

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте 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

**Официальные оппоненты:** **Карлов Сергей Сергеевич**  
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

**Мартынов Александр Германович**  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Новых физико-химических проблем ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

**Ведущая организация:** Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – Обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН"

Защита диссертации состоится 26 января 2023 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан «        » декабря 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.161.01,  
кандидат химических наук

В.А. Ольшевская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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) в ряду от La до Lu. В силу больших ионных радиусов, высокой электроположительности и льюисовской кислотности ионов лантаноидов, 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. 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.

За последние два десятилетия в области химии РЗМ отмечен впечатляющий прогресс, связанный с дизайном и использованием новых полидентатных лигандных систем. Наиболее часто используемыми в химии РЗМ N-содержащими лигандами являются амидинатные, гуанидинатные, амидопиридинатные и  $\beta$ -дикетоиминатные, а также скорпионатные. 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  $\kappa^3$ -типу.

Данные лигандные системы были успешно использованы для синтеза высокореакционноспособных алкильных, катионных алкильных, гидридных, амидных и боргидридных производных 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 и циклических эфиров, а также в реакциях образования связей C–E (E = Si, N, P, S). 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), так и полярных (акрилаты, циклические сложные эфиры и амиды) мономеров.

В этой связи синтез и исследование закономерностей координации три- и тетра- N,N,N-, N,N,O-, N,N,N,O-, N,N,P,O-, N,N,P,N- гетероскорпионатных, амидинатных лигандов с ионами РЗЭ, разработка методов стабилизации высоко реакционноспособных комплексов методами молекулярного дизайна является актуальной фундаментальной задачей. В то же время, создание катализаторов полимеризации изопрена, *rac*-лактида и  $\epsilon$ -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  $\epsilon$ -капролактона.

**Объекты исследования.** Амидинатные лиганды, содержащие дополнительную донорную группу в боковой цепи: 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]PhNHC(tBu)N(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]PhNHC(tBu)N(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 2-[Ph<sub>2</sub>P=N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)NHC(tBu)NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-2; 1,3,5-триазапентаденильный лиганд 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Ph)NC(Ph)NHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>-2,6; биспиразолилметанидный лиганд PzI<sup>Me<sub>2</sub></sup><sub>2</sub>CHP(O)Ph<sub>2</sub> (PzI<sup>Me<sub>2</sub></sup>-3,5-диметилпиразол); фенолятный лиганд скорпионатного типа (3,5-tBu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH)NCH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; алкильные комплексы редкоземельных металлов {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, Er, Lu), {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)}Lu(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, {2-[Ph<sub>2</sub>P=N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Lu(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Ph)NC(Ph)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>-2,6]Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>THF (Ln = Y, Lu), {[ $\mu^2$ -*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Ph)N]Sc(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(THF)}<sub>2</sub> и [PzI<sup>Me<sub>2</sub></sup><sub>2</sub>CP(O)Ph<sub>2</sub>]M(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>THF (M = Sc, Y, Er, Lu); бис(о-толуидиновые) комплексы скандия и иттрия [(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)NC(tBu)NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-2]Ln(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Sc, Y); амидные комплексы редкоземельных металлов [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>LnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, Sm); боргидридные комплексы редкоземельных металлов [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>LnBH<sub>4</sub> (Ln = Y, Nd), [NC(Ph)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>]Y(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Ph)]Li(THF)<sub>2</sub>, [3,5-tBu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>ONCH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, Nd, Sm) и [PzI<sup>Me<sub>2</sub></sup><sub>2</sub>CP(O)Ph<sub>2</sub>]Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Li(THF)<sub>2</sub> (Ln = Y, Sm, Nd); изопрен; *rac*-LA;  $\epsilon$ -CL;

PhSiH<sub>3</sub>; стирол;  $\alpha$ -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 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Ph<sub>2</sub>P(O) и C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Ph<sub>2</sub>P(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]/[Al<sub>i</sub>Bu<sub>3</sub>] (Борат = [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; [HNMe<sub>2</sub>Ph][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]) демонстрируют алкильные комплексы {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (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  $\kappa^2$ -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<sup>Me2</sup><sub>2</sub>СНР(О)Ph<sub>2</sub>.
- Установлено, что трехкомпонентные каталитические системы [Ln]/[Борат]/[Al<sub>i</sub>Bu<sub>3</sub>] (Борат = [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; [HNMe<sub>2</sub>Ph][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]) на основе полученных бис(алкильных) комплексов [PzI<sup>Me2</sup><sub>2</sub>СР(О)Ph<sub>2</sub>]M(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>THF (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<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>LnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, Sm) и боргидридные [3,5-tBu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>ONCH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, Nd, Sm) комплексы

редкоземельных элементов проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации *rac*-LA и  $\epsilon$ -CL в мягких условиях, позволяя получать полиэферы с высокой молекулярной массой и средним значением индекса полидисперсности. Проведение полимеризации *rac*-лактида и  $\epsilon$ -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  $\epsilon$ -CL установлена методом  $^1\text{H}$  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  $[\text{Ln}]/[\text{Борат}]/[\text{Al}(\text{iBu})_3]$  (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-триазапентаденильный лиганд. Полученные соединения являются эффективными прекатализаторами полимеризации изопрена и гидросилилирования непредельных субстратов.

- Синтез, исследование строения и каталитической активности бис(боргидридных) комплексов лантаноидов [3,5-tBu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>ONCH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, Nd, Sm), стабилизированных фенолятным лигандом, в полимеризации *rac*-лактида и ε-капролактона.
- Синтез и исследование строения амидных комплексов [2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]LnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (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<sup>Me2</sup><sub>2</sub>CP(O)Ph<sub>2</sub>]M(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>THF (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 «5<sup>th</sup> 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).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы.

### Глава 1. Литературный обзор

Обзор посвящен анализу 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.

### Глава 2. Результаты и их обсуждение

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

Синтезированы тридентатные амидинатные лиганды 2-[P(X)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(tBu)=NR (X = O, R = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**1**); X = N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), R = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**2**); X = O, R = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**3**)), содержащие в боковой цепи дополнительные донорные группы Ph<sub>2</sub>P=X (Схема 1).

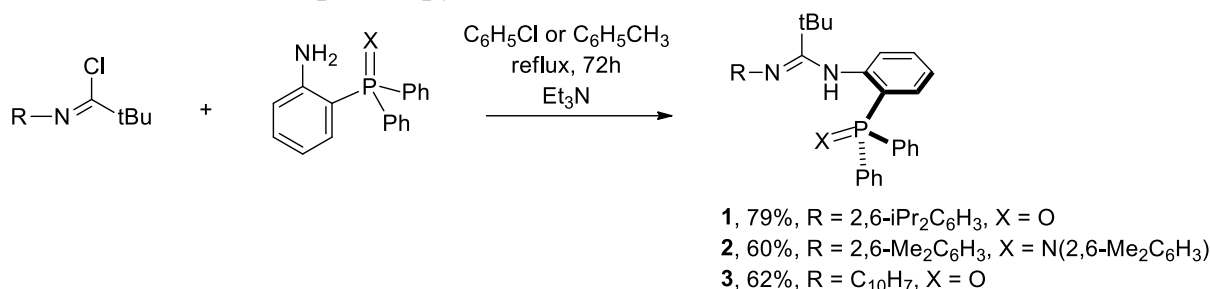


Схема 1.

По реакции **1–3** с Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> получены бисалкильные комплексы **4–8** {2-[P(X)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(tBu)NR}Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, X = O, R = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**4**); Ln = Er, X = O, R = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**5**); Ln = Lu, X = O, R = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**6**); Ln = Lu, X = O, R = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**7**); Ln = Lu, X = N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), R = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**8**)) с выходами 45–62 % (Схема 2).

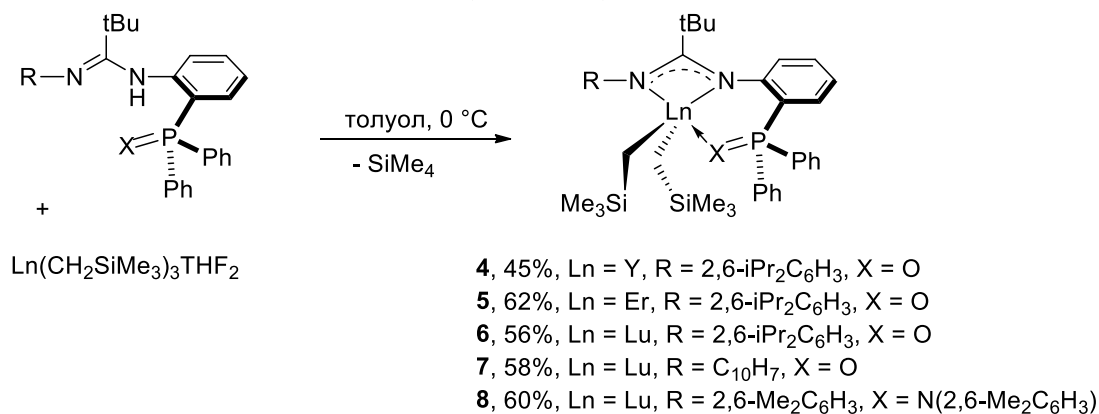


Схема 2.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексах **5–6** реализуется внутримолекулярная координация P=O группы с ионами Er и Lu. Амидинатный лиганд [2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]PhNC(tBu)N(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> связан с ионом Ln<sup>3+</sup> по κ<sup>3</sup>-N,N,O-типу (Рис. 1).

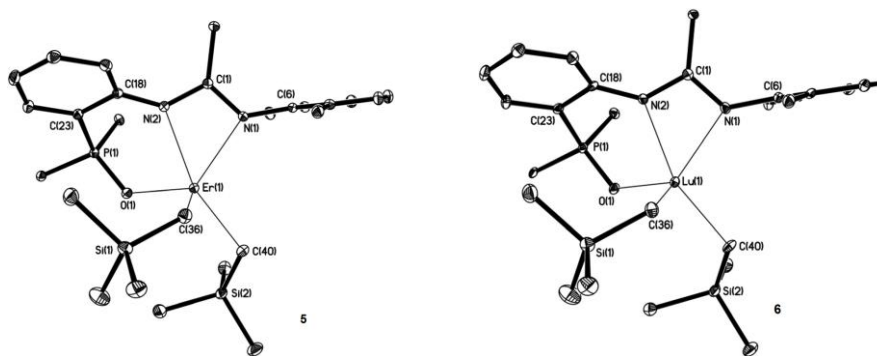


Рис. 1. Молекулярные структуры бисалкильных комплексов {2-[P(O)Ph<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)N(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Er (**5**), Lu (**6**)).

Бис(аминобензильные) комплексы [(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)NC(tBu)N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-OMe)]Ln(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Sc (**10**), Y (**11**)) получены по реакции эквимольных количеств Ln(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Sc, Y) с тридентатным амидином (2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N)C(tBu)NH(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**9**) (Схема 3).

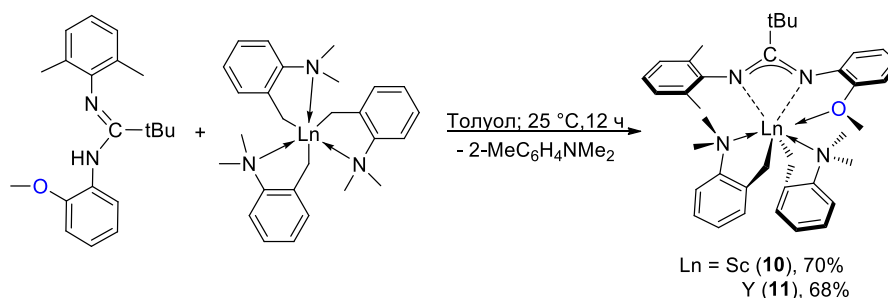


Схема 3.

Согласно PCA, в комплексе иттрия **11** амидинатный лиганд [(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)NC(tBu)N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-OMe)]<sup>-</sup> связан с ионом иттрия по κ<sup>3</sup>-N,N,O-типу (Рис. 2).

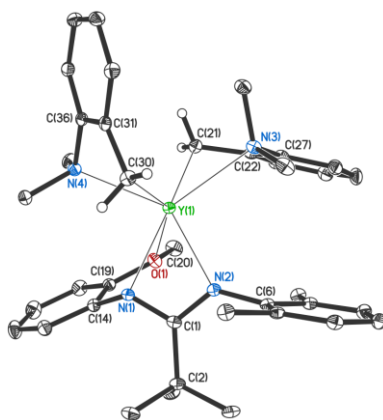


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса [(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)NC(tBu)N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-OMe)]Y(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**11**).

Бисалкильные комплексы [2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Ph)NC(Ph)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>iPr<sub>2</sub>-2,6]Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>THF (Ln = Y (**13**), Lu (**14**)) были получены по реакциям

эквимольных количеств 1,3,5-тризапентадиена и  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $0^\circ\text{C}$ , гексан) и выделены с выходами 58 и 64 % соответственно (Схема 4).

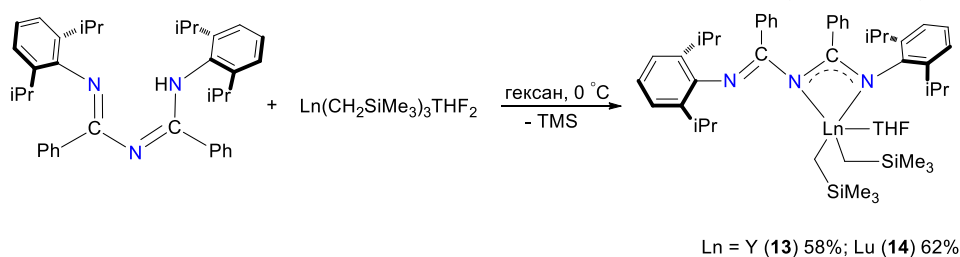


Схема 4.

В комплексе **14** реализуется ранее неизвестный  $\kappa^2\text{-N}_2\text{N}'$ -амидинатный тип координации 1,3,5-тризапентадиенильного лиганда с ионом металла. Только два соседних атома азота участвуют во взаимодействии металл-лиганд, приводя к образованию четырехчленного металлоцикла, в то время как иминогруппа остается некоординированной (Рис. 3).

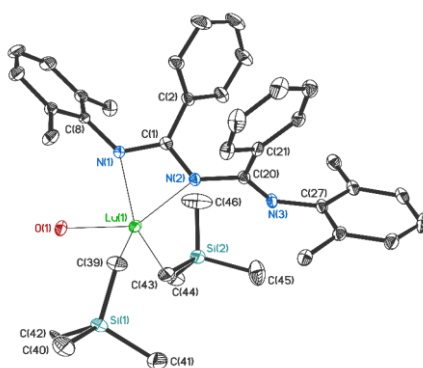


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса  $[\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2\text{-2,6}]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$  (**14**).

В случае  $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  реакция с 1,3,5-тризапентадиеном (толуол,  $20^\circ\text{C}$ ) сопровождается разрывом одной из связей C–N и приводит к образованию димерного моноалкильного комплекса  $[\{\mu^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{N}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})]_2$  (**15**), содержащего два  $\mu^2$ -мостиковых дианионных амидинатных лигандов (Схема 5, Рис. 4).

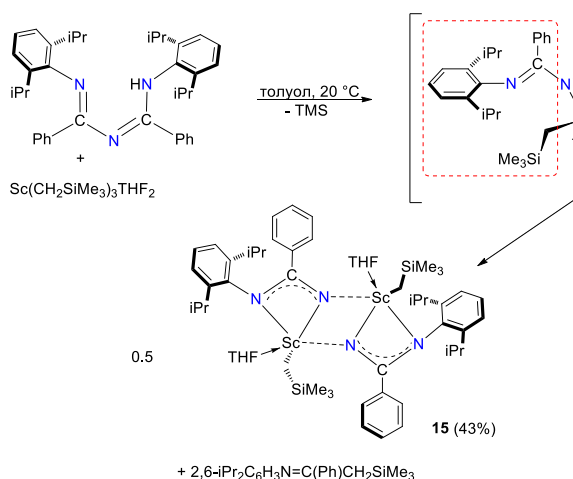


Схема 5.

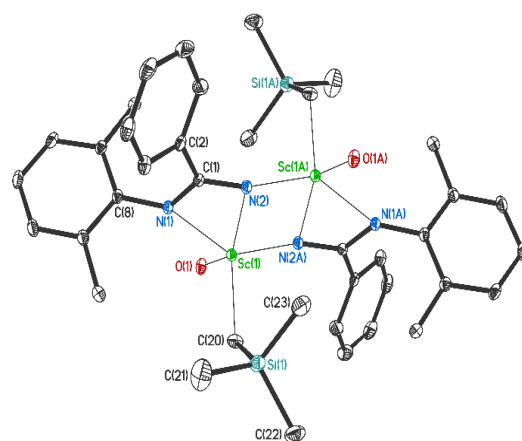


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса  $[\{\mu^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{N}\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})]_2$  (**15**).

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

По реакции эквимольных количеств  $PzI^{Me_2}_2CP(O)Ph_2$  (**16**) ( $PzI^{Me_2}$  – 3,5-диметилпиразол) и  $M(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$  были синтезированы новые бисалкильные комплексы  $[PzI^{Me_2}_2CP(O)Ph_2]M(CH_2SiMe_3)_2THF$  ( $M = Sc$  (**17**),  $Y$  (**18**),  $Er$  (**19**),  $Lu$  (**20**)), стабилизированные моноанионным N,N,O-гетероскорпионатным лигандом (Схема 6).

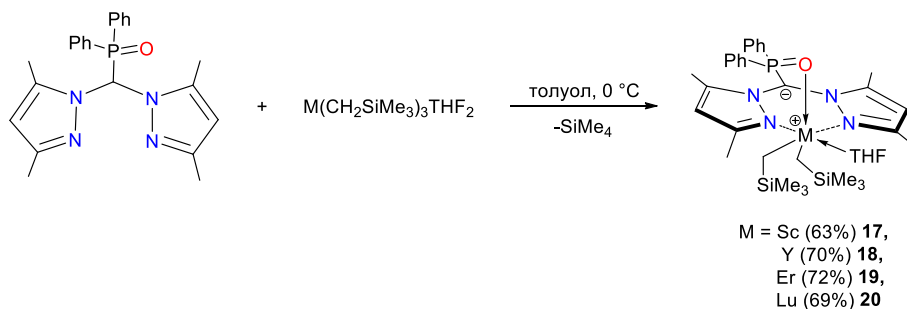


Схема 6.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в **17–19** биспиразолметанидный лиганд связан с ионом  $Ln^{3+}$  по  $\kappa^3$ -N,N,O-типу (Рис. 5).

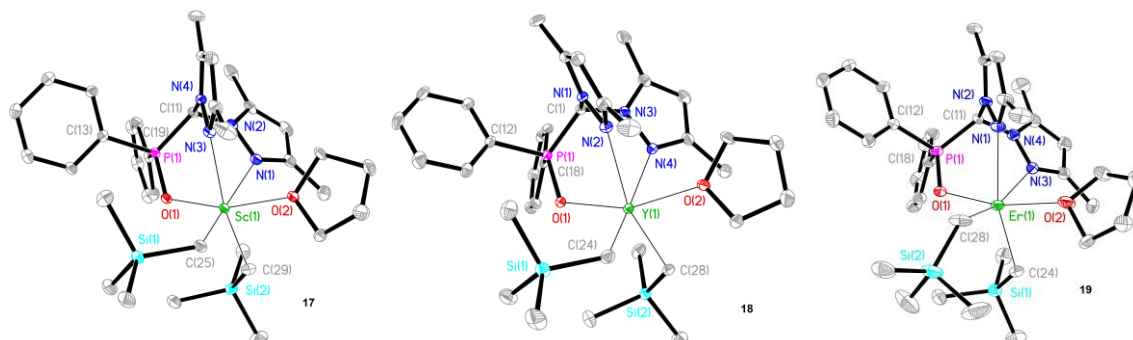
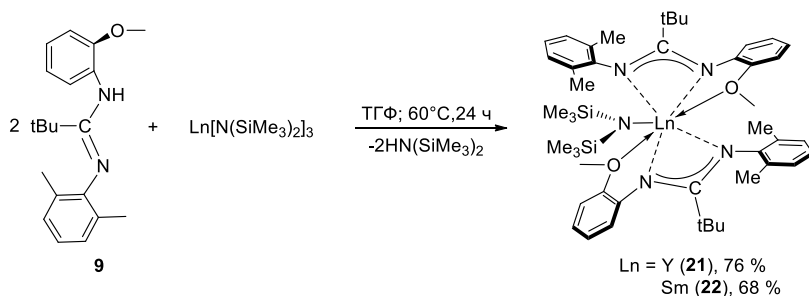


Рис. 5. Молекулярные структуры бисалкильных комплексов  $[PzI^{Me_2}_2CP(O)Ph_2]M(CH_2SiMe_3)_2THF$  ( $M = Sc$  (**17**),  $Y$  (**18**),  $Er$  (**19**)).

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

Амидные комплексы  $[(2-MeOC_6H_4N)C(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]_2LnN(SiMe_3)_2$  ( $Ln = Y$  (**21**),  $Sm$  (**22**)) были получены по реакции амидина  $(2-MeOC_6H_4N)C(tBu)NH(2,6-Me_2C_6H_3)$  (**9**) с  $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$  ( $Ln = Y, Sm$ ) в соотношении 2:1 в ТГФ при 60 °С (Схема 7).



### Схема 7.

Согласно данным рентгеноструктурного исследования, полученные соединения являются изоструктурными, ОМе-группы обоих лигандов координированы на ион металла. Таким образом, в комплексах **21–22** амидинатный лиганд  $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})]^-$  связан с ионом  $\text{Ln}^{3+}$  по  $\kappa^3\text{-N,N,O}$ -типу (Рис. 6).

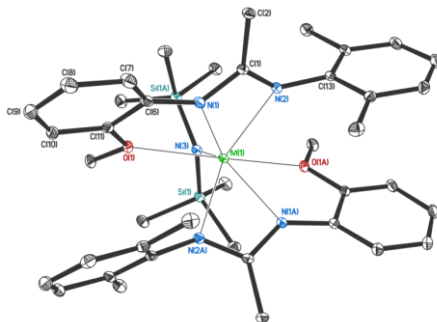
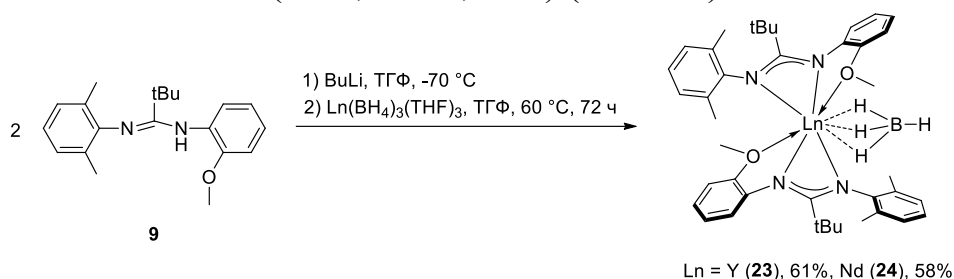


Рис. 6. Молекулярные структуры комплексов  $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Y}$  (**21**),  $\text{Sm}$  (**22**)).

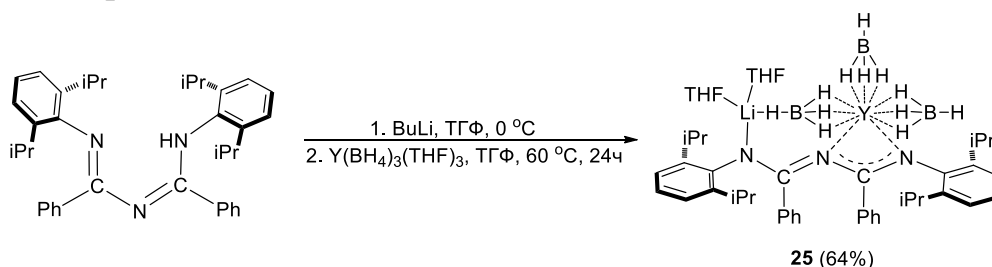
## 4. Синтез боргидридных комплексов редкоземельных металлов, содержащих N,N,O-, N,N,N-тридентатные амидинатные лиганды

Бис(амидинат)боргидридные комплексы  $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{Ln}(\text{BH}_4)$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**23**),  $\text{Nd}$  (**24**)) синтезированы по реакции амидината лития  $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Li}$  с  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$ ) в мольном соотношении 2:1 (ТГФ, 60 °С, 72 ч) (Схема 8).



### Схема 8.

Реакция 3,5-триазапентадиенида лития  $[\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2]\text{Li}(\text{THF})_3$  с  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (мольное соотношение 1:1) в ТГФ при 60 °С (Схема 9) привела к образованию комплекса **25**.



### Схема 9.

Согласно данным РСА, соединение **25** представляет собой *ate*-комплекс (Рис. 7). 1,3,5-Триазапентадиенильный лиганд координируется на ион  $\text{Y}^{3+}$  по

«амидинатному» типу, тогда как незадействованный атом азота координирован с ионом лития, при этом ионы  $Y^{3+}$  и  $Li^+$  связаны одной мостиковой  $BH_4$  группой.

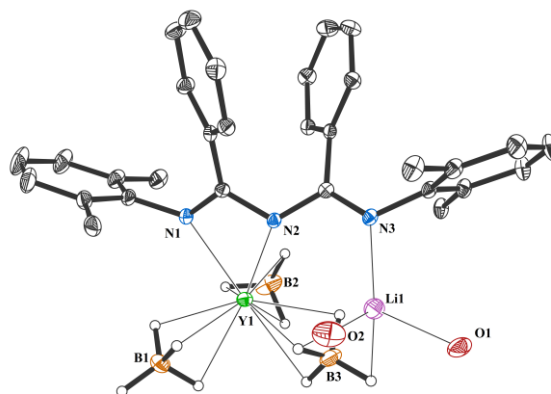


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса  $[iPr_2C_6H_3NC(Ph)NC(Ph)NC_6H_3iPr_2]Y(BH_4)_3Li(THF)_2$  (**25**).

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

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**)) были синтезированы по реакции фенолята лития (полученного *in situ* из фенола  $(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2OH)$  (**26**) и  $n-BuLi$  в ТГФ при  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ), с  $Ln(BH_4)_3(THF)_3$  ( $Ln = Y, Nd, Sm$ ) в мольном соотношении 1:1 (ТГФ,  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 ч) (Схема 10).

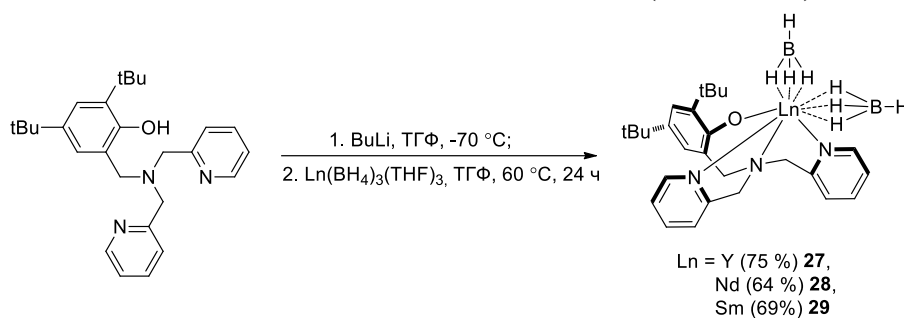


Схема 10.

Координационная сфера иона иттрия в комплексе **27** образуется в результате N,N,N,O-координации трех атомов азота и одного атома кислорода гетероскорпионатного лиганда и двух  $\kappa^3$ -координированных терминальных боргидридных групп (Рис. 8).

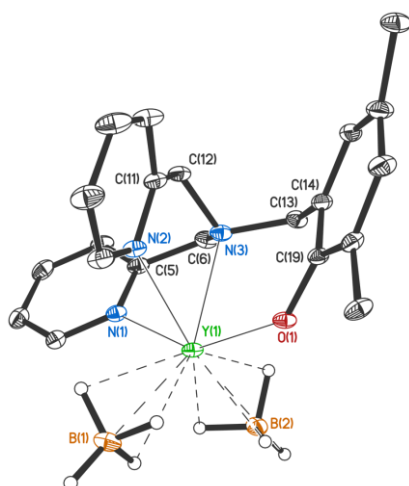


Рис. 8. Молекулярная структура комплекса иттрия  $[(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2O)]Y(BH_4)_2$  (**27**).

По реакции  $(Pz1^{Me_2}CP(O)Ph_2)Li(THF)_x$  с  $Ln(BH_4)_3(THF)_3$  ( $Ln = Y, Sm, Nd$ ) в мольном соотношении 1:1 (ТГФ, 60 °С, 72 ч) были получены гетеробиметаллические трис(боргидридные) *ate*-комплексы  $[Pz1^{Me_2}CP(O)Ph_2]Ln(BH_4)_3Li(THF)_2$  ( $Ln = Y$  (**30**),  $Sm$  (**31**),  $Nd$  (**32**)) (Схема 11).

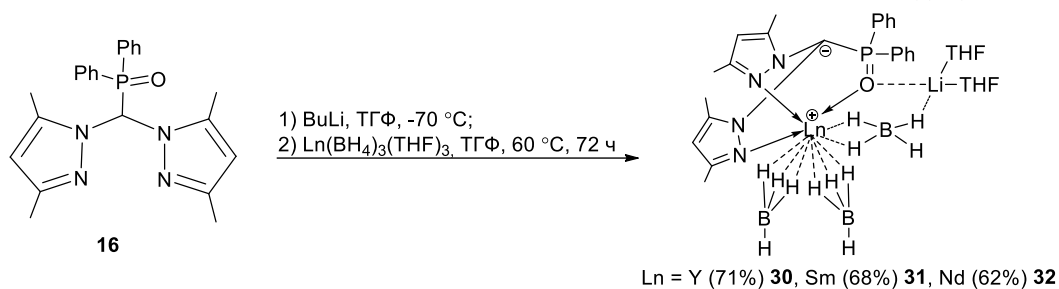


Схема 11.

Рентгеноструктурное исследование показало, что **31** является мономерным *ate*-комплексом, биспирозолилметанидный лиганд связан с ионом  $Ln^{3+}$  по  $\kappa^3-N,N,O$ -типу. Ионы  $Sm^{3+}$  и  $Li^+$  связаны одной мостиковой боргидридной группой и мостиковым атомом кислорода дифенилфосфиноксидной группы (Рис. 9).

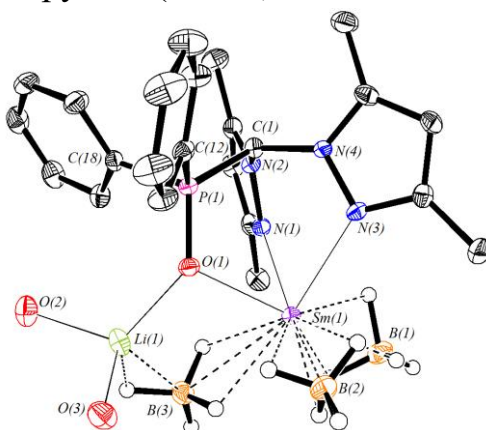


Рис. 9. Молекулярная структура комплекса  $[Pz1^{Me_2}CP(O)Ph_2]Sm(BH_4)_3Li(THF)_2$  (**31**).



## 6. Полимеризация изопрена, инициируемая алкильными комплексами трехвалентных лантаноидов

Полученные алкильные комплексы {2-[Ph<sub>2</sub>P(X)]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(tBu)NR}Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, X = O, R = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**4**); Ln = Er, X = O, R = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**5**); Ln = Lu, X = O, R = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**6**); Ln = Lu, X = O, R = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**7**); Ln = Lu, X = N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), R = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**8**)), [(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)NC(tBu)N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-OMe)]Ln(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Sc (**10**), Y (**11**)), [2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Ph)NC(Ph)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>iPr<sub>2</sub>-2,6]Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>THF (Ln = Y (**13**), Lu (**14**)), [{μ<sup>2</sup>-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Ph)N}Sc(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(THF)]<sub>2</sub> (**15**), [Pz]<sup>Me<sub>2</sub></sup>CP(O)Ph<sub>2</sub>]M(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>THF (M = Sc (**17**), Y (**18**), Er (**19**), Lu (**20**)) были исследованы в качестве компонентов каталитических систем полимеризации изопрена. Полимеризацию изопрена проводили в толуоле при комнатной температуре.

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**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>],[PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]/Al<sub>i</sub>Bu<sub>3</sub> (мольное соотношение компонентов 1:1:10; 25 °C) продемонстрировали высокую каталитическую активность, обеспечивая количественную конверсию до 10000 эквивалентов изопрена за 30–120 минут, а также высокую стереоселективность (содержание *cis*-1,4 звеньев до 98.5 %) процесса полимеризации.

Бинарные системы Ln/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>],[PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] оказались активными в полимеризации изопрена только для соединений **10** и **11**. Конверсия 1000 эквивалентов мономера за 1 час достигает 71–84 %. Бинарные системы на основе комплекса **10**, оказались нестереоселективными и позволяют получать полимеры с содержанием 3,4 звеньев до 48.6 %. Системы на основе комплекса **11** обладают большей 3,4-селективностью (до 67.9 %). Трехкомпонентные системы **10–11**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>],[PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]/Al<sub>i</sub>Bu<sub>3</sub> (мольное соотношение компонентов 1:1:10) обеспечивают количественную конверсию 5000 эквивалентов изопрена за 70 мин с количественными выходами. Трехкомпонентные системы на основе комплексов **10–11** позволяют получать полимеры с содержанием 3,4-звеньев до 77.2 %.

При полимеризации 10000 эквивалентов изопрена трехкомпонентные системы **13–14**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>],[PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al<sub>i</sub>Bu<sub>3</sub> (1:1:10) позволяют достичь конверсий 91–100 % в течение 24 часов. Димерный комплекс скандия **15** продемонстрировал наибольшую каталитическую активность в сравнении с бис(алкильными) комплексами **13–14**. Трехкомпонентные системы, содержащие **15**, приводят к количественной конверсии 10000 эквивалентов

мономера за 0.2–1.0 ч. Трехкомпонентные системы **13–14**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>],[PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/10Al*i*Bu<sub>3</sub> приводят к образованию полиизопрена, состоящего преимущественно из *цис*-1,4 звеньев (66.3–98.4 %), при этом *транс*-1,4 фрагменты отсутствуют. Трехкомпонентные каталитические системы на основе **15** позволили получить полиизопрены с содержанием *цис*-1,4 звеньев 78.3–92.3 %.

Трехкомпонентные каталитические системы **17–20**/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>],[PhNHMe<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/Al*i*Bu<sub>3</sub> (мольное соотношение 1:1:10) обеспечивают при комнатной температуре полную конверсию 10000 эквивалентов изопрена за 12 часов. 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 %).

Согласно данным ГПХ, все полимерные образцы, полученные в присутствии алкильных комплексов характеризуются мономодальным распределением и достаточно узким молекулярно-массовым распределением.

## 7. Каталитическая активность алкильных комплексов в гидросилировании кратных связей С-С

Исследована активность алкильных комплексов **4–8, 10, 11, 13–15, 17–20** в катализе гидросилирования стирола PhSiH<sub>3</sub>. Установлено, что комплексы **4–8, 10–11, 17–20** не проявляют каталитической активности в реакции гидросилирования стирола PhSiH<sub>3</sub> (48 ч) как при комнатной температуре, так и при нагревании до 70 °С. Бисалкильные комплексы [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Ph)NC(Ph)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>-2,6]Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>THF (Ln = Y (**13**), Lu (**14**)) и моноалкильный комплекс [μ<sup>2</sup>-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Ph)N}Sc(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(THF)]<sub>2</sub> (**15**), напротив, катализируют присоединение PhSiH<sub>3</sub> к стирулу (Схема 12).

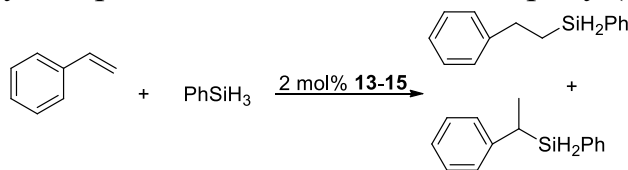


Схема 12.

Каталитические реакции, проводимые в бензоле-d<sub>6</sub> или толуоле в присутствии **13–15** (2 мольных процента), позволяют за 12 часов при комнатной температуре достигать конверсий 87–99 %. Комплексы **13–15** продемонстрировали высокую региоселективность, приводя к образованию продукта присоединения по правилу Марковникова PhCH(SiH<sub>2</sub>Ph)Me с селективностью 74–99 %.

Реакции гидросилирования 1-нонена с PhSiH<sub>3</sub> в бензоле-d<sub>6</sub> в присутствии комплексов **13–15** проходят количественно в течение 12 ч при

комнатной температуре и приводят к образованию продуктов присоединения против правила Марковникова (1,2). Гидросилилирование 1,5-гексадиена с PhSiH<sub>3</sub> (соотношение 1:2 и 1:1), катализируемое комплексами **13–15** в бензоле-d<sub>6</sub> при комнатной температуре, позволяет достигать количественной конверсии и получать ряд продуктов (1,6-бис(фенилсилил)гексан, (фенилсилилметил)циклопентана, бис(фенилсилил)гексана) в различных соотношениях (Схема 13).

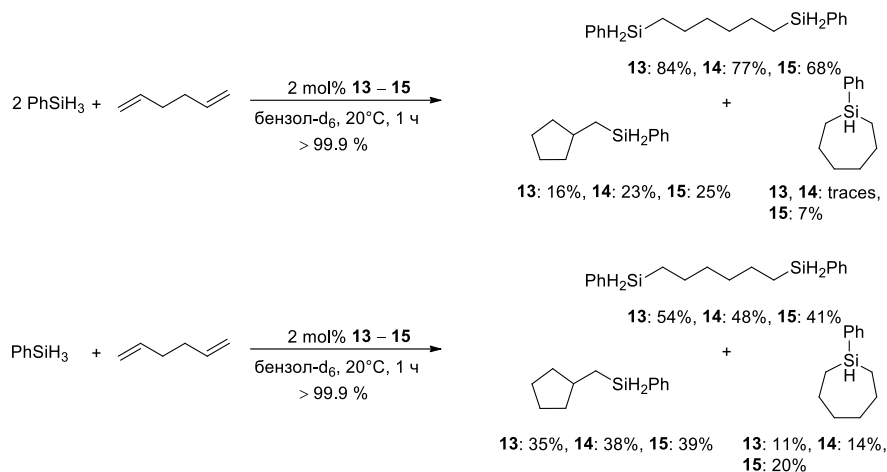


Схема 13.

## 8. Полимеризация с раскрытием цикла *рац*-лактида и $\epsilon$ -капролактона, инициируемая амидными комплексами редкоземельных элементов

Бис(амидинат)амидные комплексы [(2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N)C(tBu)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>LnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y (**21**), Sm (**22**)) позволяют полимеризовать до 1000 эквивалентов мономера в течение 230 минут для *рац*-лактида и 7 минут для  $\epsilon$ -капролактона при 20 °С в растворе толуола. Комплексы **21**, **22** продемонстрировали сходную каталитическую активность в полимеризации *рац*-лактида. Однако степень контроля над процессом полимеризации заметно различается: комплекс **22** обеспечивает заметно лучший контроль над процессом полимеризации по сравнению с **21**. Образцы полученных полилактидов характеризуются мономодальным, несколько уширенным молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 1.3-3.1$ ). Комплексы **21** и **22** инициируют полимеризацию  $\epsilon$ -капролактона с высокой скоростью, приводя к образованию полимеров, характеризующихся несколько уширенным молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 1.5-2.8$ ). Была исследована способность систем **21–22**/ROH (ROH = *i*PrOH, *t*BuOH, PhOH) катализировать “immortal” полимеризацию *rac*-LA и  $\epsilon$ -капролактона, в результате которой на одном металлоцентре последовательно образуются несколько полимерных цепей, позволяя осуществлять контроль за молекулярной массой полимера. Лучший контроль полимеризации достигается при добавлении 5 эквивалентов изопропанола в качестве соинициатора и передатчика цепи.

## 9. Полимеризация с раскрытием цикла *рац*-лактида и $\epsilon$ -капролактона, инициируемая боргидридными комплексами редкоземельных элементов

Боргидридные комплексы иттрия и неодима  $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnBH}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**23**),  $\text{Nd}$  (**24**)) были исследованы в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида и  $\epsilon$ -капролактона (толуол, 20 °С). 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  $M_w/M_n = 1.4\text{--}1.6$ . Полимеризация проходит в контролируемом режиме: теоретически рассчитанные и экспериментально найденные молекулярные массы образцов имеют близкие значения. При инициировании полимеризации  $\epsilon$ -капролактона комплексами **23** и **24** полная конверсия 500 эквивалентов мономера достигается за 15 минут.

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**) обеспечивает количественную конверсию 500 эквивалентов мономера за 180 мин (толуол, 20 °С). Полученные образцы полимеров характеризуются мономодальным, достаточно узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 1.1\text{--}1.6$ ).

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**),  $\text{Nd}$  (**28**),  $\text{Sm}$  (**29**)) инициируют полимеризацию *рац*-лактида и позволяют превращать в полимер 100–250 экв. мономера с конверсией 89–94 % в течение 3 часов при 25 °С. 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. 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 величинами, рассчитанными из предположения, что на каждом металлоцентре растут две полимерные цепи. Также были проведены эксперименты, направленные на изучение степени контроля реакций полимеризации (Рис. 10).

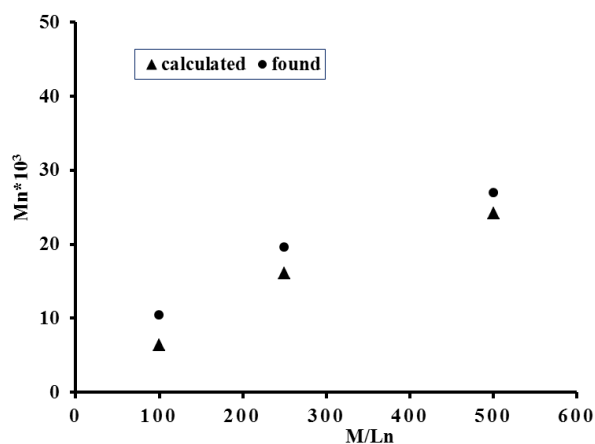


Рис. 10. Зависимость  $M_n$  vs  $[M]_0/[I]_0$  для полимеризации *rac*-LA, инициируемой комплексом **28**. Условия: толуол, 25 °С,  $[M]_0 = 1.0$  моль/л.

Гетеробиметаллические *ate*-комплексы лантаноидов  $[Pz]^{Me_2}CP(O)Ph_2]Ln(BH_4)_3Li(THF)_2$  ( $Ln = Y$  (**30**), Sm (**31**), Nd (**32**)) инициируют полимеризацию *rac*-лактида (толуол,  $T = 20$  °С). Соединения **30–32** обладают средней активностью, позволяя достигать количественной конверсии 100–1000 эквивалентов мономера при комнатной температуре за 1–5 часов, соответственно. Комплексы **30–32** демонстрируют схожую каталитическую активность. Все полученные полимеры имеют атактическое строение с  $P_r = 0.50–0.58$ .

### Глава 3. Экспериментальная часть

Данная глава посвящена описанию методик синтеза и методов исследования.

#### Выводы

1. Синтезирован ряд новых N,N,O-, N,N,N-тридентатных амидинатных лигандов, содержащих в боковой цепи донорные дифенилфосфиноксидные  $Ph_2P(O)$  и иминофосфиновые  $Ph_2P(NPh)$  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  $Ph_2P(O)$  и  $Ph_2P(NPh)$  группы  $\{2-[P(X)Ph_2]C_6H_4NC(tBu)NR\}Ln(CH_2SiMe_3)_2$ . Полученные бис(алкильные) комплексы в составе трехкомпонентных каталитических систем  $LLn(CH_2SiMe_3)_2/Борат/Al_iBu_3$  ( $Ln = Y, Er, Lu$ ; Борат =  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ;  $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ ) 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  $[(2,6-$

$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)NC(tBu)N(C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe)]Ln(CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-NMe}_2)_2$  (Ln = Sc, Y), содержащие тридентатный амидинатный лиганд с донорной  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  группой. Двух- [Ln]/[Борат] и трехкомпонентные [Ln]/[Борат]/[Al*i*Bu<sub>3</sub>] 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-триазапентаденильный лиганд в бис(алкильных) комплексах  $[2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC(Ph)NC(Ph)NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2\text{-2,6)]Ln(CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$  (Ln = Y, Lu) координирован с ионом  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  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  $\text{Sc}^{3+}$ , координированного дианионным амидинатным лигандом  $\{[\mu^2\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC(Ph)N)]Sc(CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})\}_2$ .

5. Получены и структурно охарактеризованы бис(алкильные) комплексы РЗМ, стабилизированные  $\kappa^3\text{-N,N,O}$ -гетероскорпионатным лигандом с дифенилфосфиноксидной группой  $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP(O)Ph}_2]\text{M(CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$  (M = Sc, Y, Er, Lu). Полученные соединения способны инициировать полимеризацию изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем [Ln]/[Борат]/[Al*i*Bu<sub>3</sub>] (Борат =  $[\text{Ph}_3\text{C)][B(C}_6\text{F}_5)_4]$ ;  $[\text{HNMe}_2\text{Ph)][B(C}_6\text{F}_5)_4]$ ), приводя к образованию полимеров с содержанием 1,4-*цис* звеньев до 97.1 %.

6. Синтезированы и структурно охарактеризованы амидные комплексы  $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N)C(tBu)N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN(SiMe}_3)_2$  (Ln = Y, Sm), содержащие тридентатный амидинатный лиганд с донорной  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  группой, проявляющие высокую каталитическую активность в полимеризации *rac*-лактида и  $\epsilon$ -капролактона. Установлено, что наилучшие результаты в полимеризации *rac*-лактида и  $\epsilon$ -капролактона были достигнуты при использовании системы  $[(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N)C(tBu)N(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{LnN(SiMe}_3)_2$  (Ln = Y, Sm)/5*i*PrOH, которая позволяет проводить полимеризацию в контролируемом режиме и получать полимеры с достаточно узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 1.3\text{--}1.9$ ).

7. Получены и структурно охарактеризованы боргидридные комплексы  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2)_2\text{NCH}_2(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O)]Ln(BH}_4)_2$  (Ln = Y, Nd, Sm), координированные N,N,N,O-тетрадентатным фенолятным лигандом. Установлено, что полученные соединения являются эффективными инициаторами полимеризации *rac*-лактида и  $\epsilon$ -капролактона. В случае *rac*-лактида полученные соединения наряду с высокой скоростью полимеризации обеспечивают высокую степень контроля над молекулярными массами и узкое молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n = 1.1\text{--}1.5$ ).

8. Синтезированы и структурно охарактеризованы гетеробиметаллические боргидридные ate-комплексы  $[iPr_2C_6H_3NC(Ph)NC(Ph)NC_6H_3iPr_2] Y(BH_4)_3Li(THF)_2$ ,  $[Pz]^{Me_2}_2CP(O)Ph_2]Ln(BH_4)_3 Li(THF)_2$  ( $Ln = Y, Sm, Nd$ ), 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  $[iPr_2C_6H_3NC(Ph)NC(Ph)NC_6H_3iPr_2]Y(BH_4)_3Li(THF)_2$  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.

#### **Основные результаты работы изложены в следующих публикациях**

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  $Ph_2P=O$  and  $Ph_2P=NR$  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  $\epsilon$ -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  $\epsilon$ -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  $\alpha$  - Olefin and Isoprene Polymerization // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Vol. 24. – P. 2365–2373.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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,  $\epsilon$ -капролактона и изопрена // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки. – 22–23 мая 2018. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 87–88.

10. 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.

11. 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  $\epsilon$ -капролактона // Всероссийская конференция "IV Российский день редких земель". – 15–16 февраля 2018. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 79–80.

12. 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,  $\epsilon$ -капролактона и изопрена //



Всероссийская конференция "V Российский день редких земель". – 14–15 февраля 2019. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 62–63.

13. 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.

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

15. 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.

16. 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  $\epsilon$ -caprolactone // ChemShip-2019/Topical Problems of Modern Chemistry International conference «Organometallic Chemistry Around the World» (7<sup>th</sup> Razuvaev Lectures). – 16–21 September 2019. – Russia, Nizhny Novgorod. – Book of Abstracts. – P. 129.

17. 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  $\alpha$ -olefins and isoprene polymerization // XXVIII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. – 3–8 October 2021. – Russia, Tuapse. – Book of Abstracts. – P. 433.

18. 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.