr): 2422 (с), 2319 (с), 2266 (с), 2219 (с), 1605 (с),

1572 (ср), 1411 (сл), 1363 (с), 1299 (с), 1260 (с), 1241 (с), 1163 (ср), 1096 (с), 1046 (с), 1024 (с), 933 (ср), 913 (ср), 871 (ср), 835 (ср), 802 (с), 760 (ср), 744 (ср), 680 (ср), 646 (ср), 527 (ср).

Синтез $[(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2O)]Sm(BH_4)_2$ (**29**).

Комплекс **29** (0.277 г) был получен с выходом 69 % по методике, аналогичной для синтеза комплекса **27**. Раствор лиганда **26** (0.28 г, 0.67 ммоль) в ТГФ (30 мл) обрабатывали раствором *n*-BuLi в гексане (0.77 мл, 0.88 н., 0.67 ммоль), а затем был добавлен $Sm(BH_4)_3(THF)_3$ (0.27 г, 0.67 ммоль), растворенный в ТГФ. $C_{27}H_{42}B_2N_3OSm$ (596.68 г/моль): вычислено (%) С, 54.35; Н, 7.10; N, 7.04; Sm, 25.20; найдено (%): С, 54.16; Н, 7.01; N, 7.18, Sm, 25.41. MS (EI, 70 eV), *m/z* (I_{rel} (%)): 596.03 $[M]^+$ (20). 1H ЯМР (400 МГц, 25 °С, THF-*d*₈, δ , м.д., *J*/Гц): 1.34–1.45 (уш. с., 8 Н, BH_4), 1.51 (м., 9 Н, $C(CH_3)_3$), 1.53 (м., 9 Н, $C(CH_3)_3$), 2.30 (с., 3 Н, $CH_3C_6H_5$), 4.04 (уш. с., 2 Н, $CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 4.30 (уш. с., 2 Н, $CH_2C_5H_4N$), 4.47 (уш. с., 2 Н, $CH_2C_5H_4N$), 6.19 (д., $^3J_{H-H} = 8.0$, 1 Н, $CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$); 6.70 (м., 1 Н, $CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 7.11 (м., 3 Н, $CH_3C_6H_5$), 7.18 (м., 2 Н, $CH_3C_6H_5$), 7.59 (т., $^3J_{H-H} = 8.0$, 2 Н, $CH_2C_5H_4N$), 7.66 (м., 2 Н, $CH_2C_5H_4N$), 7.79–7.83 (м., 2 Н, $CH_2C_5H_4N$), 8.04 (м., 1 Н, $CH_2C_5H_4N$), 8.15 (м., 1 Н, $CH_2C_5H_4N$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, THF-*d*₈, δ , м.д., *J*/Гц): 21.55 ($CH_3C_6H_5$), 31.4 ($C(CH_3)_3$), 32.7 ($C(CH_3)_3$), 35.4 ($C(CH_3)_3$), 37.6 ($C(CH_3)_3$), 59.9($CH_2C_5H_4N$), 61.3 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 121.5 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 121.9 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 122.3 ($CH_2C_5H_4N$), 124.9 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 125.3 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 126.1 ($CH_3C_6H_5$), 126.4 ($CH_2C_5H_4N$), 128.9 ($CH_3C_6H_5$), 129.7 ($CH_3C_6H_5$), 138.4 ($CH_3C_6H_5$), 139.6 ($CH_2C_5H_4N$), 152.3 ($CH_2C_5H_4N$), 163.3 ($CH_2C_6H_2tBu_{2-3,5}$), 172.4 ($CH_2C_5H_4N$). ^{11}B ЯМР (400 МГц, 25 °С, THF-*d*₈), δ : –24.9 м.д. ИК (KBr): 2433 (с), 2308 (с), 2275 (с), 2219 (с), 1413 (сл), 1302 (ср), 1260 (с), 1169 (ср), 1096 (с), 1041 (с), 1021(с), 874 (ср), 802 (с), 724 (ср), 527 (ср).

Синтез $[Pz]^{Me_2}CP(O)Ph_2]Y(BH_4)_3Li(THF)_2$ (**30**).

К раствору **16** (0.29 г, 0.72 ммоль) в ТГФ (20 мл) добавляли раствор *n*-BuLi в гексане (0.64 мл, 1.12 Н, 0.72 ммоль) при –70 °С. Реакционную смесь

перемешивали в течение 20 мин, медленно нагревали до 25 °С и добавляли к раствору $Y(BH_4)_3(TGF)_3$ (0.25 г, 0.72 ммоль) в ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 72 ч при 60 °С. Летучие вещества удаляли в вакууме, а твердый остаток экстрагировали толуолом (2 × 25 мл). Собранные толуольные экстракты фильтровали и концентрировали в вакууме. После перекристаллизации твёрдого остатка из смеси толуол/гексан при -20 °С были получены желтые кристаллы **30** (0.35 г, 71 %). $C_{31}H_{52}B_3LiN_4O_3PY$ (687.99 г/моль): вычислено (%) С, 54.12; Н, 7.62; N, 8.14; Y, 12.92; найдено (%): С, 54.06; Н, 7.74; N, 8.08, Y, 12.97. 1H ЯМР (400 МГц, 25 °С, THF- d_8 , δ , м.д., J/Гц): 1.02 (уш. с., 12 Н, BH_4), 2.17 (с., 6 Н, $PzI(CH_3)_2$), 2.32 (с., 6 Н, $PzI(CH_3)_2$), 5.37 (с., 2Н, CH_{PzI}), 7.42–7.73 (м., 6 Н, Ar-H), 8.49–8.67 (м., 4 Н, Ar-H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, THF- d_8 , δ , м.д., J/Гц), 13.1, 15.8 ($PzI(CH_3)_2$), 26.5 (β - CH_2 , THF), 68.0 (α - CH_2 , THF), 102.7, 123.6, 124.6, 125.0, 126.1, 129.1 (д., $J_{C-P} = 8.5$), 130.7, 136.2, 139.6, 147.4 (д., $J_{C-P} = 8.5$), 149.1 (Ar-C). ^{11}B ЯМР (400 МГц, 25 °С, THF- d_8), δ : -30.1 м.д. 7Li ЯМР (78 МГц, THF- d_8 , 25 °С, δ , м.д., J/Гц): 2.0. ^{31}P ЯМР (162 МГц, THF- d_8 , 25 °С, δ , м.д.): -30.1. ИК (KBr): 2433 (с), 2341 (с), 2305 (с), 2228 (с), 1603 (с), 1569 (с), 1327 (с), 1252 (с), 1231 (с), 1158 (с), 1126 (с), 1107 (сл), 1039 (с), 994 (ср), 963 (с), 925 (сл), 877 (с), 789 (с), 780 (с), 750 (с), 728 (с), 691 (с), 680 (с), 673 (ср), 642 (сл), 576 (ср), 548 (с), 526 (с).

Синтез $[PzI^{Me_2}CP(O)Ph_2]Sm(BH_4)_3Li(THF)_2$ (**31**).

Комплекс **31** (0.25 г) был получен перекристаллизацией из смеси толуол/гексан при -20 °С с выходом 68 % по методике, аналогичной для синтеза комплекса **30**. Раствор лиганда **16** (0.20 г, 0.50 ммоль) в ТГФ (20 мл) обрабатывали раствором $n-BuLi$ в гексане (0.45 мл, 1.12 Н, 0.50 ммоль), а затем был добавлен $Sm(BH_4)_3(TGF)_3$ (0.20 г, 0.50 ммоль), растворенный в ТГФ. $C_{31}H_{52}B_3LiN_4O_3PSm$ (749.45 г/моль): вычислено (%) С, 49.68; Н, 6.99; N, 7.48; Sm, 20.06; найдено (%): С, 49.53; Н, 7.11; N, 7.36, Sm, 20.12. 1H ЯМР (400 МГц, 25 °С, THF- d_8 , δ , м.д., J/Гц): 0.99 (уш. с., 12 Н, BH_4), 2.20 (с., 6 Н, $PzI(CH_3)_2$), 2.40 (с., 6 Н, $PzI(CH_3)_2$), 5.40 (с., 2Н, CH_{PzI}), 7.51 (м., 4 Н, Ar-H), 7.90 (м., 2 Н, Ar-H), 8.67 (м., 4 Н, Ar-H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, 25 °С, THF- d_8 , δ , м.д., J/Гц), 13.4, 16.2 ($PzI(CH_3)_2$),

26.7 (β -CH₂, THF), 68.2 (α -CH₂, THF), 103.8, 123.8, 124.5, 125.5, 126.5, 129.3, 130.8 (д., $J_{C-P} = 9.2$), 131.3, 137.5, 140.6, 148.2 (д., $J_{C-P} = 9.2$), 149.3 (Ar-C). ¹¹B ЯМР (400 МГц, 25 °С, THF-d₈), δ : -28.7 м.д. ⁷Li ЯМР (78 МГц, THF-d₈, 25 °С, δ , м.д., J/Гц): 2.4 ³¹P ЯМР (162 МГц, THF-d₈, 25 °С, δ , м.д.): -28.7. ИК (KBr): 2421 (с), 2350 (с), 2311 (с), 2222 (с), 1589 (с), 1550 (с), 1305 (с), 1244 (с), 1225 (с), 1161 (с), 1118 (с), 1092 (сл), 1027 (с), 991 (сп), 961 (с), 916 (сл), 889 (с), 794 (с), 778 (с), 756 (с), 730 (с), 695 (с), 674 (с), 660 (сп), 636 (сл), 588 (сп), 559 (с), 530 (с).

Синтез [Pz]^{Me}₂CP(O)Ph₂Nd(BH₄)₃Li(THF)₂ (32).

Комплекс **33** (0.27 г) был получен перекристаллизацией из смеси толуол/гексан при -20 °С с выходом 62 % по методике аналогичной для синтеза комплекса **30**. Раствор лиганда **16** (0.24 г, 0.59 ммоль) в ТГФ (20 мл) обрабатывали раствором n-BuLi в гексане (0.53 мл, 1.12 Н, 0.59 ммоль), а затем был добавлен Nd(BH₄)₃(ТГФ)₃ (0.24 г, 0.59 ммоль), растворенный в ТГФ. С₃₁H₅₂B₃LiN₄O₃PNd (743.33 г/моль): вычислено (%) С, 50.09; Н, 7.05; N, 7.54; Nd, 19.40; найдено (%): С, 49.96; Н, 7.12; N, 7.47; Nd, 19.53. ИК (KBr): 2442 (с), 2358 (с), 2318 (с), 2229 (с), 1593 (с), 1559 (сп), 1549 (сл), 1307 (сп), 1258 (сл), 1181 (сп), 1152 (с), 1118 (с), 1079 (с), 1026 (с), 967 (с), 919 (сл), 890 (с), 793 (с), 722 (с), 560 (с), 746 (с), 531 (с).

Полимеризация изопрена.

Типичная процедура полимеризации проводилась в перчаточном боксе в атмосфере азота при комнатной температуре. Раствор 10 ммоль бората в толуоле (1.0 мл) добавлялся к раствору комплекса (10 ммоль) в толуоле (1.0 мл) в ампуле с магнитной мешалкой. Спустя 5 минут перемешивания реакционной смеси добавляли 10 кратный мольный избыток Al_iBu₃ (0.1 мл, 100 ммоль, 1 М раствор в толуоле) и изопрен. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре до тех пор, пока не наблюдалось увеличение вязкости. Выделяли полимер переосаждением этиловым спиртом из раствора в толуоле, затем сушили в вакууме до постоянной массы. Региоселективность была определена с помощью

^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии ЯМР. Гельпроникающая хроматография образцов полиизопрена проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ.

Гидросилилирование алкенов и алкинов.

Типичная процедура гидросилилирования алкенов и алкинов проводилась в перчаточном боксе в атмосфере азота при комнатной температуре. К раствору комплекса **13** (2 мол. %, 0.005 г, 0.006 ммоль) в C_6D_6 (1 мл) добавляли PhSiH_3 (0.037 мл, 0.3 ммоль) и стирол (0.034 мл, 0.3 ммоль). Ход реакции контролировали с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Конверсию и селективность определяли по спектрам ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ЯМР в соответствии с ранее известными данными для соединений $\text{PhHC}(\text{SiH}_2\text{Ph})\text{Me}$ [254, 266], $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{SiH}_2\text{Ph}$ [257], $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{CSiH}_2\text{Ph}$ [263, 266], (E)-гепт-1-ен-1-ил(фенил)силан [260], (Z)-фенил(стирил)силан [265], (E)-фенил(стирил)силан [259], 1,6-бис(фенилсилил)гексан [261, 266], (фенилсилилметил)циклопентан [261, 266], фенилсилациклогептан [268].

Полимеризация *rac*-лактида.

К комплексу **21** (8.7 мг, 10 ммоль.) в толуоле (1 мл) добавляли раствор *rac*-лактида (0.144 г, 1.0 ммоль) в толуоле (1 мл). Соотношение катализатора к мономеру: 1/100, 1/250, 1/500 и 1/1000. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре, пока не увеличивалась вязкость раствора и весь лактид не растворялся. Отбирали аликвоту реакционной смеси для определения конверсии методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Выделяли полимер переосаждением смесью ТГФ/вода (9/1) из раствора в толуоле, затем сушили на вакууме до постоянной массы. Гельпроникающая хроматография полимерных образцов проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ. Микроструктура полилактида определена с помощью ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии ЯМР.

Полимеризация ϵ -капролактона.

К комплексу **21** (8.7 мг, 10 ммоль.) в толуоле (1 мл) добавляли раствор ϵ -капролактона (0.114 г, 1.0 ммоль) в толуоле (1 мл). Соотношение катализатора к мономеру: 1/100, 1/250, 1/500 и 1/1000. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре, пока не увеличивалась вязкость раствора и весь лактид не растворялся. Отобрали аликвоту реакционной смеси для определения конверсии методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Выделяли полимер переосаждением смесью ТГФ/вода (9/1) из раствора в толуоле, затем сушили на вакууме до постоянной массы. Гельпроникающая хроматография полимерных образцов проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ.

Выводы

1. Синтезирован ряд новых N,N,O-, N,N,N-тридентатных амидинатных лигандов, содержащих в боковой цепи донорные дифенилфосфиноксидные $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ и иминофосфиновые $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NPh})$ группы.
2. Впервые получены и структурно охарактеризованы бис(алкильные) комплексы Y, Er и Lu, стабилизированные N,N,O-, N,N,N-амидинатными лигандами, содержащими донорные $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NPh})$ группы $\{2\text{-}[\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{NR}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$. Полученные бис(алкильные) комплексы в составе трехкомпонентных каталитических систем $\text{LLn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2/\text{Борат}/\text{Al}i\text{Bu}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$; Борат = $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$; $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) позволяют проводить полимеризацию изопрена с высокими скоростью и стереоселективностью (содержание 1,4-*цис* звеньев до 98.5 %).
3. Синтезированы и структурно охарактеризованы бис(*o*-диметиламинобензильные) комплексы скандия и иттрия $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-NMe}_2)_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$), содержащие тридентатный амидинатный лиганд с донорной $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ группой. Двух- $[\text{Ln}]/[\text{Борат}]$ и трехкомпонентные $[\text{Ln}]/[\text{Борат}]/[\text{Al}i\text{Bu}_3]$ системы на основе полученных комплексов продемонстрировали высокую эффективность в полимеризации изопрена и возможность получения полиизопренов с преимущественным содержанием 3,4-звеньев до 77.2 %.
4. Впервые продемонстрировано, что 1,3,5-триазапентадиенильный лиганд в полученных бис(алкильных) комплексах $[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2\text{-2,6}]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) координирован на ион Y^{3+} и Lu^{3+} ранее неизвестным $\kappa^2\text{-N,N}'$ «амидинатным» способом. Синтез аналогичного бис(алкильного) комплекса скандия приводит к разрыву C–N связи 1,3,5-триазапентадиена и образованию биядерного моноалкильного комплекса Sc^{3+} , координированного

дианионным амидинатным лигандом $\{[\mu^2-$
 $iPr_2C_6H_3NC(Ph)N]Sc(CH_2SiMe_3)(THF)\}_2$.

5. Получены и структурно охарактеризованы бис(алкильные) комплексы РЗМ, стабилизированные κ^3 -N,N,O-гетероскорпионатным лигандом с дифенилфосфиноксидной группой $[PzI^{Me_2}_2CP(O)Ph_2]M(CH_2SiMe_3)_2THF$ ($M = Sc, Y, Er, Lu$). Полученные соединения способны инициировать полимеризацию изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем $[Ln]/[Борат]/[Al_iBu_3]$ (Борат = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$), приводя к образованию полимеров с содержанием 1,4-*цис* звеньев до 97.1 %.
6. Синтезированы и структурно охарактеризованы амидные комплексы $[(2-MeOC_6H_4N)C(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]_2LnN(SiMe_3)_2$ ($Ln = Y, Sm$), содержащие тридентатный амидинатный лиганд с донорной C_6H_4OMe группой, проявляющие высокую каталитическую активность в полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона. Установлено, что наилучшие результаты в полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона были достигнуты при использовании системы $[(2-MeOC_6H_4N)C(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]_2LnN(SiMe_3)_2$ ($Ln = Y, Sm$)/5iPrOH, которая позволяет проводить полимеризацию в контролируемом режиме и получать полимеры с достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.3-1.9$).
7. Получены и структурно охарактеризованы боргидридные комплексы $[(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2O)]Ln(BH_4)_2$ ($Ln = Y, Nd, Sm$), координированные N,N,N,O-тетрадентатным фенолятным лигандом. Установлено, что полученные соединения являются эффективными инициаторами полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона. В случае *rac*-лактида полученные соединения наряду с высокой скоростью полимеризации обеспечивают высокую степень контроля над молекулярными массами и узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 1.1-1.5$).

8. Синтезированы и структурно охарактеризованы гетеробиметаллические боргидридные ate-комплексы $[\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2]\text{Y}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$, $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Ln}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$), стабилизированные N,N,N- и N,N,O-тридентатными лигандами. Установлено, что полученные соединения проявляют каталитическую активность в полимеризации *rac*-лактида в мягких условиях. Комплекс $[\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2]\text{Y}(\text{BH}_4)_3\text{Li}(\text{THF})_2$ продемонстрировал наилучшие результаты в полимеризации *rac*-лактида, обеспечивая высокую степень контроля над молекулярными массами и узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 1.1-1.6$).

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации заключаются в исследовании и применении комплексов редкоземельных металлов с полидентатными азотсодержащими лигандами в расширенном круге каталитических превращений. Дальнейшее развитие концепции молекулярного дизайна и установление влияния строения лигандов на активность и селективность каталитических процессов позволит более точно предсказывать эффективность создаваемых катализаторов реакций полимеризации и межмолекулярной гидрофункционализации на основе лантаноидов.

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов **1, 5, 6, 11, 14.**

Комплекс	1	5	6	11	14
Брутто-формула	C ₃₅ H ₄₁ N ₂ OP	C ₅₀ H ₇₀ ErN ₂ OPSi ₂	C ₅₀ H ₇₀ LuN ₂ OPSi ₂	C ₃₈ H ₄₉ N ₄ OY, ½C ₇ H ₈	C ₅₀ H ₇₄ LuN ₃ OSi ₂
Молекулярная масса	536.67	969.49	977.20	712.79	964.27
Размер кристалла, мм ³	0.44×0.23×0.07	0.30×0.20×0.20	0.36×0.18×0.15	0.34×0.23×0.22	0.22×0.14×0.11
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	9.4677(12)	12.02608(14)	12.050(2)	9.9923(2)	22.4542(12)
<i>b</i> , Å	12.1398(15)	12.31192(17)	12.305(3)	13.1368(3)	16.9700(10)
<i>c</i> , Å	14.1647(18)	19.7345(3)	19.732(4)	15.8884(4)	26.3720(15)
α , град	86.6616(18)	107.3635(12)	107.281(4)	108.347(2)	90
β , град	88.5542(19)	90.2711(10)	90.382(4)	107.048(2)	90
γ , град	82.884(2)	115.7358(12)	116.065(4)	98.393(2)	90
Объем ячейки, Å ³	1504.4(3)	2481.3(6)	2477.3(9)	1826.23(8)	10049.0(10)
<i>Z</i>	2	2	2	2	8
ρ , г/см ³	1.185	1.298	1.310	1.296	1.275
μ , мм ⁻¹	0.121	1.807	2.109	1.634	2.049
<i>F</i> ₀₀₀	576	1006	1012	754	4016
Область измерений, θ /град	2.65–27.99	3.11–30.00	2.19–27.00	2.94–28.70	2.18–25.16
Индексы областей	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Наблюдаемых отражений	15667	50037	25058	33079	60506
Независимых отражений	7218	14452	10772	9423	8935
Завершенность до θ	99.1	99.7	99.3	99.9	99.1
Добротность (<i>F</i> ²)	1.037	1.058	1.040	1.059	1.046
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0424 <i>wR</i> ₂ = 0.1062	<i>R</i> ₁ = 0.0239 <i>wR</i> ₂ = 0.0560	<i>R</i> ₁ = 0.0395 <i>wR</i> ₂ = 0.0817	<i>R</i> ₁ = 0.0404 <i>wR</i> ₂ = 0.0837	<i>R</i> ₁ = 0.0324 <i>wR</i> ₂ = 0.0779
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	<i>R</i> ₁ = 0.0555 <i>wR</i> ₂ = 0.1116	<i>R</i> ₁ = 0.0282 <i>wR</i> ₂ = 0.0580	<i>R</i> ₁ = 0.0486 <i>wR</i> ₂ = 0.0842	<i>R</i> ₁ = 0.0582 <i>wR</i> ₂ = 0.0892	<i>R</i> ₁ = 0.0459 <i>wR</i> ₂ = 0.0869
Остаточная электронная плотность, е Å ³	0.533/–0.235	0.970/–1.041	3.441/–1.514	0.67/–0.52	2.43/–2.54

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов **15, 17, 18, 19, 21.**

Комплекс	15	17	18	19	21
Брутто-формула	C ₅₄ H ₈₀ N ₄ O ₂ Si ₂ Sc ₂ ·2C ₇ H ₈	C ₃₅ H ₅₄ N ₄ O ₂ PSi ₂ Sc	C ₃₅ H ₅₄ N ₄ O ₂ PSi ₂ Y	C ₄₂ H ₆₂ N ₄ O ₂ PSi ₂ Er	C ₄₆ H ₆₈ YN ₅ O ₂ Si ₂
Молекулярная масса	1147.58	694.93	738.88	909.36	868.14
Размер кристалла, мм ³	0.32×0.21×0.18	0.41×0.29×0.27	0.14×0.12×0.10	0.62×0.37×0.37	0.40×0.40×0.20
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	10.5371(4)	13.6325(4)	13.6650(8)	22.6538(8)	20.9092(9)
<i>b</i> , Å	16.2316(5)	14.7026(4)	14.8143(9)	18.7624(7)	11.5943(5)
<i>c</i> , Å	19.9531(7)	20.2188(5)	20.1533(12)	21.3991(8)	20.5513(9)
α , град	91.6446(7)	90	90	90	90
β , град	94.4749(7)	106.930(3)	106.5760(10)	90	114.9940(10)
γ , град	108.4194(7)	90	90	90	90
Объем ячейки, Å ³	3222.81(19)	3876.89(19)	3910.2(4)	9095.5(4)	4515.6(3)
<i>Z</i>	4	4	4	8	4
ρ , г/см ³	1.183	1.191	1.255	1.328	1.277
μ , мм ⁻¹	0.293	0.327	1.627	1.930	1.387
<i>F</i> ₀₀₀	1236	1488	1560	3752	1848
Область измерений, θ /град	2.05–29.00	2.96–24.99	2.51–28.00	2.10–28.00	2.33–30.11
Индексы областей	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Наблюдаемых отражений	40467	15909	46107	83823	48428
Независимых отражений	17139	6815	9408	10951	6628
Завершенность до θ	100.0	99.8	99.7	99.6	99.8
Добротность (<i>F</i> ²)	0.975	1.056	1.026	1.054	1.045
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0483 <i>wR</i> ₂ = 0.1340	<i>R</i> ₁ = 0.0443 <i>wR</i> ₂ = 0.1186	<i>R</i> ₁ = 0.0354 <i>wR</i> ₂ = 0.0760	<i>R</i> ₁ = 0.0353 <i>wR</i> ₂ = 0.0810	<i>R</i> ₁ = 0.0261 <i>wR</i> ₂ = 0.0692
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	<i>R</i> ₁ = 0.0646 <i>wR</i> ₂ = 0.1461	<i>R</i> ₁ = 0.0582 <i>wR</i> ₂ = 0.1254	<i>R</i> ₁ = 0.0540 <i>wR</i> ₂ = 0.0807	<i>R</i> ₁ = 0.0458 <i>wR</i> ₂ = 0.0863	<i>R</i> ₁ = 0.0290 <i>wR</i> ₂ = 0.0710
Остаточная электронная плотность, е Å ³	1.10/–0.63	1.714/–0.287	0.490/–0.373	2.814/–1.058	0.74/–0.65

Приложение. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для комплексов **22, 25, 27, 31.**

Комплекс	22	25	27	31
Брутто-формула	$C_{46}H_{68}SmN_5O_2Si_2$	$C_{46}H_{72}B_3LiN_3O_2Y \cdot C_7H_8$	$C_{30.5}H_{46}B_2N_3OY$	$C_{31}H_{53}B_3LiN_4O_3PSm$
Молекулярная масса	929.58	919.48	581.23	750.46
Размер кристалла, мм ³	0.32×0.28×0.22	0.27×0.16×0.13	0.15×0.08×0.05	0.294×0.235×0.185
Температура, К	120(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_12_1$
<i>a</i> , Å	20.9858(13)	10.4542(7)	9.3534(7)	9.96460(10)
<i>b</i> , Å	11.6699(7)	14.3246(9)	30.322(2)	10.8881(2)
<i>c</i> , Å	20.5963(13)	35.524(2)	11.1184(8)	33.8980(5)
α , град	90	90	90	90
β , град	114.8950(10)	91.8500(10)	96.1040(10)	90
γ , град	90	90	90	90
Объем ячейки, Å ³	4575.4(5)	5317.1(6)	3135.5(4)	3677.78(9)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ , г/см ³	1.349	1.149	1.231	1.355
μ , мм ⁻¹	1.377	1.136	1.886	1.675
<i>F</i> ₀₀₀	1940	1968	1228	1544
Область измерений, θ /град	2.05–29.00	2.41–27.00	2.28–28.72	3.02–28.00
Индексы областей	$-28 \leq h \leq 28$ $-15 \leq k \leq 15$ $-28 \leq l \leq 28$	$-13 \leq h \leq 13$ $-18 \leq k \leq 18$ $-45 \leq l \leq 45$	$-12 \leq h \leq 12$ $-40 \leq k \leq 40$ $-14 \leq l \leq 14$	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-44 \leq l \leq 44$
Наблюдаемых отражений	44811	56636	38326	63179
Независимых отражений	6081	11612	8080	8856
Завершенность до θ	99.9	99.9	99.9	99.4
Добротность (<i>F</i> ²)	1.035	1.047	1.010	1.060
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0236 <i>wR</i> ₂ = 0.0569	<i>R</i> ₁ = 0.0513 <i>wR</i> ₂ = 0.1232	<i>R</i> ₁ = 0.0473 <i>wR</i> ₂ = 0.0959	<i>R</i> ₁ = 0.0231 <i>wR</i> ₂ = 0.0484
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	<i>R</i> ₁ = 0.0271 <i>wR</i> ₂ = 0.0579	<i>R</i> ₁ = 0.0654 <i>wR</i> ₂ = 0.1286	<i>R</i> ₁ = 0.0715 <i>wR</i> ₂ = 0.1043	<i>R</i> ₁ = 0.0249 <i>wR</i> ₂ = 0.0488
Остаточная электронная плотность, е Å ³	2.45/–0.63	0.832/–0.509	0.82/–0.61	0.53/–0.86

Литература

1. Shanon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halide and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A* – 1976. –V. 32. – P. 751–767.
2. Cotton F. A. Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry* // Wiley, New York. – 1980. – P. 23.
3. Jia Y. Q. Crystal Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions // *J. Solid State Chem.* –1991. –V. 95. – P. 184–187.
4. Cotton S. *Lanthanides and actinides*. London: Oxford University Press. 1991.
5. Ortu F., Mills D. P. Chapter 306-low-coordinate rare-earth and actinide complexes. In: Low J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier, 2019. –V. 55. – P. 1–87.
6. Bochkarev M. N., Zakharov L. N., Kalinina G. S. *Organoderivatives of Rare Earth Elements*. Netherlands: Springer, 1995.
7. Morss L. R. Thermochemical Properties of Yttrium, Lanthanum, and the Lanthanide Elements and Ions // *Chem. Rev.* –1976. –V. 76. – P. 827–841.
8. Trifonov A. A. Non-metallocene rare-earth organometallic derivatives: synthesis, structure and application in the catalysis of transformations of in the catalysis of transformations of unsaturated substrates // *Russ. Chem. Rev.* – 2007. –V.76. – P. 1051–1072.
9. Anwander R., Zimmermann M. Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln–C σ -Bonds // *Chem. Rev.* –2010. –V. 110. – P. 6194–6259.
10. Watson P. Methane exchange reactions of lanthanide and early-transition-metal methyl complexes // *J. Am. Chem. Soc.* –1983. –V. 105. – P. 6491–6493.
11. Lyubov D. M., Trifonov A. A. A quartercentury long story of bis(alkyl) rare-earth (III) complexes // *Coord. Chem. Rev.* –2017. – V. 340. – P. 10–61.
12. Edelman F. T., Freckmann D. M. M., Schumann H. Synthesis and structural chemistry of non-cyclopentadienyl organolanthanide complexes // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – P. 1851–1896.
13. Piers W. E., Emslie D. J. H. Non-cyclopentadienyl ancillaries in organogroup 3 metal chemistry: a fine balance in ligand design // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. –V. 233–234. – P. 131–155.
14. Elschenbroich C. *Organometallic chemistry*. Germany: John Wiley & Sons, 2016.

15. Bambirra S., Brandsma M. J. R., Brussee E. A. C., Meetsma A., Hessen B., Teuben J.H. Yttrium alkyl and benzyl complexes with amino-amidinate monoanionic ancillary ligands // *Organometallics* –2000. – V. 19. – P. 3197–3204.
16. Trifonov A. A. Rare-earth metal complexes supported by nitrogen-containing ligands in olefin polymerization in olefin upgrading catalysis by nitrogen-based metal complexes I. G. Giambastiani, J. Cámpora (Eds.). London: Springer 2011. –V. 34. – P. 119–152.
17. Hogerheide M. P., Boersma J., Koten G. Intramolecular coordination in Group 3 and lanthanide chemistry. An overview // *Coord. Chem. Rev.* – 1996. –V. 155. – P. 87–126.
18. Lyubov D. M., Tolpygin A. O., Trifonov A. A. Rare-earth metal complexes as catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – V. 392. – P. 83–145.
19. Molander G. A., Romero J. A. C. Lanthanocene catalysts in selective organic synthesis // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – P. 2161–2185.
20. Hou Z., Wakatsuki Y. Recent developments in organolanthanide polymerization catalysts // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – V. 231. – P. 1–22.
21. Fache F., Schulz E., Tommasino M. L., Lemaire M. Nitrogen-Containing Ligands for Asymmetric Homogeneous and Heterogeneous Catalysis // *Chem. Rev.* – 2000. – 100. – P. 2159–2232.
22. Trifonov A. A. Non-metallocene rare-earth organometallic derivatives: synthesis, structure and application in the catalysis of transformations of unsaturated substrates // *Russ. Chem Rev.* – 2007. – V. 76. – P.1049–1070.
23. Edelman F. T. Lanthanide metallocenes in homogeneous catalysis // *Top. Curr. Chem.* – 1996. – V. 179. – P. 247–262.
24. Anwander R. Rare earth metals in homogeneous catalysis. In: B. Cornils, W. A. Hermann (Eds.), *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds.* , Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2002. – V. 2. – P. 974–1013.
25. Hou Z., Luo Y., Li X. New Organometallic compounds for applications in homogeneous catalysis // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V. 691. – P. 3114–3121.
26. Nishiura M., Hou Z. Novel polymerization catalysts and hydride clusters from rare-earth metal dialkyls // *Nature Chem.* – 2010. – V. 2. – P. 257–268.

27. Trifonov A. A. Guanidinate and amidopyridinate rare-earth complexes: Towards highly reactive alkyl and hydrido species // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – P. 1327–1347.
28. Otero A., Lara-Sanchez A., Castro-Osma J. A., Marquez-Segovia I., Alonso-Moreno C., Fernandez-Baeza J., Sanchez-Barbaa L. F., Rodriguez A. M. Synthesis and structural characterization of amido heteroscorpionate rare-earth metal complexes and hydroamination of aminoalkenes // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – P. 7672–7681.
29. Edelman F. T. Chapter 3 advances in the coordination chemistry of amidinate and guanidinate ligands // *Adv. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 57. – P. 183–352.
30. Marinescu S. C., Agapie T., Day M. W., Bercaw J. E. Group 3 dialkyl complexes with tetradentate (L, L, N, O; L) N, O, S) monoanionic ligands: synthesis and reactivity // *Organometallics* – 2007. – V. 26. – P. 1178–1190.
31. Edelman F. T. N-silylated benzamidines: versatile building blocks in main group and coordination chemistry // *Coord. Chem. Rev.* – 1994. – V. 137. – P. 403–481.
32. Edelman F. T. Homogeneous catalysis using lanthanide amidinates and guanidinates. 2010. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
33. Edelman F. T. Lanthanide amidinates and guanidinates in catalysis and materials science: a continuing success story // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 7657–7672.
34. Coles M. P. Application of neutral amidines and guanidines in coordination chemistry // *Dalton Trans.* – 2006. – P. 985–1001.
35. Kempe R. The strained η^2 -N_{Amido}-N_{Pyridine} Coordination of Aminopyridinato Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – V. 5. – P. 791–803.
36. Lyubov D. M., Döring C., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Shavyrin A. S., Kempe R., Trifonov A. A. Selective assembly of trinuclear rare-earth alkyl hydrido clusters supported by amidopyridinate ligands // *Organometallics* – 2008. – V. 27. – P. 2905–2907.
37. Qayyum S., Skvortsov G. G., Fukin G. K., Trifonov A. A., Kretschmer W. P., Döring C., Kempe R. Intramolecular C–H bond activation by lanthanoid complexes bearing a bulky aminopyridinato ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – V. 2. – P. 248–257.

38. Kempe R. Rare earth polymerization catalysts supported by bulky aminopyridinato ligands // *Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – V. 636. – P. 2135–2147.
39. Li D., Li S., Cui D., Zhang X. β -Diketiminato rare-earth metal complexes. structures, catalysis, and active species for highly cis-1,4-selective polymerization of isoprene // *Organometallics* – 2010. – V. 29. – P. 2186–2193.
40. Hayes P. G., Piers W. E., McDonald R. Cationic scandium methyl complexes supported by a β -diketiminato (“Nacnac”) ligand framework // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 2132–2133.
41. LeBlanc F. A., Berkefeld A., Piers W. E., Parvez M. Reactivity of scandium β -diketiminato alkyl complexes with carbon dioxide // *Organometallics* – 2012. – V. 31. – P. 810–818.
42. Conroy K. D., Piers W. E., Parvez M. Nucleophilic degradation of a β -diketiminato ancillary by a transient scandium hydride intermediate // *Organometallics* – 2009. – V. 28. – P. 6228–6233.
43. Kenward A. L., Ross J. A., Piers W. E., Parvez M. Metalation-resistant β -diketiminato ligands for thermally robust organoscandium complexes // *Organometallics* – 2009. – V. 28. – P. 3625–3628.
44. Mao W., Xiang L., Chen Y. Rare-earth metal complexes of β -diketiminato ligands bearing pendant nitrogen or oxygen donors // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 346. – P. 77–90.
45. Yap G. P. A. Special issue on scorpionates. // *Acta Crystallogr. C* – 2013. – V. 69. – P. 937.
46. Trofimenko S. Scorpionates: the coordination chemistry of polypyrazolylborate ligands, Imperial College Press, London, 1998.
47. Reger D. L. Tris(pyrazolyl)methane ligands: the neutral analogs of tris(pyrazolyl)borate ligands // *Comments on inorganic chemistry* – 1999. – V. 21. – P. 1–28.
48. Otero A., Fernández-Baeza J., Antiñolo A., Tejeda J., Lara-Sánchez A. Heteroscorpionate ligands based on bis(pyrazol-1-yl)methane: design and coordination chemistry // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 1499–1510.

49. Pettinari C., Pettinari R. Metal derivatives of poly(pyrazolyl)alkanes I. Tris(pyrazolyl)alkanes and related systems // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – P. 525–543.
50. Mou Z., Liu B., Liu X., Xie H., Rong W., Li L., Li S., Cui D. Efficient and heteroselective heteroscorpionate rare-earth-metal zwitterionic initiators for ROP of rac-lactide: role of σ -ligand // *Macromolecules* – 2014. – V. 47. – P. 2233–2241.
51. Ballard D. G. H., Coutis A., Holton J., McMeeking J., Pearce R. J. Alkyl Bridged Complexes of the Group 3~ and Lanthanoid Metals as Homogeneous Ethylene Polymerisation Catalysts // *Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1978. – P. 994–995.
52. Burger B. J., Thompson M. E., Cotter W. D., Bercaw J. E. Ethylene insertion and β -hydrogen elimination for permethylscandocene alkyl complexes. A study of the chain propagation and termination steps in Ziegler-Natta polymerization of ethylene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 1566–1577.
53. Pettinari C., Pettinari R. Metal derivatives of poly(pyrazolyl)alkanes II. Bis(pyrazolyl)alkanes and related systems // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – P. 663–691.
54. Otero A., Fernández-Baeza J., Antinolo A., Tejada J., Lara-Sánchez A., Sánchez-Barba L., Rodríguez A. M., Maestro M. A. An Unprecedented Hybrid Scorpionate/Cyclopentadienyl Ligand // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 1330–1331.
55. Schädle D., Maichle-Mössmer C., Schädle C., Anwander R. Rare-Earth-Metal Methyl, Amide, and Imide Complexes Supported by a Superbulky Scorpionate Ligand // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 21. – P. 662–670.
56. Marques N., Sella A., Takats J. Chemistry of the lanthanides using pyrazolylborate ligands // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – P. 2137–2159.
57. Trofimenko S. Scorpionates: genesis, milestones, prognosis // *Polyhedron* – 2004. – V. 23. – P. 197–203.
58. Bigmore H. R., Lawrence S. C., Mountford P., Tredget C. S. Coordination, organometallic and related chemistry of tris(pyrazolyl)methane ligands // *Dalton Trans.* – 2005. – P. 635–651.

59. Howe R. G., Tredget C. S., Lawrence S. C., Subongkoj S., Cowley A. R., Mountford P. A novel transformation of a zirconium imido compound and the development of a new class of N₃ donor heteroscorpionate ligand // *Chem. Comm.* – 2006. – P. 223–225.
60. Gibson V. C., Spitzmesser S. K. Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 283–315.
61. Martínez J., Otero A., Lara-Sánchez A., Castro-Osma J. A., Fernández-Baeza J., Sánchez-Barba L. F., Rodríguez A. M. Heteroscorpionate rare-earth catalysts for the hydroalkoxylation/cyclization of alkynyl alcohols // *Organometallics* – 2016. – V. 35. – P. 1802–1812.
62. Bambirra S., Leusen D., Tazelaar C. G. J., Meetsma A., Hessen B. Rare earth metal alkyl complexes with methyl-substituted triazacyclononane-amide ligands: ligand variation and ethylene polymerization catalysis // *Organometallics* – 2007. – V. 26. – P. 1014–1023.
63. Basalov I. V., Lyubov D. M., Fukin G. K., Shavyrin A. S., Trifonov A. A. A double addition of Ln–H to a carbon–carbon triple bond and competitive oxidation of ytterbium(II) and hydrido centers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 3444–3447.
64. Arndt S., Okuda J. Cationic alkyl complexes of the rare-earth metals: synthesis, structure, and reactivity // *Adv. Synth. Catal.* – 2005. – V. 347. – P. 339–354.
65. Zeimentz P. M., Arndt S., Elvidge B. R., Okuda J. Cationic organometallic complexes of scandium, yttrium, and the lanthanoids // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P. 2404–2433.
66. Okuda J. Cationic rare-earth metal hydrides // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 340. – P. 2–9.
67. Lappert M. F., Power P. P., Protchenko A., Seeber A. *Metal Amide Chemistry*. Chichester: Wiley, 2008. – P. 79–120.
68. Anwender R. Lanthanide amides // *Top. Curr. Chem.* – 1996. – V. 179. – P. 33–112.
69. Torvisco A., O'Brien A. Y., Ruhlandt-Senge K. Advances in alkaline earth-nitrogen chemistry // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – P. 1268–1292.
70. Ephritikhine M. Synthesis, structure, and reactions of hydride, borohydride, and aluminohydride compounds of the f-elements // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97. – P. 2193–2242.

71. Jenter J., Meyer N., Roesky P. W., Thiele S. K.-H., Eickerling G., Scherer W., Borane and borohydride complexes of the rare-earth elements: synthesis, structures, and butadiene polymerization catalysis // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 5472–5480.
72. Skvortsov G. G., Yakovenko M. V., Castro P. M., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Carpentier J.-F., Trifonov A. A. Lanthanide borohydride complexes of bulky guanidinate ligands $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{N-Cy})_2]_2\text{Ln}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (Ln = Nd, Sm, Yb): synthesis, structure and catalytic activity in lactide polymerization // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – P. 3260–3267.
73. Kratsch J., Kuzdrowska M., Schmid M., Kazeminejad N., Kaub C., Oña-Burgos P., Guillaume S. M., Roesky P. W. Chiral rare-earth borohydride complexes supported by amidinate ligands: synthesis, structure, and catalytic activity in the ring-opening polymerization of rac-lactide // *Organometallics* – 2013. – V. 32. – P. 1230–1238.
74. Nakayama Y., Yasuda H. Developments of rare earth metal catalysts for olefin polymerization // *J. Organometallic. Chem.* – 2004. – V. 689. – P. 4489–4511.
75. Yasuda H. Organo-rare-earth-metal initiated living polymerizations of polar and nonpolar monomers // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 647. – P. 128–138.
76. Yasuda H. Organo-rare-earth metal catalysis for the living polymerizations of polar and nonpolar monomers // *Top. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 2. – P. 255–283.
77. Gromada J., Carpentier J.-F., Mortreux A. Group 3 metal catalysts for ethylene and α -olefin polymerization // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248. – P. 397–410.
78. Agarwal S., Mast C., Dehnicke K., Greiner A. Rare-earth metal initiated ringopening polymerization of lactones // *Macromol. Rapid Commun.* – 2000. – V. 21. – P. 195–212.
79. Yasuda H. Organo-transition metal initiated living polymerizations // *Prog. Polym. Sci.* – 2000. – V. 25. – P. 573–626.
80. O’Keefe B. J., Hillmyer M. A., Tolman W. B. Polymerization of lactide and related cyclic esters by discrete metal complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2001. – V. 15. – P. 2215–2224.

81. Sarazin Y., Carpentier J.-F. Discrete cationic complexes for ring-opening polymerization catalysis of cyclic esters and epoxides // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – P. 3564–3614.
82. Molander G. A., Retsch W. H. Sequential cyclization/silylation of enynes catalyzed by an organoyttrium complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 8817–8825.
83. Hong S., Marks T. J. Organolanthanide-catalyzed hydroamination // *Acc. Chem. Res.* – 2004. – V. 37. – P. 673–686.
84. Bambirra S., Bouwkamp M. W., Meetsma A., Hessen B. One ligand fits all: Cationic mono(amidinate) alkyl catalysts over the full size range of the group 3 and lanthanide metals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 9182–9183.
85. Pellissier H. Recent developments in enantioselective lanthanide-catalyzed transformations // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 336. – P. 96–151.
86. Bambirra S., Brandsma M. J. R., Brussee E. A. C., Meetsma A., Hessen B., Teuben J. H. Yttrium alkyl and benzyl complexes with amino-amidinate monoanionic ancillary ligands // *Organometallics* – 2000. – V. 19. – P. 3197–3204.
87. Bambirra S., Otten E., Leusen D., Meetsma A., Hessen B. Mono(amidinate) yttrium alkyl complexes: The effect of ligand variation on ethene polymerization catalysis // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2006. – V. 632. – P. 1950–1952.
88. Yakovenko M. V., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(alkyl) yttrium complex containing a new tridentate amidinate ligand: synthesis and structure // *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2013. – V. 62. – P. 1772–1776.
89. Lappert M. F., Pearce R. J., Stable silylmethyl and neopentyl complexes of scandium(III) and yttrium(III) // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1973. – P. 126–127.
90. Schumann H., Freckmann D. M. M., Dechert S. Organometallic Compounds of the Lanthanides. The Molecular Structure of Tris(trimethylsilylmethyl)samarium, -erbium, -ytterbium, and -lutetium // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – V. 628. – P. 2422–2426.
91. Rad'kov V. Yu., Skvortsov G. G., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Shavyrin A. S., Cui D., Trifonov A. A. Dialkyl rare earth complexes supported by potentially tridentate amidinate: synthesis, structures, and

- catalytic activity in isoprene polymerization // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. P. – 2289–2297.
92. Tolpygin A. O., Glukhova T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Aleksanyan D. V., Cui D., Trifonov A. A. Bis(alkyl) rare-earth complexes supported by new tridentate amidinate ligand with a pendant diphenylphosphine oxide group. Synthesis, structures and catalytic activity in isoprene polymerization // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 16465–16474.
 93. Zhou J., Xiang L., Guo J., Leng X., Chen Y. Formation and reactivity of a C-P-N-Sc four-membered ring: H₂, O₂, CO, phenylsilane, and pinacolborane activation // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – P. 5424–5428.
 94. Gao D., Hu H., Cui C., Synthesis and catalytic isoprene polymerization of rare-earth alkyl complexes supported by an arylimine-amidinate ligand // *Acta Chim. Sinica.* – 2013. – V. 71. – P. 1125–1128.
 95. Yao C., Liu D., Li P., Wu C., Li S., Liu B., Cui D. Highly 3,4-selective living polymerization of isoprene and copolymerization with ϵ -caprolactone by an amidino N-heterocyclic carbene ligated lutetium bis(alkyl) complex // *Organometallics* – 2014. – V. 33. – P. 684–691.
 96. Yao C., Xie H., Cui D. Highly 3,4-selective living polymerization of 2-phenyl-1,3-butadiene with amidino N-heterocyclic carbene ligated rare-earth metal bis(alkyl) complexes // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 93507–93512.
 97. Trofimenko S. Boron-pyrazole chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – P. 1842–1844.
 98. Trofimenko S. Boron-pyrazole chemistry. II. Poly(1-pyrazolyl)-borates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – P. 3170–3177.
 99. Trofimenko S. Polypyrazolylborates, a new class of ligands // *Acc. Chem. Res.* – 1971. – V. 4. – P. 17–22.
 100. Trofimenko S. Recent advances in poly(pyrazolyl)borate (scorpionate) chemistry // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – P. 943–980.
 101. Trofimenko, S. Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands. London, 1999.
 102. Pettinari C., Santini C. Polypyrazolylborate and scorpionate ligands // *Compr. Coord. Chem. II* – 2004. – V. 1. – P. 159–210.

103. Long D. P., Bianconi P. A. A catalytic system for ethylene polymerization based on group III and lanthanide complexes of tris(pyrazolyl)borate ligand // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 12453–12454.
104. Yi W., Zhang J., Zhang F., Zhang Y., Chen Z., Zhou X. Versatile reactivity of scorpionate-anchored yttrium-dialkyl complexes towards unsaturated substrates // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P.11975–11983.
105. Blackwell J., Lehr C., Sun Y., Piers W. E., Pearce-Batchilder S. D., Zaworotko M. J., Young Jr. V. G. Synthesis and characterization of organometallic hydro-tris-pyrazolylborate derivatives of scandium via alkane elimination // *Canadian Journal of Chem.* – 1997. – V. 75. – P. 702–711.
106. Cheng J., Saliu K., Kiel G. Y., Ferguson M. J., McDonald R., Takats J. Scorpionate-supported dialkyl and dihydride lanthanide complexes: ligand- and solvent-dependent cluster hydride formation // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 4910–4913.
107. Cheng J., Ferguson M. F., Takats J. Synthesis and reaction of [(TpiPr₂)LnH₂]₃ (Ln = Y, Lu) with CO: trinuclear cluster-bound propenolate en route to selective formation of propene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 2–3.
108. Zimmermann M., Litlabø R., Törnroos K. W., Anwander R. “Metastable” Lu(GaMe₄)₃ reacts like masked [LuMe₃]: synthesis of an unsolvated lanthanide dimethyl complex // *Organometallics* – 2009. – V. 28. – P. 6646–6649.
109. Pawlikowski A. V., Ellern A., Sadow A. D. Ligand Exchange Reactions and Hydroamination with Tris(oxazolynyl)borato Yttrium Compounds // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 8020–8029.
110. Ward B. D., Bellemin-Laponnaz S., Gade L. H. C₃ chirality in polymerization catalysis: a highly active dicationic scandium(iii) catalyst for the isoselective polymerization of 1-hexene // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 1668–1671.
111. Ward B. D., Lukesová L., Wadepohl H., Bellemin-Laponnaz S., Gade L. H. Scandium-catalyzed polymerization of CH₃(CH₂)_nCH=CH₂ (n = 0–4): remarkable activity and tacticity control // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – P. 866–871.
112. Lukesova L., Ward B. D., Bellemin-Laponnaz S., Wadepohl H., Gade L. H. High tacticity control in organolanthanide polymerization catalysis: formation

- of isotactic poly(α -alkenes) with a chiral C_3 -symmetric thulium complex // Dalton Trans. – 2007. – P. 920–922.
113. Lukesova L., Ward B. D., Bellemin-Lapponnaz S., Wadepohl H., Gade L. H. C_3 -Symmetric chiral organolanthanide complexes: synthesis, characterization, and stereospecific polymerization of r -olefins // Organometallics – 2007. – V. 26. – P. 4652–4657.
114. Tredget C. S., Lawrence S. C., Ward B. D., Howe R. G., Cowley A. R., Mountford P. A family of scandium and yttrium tris((trimethylsilyl)methyl) complexes with neutral N_3 donor ligands // Organometallics – 2005. – V. 24. – P. 3136–3148.
115. Li T., Zhang G., Guo J., Wang S., Leng X., Chen Y. Tris(pyrazolyl)methanide complexes of trivalent rare-earth metals // Organometallics – 2016. – V. 35. – P. 1565–1572.
116. Otero A., Fernández-Baeza J., Antiñolo A., Lara-Sánchez A., Martínez-Caballero E., Tejada J., Sánchez-Barba L. F., Alonso-Moreno C., López-Solera I. Scandium and yttrium complexes supported by NNCp heteroscorpionate ligands: synthesis, structure, and polymerization of ϵ -caprolactone // Organometallics – 2008. – V. 27. – P. 976–983.
117. Otero A., Lara-Sanchez A., Najera C., Fernandez-Baeza J., Marquez-Segovia I., Castro-Osma J. A., Martínez J., Sanchez-Barba L. F., Rodríguez A. M. New highly active heteroscorpionate-containing lutetium catalysts for the hydroamination of aminoalkenes: isolation and structural characterization of a dipyrrolidinide–lutetium complex // Organometallics – 2012. – V. 31. P. – 2244–2255.
118. Zhang Z., Cui D., Trifonov A. A. Synthesis and characterization of heteroscorpionate rare-earth metal dialkyl complexes and catalysis on MMA polymerization // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – P. 2861–2866.
119. Skinner M. E. G., Mountford P. Scandium and yttrium complexes of the diamide–diamine donor ligand $(2-C_5H_4N)CH_2N(CH_2CH_2NSiMe_3)_2$: chloride, primary and secondary amide, benzamidinate and alkyl functionalized derivatives // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P.1694–1703.
120. Skinner M. E.G., Tyrrell B. R., Ward B. D., Mountford P., new N- and O-donor ligand environments in organoscandium chemistry // J. Organomet. Chem. – 2002. – V. 647. – P. 145–150.

121. Cai C.-X., Toupet L., Lehmann C. W., Carpentier J.-F. Synthesis, structure and reactivity of new yttrium bis(dimethylsilyl)amido and bis(trimethylsilyl)methyl complexes of a tetradentate bis(phenoxide) ligand // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 683. – P. 131–136.
122. Adams F., Machat M. R., Altenbuchner P. T., Ehrmaier J., Pöthig A., Karsili T. N. V., Rieger B. Toolbox of nonmetallocene lanthanides: multifunctional catalysts in group-transfer polymerization // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. P. – 9754–9764.
123. Yao Y., Ma M., Xu X., Zhang Y., Shen Q., Wong W.-T. Synthesis, reactivity, and characterization of amine bis(phenolate) lanthanide complexes and their application in the polymerization of ϵ -caprolactone // *Organometallics* – 2005. – V. 24. – P. 4014–4020.
124. Barroso S., Cui J., Carretas J. M., Cruz A., Santos I. C., Duarte M. T., Telo J. P., Marques N., Martins A. M. Diamine bis(phenolate) M(III) (Y, Ti) complexes: synthesis, structures, and reactivity // *Organometallics* – 2009. – V. 28. – P. 3449–3458.
125. Pang M. L., Yao Y. M., Zhang Y., Shen Q. Synthesis, characterization of amine-bridged bis(phenolate) yttrium alkyl complex and its catalytic behavior for the Tishchenko reaction // *Chinese Sci. Bull.* – 2008. – V. 53. – P. 1978–1982.
126. Liu X., Shang X., Tang T., Hu N., Pei F., Cui D., Chen X., Jing X. Achiral lanthanide alkyl complexes bearing N,O-multidentate ligands. Synthesis and catalysis of highly heteroselective ring-opening polymerization of rac-lactide // *Organometallics* – 2007. – V. 26. – P. 2747–2757.
127. Carretas J. M., Barroso S., Cui J., Cruz A., Santos I. C., Martins A. M. Diamine bis(phenolate) samarium complexes: Synthesis and structures // *Inorganica Chim. Acta* – 2013. – V. 407. – P. 175–180.
128. Wang J., Cai T., Yao Y., Zhang Y., Shen Q. Ytterbium amides of linked bis(amidinate): synthesis, molecular structures, and reactivity for the polymerization of L-lactide // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 5275–5281.
129. Aubrecht K. B., Chang K., Hillmyer M. A., Tolman W. B. Lactide polymerization activity of alkoxide, phenoxide, and amide derivatives of yttrium(III) arylamidinates // *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* – 2001. – V. 39. – P. 284–293.

130. Tolpygin A. O., Linnikova O. A., Glukhova T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(amido) rare-earth complexes coordinated by tridentate amidinate ligand: synthesis, structure and catalytic activity in the polymerization of isoprene and rac-lactide // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. P. – 17913–17920.
131. Kincaid K., Gerlach C. P., Giesbrecht G. R., Hagadorn J. R., Whitener G. D., Shafir A., Arnold J. Synthesis, structure, and coordination chemistry of a tridentate, six-electron-donor amidinate ligand // *Organometallics* – 1999. – V. 18. – P. 5360–5366.
132. Skvortsov G. G., Shavyrin A. S., Kovylyna T. A., Cherkasov A. V., Trifonov A. A. Rare-Earth Amido and Borohydrido Complexes Supported by Tetradentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Polymerization of Cyclic Esters // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 47. P. – 5008–5017.
133. Dyer H. E., Huijser S., Susperregui N., Bonnet F., Schwarz A. D., Duchateau R., Maron L., Mountford P. Ring-opening polymerization of rac-lactide by bis(phenolate)amine-supported samarium borohydride complexes: an experimental and DFT study // *Organometallics* – 2010. – V. 29. – P. 3602–3621.
134. Dyer H. E., Huijser S., Schwarz A. D., Wang C., Duchateau R., Mountford P. Zwitterionic bis(phenolate)amine lanthanide complexes for the ring-opening polymerisation of cyclic esters // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 32–35.
135. Chapurina Y., Klitzke J., Casagrande Jr. O. d. L., Awada M., Dorcet V., Kirillov E., Carpentier J.-F. Scandium versus yttrium{amino-alkoxy-bis(phenolate)} complexes for the stereoselective ring-opening polymerization of racemic lactide and β -butyrolactone // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 14322–14333.
136. Sinenkov M. A., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Ajellal N., Roisnel T., Kerton F. M., Carpentier J.-F., Trifonov A. A. Neodymium borohydride complexes supported by diamino-bis(phenoxide) ligands: diversity of synthetic and structural chemistry, and catalytic activity in ring-opening polymerization of cyclic esters // *New J. Chem.* – 2011. – V. 35. – P. 204–212.
137. Bonnet F., Hillier A. C., Collins A., Dubberley S. R., Mountford P. Lanthanide mono(borohydride) complexes of diamide-diamine donor ligands:

- novel single site catalysts for the polymerisation of methyl methacrylate // Dalton Trans. – 2005. – P. 421–423.
138. Bonnet F., Cowley A. R., Mountford P. Lanthanide borohydride complexes supported by diaminobis(phenoxide) ligands for the polymerization of ϵ -caprolactone and l - and rac-lactide. // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – P. 9046–9055.
139. Bonnet F., Dyer H. E., Kinani Y., Dietz C., Roussel P., Bria M., Visseaux M., Zincka P., Mountford P. Bis(phenolate)amine-supported lanthanide borohydride complexes for styrene and trans-1,4-isoprene (co-)polymerisations // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – P. 12312–12325.
140. Cotton S. A. Aspects of the lanthanide-carbon σ -bond // Coord. Chem. Rev. – 1997. – V. 160. – P. 93–127.
141. Arndt S., Okuda J. Mono(cyclopentadienyl) Complexes of the Rare-Earth Metals // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – P. 1953–1976.
142. Manna K., Kruse M. L., Sadow A. D. Concerted C–N/C–H bond formation in highly enantioselective yttrium(III)-catalyzed hydroamination // ACS Catal. – 2011. – V. 1. – P. 1637–1642.
143. Pan Y., Rong W., Jian Z., Cui D. Ligands dominate highly syndioselective polymerization of styrene by using constrained-geometry-configuration rare-earth metal precursors // Macromolecules – 2012. – V. 45. – P. 1248–1253.
144. Jian Z., Petrov A. R., Hangaly N. K., Li S., Rong W., Mou Z., Rufanov K. A., Harms K., Sundermeyer J., Cui D. Phosphazene-Functionalized Cyclopentadienyl and Its Derivatives Ligated Rare-Earth Metal Alkyl Complexes: Synthesis, Structures, and Catalysis on Ethylene Polymerization // Organometallics – 2012. – V. 31. – P. 4267–4282.
145. Arnold P. L., McMullon M. W., Rieb J., Kuhn F. E. C-H Bond activation by f-block complexes // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V. 54. – P. 82–100.
146. Johnson K. R. D., Hayes P. G. Cyclometalative C-H bond activation in rare earth and actinide metal complexes // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. P. – 1947–1960.
147. Barker J., Kilner M. The coordination chemistry of the amidine ligand // Coord. Chem. Rev. – 1994. – V. 133. – P. 219–300.

148. Slone C. S., Weinberger D. A., Mirkin C. A. The Transition Metal Coordination Chemistry of Hemilabile Ligands. In: K. D. Karlin (Ed.), Progress in Inorganic Chemistry. Prog. Inorg. Chem. 1999. V. 48, P. 233–350.
149. Doyle D., Gun'ko Yu., Hitchcock P. B., Lappert M. F. Synthesis and structures of lithium, aluminium, gallium and lanthanide amidinates containing a γ -pendant amine functionality // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. P. 4093–4097.
150. Goerdeler J., Panshiri F. M., Vollrath W. Über Imido-yl-isothiocyanate, III // Chem. Ber. – 1975. – V. 108. – P. 3071–3078.
151. Cadogan J. I. G., Sears D. J., Smith D. M. The reactivity of organophosphorus compounds. Part XXV. Displacement of activated aromatic nitro-groups by trivalent phosphorus reagents // J. Chem. Soc. C. – 1969. P. – 1314–1318.
152. Dai X., Wong A., Virgil S. C. Synthesis and resolution of quinazolinone atropisomeric phosphine ligands // J. Org. Chem. – 1998. – V. 63. – P. 2597–2600.
153. Kutonova K. V., Trusova M. E., Postnikov P. S., Filimonov V. D., Parello J. A simple and effective synthesis of aryl azides *via* arenediazonium tosylates. // Synthesis. – 2013. – V. 45. – P. 2706–2710.
154. Rad'kova N. Yu., Tolpygin A. O., Rad'kov V. Yu., Khamaletdinova N. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(alkyl) rare-earth complexes coordinated by bulky tridentate amidinate ligands bearing pendant $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ and $\text{Ph}_2\text{P}=\text{NR}$ groups. Synthesis, structures and catalytic activity in stereospecific isoprene polymerization // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 18572–18584.
155. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. J. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1987. – V. 2. – P. S1–S19.
156. Döring C., Kretschmer W. P., Kempe R. Aminopyridinate stabilized lanthanoid complexes: synthesis, structure and polymerization of ethylene and isoprene // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – P. 2853–2860.
157. Nishiura M., Baldamus J., Shima T., Mori K., Hou Z. Synthesis and structures of the $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$ -supported polyhydride complexes over the full

- size range of the rare earth series // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 5033–5044.
158. Luo Y., Wang X., Chen J., Luo C., Zhang Y., Yao Y. Mono(amidinate) rare earth metal bis(alkyl) complexes: Synthesis, structure and their activity for l-lactide polymerization // *J. Organometallic Chem.* – 2009. – V. 694. – P. 1289–1296.
159. Kissel A. A., Lyubov D. M., Mahrova T. V., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Glukhova T. A., Cui D., Trifonov A. A. Rare-earth dichloro and bis(alkyl) complexes supported by bulky amido–iminoligand. Synthesis, structure, reactivity and catalytic activity in isoprene polymerization // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 9211–9225.
160. Wang D., Li S., Liu X., Gao W., Cui D. Thiophene-NPN ligand supported rare-earth metal bis(alkyl) complexes. Synthesis and catalysis toward highly trans-1,4 selective polymerization of butadiene // *Organometallics* – 2008. – V. 27. – P. 6531–6538.
161. Johnson K. R. D., Hannon M. A., Ritch J. S., Hayes P. G. Thermally stable rare earth dialkyl complexes supported by a novel bis(phosphinimine)pyrrole ligand // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 7873–7875.
162. Milanov A. P., Xu K., Cwik S., Parala H., Arcos T., Becker H.-W., Rogalla D., Cross R., Pauld S., Devi A. Sc_2O_3 , Er_2O_3 , and Y_2O_3 thin films by MOCVD from volatile guanidinate class of rare-earth precursors // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 13936–13947.
163. Guo L., Zhu X., Zhou S., Mu X., Wei Y., Wang S., Feng Z., Zhang G., Deng B. Rare-earth alkyl complexes supported by formamidinate ligands: synthesis, structure, and catalytic activity for isoprene polymerization // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 6842–6847.
164. Luo Y., Fan S., Yang J., Fang J., Xu P., Rare earth metal bis(amide) complexes bearing amidinate ancillary ligands: Synthesis, characterization, and performance as catalyst precursors for cis-1,4 selective polymerization of isoprene // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 3053–3059.
165. Ajellal N., Lyubov D. M., Sinenkov M. A., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Thomas C. M., Carpentier J.-F., Trifonov A. A. Bis(guanidinate) alkoxide complexes of lanthanides: synthesis, structures and use in immortal and

- stereoselective ring-opening polymerization of cyclic esters // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 5440–5448.
166. Liu B., Sun G., Li S., Liu D., Cui D. Isoprene polymerization with iminophosphonamide rare-earth-metal alkyl complexes: influence of metal size on the regio- and stereoselectivity // *Organometallics* – 2015. – V. 16. – P. 4063–4068.
167. Li S., Cui D., Li D., Hou Z. Highly 3,4-selective polymerization of isoprene with NPN ligand stabilized rare-earth metal bis(alkyl)s. Structures and performances // *Organometallics* – 2009. – V. 28. – P. 4814–4822.
168. Harder S. Syntheses and structures of homoleptic lanthanide complexes with chelating o-dimethylaminobenzyl ligands: key precursors in lanthanide chemistry // *Organometallics* – 2005. – V. 24. – P. 373–379.
169. Manzer L. E. Paramagnetic organometallic compounds of the early transition metals stabilized by chelating benzyl and phenyl ligands // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. P. 8068–8073.
170. Wang L., Cui D., Hou Z., Li W., Li Y. Highly cis-1,4-selective living polymerization of 1,3-conjugated dienes and copolymerization with ϵ -caprolactone by bis(phosphino)carbazolide rare-earth-metal complexes // *Organometallics* – 2011. – V. 30. – P. 760–767.
171. Arndt S., Zeimentz P. M., Spaniol T. P., Okuda J., Honda M., Tatsumi K. Neutral and cationic trimethylsilylmethyl complexes of the rare earth metals supported by a crown ether: synthesis and structural characterization // *Dalton Trans.* – 2003. – P. 3622–3627.
172. Radkov V. Yu., Skvortsov G. G., Fukin G. K., Lyssenko K. A., Antipin M. Yu., Trifonov A. A. New potentially tridentate amidinate ligand {o-MeOC₆H₄NC(Ph)N(SiMe₃)}⁻. Synthesis and molecular structures of amidinate complexes of lithium [{o-MeOC₆H₄NC(Ph)N(SiMe₃)}Li]₂ and yttrium [{o-MeOC₆H₄NC(Ph)N(SiMe₃)}YCl₂(THF)₂]₂ // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – V. 60. – P. 803–808.
173. Yakovenko M. V., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Cui D., Trifonov A. A. Lanthanide complexes coordinated by a dianionic bis(amidinate) ligand with a rigid naphthalene linker // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – V. 2010. – P. 3290–3298.

174. Wang J., Sun H., Yao Y., Zhang Y., Shen Q. Bridged bis(amidinate) lanthanide complexes: synthesis, molecular structure and reactivity // *Polyhedron* – 2008. – V. 27. – P. 1977–1982.
175. Rad'kova N. Yu., Kovylyna T. A., Cherkasov A. V., Lyssenko K. A., Obedkov A. M., Trifonov A. A. Coordination Features of the 1,3,5-Triazapentadienyl Ligand in Alkyl Complexes of Rare-Earth Metals // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V. 24. – P. 2390–2400.
176. Ley H., Müller F. Über zwei neue klassen metallsalze bildender imidbasen. beitrage zur theorie der inneren metallkomplexsalze // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1907. – V. 40. – P. 2950–2958.
177. Gushchin P. V., Tyan M. R., Bokach N. A., Revenco M. D., Haukka M., Wang M. J., Lai C. H., Chou P. T., Kukushkin V. Yu. Novel tailoring reaction for two adjacent coordinated nitriles giving platinum 1,3,5-triazapentadiene complexes // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 11487–11500.
178. Heße N., Fröhlich R., Humelnicu I., Würthwein E.-U. 1,3,5-Triazapentadienes as chelating ligands: 1,2,4-triphenyl-1,3,5-triaza-pentadiene complexes of cobalt(II), nickel(II), palladium(II), copper(II) and zinc(II) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 11. – P. 2189–2197.
179. Siedle A. R., Webb R. J., Brostrom M., Newmark R. A., Behr F. E., Young V. G. Structure and dynamics in a bis(perfluoroalkyl)triazapentadiene methylmercury compound // *Organometallics* – 2004. – V. 23. – P. 2281–2286.
180. Dias H. V. R., Singh S. Silver(I) complexes of a sterically demanding fluorinated triazapentadienyl ligand $[N\{(C_3F_7)C(Dipp)N\}_2]^-$ (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 7396–7402.
181. Chu J., Zhou Q., Li Y., Leng X., Chen Y. Scandium terminal imido complex induced intramolecular C–N bond cleavage and transformation // *Sci. China: Chem.* – 2014. V. 57. P. 1098–1105.
182. Lyubov D. M., Rad'kov V. Yu., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Scandium, yttrium, and ytterbium bisalkyl complexes stabilized by monoanionic amidopyridinate ligands // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – V. 65. P. – 2594–2600.
183. Rad'kova N. Yu., Skvortsov G. G., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Kovylyna T. A., Ob'edkov A. M., Trifonov A. A. Bis(alkyl) Sc and Y Complexes Supported by Tri- and Tetradentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structure,

- and Catalytic Activity in α -Olefin and Isoprene Polymerization // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V. 24. – P. 2365–2373.
184. Kriek S., Koch A., Hinze K., Müller C., Lange J., Görls H., Westerhausen M. s-Block metal complexes with bis- and tris(pyrazolyl)methane and -methanide ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – P. 2332–2348.
185. Schumann H., Freckmann D. M. M., Dechert S. Z. Organometallic compounds of the lanthanides. The Molecular Structure of Tris(trimethylsilylmethyl)samarium, -erbium, -ytterbium, and -lutetium // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – V. 628. – P. 2422–2426.
186. Bradley D. C., Ghotra J. S., Hart F. A. Low co-ordination numbers in lanthanide and actinide compounds. Part I. The preparation and characterization of tris{bis(trimethylsilyl)-amido}lanthanides // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1973. – V. 10. – P. 1021–1023.
187. Li W., Xue M., Xu F., Tu J., Zhang Y., Shen Q. Synthesis, characterization of bridged bis(amidinate) lanthanide amides and their application as catalysts for addition of amines to nitriles for monosubstituted // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 8252–8260.
188. Tolpygin A. O., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Yttrium and ytterbium(III) complexes with ansa-linked bis(amidinate) ligand containing conformationally rigid o-phenylene bridge // *Russ. Chem. Bull.* – 2014. – V. 63. – P. 2299–2304.
189. Tu J., Li W., Xue M., Zhang Y., Shen Q. Bridged bis(amidinate) lanthanide aryloxides: syntheses, structures, and catalytic activity for addition of amines to carbodiimides // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 5890–5901.
190. Hong J., Zhang L., Wang K., Chen Z., Wu L., Zhou X. Synthesis, structural characterization, and reactivity of mono(amidinate) rare-earth-metal bis(aminobenzyl) complexes // *Organometallics* – 2013. – V. 32. – P. 7312–7322.
191. Cole M. L., Deacon G. B., Junk P. C., Wang J. Bulky formamidinate-supported lanthanoid halides and alkyls, including a rare terminal La–Me species // *Organometallics* – 2013. – V. 32. – P. 1370–1378.
192. Han F., Li B., Zhang Y., Wang Y., Shen Q. Quinoline ring C–H bond activation in bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-8-aminoquinoline

- bis(trimethylsilyl)amido lanthanide complexes // *Organometallics* – 2010. – V. 29. – P. 3467–3470.
193. Qin D., Han F., Yao Y., Zhang Y., Shen Q. Migration of amide to imine group of lanthanide Schiff base complexes: effect of amido group // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 5535–5541.
194. Visseaux M., Bonnet F. Borohydride complexes of rare earths, and their applications in various organic transformations // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – P. 374–420.
195. Segal B. G., Lippard S. J. Transition metal hydroborate complexes. Crystal and molecular structure of tris(tetrahydroborato)tris(tetrahydrofuran)yttrium(III) // *Inorganic Chem.* – 1978. – V. 17. – P. 844–850.
196. Mirsaidov U., Shaimuradov I. B., Khikmatov M. X-Ray-diffraction investigation of lanthane, neodymium and lutecium tetrahydroborate // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 31. – P. 753–754.
197. Skvortsov G. G., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bisborohydride yttrium complexes containing amidinate ligands [*o*-Me₂NC₆H₄CH₂C(NR)₂]Y(BH₄)₂Ln (R = *i*Pr, L = DME, n = 1; R = Cy, L = THF, n = 2). Synthesis, structure, and catalytic activity in polymerization of lactide and isoprene // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64. – P. 2872–2878.
198. Zheng P., Hong J., Liu R., Zhang Z., Pang Z., Weng L., Zhou X. Synthesis and reactivities of guanidinate dianion complexes of heterobimetallic lanthanide-lithium Cp₂Ln[(CyN)₂CNPh]Li(THF)₃ // *Organometallics* – 2010. – V. 29. – P. 1284–1289.
199. Neufeld R., Michel R., Herbst-Irmer R., Schöne R., Stalke D. Introducing a hydrogen-bond donor into a weakly nucleophilic brønsted base: alkali metal hexamethyldisilazides (MHMDS, M=Li, Na, K, Rb and Cs) with ammonia // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22. – P. 12340–12346.
200. Trosch A., Vahrenkamp H., Sterically A. Hindered N, N, O tripod ligand and its zinc complex chemistry // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 2305–2311.
201. Rad'kova N. Yu., Rad'kov V. Yu., Cherkasov A. V., Kovylyna T. A., Trifonov A. A. Lanthanide Bis(borohydride) Complexes Coordinated by Tetradentate Phenoxide Ligand: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in

- Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide and ϵ -Caprolactone // *Inorganica Chim. Acta* – 2019. – V. 489. – P. 132–139.
202. Lobkovsky E. B., Gun'ko Y. K., Bulychev B. M., Belsky V. K., Soloveichik G. L., Antipin M. Y. Crystal and molecular structures of bis(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)cerium chloride and borohydride. First example of the bridging tetradentate BH_4 -group with two μ^3 -hydrogens: $\mu:\eta^4-[(\mu^3\text{-H})_2\text{B}(\mu^2\text{-H})_2]$ // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – V. 406. – P. 343–352.
203. Lappert M. F., Singh A., Atwood J. L., Hunter W. E. Metallocene (III) tetrahydridoborates of the group 3A elements and the X-ray structure of $[\text{Sc}\{\eta\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2]$ // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1983. – V. 5. – P. 206–207.
204. Evans W. J., Hozbor M. A. Paramagnetism in organolanthanide complexes // *J. Organomet. Chem.* – 1987. – V. 326. – P. 299–306.
205. Skvortsov G. G., Tolpygin A. O., Lyubov D. M., Khamaletdinova N. M., Cherkasov A. V., Lyssenko K. A., Trifonov A. A. Amidinatebisborohydride complexes of rare-earth metals $[\text{6-Me-C}_5\text{H}_3\text{N-2-CH}_2\text{C}(\text{NiPr})_2]\text{Ln}(\text{BH}_4)_2\text{THF}_2$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd}$): synthesis, structure, and catalytic activity in isoprene polymerization // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2016. – V. 65. – P. 2832–2840.
206. Gu W., Xu P., Wang Y., Yao Y., Yuan D., Shen Q. Synthesis and characterization of yttrium and ytterbium complexes supported by salen ligands and their catalytic properties for rac-lactide polymerization // *Organometallics* – 2015. – V. 34. – P. 2907–2916.
207. Kose M., Kırpık H., Kose A., Karabork M. New Sm (III) and Nd (III) complexes: synthesis, structural characterization and fluorescent sensing of nitro-aromatic compounds // *Appl. Organomet. Chem.* – 2019. – V. 33. – P. e4843.
208. Marks T. J., Kolb J. R. Covalent transition metal, lanthanide, and actinide tetrahydroborate complexes // *Chem. Rev.* – 1977. – V. 77. – P. 263–293.
209. Robert D., Kondracka M., Okuda J. Cationic rare-earth metal bis(tetrahydridoborato) complexes: direct synthesis, structure and ring-opening polymerisation activity toward cyclic esters // *Dalton Trans.* – 2008. – V. 20. P. – 2667–2669.
210. Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. *Advances in polymer science*. O. Nuyken (Ed.) Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – V. 204. – P 204.

211. Gao W., Cui D. Highly cis-1,4 selective polymerization of dienes with homogeneous ziegler–natta catalysts based on NCN-pincer rare-earth metal dichloride precursors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 4984–4991.
212. Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., Yang Y. Polymerization of 1,3-conjugated dienes with rare-earth metal precursors. In: P. W. Roesky (Ed.), *Molecular catalysis of rare-earth elements*. Berlin: Springer, 2010. – P. 49–108.
213. Döring C., Kretschmer W. P., Bauer T., Kempe R. Scandium aminopyridinates: synthesis, structure and isoprene polymerization // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – P. 4255–4264.
214. Yang Y., Liu B., Lv K., Gao W., Cui D., Chen X., Jing X. Pyrrolide-supported lanthanide alkyl complexes. Influence of ligands on molecular structure and catalytic activity toward isoprene polymerization // *Organometallics* – 2007. – V. 26. – P. 4575–4584.
215. Liu H., He J., Liu Z., Lin Z., Du G., Zhang S., Li X. Quasi-living trans-1,4-polymerization of isoprene by cationic rare earth metal alkyl species bearing a chiral (S,S)-bis(oxazolinyphenyl)amido ligand // *Macromolecules* – 2013. – V. 46. – P. 3257–3265.
216. Li X., Nishiura M., Hu L., Mori K., Hou Z. Alternating and random copolymerization of isoprene and ethylene catalyzed by cationic half-sandwich scandium alkyls // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 13870–13882.
217. Du G., Wei Y., Ai L., Chen Y., Xu Q., Liu X., Zhang S., Hou Z., Li X. Living 3,4-polymerization of isoprene by cationic rare-earth metal alkyl complexes bearing iminoamido ligands // *Organometallics* – 2011. – V. 30. – P. 160–170.
218. Lv K., Cui D. CCC-Pincer bis(carbene) lanthanide dibromides. Catalysis on highly cis-1,4-selective polymerization of isoprene and active species // *Organometallics* – 2010. – V. 29. – P. 2987–2993.
219. Zhang L., Suzuki T., Luo Y., Nishiura M., Hou Z. Cationic alkyl rare-earth metal complexes bearing an ancillary bis(phosphinophenyl)amido ligand: a catalytic system for living cis-1,4-polymerization and copolymerization of isoprene and butadiene // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 1909–1913.

220. Zhang L., Nishiura M., Yuki M., Luo Y., Hou Z. Isoprene polymerization with yttrium amidinate catalysts: switching the regio- and stereoselectivity by addition of AlMe_3 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 2642–2645.
221. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. The characteristics of lanthanide coordination catalysts and the *cw*-polydienes prepared therewith // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1980. – V. 18. №12. – P. 3345–3357.
222. Hsieh H. L., Yeh G. H. C. Polymerization of butadiene and isoprene with lanthanide catalysts; characterization and properties of homopolymers and copolymers // *Rubber Chem. Technol.* – 1985. – V. 58. №1. – P. 117–145.
223. Yang J. H., Tsutsui M., Chen Z., Bergbreiter D. E. New binary lanthanide catalysts for stereospecific diene polymerization // *Macromolecules* – 1982. – V. 15. №2. – P. 230.
224. Yang J., Hu J., Feng S., Pan E., Xie D., Zhong C., Ouyang J. Higher active lanthanide chloride catalyst for stereospecific polymerization of conjugated diene // *Sci. Sin.* – 1980. – V. 23, №6. – P. 734–743.
225. Porri L., Ricci G., Shubin N. Polymerization of 1,3-dienes with neodymium catalysts // *Macromol. Symp.* – 1998. – V. 128. – P. 53–61.
226. Ricci G., Italia S., Comitani C., Porri L. Polymerization of conjugated dialkenes with transition-metal catalysts. Influence of methylaluminumoxane on catalyst activity and stereospecificity // *Polymer Communications* – 1991. – V. 32. – P. 514–517.
227. Evans W. J., Giarikos D. G., Ziller J. W. Lanthanide carboxylate precursors for diene polymerization catalysis: Syntheses, structures, and reactivity with Et_2AlCl // *Organometallics* – 2001. – V. 20. – P. 5751–5758.
228. Dong W., Masuda T. Homogeneous neodymium iso-propoxide/modified methyl-aluminumoxane catalyst for isoprene polymerization // *Polymer* – 2003. – V. 44. – P. 1561–1567.
229. Wang F., Sha R., Jin Y., Wang Y., Zheng Y. Catalytic activities of lanthanide compounds in the polymerization of isoprene // *Sci. Sin.* – 1980. – V. 23. – P. 172.
230. Chen W., Jin Z., Xing Y., Fan Y., Yang G. Crystal structure of $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{THF}$ and its catalytic activity in polymerization of diene // *Inorganica Chim. Acta* – 1987. – V. 130. – P. 125.

231. Rakhimov R. Kh. The properties and application of cis-1,4-polyisoprene produced under industrial conditions using a lanthanide catalytic complex // *Bashkirsk. Khim. Zh.* – 1997. – V. 4. – P. 14.
232. Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Morozov Yu. V., Nasyrov I. Sh., Zakharova E. M. Enhancement of the activity of a neodymium catalyst for the synthesis of stereoregular polyisoprenes // *Russ. J. Appl. Chem.*, – 2012. – V. 85. – P. 945–948.
233. Guo H. L., Bi J. F., Wu Q. Y., Wang J. Y., Shi W. Q., Zhang X. Q., Jiang S. C., Wu Z. H. In situ X-ray absorption fine structure study on the polymerization of isoprene assisted by Nd-based ternary catalysts // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 14413–14421.
234. Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization // *Adv. Polym. Sci.* – 2006. – V. 204. – P. 1–154.
235. Fischbach A., Anwander R. Rare-earth metals and aluminum getting close in Ziegler-type organometallics // *Adv. Polym. Sci.* – 2006. – V. 204. – P. 155–281.
236. Karpov A. V., Shavyrin A. S., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Reactions of bis(alkyl)yttrium complexes supported by bulky N,N-ligands with 2,6-diisopropylaniline and phenylacetylene // *Organometallics* – 2012. – V. 31. – P. 5349–5357.
237. Tolpygin A. O., Sachkova A. A., Mikhailychev A. D., Ob'edkov A. M., Kovylyna T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Sc and Y bis(alkyl) complexes supported by bidentate and tridentate amidinate ligands. Synthesis, structure and catalytic activity in polymerization of isoprene and 1-heptene // *Dalton Trans.* – 2022. – V. 51. – P. 7723–7731.
238. Zimmermann M., Törnroos K. W., Anwander R. Cationic Rare-Earth-Metal Half-Sandwich Complexes for the Living trans-1,4-Isoprene Polymerization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 775–778.
239. Friebe L., Nuyken O., Windisch H., Obrecht W. Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate/Diisobutylaluminium Hydride/Ethylaluminium Sesquichloride: Kinetics and Conclusions About the Reaction Mechanism // *Macromolecular Chemistry and Physics* – 2002. – V. 203. – P. 1055–1064.

240. Wolpers J. U.S. Patent // 1992. – V. 104. – P. 941.
241. Jonny D. M.U.S. Patent // 1994. – V. 356. – P. 997.
242. Zhang L., Suzuki T., Luo Y., Nishiura M., Hou Z. Cationic alkyl rare earth metal complexes bearing an ancillary bis(phosphinophenyl)amido ligand: A catalytic system for living cis-1,4-polymerization and copolymerization of isoprene and butadiene // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 1909–1913.
243. Osakada K., Takeuchi D. Coordination Polymerization of Dienes, Allenes, and Methylenecycloalkanes. In *Polymer Synthesis*; Springer: Berlin/Heidelberg, UK, 2004. – P. 137–194.
244. Xu X., Chen Y., Sun J. Indenyl abstraction versus alkyl abstraction of [(Indenyl)ScR₂(thf)] by [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]: aspecific and syndiospecific styrene polymerization // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 846–850.
245. Luo Y., Baldamus J., Hou Z. Scandium half-metallocene-catalyzed syndiospecific styrene polymerization and styrene–ethylene copolymerization: unprecedented incorporation of syndiotactic styrene–styrene sequences in styrene–ethylene copolymers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 13910–13911.
246. Marciniec B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluć P. Part I. Hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds in synthesis of molecular organosilicon compounds. In: B. Marciniec (Ed.), *Hydrosilylation a Comprehensive Review on Recent Advances*. Berlin: Springer, 2009. – P. 3–51.
247. Troegel D., Stohrer J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – P. 1440–1459.
248. Hofmann R., Vlatković M., Wiesbrock F. Fifty years of hydrosilylation in polymer science: a review of current trends of low-cost transition-metal and metal-free catalysts, non-thermally triggered hydrosilylation reactions, and industrial applications // *Polymers* – 2017. – V. 9. – P. 534–570.
249. Ojima I., Li Z., Zhu J. Recent advances in the hydrosilylation and related reactions. In: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Eds.), *The chemistry of organic silicon compounds*. New York: Wiley, 1998. V. 2, P. 1687–1792.
250. Du X., Huang Z. Advances in base-metal-catalyzed alkene hydrosilylation // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7. – P. 1227–1243.

251. Rastatter M., Zulys A., Roesky P. W. A bis(phosphinimino)methanide lanthanum amide as catalyst for the hydroamination/cyclisation, hydrosilylation and sequential hydroamination/hydrosilylation catalysis // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 874–876.
252. Robert D., Trifonov A. A., Voth P., Okuda J. “Constrained geometry” catalysts of the rare-earth metals for the hydrosilylation of olefins // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V. 691. – P. 4393–4399.
253. Li J., Zhao C., Liu J., Huang H., Wang F., Xu X., Cui C. Activation of enediamido samarium methoxide with hydrosilane for selectively catalytic hydrosilylation of alkenes and polymerization of styrene: an experimental and theoretical mechanistic study // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – P. 9105–9111.
254. Gauvin R. M., Buch F., Delevoye L., Harder S. Well-defined silica-supported calcium reagents: control of schlenk equilibrium by grafting // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 4382–4393.
255. Konkol M., Kondracka M., Voth P., Spaniol T. P., Okuda J. Rare-earth metal alkyl and hydrido complexes containing a thioether-functionalized bis(phenolato) ligand: efficient catalysts for olefin hydrosilylation // *Organometallics* – 2008. – V. 27. – P. 3774–3784.
256. Ge S., Meetsma A., Hessen B. Highly efficient hydrosilylation of alkenes by organoyttrium catalysts with sterically demanding amidinate and guanidinate ligands // *Organometallics* – 2008. – V. 27. – P. 3131–3135.
257. Lyubov D. M., Shavyrin A. S., Kurskii Yu. A., Trifonov A. A. Hydrosilylation of non-1-ene with phenylsilane in the presence of yttrium and lutetium bisguanidinate hydride complexes // *Russ. Chem. Bull.* – 2010. – V. 59. – P. 1765–1770.
258. Levine D. S., Tilley T. D., Andersen R. A. Efficient and selective catalysis for hydrogenation and hydrosilation of alkenes and alkynes with PNP complexes of scandium and yttrium // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 11881–11884.
259. Zhou Y. B., Liu Z. K., Fan X. Y., Li R. H., Zhang G. L., Chen L., Pan Y. M., Tang H. T., Zeng J. H., Zhan Z. P. Porous organic polymer as a heterogeneous ligand for highly regio- and stereoselective nickel-catalyzed hydrosilylation of alkyne // *Org. Lett.* – 2018. – V. 20. – P. 7748–7752.

260. Wu G., Chakraborty U., Wangelin A. J. Regiocontrol in the cobalt-catalyzed hydrosilylation of alkynes // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – P. 12322–12325.
261. Hu M. Y., Lian J., Sun W., Qiao T. Z., Zhu S. F. Iron-catalyzed dihydrosilylation of alkynes: efficient access to geminal bis(silanes) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – P. 4579–4583.
262. Zong Z., Yu Q., Sun N., Hu B., Shen Z., Hu X., Jin L. Bidentate geometry-constrained iminopyridyl ligands in cobalt catalysis: Highly markovnikov-selective hydrosilylation of alkynes // *Org. Lett.* – 2019. – V. 21. – P. 5767–5772.
263. Buch F., Brettar J., Harder S. Hydrosilylation of alkenes with early main-group metal catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 2741–2745.
264. Shirakawa E., Ikeda D., Masui S., Yoshida M., Hayashi T. Iron–copper cooperative catalysis in the reactions of alkyl grignard reagents: exchange reaction with alkenes and carbometalation of alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 272–279.
265. Teo W. J., Wang C., Tan Y. W., Ge S. Cobalt-catalyzed Z-selective hydrosilylation of terminal alkynes // *Angew. Chem.* – 2017. – V. 129. – P. 4392–4396.
266. Fu P. F., Brard L., Li Y., Marks T. J. Regioselection and enantioselection in organolanthanide-catalyzed olefin hydrosilylation. A kinetic and mechanistic study // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 7157–7168.
267. Lyubov D. M., Bubnov A. M., Fukin G. K., Dolgushin F. M., Antipin M. Y., Pelcé O., Schappacher M., Guillaume S. M., Trifonov A. A. Hydrido complexes of yttrium and lutetium supported by bulky guanidinato ligands $[\text{Ln}(\mu\text{-H})\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NCy})_2\}_2]_2$ (Ln = Y, Lu): synthesis, structure, and reactivity // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 12. – P. 2090–2098.
268. Ohashi M., Konkol M., Rosal I. D., Poteau R., Maron L., Okuda J. Rare-earth metal alkyl and hydride complexes stabilized by a cyclen-derived [NNNN] macrocyclic ancillary ligand // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 6920–6921.

269. Horino Y., Livinghouse T. Alkene and diene hydrosilylations catalyzed by lanthanum tris[bis(trimethylsilyl)amide] // *Organometallics* – 2004. – V. 23. – P. 12–14.
270. Trifonov A. A., Spaniol T. P., Okuda J. Hydrosilylation of dienes by yttrium hydrido complexes containing a linked amido-cyclopentadienyl ligand // *Dalton Trans.* – 2004. – V. 33. – P. 2245–2250.
271. Endo T. General mechanism in ring-opening polymerization. In: P. Dubois, O. Coulembier, J. M. Raquez. (Eds.), *Handbook of ring-opening polymerization*. Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2009. P. 1–53.
272. Coates G.W. Polymerization catalysis at the millennium: frontiers in stereoselective, metal-catalyzed polymerization // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – P. 467–475.
273. Aida T., Inoue S. Metalloporphyrins as initiators for living and immortal polymerizations // *Acc. Chem. Res.* – 1996. – V. 29. – P. 39–48.
274. Rad'kova N. Y., Kovylyna T. A., Shavyrin A. S., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Lyssenko K. A., Trifonov A. A. Amido rare-earth(III) and Ca(II) complexes coordinated by tridentate amidinate ligands: Synthesis, structure, and catalytic activity in the ring-opening polymerization of *rac*-lactide and ϵ -caprolactone // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – P. 7811–7822.
275. Yakovenko M. V., Udilova N. Y., Glukhova T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Amido rare-earth complexes supported by an ansa bis(amidinate) ligand with a rigid 1,8-naphthalene linker: synthesis, structures and catalytic activity in *rac*-lactide polymerization and hydrophosphonylation of carbonyl compounds // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – P. 1083–1093.
276. Stanford M. J., Dove A. P. Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 486–494.
277. Thomas C. M. Stereocontrolled ring-opening polymerization of cyclic esters: synthesis of new polyester microstructures // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 165–173.
278. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 6147–6176.

279. Luo Y., Xu P., Lei Y., Zhang Y., Wang Y. Synthesis, characterization and ϵ -lactide polymerization behavior of bis(amidinate) rare earth metal amide complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363. – P. 3597–3601.
280. Platel R. H., White A. J. P., Williams C. K. Bis(phosphinic)diamido yttrium amide, alkoxide, and aryloxy complexes: an evaluation of lactide ring-opening polymerization initiator efficiency // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 7718–7728.
281. Bouyahya A., Balieu S., Beniazza R., Raihane M., El Kadib A., Le Cerf D., Thebault P., Gouhier G., Lahcini M. Organotin-bridged ionic liquid as a solvent-free, leaching-resistive catalyst for ring opening polymerization of ϵ -caprolactone // *New J. Chem.* – 2019. – V. 43. – P. 5872–5878.
282. Kricheldorf H. R., Berl M., Scharnagi N. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones // *Macromolecules* – 1988. – V. 21. – P. 286–293.
283. Han X. Z., Wu L. L., Yao Y. M., Zhang Y., Shen Q., Synthesis and characterization of N-aryloxy-functionalized β -ketoiminate rare-earth complexes and their catalytic activity for the polymerization of ϵ -caprolactone // *Chin. Sci. Bull.* – 2009. – V. 54. – P. 3795–3800.
284. Huang L.-L., Han X.-Z., Yao Y.-M., Zhang Y., Shen Q. Synthesis of ferrocene-containing N-aryloxy β -ketoiminate lanthanide complexes and polymerization of ϵ -caprolactone // *Appl. Organometallic. Chem.* – 2011. – V. 25. – P. 464–469.
285. Matsuo Y., Mashima K., Tani K. Selective formation of homoleptic and heteroleptic 2,5-bis(N-aryliminomethyl)pyrrolyl yttrium complexes and their performance as initiators of ϵ -caprolactone polymerization // *Organometallics* – 2001. – V. 21. – P. 3510–3518.
286. Broomfield L. M., Wright J. A., Bochmann M. Synthesis, structures and reactivity of 2-phosphorylmethyl-1H-pyrrolyl complexes of titanium, yttrium and zinc // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 8269–8279.
287. Dubois P., Jacobs C., Jérôme R., Teyssié P. Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. Mechanism and kinetics of lactide homopolymerization by aluminum isopropoxide // *Macromolecules* – 1991. – V. 24. – P. 2266–2270.

288. Lahcini M., Castro P. M., Kalmi M., Leskelä M., Repo T. The use of tetra(phenylethynyl)tin as an initiator for the ring-opening polymerization of lactide // *Organometallics* – 2004. – V. 23. – P. 4547–4549.
289. Kalmi M., Lahcini M., Castro P. M., Lehtonen O., Belfkira A., Leskelä M., Repo T. Tetrakis Sn (IV) alkoxides as novel initiators for living ring-opening polymerization of lactides // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2004. – V. 42. – P. 1901–1911.
290. Nakayama Y., Okuda S., Yasuda H., Shiono T. Synthesis of multiblock poly(l-lactide)-co-poly(ϵ -caprolactone) from hydroxy-telechelic prepolymers prepared by using neodymium tetrahydroborate // *React. Funct. Polym.* – 2007. – V. 67. – P. 798–806.
291. Guillaume S. M. Recent advances in ring-opening polymerization strategies toward α , ω -hydroxy telechelic polyesters and resulting copolymers // *J. Eur. Polymer* – 2013. – V. 49. – P. 768–779.
292. Guillaume S. M., Schappacher M., Soum A. Polymerization of ϵ -caprolactone initiated by $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$: synthesis of hydroxytelechelic poly(ϵ -caprolactone) // *Macromolecules* – 2003. – V. 36. – P. 54–60.
293. Nakayama Y., Sasaki K., Watanabe N., Cai Z., Shiono T. Ring-opening polymerization of six-membered cyclic esters catalyzed by tetrahydroborate complexes of rare earth metals // *Polymer* – 2009. – V. 50. – P. 4788–4793.
294. Lyle S. J., Rahman M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons–I: a comparison of direct methods // *Talanta* – 1963. – V. 10. – P. 1177–1182.
295. Bruker APEX3 // 2018, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc.
296. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – V. 48. – P. 3–10.
297. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* – 2015. – V. C71. – P. 3–8.
298. Spek A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr., Sect. C* – 2015. – V. 71. – P. 9–18.
299. Yi W., Zhang J., Huang S., Weng L., Zhou X. Reactivity of TpMe_2 -supported yttrium alkyl complexes toward aromatic N-heterocycles: ring-

- opening or C=C bond formation directed by C-H activation // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – P. 867–876.
300. Barakat I., Dubois P., Jerome R., Teyssie P. Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. X. Selective end-functionalization of poly(D,L)-lactide // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1993. – V. 31. – P. 505–514.
301. Taylor M. D., Carter C. P. Preparation of anhydrous lanthanide halides, especially iodides // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1962. – V. 24. – P. 387–391.
302. Manzer L. E. New reagents for the synthesis of paramagnetic organometallic, amide, and coordination complexes of trivalent titanium, vanadium, and chromium // Inorg. Chem. – 1978. – V. 17. – P. 1552–1558.

Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи в журналах

1. Rad'kova N. Yu., Tolpygin A. O., Rad'kov V. Yu., Khamaletdinova N. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(alkyl) rare-earth complexes coordinated by bulky tridentate amidinate ligands bearing pendant Ph₂P=O and Ph₂P=NR groups. Synthesis, structures and catalytic activity in stereospecific isoprene polymerization // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45. – P. 18572–18584.
2. Rad'kova N. Yu., Rad'kov V. Yu., Cherkasov A. V., Kovylyna T. A., Trifonov A. A. Lanthanide Bis(borohydride) Complexes Coordinated by Tetradentate Phenoxide Ligand: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactide and ϵ -Caprolactone // Inorganica Chimica Acta. – 2019. – Vol. 489. – P. 132–139.
3. Rad'kova N. Yu., Kovylyna T. A., Shavyrin A. S., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Lyssenko K. A., Trifonov A. A. Amido rare-earth(iii) and Ca(ii) complexes coordinated by tridentate amidinate ligands: Synthesis, structure, and catalytic activity in the ring-opening polymerization of: *rac*-lactide and ϵ -caprolactone // New Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44. – P. 7811–7822.

4. Rad'kova N. Yu., Kovylyna T. A., Cherkasov A. V., Lyssenko K. A., Obedkov A. M., Trifonov A. A. Coordination Features of the 1,3,5-Triazapentadienyl Ligand in Alkyl Complexes of Rare-Earth Metals // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Vol. 24. – P. 2390–2400.
5. Rad'kova N. Yu., Skvortsov G. G., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Kovylyna T. A., Ob'edkov A. M., Trifonov A. A. Bis(alkyl) Sc and Y Complexes Supported by Tri- and Tetradentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in α -Olefin and Isoprene Polymerization // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Vol. 24. – P. 2365–2373.

Тезисы докладов

1. Удилова Н. Ю., Яковенко М. В., Глухова Т. А., Черкасов А. В., Фукин Г. К., Трифонов А. А. Амидные комплексы лантаноидов, содержащие бис(амидинатный) лиганд с жестким нафталиновым линкером: синтез, строение и каталитическая активность в полимеризации *рац*-лактида и гидрофосфорилировании карбонильных соединений // XVIII конференция молодых учёных-химиков Нижегородской области. – 12–14 мая 2015. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 40–41.

2. Удилова Н. Ю., Яковенко М. В., Трифонов А. А. Новые комплексы лантаноидов, содержащие бис(амидинатный) лиганд и новые амидинатные лиганды с дополнительными донорными группами P=O и P=N // XX Нижегородская сессия молодых ученых. – 19–22 мая 2015. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 95–96.

3. Udilova N. Yu., Yakovenko M. V., Trifonov A. A. New rare-earth complexes supported by tridentate amidinate ligand with a pendant diphenylphosphin oxide group. Synthesis, structures and catalytic activity in isoprene polymerization // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges. – 18–23 September 2015. – Russia, Nizhny Novgorod. – Book of Abstracts. – P. 114.

4. Радькова Н. Ю., Трифонов А. А. Бис(боргидридные) и бис(алкильные) комплексы редкоземельных элементов, содержащие полидентатные N,N,N-, N,N,N,O- лиганды. Синтез, строение, и каталитическая активность в полимеризации *рац*-лактида, ϵ -капролактона и изопрена // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки. – 22–23 мая 2018. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 87–88.

5. Радькова Н. Ю., Трифонов А. А. Синтез, строение и реакционная способность алкильных и амидных комплексов иттрия и кальция, стабилизированных тридентатным амидинатным лигандом с дополнительной донорной группой // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP». – 19–21 ноября 2018. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 280–281.

6. Радькова Н. Ю., Черкасов А. В., Трифонов А. А. Боргидридные комплексы лантаноидов с полидентатным фенолятным лигандом: синтез, строение и изучение каталитической активности в полимеризации *рац*-лактида и ϵ -капролактона // Всероссийская конференция "IV Российский день редких земель". – 15–16 февраля 2018. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 79–80.

7. Радькова Н. Ю., Трифонов А. А. Алкильные и амидные комплексы иттрия и кальция, стабилизированные тридентатным амидинатным лигандом с дополнительной донорной группой. Синтез, строение и каталитическая активность в полимеризации *рац*-лактида, ϵ -капролактона и изопрена // Всероссийская конференция "V Российский день редких земель". – 14–15 февраля 2019. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 62–63.

8. Радькова Н. Ю., Лысенко К. А., Трифонов А. А. Алкильные комплексы редкоземельных элементов, содержащие полидентатный N,N,N-лиганд, в полимеризации изопрена и катализе гидросилилирования ненасыщенных субстратов // Всероссийская конференция "V Российский день редких

земель". – 14–15 февраля 2019. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 64–65.

9. Радькова Н. Ю., Трифонов А. А. Амидные комплексы редкоземельных и щелочноземельных металлов, содержащие тридентатный амидинатный лиганд. Синтез, строение и каталитическая активность в полимеризации *рац*-лактида, ϵ -капролактона // XXIV Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные и математические науки). – 22–23 мая 2019. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 160–161.

10. Rad'kova N. Yu., Trifonov A. A. New rare-earth metal complexes coordinated by polydentate NNN ligand. Synthesis, structures and catalytic activity in hydrosilylation of unsaturated substrates // 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference. – 24–28 June 2019. – Russia, Moscow. – Book of Abstracts. – P. 303.

11. Rad'kova N. Yu., Cherkasov A. V., Trifonov A. A. Rare- and alkaline-earth amido complexes supported by a potentially tridentate amidinate ligand: synthesis, structure, and their catalytic performance toward ROP of *rac*-lactide and ϵ -caprolactone // 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. 129.

12. Rad'kova N. Yu., Trifonov A. A. New Bis(alkyl) rare-earth-metal complexes supported by oxophosphine heteroscorpionate ligand: synthesis, structure and catalytic activity in α -olefins and isoprene polymerization // XXVIII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. – 3–8 October 2021. – Russia, Tuapse. – Book of Abstracts. – P. 433.

13. Rad'kova N. Yu., Trifonov A. A. Synthesis, structure and catalytic activity of bis(alkyl) rare-earth-metal complexes bearing oxophosphine heteroscorpionate ligand // VII Russian Day of Rare Earth. – 14–16 February 2022. – Russia, Kazan. – Book of Abstracts. – P. 127.