

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**

**Национальный исследовательский университет**

**Учебно-научный и инновационный комплекс  
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"**

Трифонов А.А.

**АЛКИЛЬНЫЕ И ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ  
НЕЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ, В КАТАЛИЗЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕНАСЫЩЕННЫХ СУБСТРАТОВ**

Электронное учебное пособие

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия

Учебные дисциплины: «Координационная химия», «Металлоорганическая химия»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия», специальности 020101 «Химия»

Нижний Новгород  
2010

АЛКИЛЬНЫЕ И ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НЕЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ, В КАТАЛИЗЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕНАСЫЩЕННЫХ СУБСТРАТОВ. Трифонов А.А. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 52 с.

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия.

Курс лекций для студентов специализации «Координационная химия» посвящен анализу проблем стабильности, особенностей строения, реакционной способности и каталитической активности алкильных и гидридных комплексов редкоземельных металлов неметаллоценового ряда. В настоящем учебном пособии рассмотрены основные синтетические подходы, влияние координационного окружения на реакционную способность связей Ln-C и Ln-H, а также каталитическая активность в реакциях полимеризации, гидроаминирования, гидросилилирования и гидроборирования олефинов.

Библиография - 144 ссылки.

Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия».

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Нейтральные и ионные алкильные и арильные комплексы .....	5
Катионные алкильные комплексы .....	30
Гидридные комплексы .....	34
Алкильные, алкил-катионные и гидридные комплексы редкоземельных металлов в катализе превращений ненасыщенных субстратов.....	38
Литература .....	47

## 1. Введение.

Органические производные редкоземельных металлов обладают уникальным комплексом свойств и представляют несомненный интерес для катализа. Большие величины ионных радиусов этих элементов [1, 2] в сочетании с Льюисовской кислотностью и наличием незаполненных 5d и 6s (для ионов  $Ln^{3+}$ ) орбиталей обеспечивают их соединениям ярко выраженную тенденцию к комплексообразованию и, соответственно, высокие значения координационных чисел [3]. Незначительная роль ковалентной составляющей в связывании редкоземельный металл-лиганд (или металл-субстрат), снимающая ограничения совместимости орбитальных симметрий, может привести к синтезу соединений (или интермедиатов в случае каталитических реакций) принципиально новых типов, обладающих реакционной способностью отличной от производных d-элементов. Близость окислительно-восстановительных и химических свойств редкоземельных элементов при существенном изменении величин ионных радиусов в их ряду (от 0.885 Å для Sc до 1.172 Å для La) [2] дает уникальную возможность оптимизации реакционной способности металлокомплекса как посредством конструирования координационной сферы металла, так и путем подбора радиуса центрального атома в соответствии со спецификой катализируемой реакции. С другой стороны, высокая степень ионности связи М-С в органических производных редкоземельных металлов делает эти соединения потенциально активными в иницировании как металлокомплексной, так и ионной полимеризации. Тот факт, что алкильные и гидридные комплексы редкоземельных металлов металлоценового ряда являются эффективными катализаторами (или их предшественниками) процессов гидрирования [4-7], полимеризации [8, 9], гидросилилирования [11], гидроборирования [12, 13], гидроаминирования [14-16], гидрофосфинирования [17-19] олефинов наглядно демонстрирует их высокий каталитический потенциал.

Вследствие электроположительности редкоземельных металлов, и преимущественно ионного характера взаимодействия металл-лиганд в их органических производных, в этой области химии традиционно использовались лиганды, способные давать стабильные органические анионы, компенсирующие позитивный заряд катиона. Именно этим объясняется тот факт, что до последнего времени среди органических производных редкоземельных металлов преобладали циклопентадиенильные комплексы [20]. Основными факторами, определяющими, реакционную способность органических производных редкоземельных металлов, являются высокая степень ионности связи металл-углерод, а также большие величины ионных радиусов, что в совокупности со значительным положительным зарядом на металлическом центре делает эти соединения чрезвычайно чувствительными к степени стерической насыщенности их координационной сферы. В связи с этим к лигандам, используемым в химии редкоземельных металлов, предъявляется ряд требований. Прежде всего лиганды должны обладать достаточным объемом и обеспечивать насыщенность координационной сферы металла при низких координационных числах, приводя к кинетической стабильности

металлокомплекса. Важной задачей является получение комплексов, растворимых в неполярных, не координирующих растворителях, что позволило бы получить производные, свободные от координированных оснований Льюиса, в которых центральный атом имеет низкие координационные числа. Это должно привести к повышению каталитической активности комплексов за счет исключения конкуренции между основанием Льюиса и субстратом за место в координационной сфере металла.

В последние несколько лет четко прослеживается тенденция к поиску новых нециклопентадиенильных лигандных систем, позволяющих стабилизировать алкильные и гидридные комплексы редкоземельных металлов [21-23]. Целями замены лигандного окружения являются повышение устойчивости производных редкоземельных металлов при сохранении высокой каталитической активности, повышение толерантности катализатора к функциональным группам мономеров, расширение возможностей дизайна и контроля геометрии координационной сферы атома металла в комплексе, контроль каталитической активности металлокомплексов и селективности процессов. С другой стороны, несомненный интерес представляет изучение влияния координационного окружения атома редкоземельного металла на реакционную способность связи М-С и М-Н, в том числе на каталитическую активность. Сравнение каталитической активности алкильных, алкил-катионных и гидридных комплексов, содержащих анионные лиганды некарбоциклического типа, с активностью аналогов металлоценового ряда позволило бы установить взаимосвязь свойств металлокомплекса (строение, эффективный положительный заряд на атоме металла, число электронов на молекулярной орбитали катализатора, Льюисовская кислотность) с его активностью в катализе превращений олефинов.

Настоящий обзор посвящен синтезу, строению, реакционной способности и каталитической активности алкильных, алкил-катионных и гидридных комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных нециклопентадиенильными лигандами. В качестве координационного окружения, альтернативного циклопентадиенильному, рассматриваются различные N-, O-, P-содержащие лиганды. Обзор включает литературные данные, опубликованные за период 1990-2006 г.

## **2. Алкильные комплексы.**

### **2.1. Моноалкильные комплексы.**

Моноанионные бидентатные амидинатные лиганды  $[RC(NR')_2]^-$  были одной из первых нециклопентадиенильных лигандных систем, успешно примененных для стабилизации алкильных производных редкоземельных металлов. Тойбеном с сотрудниками была синтезирована серия мономерных бензильных и алкильных производных иттрия бисамидинатного ряда  $L_2YR$  ( $L = PhC(NSiMe_3)_2$ ,  $R = CH_2Ph(THF)$  (**1**),  $CH(SiMe_3)_2$  (**2**);  $L = p-MeOC_6H_4C(NSiMe_3)_2$ ,  $R = CH(SiMe_3)_2$  (**3**)) (Схема 1).

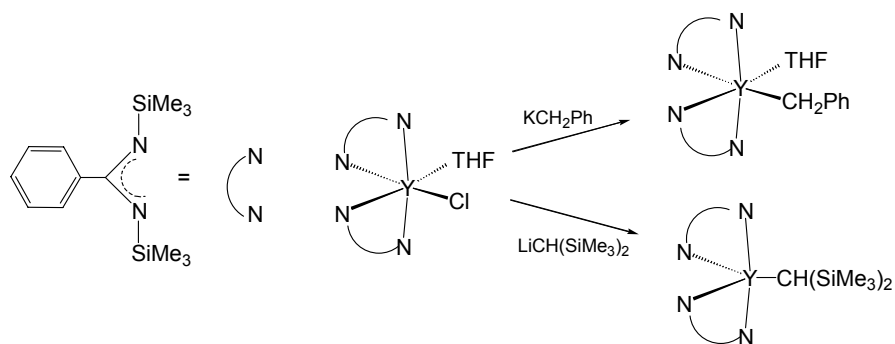


Схема 1.

Комплексы **1-3** термически стабильны в растворах дейтероциклогексана или дейтеробензола. При нагревании этих растворов в течение нескольких часов при 100°C не было обнаружено признаков H/D обмена, металлирования растворителя или термораспада. Рентгеноструктурное исследование, проведенное для комплекса **3** показало, что комплекс мономерен, а стерические параметры амидинатного фрагмента сопоставимы с параметрами пентаметилциклопентаденильного. В результате полуэмпирических расчетов по методу INDO/1 авторы пришли к выводу, что большая электроноакцепторность амидинатных лигандов приводит к увеличению положительного заряда на атоме иттрия в бисамидинатных соединениях по сравнению с аналогами металлоценового ряда. Подобное изменение приводит к отличию химических свойств амидинатных комплексов, а именно к их неактивности в катализе H/D обмена, а также более низким скоростям реакции гидрогенолиза по сравнению с  $\text{Cr}^*_2\text{YR}$  [24]. Соединение **2** вступает в реакцию метатезиса  $\sigma$ -связи с терминальными алкинами, которая приводит к образованию димерных ацетиленидных комплексов  $[\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})]_2$  (R= H, Me, *n*-Pr, SiMe<sub>3</sub>, Ph, CMe<sub>3</sub>). Комплекс **2** активизирует C-H связи ацетонитрила, приводя к образованию димерного комплекса  $[\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-(N,N')-N(H)C(Me)=C(H)C}\equiv\text{N})]_2$ , тогда как в случае комплекса **1** аналогичная реакция приводит как к продуктам активации C-H связи  $[\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-(N,N')-N(H)C(Me)=C(H)C}\equiv\text{N})]$ , так и внедрения по кратной связи азот-углерод  $[\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-N=C(Me)CH}_2\text{Ph})]_2$  и  $[\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-N(H)C(Me)=C(H)Ph})]_2$ . Реакция с пиридином в случае соединения **2** приводит к металлированию пиридинового кольца и образованию комплекса  $\text{L}_2\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ , а в случае соединения **1** - к продукту присоединения по кратным связям гетероцикла  $\text{L}_2\text{Y}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{R})\text{N}]$ . Гидрогенолизом соединений **1** и **2** был получен димерный гидрид  $[\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-H})]_2$  (**4**) [25,26] (Схема 3).

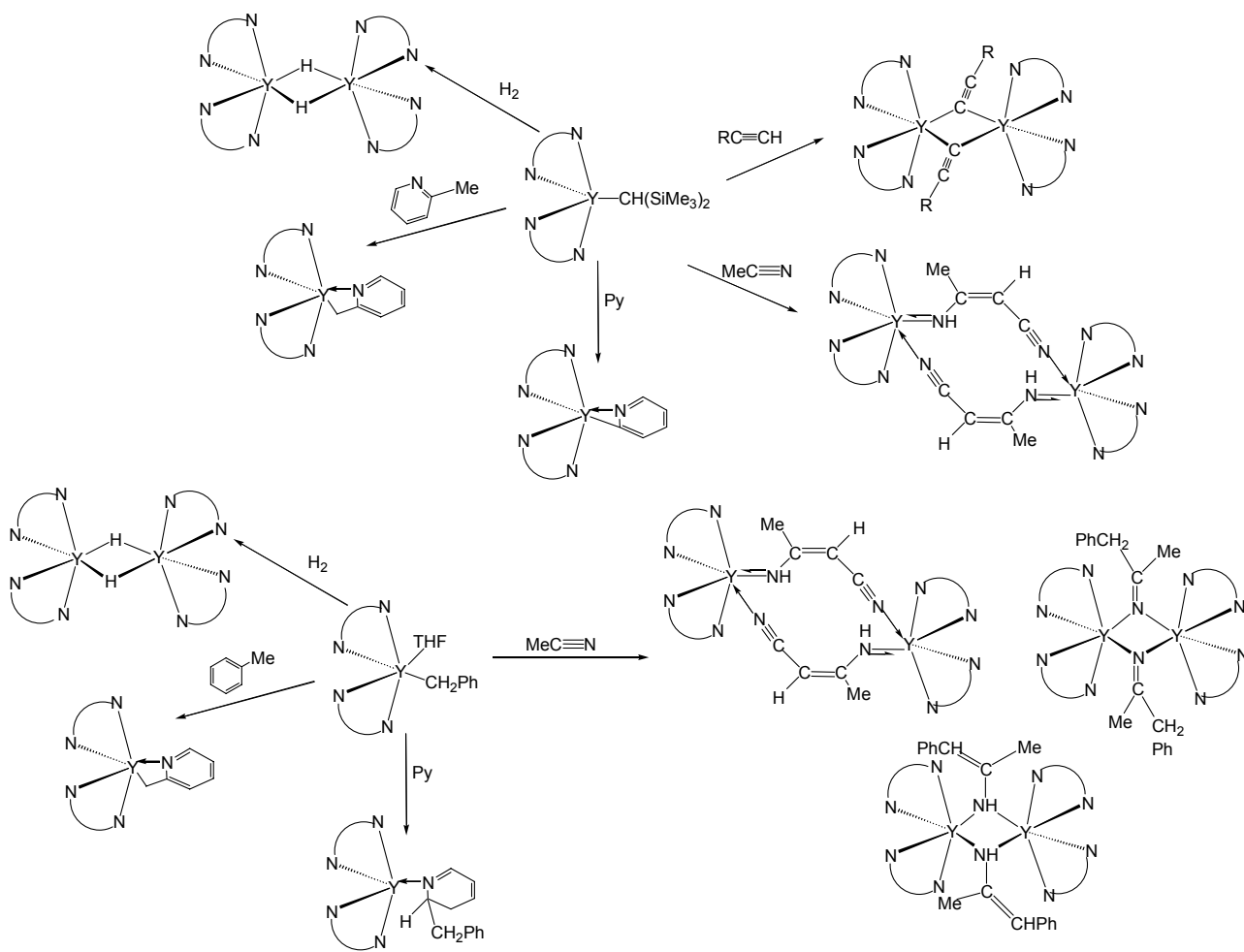


Схема 3.

Алкильные и арильные производные скандия в бисамидинатном координационном окружении  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ScR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**4**),  $\text{Me}$  (**5**)),  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ScMe}(\text{THF})$  (**6**) были получены по обменной реакции хлоридов  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ScCl}(\text{THF})$  с соответствующими алкиллитиевыми реагентами [27]. Реакции комплекса **4** с  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  и  $\text{H}_2$  приводят к мономерному ацетилениду  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sc}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$  и димерному гидриду  $\{[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sc}(\mu\text{-H})\}_2$  соответственно.

Тетразамещенные гуанидинатные лиганды  $[\text{R}_2\text{NC}(\text{NR}')_2]^-$ , также как и амидинатные, являются  $\text{N},\text{N}$ -хелатными моноанионными лигандами и представляют интерес благодаря простоте их синтеза, многообразия координационных возможностей, а также легкости модификации электронных и пространственных свойств [28]. К настоящему времени синтезирован и структурно охарактеризован ряд мономерных алкильных производных иттрия  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{N}i\text{-Pr})_2]\text{YR}$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}$  (**7**),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$  (**8**)) [29], не содержащих координированных молекул оснований Льюиса, что приводит к низким значениям координационных чисел центрального атома. Более объемные дициклогексилзамещенные гуанидинатные лиганды также были успешно использованы для получения алкильных и арильных производных иттрия  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NCy})_2]\text{YR}$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}$  (**9**),  $\text{Ph}(\text{THF})$  (**10**)) [30] и самрия  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NCy})_2]\text{SmCH}(\text{SiMe}_3)_2$  (**11**) [31]. Следует отметить, что для

комплекса **9** (в отличие от **7**) показано наличие агостикового взаимодействия между атомом иттрия и двумя метильными группами третбутильного радикала, что приводит к коротким контактам Y-C, а также существенному нарушению геометрии фрагмента *t*-Bu.

Моноанионные бидентатные пирролилальдиминатные лиганды были успешно использованы в синтезе алкильных комплексов иттрия  $[2-(\text{CH}-\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)-5-t\text{BuC}_4\text{N}]_2\text{YCH}_2\text{SiMe}_3$  (**12**) и самария  $[2-(\text{CH}-\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)-5-t\text{BuC}_4\text{N}]_2\text{SmR}(\text{THF})$  (R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (**13**), Me (**14**)) [32] по реакциям хлоридов  $[2-(\text{CH}-\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)-5-t\text{BuC}_4\text{N}]_2\text{LnCl}(\text{THF})$  с соответствующими алкиллитиевыми реагентами в толуоле (Схема 4). Получить метильное производное иттрия по аналогичной методике не удалось. Метод РСА подтвердил мономерное строение комплекса **13** и бидентатную координацию пирролилальдиминатных лигандов.

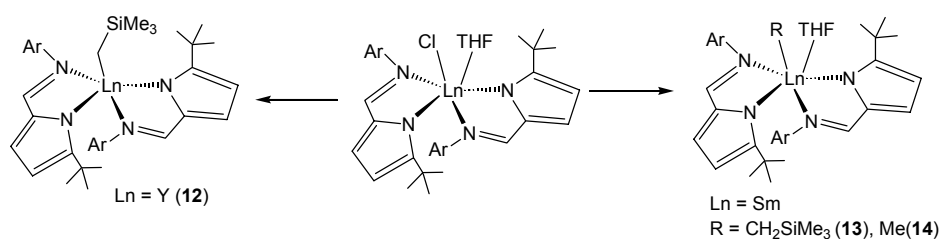
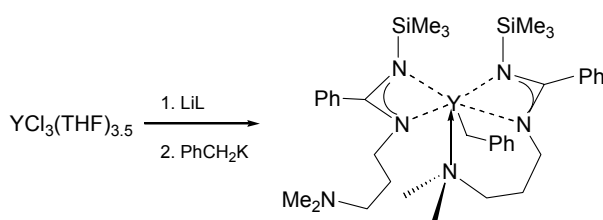


Схема 4.

Триденатный амидинатный лиганд, содержащий в боковой цепи дополнительную донорную группу был использован для синтеза соответствующего бензильного производного иттрия  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_2\text{YCH}_2\text{Ph}$  (**15**) [33]. Рентгеноструктурное исследование показало, что в кристаллическом состоянии лишь одна из аминогрупп амидинатных лигандов координирована на атом металла (Схема 5).

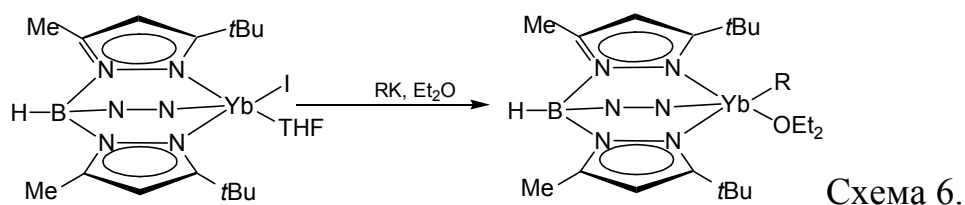


Схема

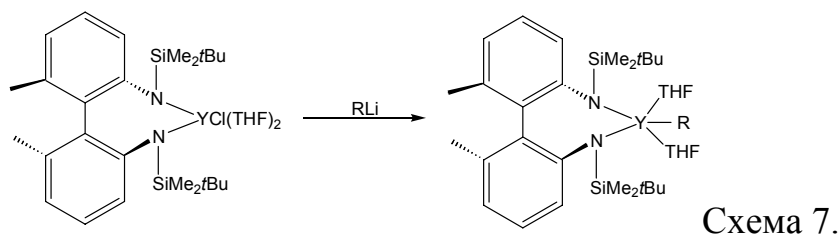
5.

Моноанионный триденатный гидротриспиразолилборатный лиганд ( $\text{Tr}^{t\text{-Bu,Me}}$ ) является одним из немногих примеров лигандных систем, позволивших синтезировать и выделить алкильные производные двухвалентного иттербия  $(\text{Tr}^{t\text{-Bu,Me}})\text{YbR}(\text{OEt})_n$  (R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, n = 1 (**16**); R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, n = 0, (**17**)) (Схема 6). Строение комплекса **17** было установлено методом РСА, который подтвердил его мономерное строение. Соединение **17** легко протонируется фенилацетиленом, что приводит к образованию соответствующего ацетиленида  $(\text{Tr}^{t\text{-Bu,Me}})\text{YbC}\equiv\text{CPh}$  [34].

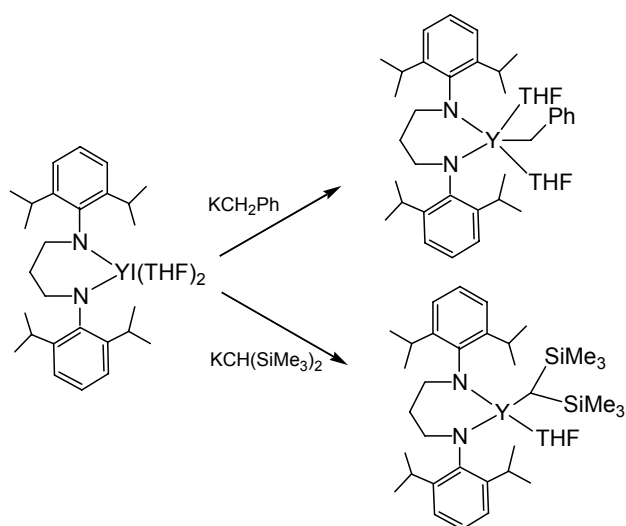




К настоящему времени диамидные лиганды, различающиеся как числом донорных группировок, так и длиной и природой мостика между функциональными группами, являются одним из наиболее широко используемых в химии редкоземельных металлов классов нециклопентадиенильных лигандов. Стерически жесткий дианионный 2,2'-бистретбутилдиметилсилиламида-6,6'-диметилдифенильный (DADMB) лиганд был использован для синтеза алкильных производных иттрия. Его координация на атом металла приводит к образованию семичленного металлоцикла. Соединения  $[\text{DADMB}]Y\text{Me}(\text{THF})_2$  (**18**)  $[\text{DADMB}]Y\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})$  (**19**) были получены по обменной реакции исходного хлорида  $[\text{DADMB}]Y\text{Cl}(\text{THF})_2$  с  $\text{MeLi}$  и  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$  соответственно (Схема 7). Этильный и *n*-гексильный комплексы  $[\text{DADMB}]Y\text{R}(\text{THF})_2$  ( $\text{R} = \text{Et}$  (**20**), *n*-hexyl (**21**)) были выделены из реакций присоединения гидрида  $\{[\text{DADMB}]Y(\mu\text{-H})(\text{THF})\}_2$  (**22**) по двойным связям этилена и 1-гексена в растворе ТГФ [35]. Строение соединения **20** было установлено методом РСА, который показал, что комплекс мономерен, а атом иттрия координирован двумя молекулами ТГФ.



Менее стерически жесткий лиганд, в которых две амидные группы связаны пропиленовым мостиком  $\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Ni-Pr}_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\}^{2-}$  (L), был использован в работах Клоука и позволил получить более геометрически напряженные шестичленные металлоциклические производные иттрия. По реакциям  $LY\text{I}(\text{THF})_2$  с  $\text{PhCH}_2\text{K}$  и  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHK}$  были получены комплексы  $LY\text{R}(\text{THF})_n$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $n = 2$ , (**23**);  $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $n = 1$ , (**24**)) (Схема 8), строение которых было установлено методом РСА [36, 37]. Оба комплекса оказались достаточно стабильными в растворе дейтеробензола при комнатной температуре и абсолютно инертны по отношению к 1-гексену и этилену.



(Схема 8)

Потенциально ди- и тридентатные диаминозамещенные пиридины и бензолы ( $LH_2$ ) были использованы для синтеза алкильных производных скандия, иттрия и лютеция по реакции элиминирования алкана из трисалкильных производных  $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$  ( $Ln = Sc, Y, Lu$ ) (Схема 9).

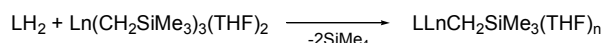
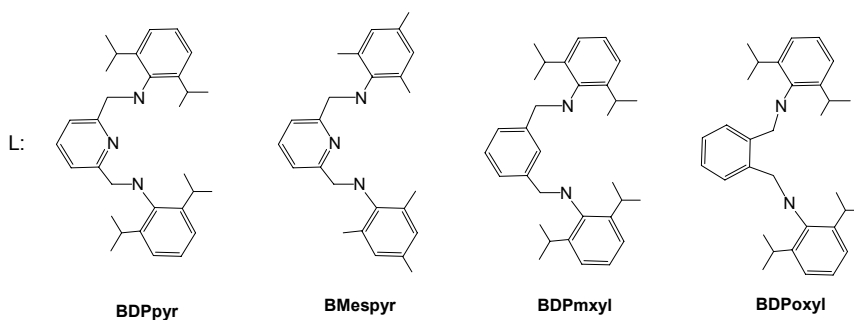


Схема 9.

Мономерные комплексы  $(BDPpyr)LnCH_2SiMe_3(THF)_n$  ( $n = 1, Ln = Sc$  (**25**),  $Lu$  (**26**);  $n = 2, Ln = Y$  (**27**)) оказались достаточно устойчивыми при комнатной температуре в гексановых растворах, причем устойчивость полученных соединений уменьшается с увеличением ионного радиуса металла. Производные менее пространственно затрудненного лиганда  $BMespyr$  ( $BMespyr)LnCH_2SiMe_3(THF)_n$  ( $n = 1, Ln = Sc$  (**28**),  $n = 2, Ln = Lu$  (**29**)) менее устойчивы в аналогичных условиях, настолько, что соединение иттрия выделить при комнатной температуре не удастся. Использование нефункционализированного диамидного лиганда  $PDPoxyI$  позволяет получить алкильные производные  $(PDPoxyI)LnCH_2SiMe_3(THF)$  ( $Ln = Sc$  (**30**),  $Lu$  (**31**),  $Y$  (**32**)) с хорошим выходом [38].

Необычный синтетический подход к алкильному производному неодима  $[2,6-\{[2,6-iPr_2C_6H_3]N-C=(CH_2)\}_2(C_5H_3N)]Nd(CH_2SiMe_3)(THF)$  (**33**), содержащему дианион тридентатного 2,6-дииминопиридинового лиганда, был предложен Гамбароттой с сотр. (Схема 10) [39]. Образование дианиона  $[2,6-\{[2,6-$

$i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{C}=(\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{]}^{2-}$  является результатом активации С-Н связей метильных групп при иминных атомах углерода 2,6-дииминопиридина  $2,6-\{[2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)]_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\}$ . Структура **33** установлено методом РСА.

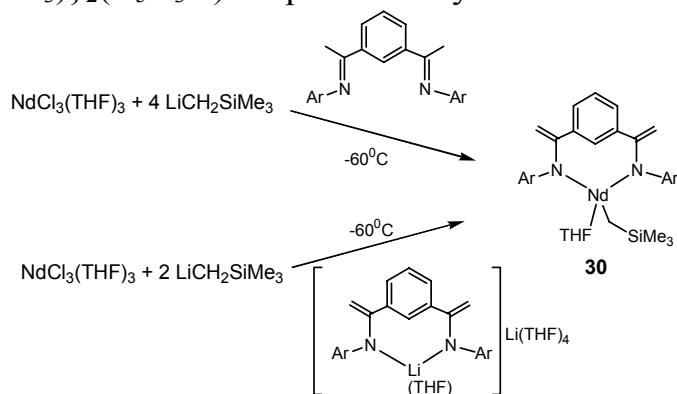


Схема 10.

Триденатные дианионные лиганды диамидо-пиридинового и диамидо-аминного типов в последнее время нашли применение в работах ряда групп. Маунтфордом с сотр. были получены пятикоординационные алкильные и арильные производные скандия  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}(\text{Me})(\text{CH}_2\text{NR}')_2]\text{ScR}(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$  (**34**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$  (**35**),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$  (**36**);  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$  (**37**)),  $[\text{R}'\text{N}\{(\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3\}_2]\text{ScR}(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$  (**38**),  $\text{SiMe}_3$  (**39**)),  $[\text{Me}_3\text{SiN}\{(\text{CH}_2)_3\text{NSiMe}_3\}_2]\text{ScCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})$  (**40**),  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]_2\text{ScCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})$  (**41**) как в результате двух последовательных обменных реакций исходя из безводных хлоридов  $\text{LnCl}_3$ , так и при протолизе соответствующих трисалкильных производных  $\text{R}_3\text{Sc}(\text{THF})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{Ph}$ ) эквимольным количеством нейтрального лиганда (Схема 11) [40, 41, 42]. Рентгеноструктурное исследование показало, что пятикоординационные соединения **36** и **41** мономерны, тогда как четырехкоординационный комплекс  $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}(\text{Me})(\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}\text{ScCH}_2\text{SiMe}_3]_2$  (**42**), не содержащий координированных молекул ТГФ, имеет в кристаллическом состоянии димерное строение за счет двух мостиковых амидных группировок.

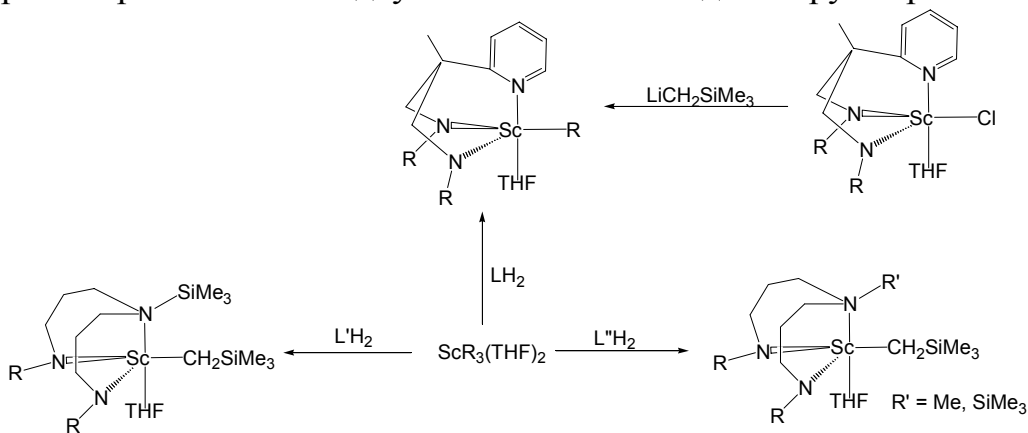


Схема 11

Комплексы иттрия с  $\sigma$ -связанными арильными лигандами, содержащими в боковой цепи дополнительную донорную группировку  $[(ArNCH_2CH_2)_2NMe]Y(o-C_6H_4CH_2NMe_2)$  ( $Ar = 2,4,6-Me_3C_6H_2$  (**43**),  $2,6-Et_2C_6H_3$  (**44**),  $2,6-Cl_2C_6H_3$  (**45**)) были получены по реакции элиминирования арена при действии лиганда в протонированной форме (Схема 12) [43]. Соединение **43** разлагается при  $25^\circ C$  в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка ( $t_{1/2} = 348 \pm 8$  мин), тогда как **44** и **45** заметно более устойчивы.

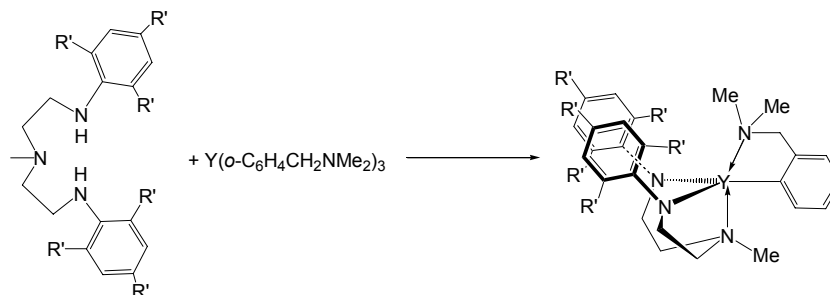


Схема 12.

Алкильные комплексы с тетрадентатными дианионными лигандами представлены анса-связанными бисамидинатными  $[(CH_2)_3N(CPh)NSiMe_3]YCH(SiMe_3)_2(THF)$  (**46**) [44] и аминотропоминатными производными  $[ATROP]LuCH_2SiMe_3$  (**47**) [45] (Схема 13).

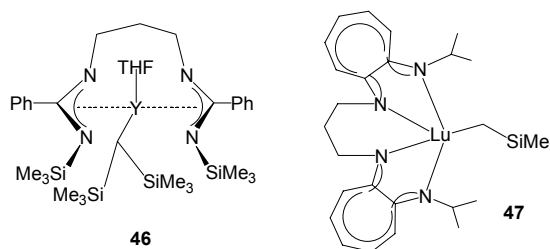
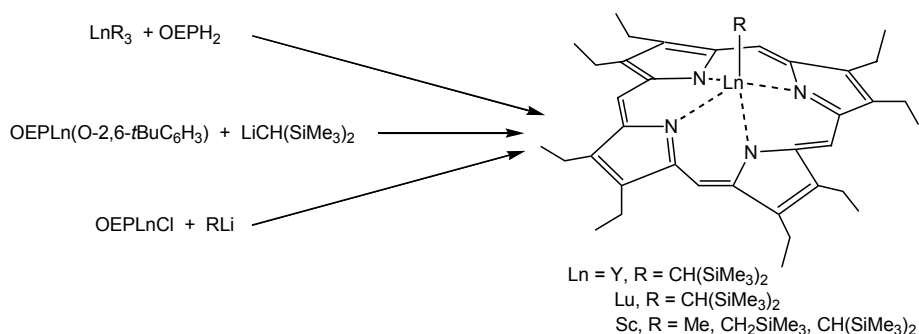


Схема 13.

Комплексы редкоземельных металлов с N-содержащими макроциклическими лигандами привлекают большое внимание в основном благодаря их люминесцентным и магнитным свойствам [46]. Однако, примеры их использования в качестве стабилизирующего координационного окружения алкильных производных до настоящего времени остаются немногочисленными. Дважды депротонированный октаэтилпорфириновый (ОЕР) макроцикл был успешно использован для синтеза алкильных производных иттрия, лютеция  $(OEP)LnCH(SiMe_3)_2$  ( $Ln = Y$  (**48**),  $Lu$  (**49**)) [47] и скандия  $(OEP)ScR$  ( $R = Me$  (**50**),  $R = CH(SiMe_3)_2$  (**51**),  $R = CH_2SiMe_3$ ) (**52**) [48]. Комплексы **48** и **49** были синтезированы с выходами 70-80% в результате элиминирования алкана при действии октаэтилпорфирина ( $OEPH_2$ ) на трисалкильные производные  $Ln[CH(SiMe_3)_2]_3$  ( $Ln = Y, Lu$ ), а также по обменной реакции соответствующих фенолятов  $(OEP)Ln(O-2,6-tBuC_6H_3)$  ( $Ln = Y, Lu$ ) с  $LiCH(SiMe_3)_2$ . Полученные соединения оказались достаточно термически стабильными и выдерживают нагревание в растворе толуола при  $60^\circ C$  в течение 6 часов. Строение комплекса **49** было установлено методом РСА, который показал, что координационная

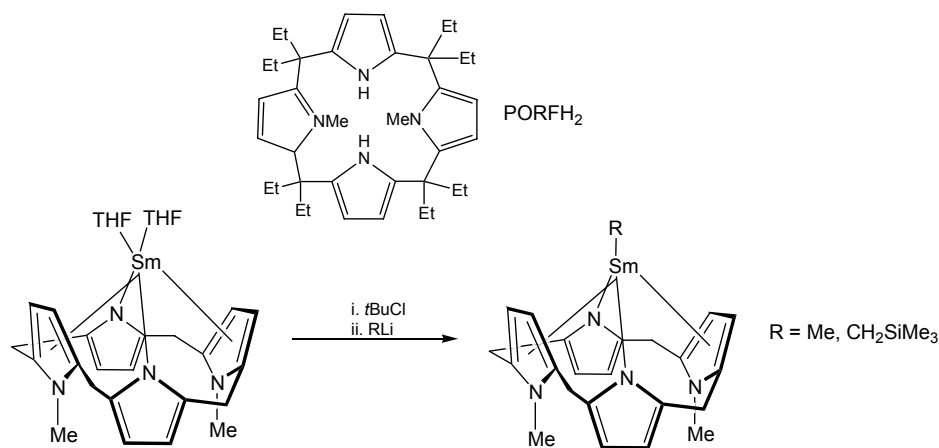
сфера атома лантаноидов представляет собой квадратную пирамиду за счет координации слегка выгнутого OEP-лиганда и алкильной группы. Соединения скандия **50-52** были получены алкилированием хлорида (OEP)ScCl соответствующими алкиллитиевыми реагентами (Схема 14). Строение комплексов **50** и **51** было определено методом РСА и оказалось аналогичным строению комплекса лантаноидов **49**.



(Схема 14)

Алкильные производные **48, 49** легко подвергаются протонолизу при действии  $\text{HO-2,6-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_3$ ,  $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , давая соответственно мономерный фенолят, димерный ацетиленид и димерный гидроксид. Комплексы **48, 49** не вступают в реакцию метатезиса  $\sigma$ -связи с  $\text{H}_2$  даже при давлении 25 атмосфер ( $25^\circ\text{C}$ ) [47]. Алкильные производные скандия **50-52** легко присоединяются по кратным связям  $\text{C}=\text{O}$  окиси углерода и  $\text{C}=\text{N}$  ксилилизоцианата, однако реакции приводят к образованию неразделимой смеси продуктов. Реакции метильного производного с  $\text{CO}_2$  и ацетоном в свою очередь также легко проходят при комнатной температуре, давая соответственно ацетатный и третбутоксидный комплексы [48].

Транс- $\text{N,N}$ -диметилированный порфириноген (PORF) был использован как удобное координационное окружение, позволяющее получать мономерные алкильные комплексы трехвалентного самария, не содержащие координированных молекул растворителя или галогенидов щелочных металлов (PORF)SmR ( $\text{R} = \text{Me}$  (**53**),  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**54**)) (Схема 15) [49]. В качестве стартового соединения было использовано соединение двухвалентного самария (PORF)Sm(THF) $_2$ , окисление которого хлористым третичным бутилом и последующее алкилирование соответствующим RLi приводит к образованию производных **53** и **54**. Строение комплексов **53** и **54** подтверждено методом РСА.



Схема

15.

Комплекс **53** оказался достаточно инертен, в отличие от метильных производных самария меиталлоценового ряда: он не активирует С-Н связи бензола, алкенов или диэтилового эфира.

Бидентатные моноанионные амидные лиганды, содержащие дополнительную донорную функцию,  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe})_3(\text{OCMe}_3)]^-$  были впервые предложены в качестве альтернативы циклопентадиенильным лигандам Тойбенем с сотр [50, 51]. Мономерный пятикоординационный алкильный комплекс иттрия  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe})_3(\text{OCMe}_3)]_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2$  (**55**) был получен по обменной реакции хлорида  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe})_3(\text{OCMe}_3)]_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  с  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$  (Схема 13). Комплекс **55** реагирует в ТГФ с  $\text{H}_2$ , приводя к образованию неустойчивого гидроида  $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe})_3(\text{OCMe}_3)]_2\text{Y}(\mu\text{-H})\}_2$  (**56**), который был охарактеризован в растворе методом ЯМР. При действии ацетиленов  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_3\text{C}$ ) на соединение **55** происходит протолиз связей М-С и М-Н, который приводит к образованию ацетиленидов  $(\text{RC}\equiv\text{C})_3\text{Y}$ . Однако, реакция с  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  протекает с полимеризацией последнего. Взаимодействие алкила **55** с избытком  $\text{MeC}\equiv\text{N}$  сопровождается активацией С-Н связи и элиминированием алкана  $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ . Последующее внедрение одного эквивалента  $\text{MeC}\equiv\text{N}$  по связи Y-С и 1,3-сдвиг протона приводят к образованию комплекса  $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe})_3(\text{OCMe}_3)]_2\text{Y}(\mu\text{-N,N}')\text{-NH-CMe=CH-C}\equiv\text{N}\}_2$  (**57**) (Схема 16). Активация С-Н связи наблюдалась также в реакциях комплекса **55** с пиридином, метил- и этилпиридином. Рентгеноструктурное исследование комплексов **55** и **57** продемонстрировало, что объем предложенной лигандной системы превосходит объем  $\text{Sr}^*$ -лиганда.

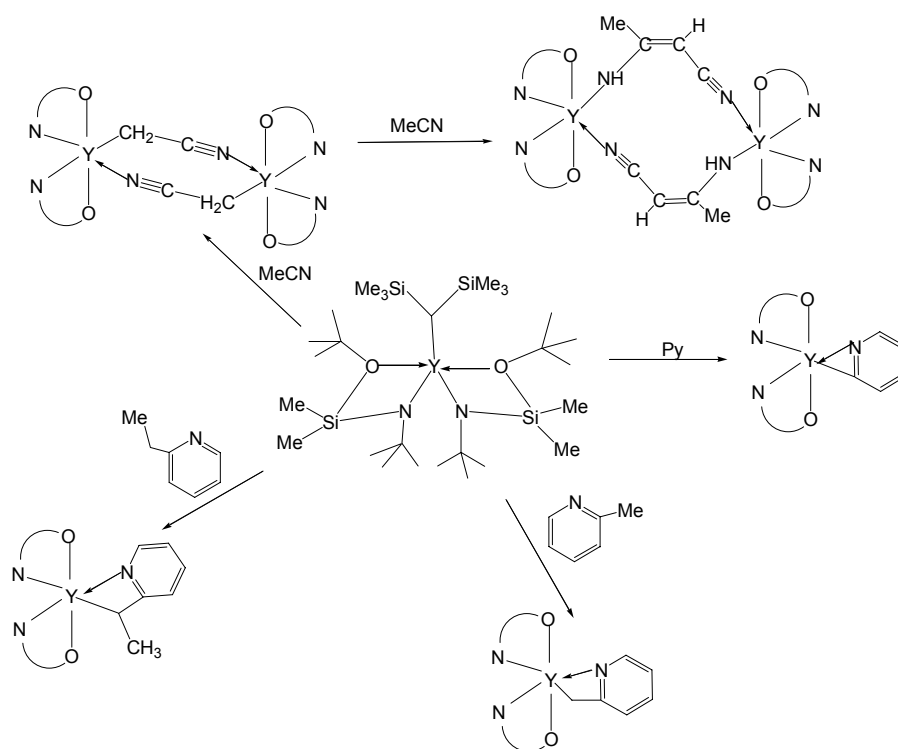


Схема 16.

Триденатный дианионный лиганд, в котором два амидосодержащих фрагмента связаны донорным кислородным мостиком  $[t\text{-Bu-N-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]^{2-}$ , был использован Широком с сотр. для синтеза пятикоординационного комплекса иттрия  $[t\text{-Bu-N-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  (**58**) (Схема 17) [52], строение которого было установлено методом РСА.

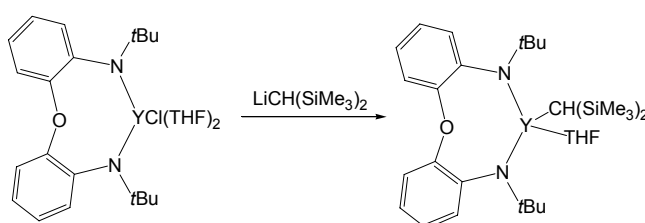


Схема 17.

Дважды депротонированный 4,13-диаза-18-краун-6 (DAC) оказался подходящим координационным окружением для синтеза алкильных производных иттрия  $(\text{DAC})\text{YCH}_2\text{SiMe}_3$  (**59**) (Схема 18) [53, 54].

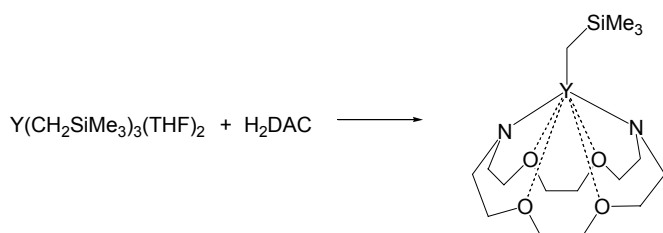


Схема 18.

Реакция **59** с фенилацетиленом приводит к образованию равновесной смеси бутатриендиильных  $[(\text{DAC})\text{Y}]_2\text{Y}(\mu\text{-PhC}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\text{-Ph})$  и димерных ацетиленидных  $[(\text{DAC})\text{Y}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})]_2$  комплексов.

Нейтральные фосфины, будучи «мягкими» основаниями Люиса, считаются неподходящими лигандами для координации на «жесткие» ионы редкоземельных металлов [55]. Координация фосфиновых групп на атом редкоземельного металла была достигнута при использовании моноанионного амидного лиганда  $[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ , содержащего в боковых цепях два фрагмента  $\text{PMe}_2$  (Схема 19) [56, 57]. По реакции метатезиса хлоридных комплексов иттрия и лютеция  $[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\text{LnCl}$ , координированных тридентатными N,P,P-лигандами, с фениллитием и бензилкалием были получены соответствующие производные  $[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\text{LnR}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$  (**60**) [57],  $\text{R} = \text{Bz}$  (**61**);  $\text{Ln} = \text{Lu}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$  (**62**) [56]). Попытки синтеза аллильных производных иттрия по реакции комплекса  $[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\text{YCl}$  с  $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$  привела к замещению не атома хлора, как предполагалось, а одного из амидных лигандов и образованию соединения  $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\mu\text{-Cl})\}_2$  (**63**) [58]. Комплексы **60-62** термически не устойчивы, они подвергаются реакции циклометаллирования по метиленовой группе, приводящей к металлоциклическим производным  $\text{Ln}[\text{NSiMe}_2\text{CHPMe}_2](\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$  [59].

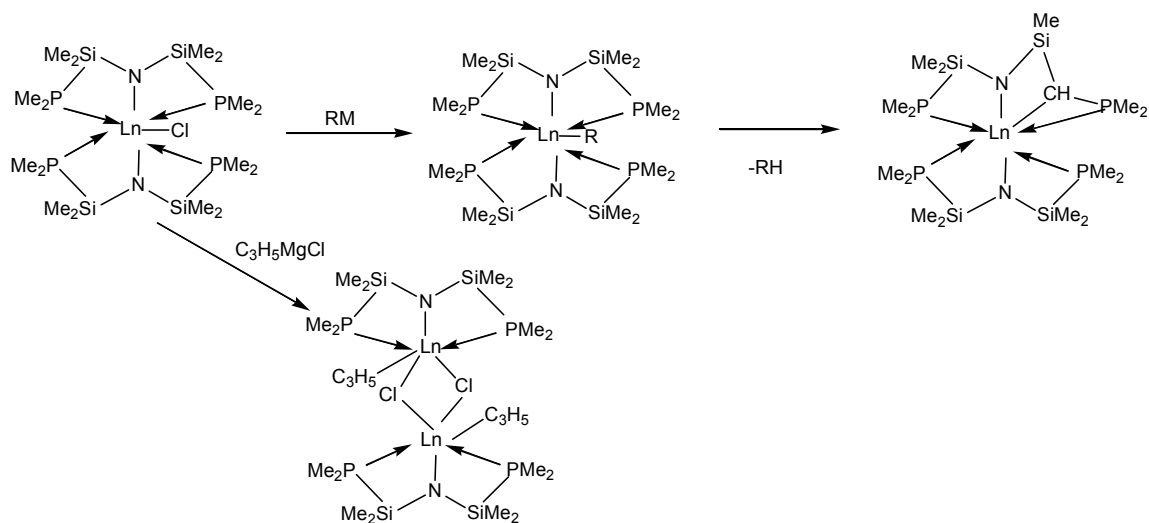


Схема 19.

Были осуществлены попытки использования макроциклического дианионного бисамидофосфинового лиганда  $[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}]^{2-}$  ( $\text{P}_2\text{N}_2$ ) для синтеза алкильных и арильных соединений редкоземельных металлов. Реакции  $[(\text{P}_2\text{N}_2)\text{Ln}(\mu\text{-Cl})]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ) с  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$  и  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  в толуоле позволяют получить соответствующие алкильные производные  $(\text{P}_2\text{N}_2)_2\text{LnR}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  (**64**),  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**65**);  $\text{Ln} = \text{Ho}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**66**);  $\text{Ln} = \text{Yb}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**67**);  $\text{Ln} = \text{Lu}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**68**)), тогда как реакции арилирования этих комплексов сильно зависят от ионного радиуса атома металла [60, 61]. Было установлено, что в случае Y и Ho реакции



с фениллитием и парадифениллитием проходят с димеризацией арильных радикалов и образованием биядерных комплексов  $\{(P_2N_2)_2Ln\}_2\{\mu-\eta^6:\eta^6-(C_6H_5)_2\}$  ( $Ln = Y$  (**69**),  $Ho$  (**70**) и  $\{(P_2N_2)_2Y\}_2\{\mu-\eta^6:\eta^6-(C_6H_4-p-Ph)_2\}$  (**71**), содержащих дифенилдиильный лиганд (Схема 20). В случае иттербия, имеющего меньший ионный радиус, фенильное производное  $(P_2N_2)_2Yb(C_6H_5)$  (**72**) было синтезировано и охарактеризовано методом РСА. Присутствие ТГФ оказалось решающим для подавления реакции димеризации арильных радикалов. Так проведение реакции  $[(P_2N_2)Y(\mu-Cl)]_2$  с *n*-толиллитием в смеси толуол-ТГФ позволило выделить арильный комплекс иттрия в виде аддукта с ТГФ  $(P_2N_2)Y(C_6H_4-pMe)(THF)$  (**73**) [61].

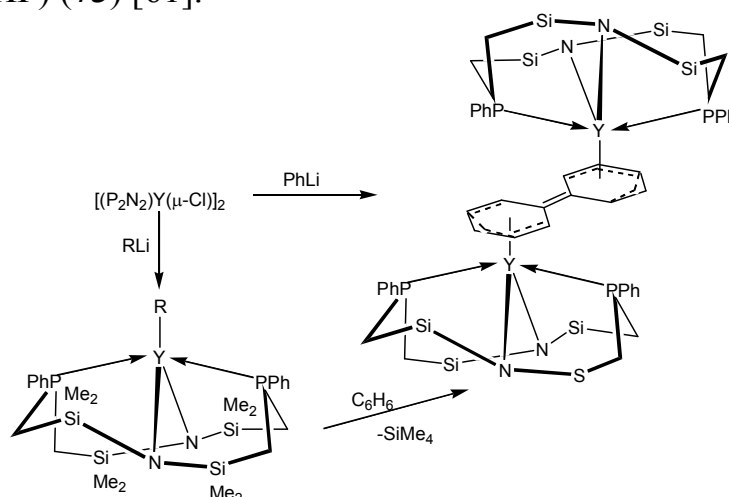


Схема 20.

Пентакоординационный алкильный комплекс неодима, содержащий два пространственно затрудненных феноксидных лиганда,  $[Nd(OC_6H_2tBu-2,6-Me-4)_2(CH_2SiMe_3)(THF)_2]$  (**74**) был получен в смеси с диалкильным производным  $[Nd(OC_6H_2tBu-2,6-Me-4)(CH_2SiMe_3)_2]$  (**75**) при обработке трисфеноксида неодима соответствующим диалкилмагниевым производным в смеси толуол-ТГФ (Схема 21) [62]. Строение комплекса **74** было подтверждено методом РСА.

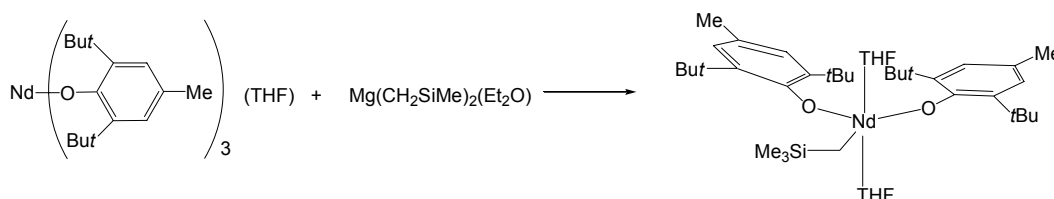


Схема 21.

Синтез соединений иттрия и иттербия с донор-функционализированными 2,6-ди-*o*-анизольными радикалами (Danip), координированных однозарядными 2,6-диизопропилфеноксидными лигандами,  $(Danip)Ln(O-C_6H_3-2,6iPr_2)(THF)_n$  ( $Ln = Y$ ,  $n = 1$  (**76**),  $Ln = Yb$ ,  $n = 0$  (**77**)) был осуществлен в результате последовательных обменных реакций  $LnCl_3$  с одним эквивалентом  $DanipLi$  и двумя эквивалентами  $KO-C_6H_3-2,6iPr_2$  в ТГФ (Схема 22) [63]. В

комплексе **77** координационная сфера атома иттербия формируется одним атомом углерода и двумя атомами кислорода 2,6-ди-*o*-анизолфенильных фрагментов, а также двумя атомами кислорода 2,6-диизопропилфеноксидных лигандов, приводя к координационному числу 5. Соединение иттрия, имеющего большое значение ионного радиуса [64], было выделено в виде аддукта с ТГФ и координационное число атома металла в нем равно шести.

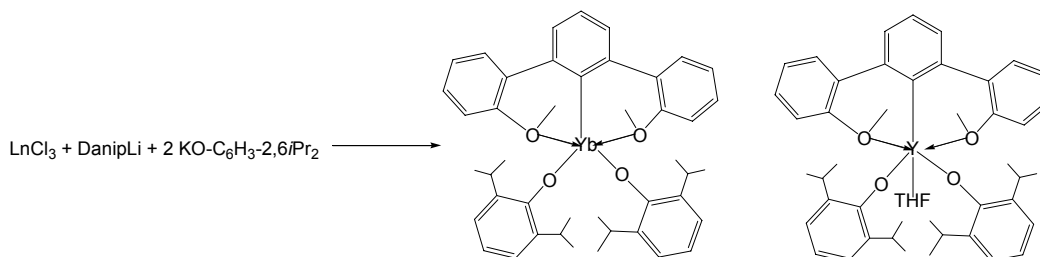


Схема 22.

Комплексы с дианионными алкоксидными лигандами представлены производными бифенолятного и бинафтолятного рядов. Впервые алкильные производные, стабилизированные 3,3',5,5'-тетратетбутилбифенолятным и 3,3'-бистрифенилсилил-1,1'-бинафтоксидными лигандами [1,1'-(2-OC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>*t*Bu<sub>2</sub>-3,5)<sub>2</sub>]La[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](THF) (**78**), [1,1'-(2-OC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>*t*Bu<sub>2</sub>-3,5)<sub>2</sub>]La[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](THF)<sub>3</sub> (**79**), [1,1'-(2-OC<sub>10</sub>H<sub>5</sub>SiPh<sub>3</sub>-3)<sub>2</sub>]La[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](OEt<sub>2</sub>) (**80**) [65] были получены при действии исходных бифенола и бинафтола на трисалкильный комплекс La[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Схема 23).

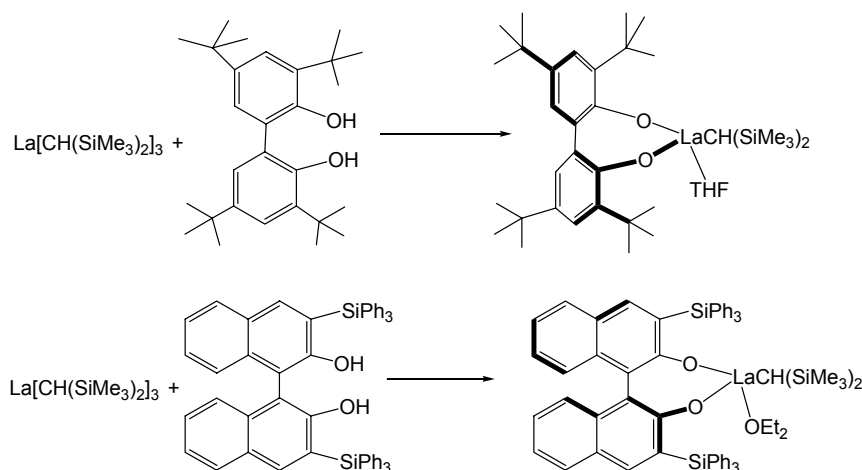


Схема 23.

Комплекс **80** легко реагирует с избытком CO, приводя к образованию енолята [1,1'-(2-OC<sub>10</sub>H<sub>5</sub>SiPh<sub>3</sub>-3)<sub>2</sub>]La[CH(SiMe<sub>3</sub>)=CHSiMe<sub>3</sub>], образующийся в результате 1,2-миграции SiMe<sub>3</sub> группы [65].

Аналогичный синтетический подход был использован для получения алкильных и арильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих энантиомерно чистые (*R*)-3,3'-дитретбутил-5,5',6,6'-тетраметил-1,1'-дифенил-2,2'-диольный (Biphen) [(Biphen)LaCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**81**) [66] и 3,3'-бистриарилсилил-2,2'-гидрокси-1,1'-бинафтильный (Binol-SiAr<sub>3</sub>) лиганды (*R*)-

[Binol-SiAr<sub>3</sub>]Ln(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>Ph) (Ln = Sc, Y, Lu, Ar = Ph, 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), (R)-[Binol-Si(3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Ln[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](THF)<sub>2</sub> (Ln = Sc, Y, Lu) [67, 68]. Производные Binol-SiAr<sub>3</sub> мономерны, тогда как комплекс (**81**) был в выделен в виде димера, образующегося за счет двух мостиковых алкоксидных групп. Обработка комплекса **81** избытком ТГФ приводит к диссоциации димера и образованию аддукта с ТГФ (Biphen)LaCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub> (**82**) [66] (Схема 64).

Среди моноанионных бидентатных N,O-алкоксидных лигандов наибольшее применение в синтезе алкильных производных нашли салицилальдиминатные лиганды. В работах Бохмана и Пирса с сотр. было показано, что удобным методом синтеза алкильных производных, стабилизированных пространственно затрудненными салицилальдиминатными лигандами, является реакция элиминирования алкана при действии 2-иминофенолов на трисалкильные производные, тогда как обменные реакции не позволяют получить эти соединения с хорошим выходом. Взаимодействие соединений Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>R)<sub>3</sub>(THF)<sub>n</sub> (Ln = Sc, Y; R = Me, Ph; n = 1, 2) с двумя эквивалентами 2-иминофенола LH приводит к образованию комплексов L<sub>2</sub>Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>R)(THF)<sub>n</sub> (L = L<sub>1</sub>, Ln = Sc, R = Ph, n = 1 (**83**); L = L<sub>1</sub>, Ln = Y, R = Ph, n = 2 (**84**); L = L<sub>2</sub>, Ln = Sc, R = Ph, n = 1 (**85**), L = L<sub>2</sub>, Ln = Y, R = Ph, n = 1 (**86**); L = L<sub>3</sub>, Ln = Sc, R = Me, n = 0 (**87**); L = L<sub>3</sub>, Ln = Y, R = Ph, n = 1 (**88**); L = L<sub>3</sub>, Ln = Y, R = Me, n = 0 (**89**)) с высоким выходом (Схема 24) [69-71].

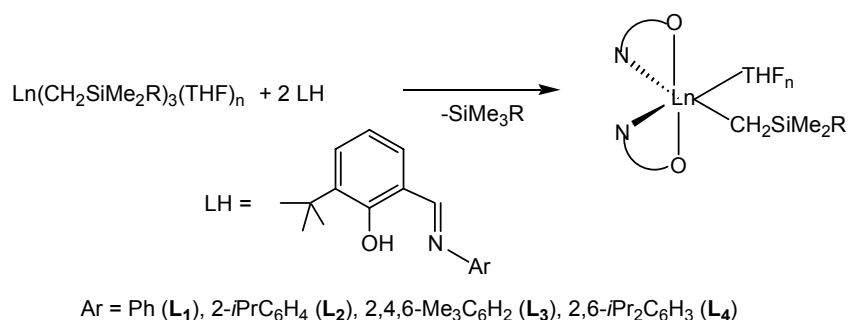


Схема 24.

Термическая устойчивость полученных соединений в значительной мере зависит от объема заместителя на атоме азота. Производные лигандов L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub> не устойчивы и медленно распадаются в интервале температур -20-20°C, причем в случае L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub> распад сопровождается миграцией алкильной группы к альдиминному атому углерода (Схема 25, А), тогда как для L<sub>3</sub> наблюдается металлирование орто-метильных заместителей арильной группы (Б) [70].

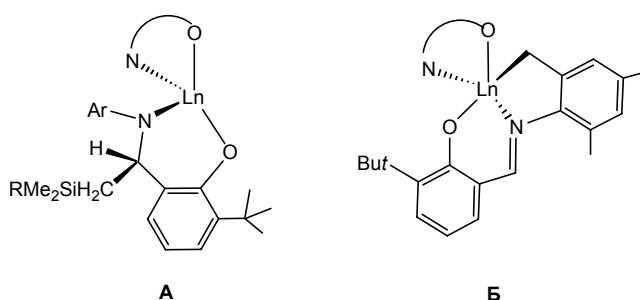


Схема 25.

В отличие от соединений с лигандами  $L_1$ - $L_3$  пятикоординационные производные наиболее объемного  $L_4$   $L_2Ln(CH_2SiMe_2R)$  ( $Ln = Sc, R = Me$ , **(90)**;  $Ln = Sc, R = Ph$ , **(91)**;  $Ln = Y, R = Ph$ , **(92)**,  $Ln = Y, R = Me$ , **(93)**), не содержащие координированного ТГФ, демонстрируют редкую термическую устойчивость и распадаются в толуольном растворе лишь при длительном нагревании при  $140^\circ C$ , причем термораспад протекает с металлизацией одной из метильных групп изопропильного заместителя [71].

Алкильное производное шестикоординационного иттрия  $L_2Y(CH_2SiMe_3)(THF)$  ( $L = (2-CyN=CH)(6-tBu)C_6H_3O$ ) **(94)** было неожиданно получено в реакции эквимольных количеств соответствующего трисалкильного комплекса и иминофенола [72].

В последние несколько лет широкое применение в химии органических производных редкоземельных металлов получили пространственно затрудненные полидентатные бисфенолятные лиганды, содержащие дополнительные донорные группировки, способные координироваться на атом металла. Карпантье с сотр. было показано, что реакция amino-метокси бисфенола  $L^{OMe}H_2$  (Схема 26) с  $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$  проходит селективно и приводит к образованию моноалкильного комплекса шестикоординационного иттрия  $LYCH_2SiMe_3(THF)$  **(95)** [73] с хорошим выходом.

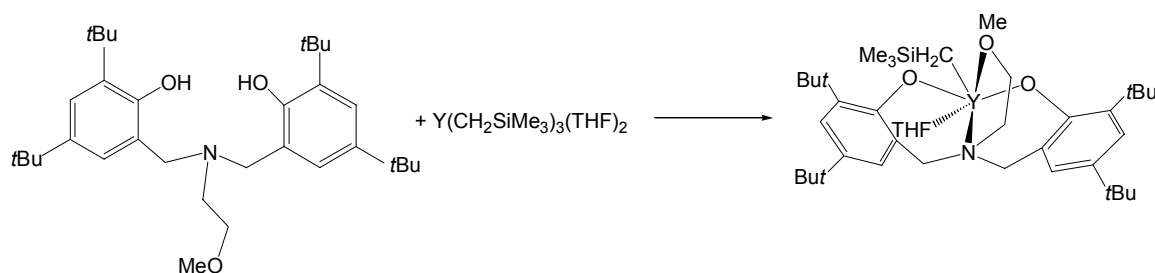


Схема 26.

Данные рентгеноструктурного исследования и ЯМР- спектроскопии свидетельствуют о координации метокси-группы на атом металла в комплексе **95** в кристаллическом состоянии и растворах неполярных растворителей. Соединение **95** не активно в полимеризации этилена.

Аналогичный синтетический подход был использован для получения алкильного комплекса скандия  $LSc(CH_2SiMe_3)(THF)$  **(96)** с пиридинсодержащим бисфенолятным лигандом  $L^{Py}$  (Схема 27) [74].

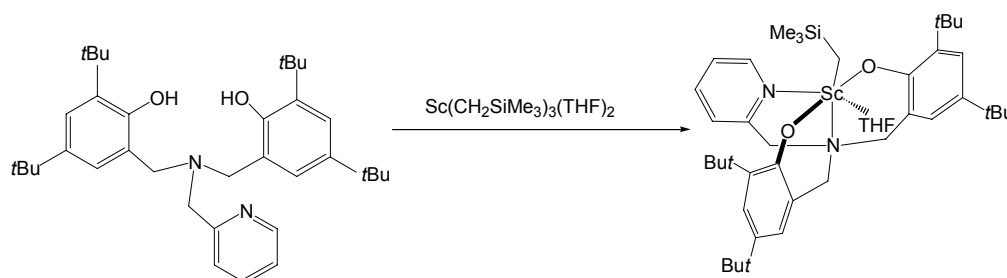


Схема 27.

Метильные комплексы эрбия и иттербия  $LLnMe(THF)$  ( $Ln = Er$  (**97**),  $Yb$  (**98**)), координированные родственным бисфенолятным лигандом  $L^{NMe}$ , содержащим две аминогруппы, были получены в результате последовательных обменных реакций, исходя из трихлоридов металлов (Схема 28). Строение соединения **98** установлено методом РСА [75].

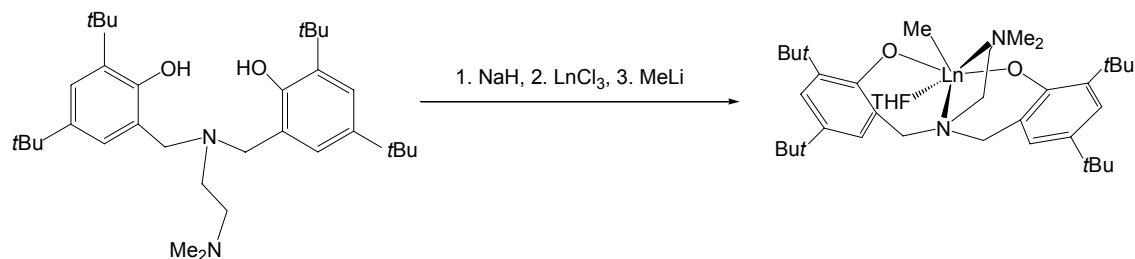


Схема 28.

Алкильное производное иттрия  $(SALEN)YCH(SiMe_3)_2(THF)$  (**99**), стабилизированное тетрадентатным salenовым лигандом, также было получено по обменной реакции, однако, в данном случае в качестве уходящей группы был использован бистриметилсилиламидный фрагмент (Схема 29) [76].

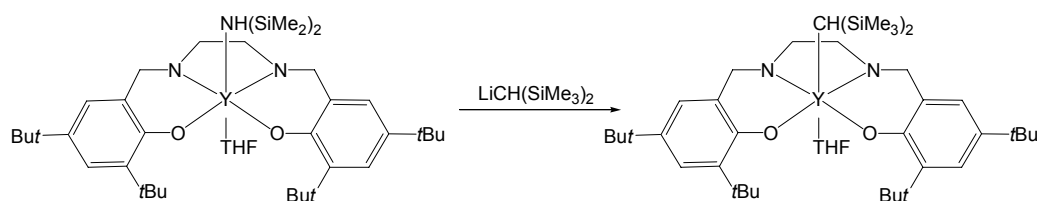
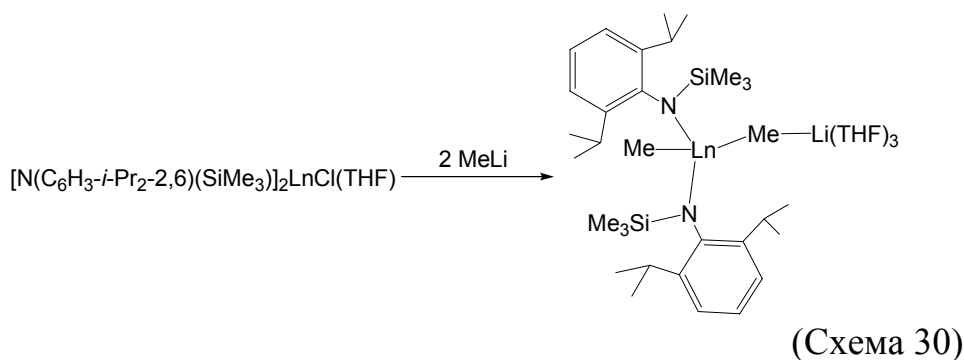


Схема 29.

## 2.2. Гетеробиметаллические алкильные комплексы.

Моноанионные монодентатные амидные лиганды до настоящего времени не нашли значительного применения в синтезе алкильных производных редкоземельных элементов. Пространственно затрудненный *N*-2,6-диизопропилфенилтриметилсилиламидный лиганд был впервые введен в химию редкоземельных металлов Шуманом с сотр. для получения бисариламидхлоридных комплексов  $[N(C_6H_3-i-Pr_2-2,6)(SiMe_3)_2]_2LnCl(THF)$  ( $Ln = Nd$  (**100**),  $Yb$  (**101**)) [77]. Попытки алкилирования соединений **1** и **2** двукратным мольным избытком метиллития в смеси толуол-диэтиловый эфир привело к ате-комплексам  $[N(C_6H_3-i-Pr_2-2,6)(SiMe_3)_2]_2LnCH_3(\mu-CH_3)Li(THF)_3 \cdot (PhCH_3)$  ( $Ln = Nd$  (**102**),  $Yb$  (**103**)) (Схема 30) [78]. Методом РСА было установлено, что из двух метильных групп лишь одна является мостиковой между атомами лантаноида и лития.



Ате-комплексы, содержащие моноанионные бидентатные амидинатные и гуанидинатные лиганды,  $L_2Ln(\mu\text{-Me})_2Li(\text{TMEDA})$  ( $L = \text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2$ ,  $Ln = \text{Y}$  (**104**) [26];  $L = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{N}i\text{Pr})_2$ ,  $Ln = \text{Y}$  (**105**) [29],  $Ln = \text{Nd}$  (**106**),  $\text{Yb}$  (**107**) [79, 80];  $L = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NCy})_2$ ,  $Ln = \text{Y}$  (**108**) [30] были получены по реакциям соответствующих хлоридов  $[L_2Ln(\mu\text{-Cl})_2]_2$  или  $L_2Ln(\mu\text{-Cl})_2Li(\text{B})_n$  ( $\text{B} = \text{THF}$ ,  $\text{DME}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) с двумя эквивалентами  $\text{MeLi}$  в присутствии избытка  $\text{TMEDA}$ . Взаимодействие комплекса **104** с  $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$  приводит к соответствующему гетеробиметаллическому ацетилениду  $L_2Ln(\mu\text{-C}\equiv\text{C}i\text{Bu})_2Li(\text{TMEDA})$ .

Производные дианионного тридентатного 2,6-дииминопиридинового лиганда, в которых атомы неодима и лития связаны двумя мостиковыми метильными или одним метильным и одним хлоридным лигандами  $[2,6\text{-}\{[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{N-C}(\text{CH}_2)\}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{Nd}(\mu\text{-Me})_2[\text{Li}(\text{THF})_2]$  и  $[2,6\text{-}\{[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{N-C}(\text{CH}_2)\}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{Nd}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Cl})[\text{Li}(\text{THF})_2]$  были получены Гамбароттой с сотр. [39].

Гетеробиметаллические алкильные комплексы с дианионными N-содержащими лигандами представлены октаэтилпорфириновым (ОЕР) производным иттрия  $(\text{OEP})\text{Y}(\mu\text{-Me})_2\text{Li}(\text{OEt})_2$  (**109**) [81, 47], который был получен по реакции феноксида  $(\text{OEP})\text{Y}(\text{O-}2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Bu}t_2)$  с  $\text{MeLi}$  (1:2). Метильное и винильное производные трехвалентного самария, содержащие октаэтилкаликтетрапиррольный лиганд  $(\text{Et}_8\text{-calix-pyrrole})\text{SmR}(\mu^3\text{-Cl})[\text{Li}(\text{THF})]_2[\text{Li}(\text{THF})_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**110**),  $\text{CH}_2=\text{CH-}$  (**111**)), были получены по реакции хлорида  $(\text{Et}_8\text{-calix-pyrrole})\text{SmCl}[\text{Li}_2(\text{THF})_3]$  с соответствующими алкиллитиевыми реагентами [82]. Алкилирование биядерного комплекса  $(\text{Et}_8\text{-calix-pyrrole})\text{Sm}_2\{(\mu\text{-Cl})_2[\text{Li}(\text{THF})_2]\}_2$  приводит к образованию тетраметильного комплекса  $(\text{Et}_8\text{-calix-pyrrole})\text{Sm}_2\{(\mu\text{-Me})_2[\text{Li}(\text{THF})_2]\}_2$  (**112**) (Схема 31) [83].

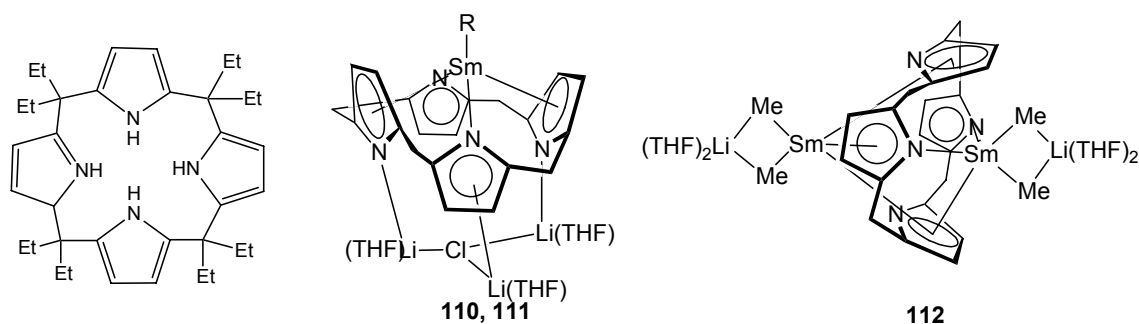


Схема 31.

Тетрадентатный лиганд, в котором два N-2-амино-4-метилпиридиновых (Ar) фрагмента связаны силоксановым мостиком O(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, был использован Кемпе с сотр. для синтеза гетеробиметаллического комплекса иттрия O(SiMe<sub>2</sub>-Ar)<sub>2</sub>Y[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Li(THF)<sub>3</sub> (**113**) (Схема 32) [84].

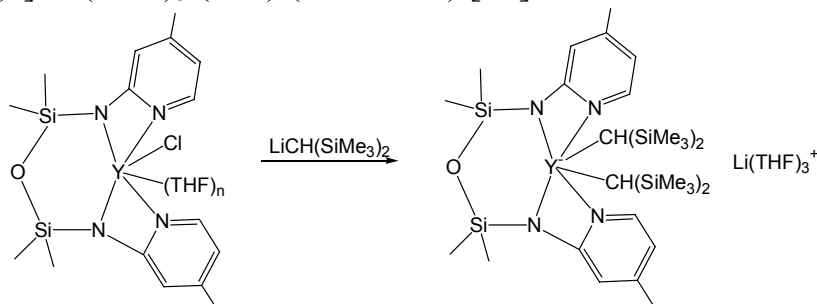


Схема 32.

Активация С-Н связи в ходе синтеза бистриметилсилилаמידного производного Sm(III), координированного транс-диоксапорфириновым лигандом (PORFO), привела к образованию металациклического  $\gamma$ -алкиламидного комплекса [Na(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)][(PORFO)Sm(N(SiMe<sub>3</sub>)SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)] (**114**) (Схема 31) [85].

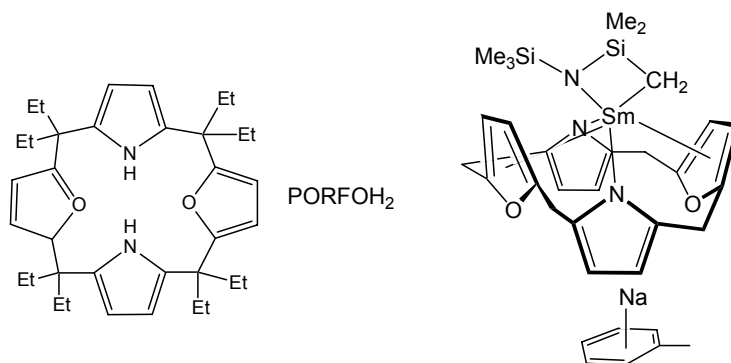


Схема 32.

Реакция Sm(O-2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с трехкратным мольным избытком LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> в толуоле приводит к образованию гетеробиметаллического трехъядерного комплекса пентакоординационного самария (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)Sm[( $\mu$ -OAr)( $\mu$ -CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Li(THF)][( $\mu$ -OAr)<sub>2</sub>Li(THF)] (Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (**115**) (Схема 33) [86], в котором атом металла координирован одной терминальной и одной мостиковой алкильными группами, а также тремя мостиковыми алкоксидными лигандами.

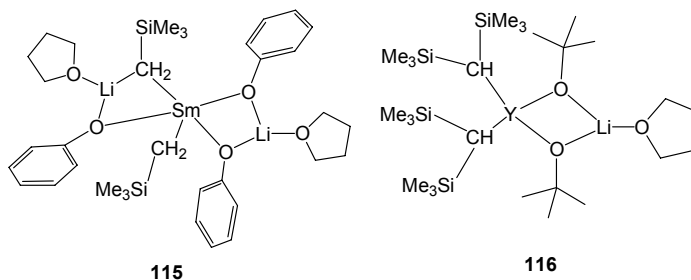


Схема 33.

Биметаллический комплекс четырехкоординационного иттрия  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Y}(\mu\text{-OCMe}_3)_2\text{Li}(\text{THF})$  (**116**) был получен в результате двух последовательных обменных реакций  $\text{YCl}_3$  с двумя эквивалентами  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  и двумя эквивалентами  $\text{LiOCMe}_3$  [87]. Координационное окружение атома иттрия в **116** представляет собой искаженный тетраэдр, образованный двумя терминальными алкильными и двумя мостиковыми алкоксидными группами (Схема 33). Образование аге-комплекса иттрия  $\{(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Y}(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\} \{[(\text{THF})_3\text{Li}]_2\text{Cl}\}$  (**117**), представляющего собой разделенную ионную пару, наблюдалось в реакции  $\text{YCl}_3$  с  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  и  $\text{LiO}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (соотношение 1:2:2) [88]. В случае лютеция аналогичная реакция приводит также к образованию аге-комплекса  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Lu}(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2][\text{Li}(\text{THF})_4]\{\text{THF}\}_2$  (**118**), состоящего из дискретных катиона и аниона, однако не содержащего в своем составе  $\text{LiCl}$  (Схема 34).

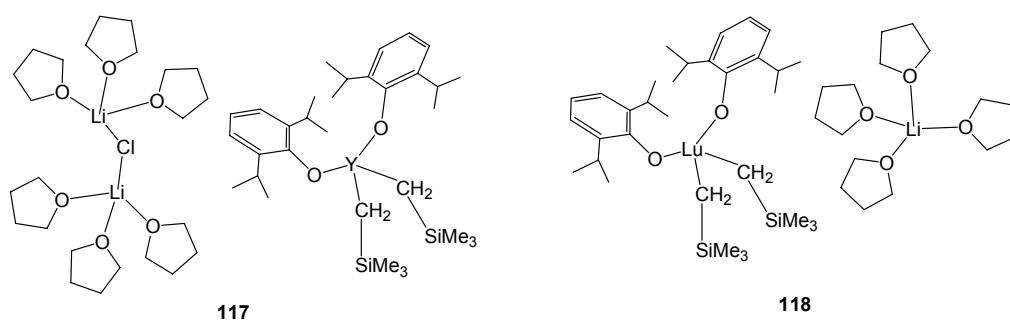


Схема 34.

Образование гетеробиядерного комплекса  $\text{Li}\{\text{Y}[\text{OSi}t\text{BuAr}_2][\text{OC}_6\text{H}_3t\text{Bu}_{2-2,6}][\text{CH}_2\text{SiMe}_3]_2\}$  ( $\text{Ar} = o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ ) (**119**) сообщалось в работе [89] при обработке алкоксидного поизводного  $\text{Y}[\text{OSi}t\text{BuAr}_2][[\text{OC}_6\text{H}_3t\text{Bu}_{2-2,6}]_2$  двукратным мольным избытком  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ .

Благодаря каталитической активности систем Циглера-Натта на основе комплексов редкоземельных металлов в полимеризации олефинов и диенов значительное внимание было уделено изучению реакций их трисамидов и трисалкоксидов с различными трисалкильными производными алюминия, приводящих к образованию гетеробиметаллических комплексов, содержащих связь  $\text{Ln}-\text{C}$ . Было установлено, что реакция  $\text{Nd}(\text{NiPr}_2)_3(\text{THF})$  с тремя эквивалентами  $\text{AlMe}_3$  проходит с образованием связи  $\text{Ln}-\text{C}$  и приводит к образованию гетеробиметаллического трехъядерного комплекса с тремя мостиковыми метильными группами  $\text{Nd}[\text{NiPr}_2][(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2][(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$  (**120**) [90]. Комплекс семикоординационного неодима  $\{[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Me})]_2\text{Nd}(\mu^3\text{-NC}_6\text{H}_5)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2\}_2$  (**121**) [91], содержащий  $\mu^3$ -иминный лиганд был получен по реакции  $[\text{Nd}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3(\text{KCl})_3]$  с  $\text{Al}_2\text{Me}_6$ . В координационной сфере атома неодима в **121** четыре координационных места заняты двумя хелатными анионами  $[(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]^-$  и три - тридентатной группой  $(\mu^3\text{-NC}_6\text{H}_5)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2$ . Октаэтилпорфириновый комплекс иттрия  $(\text{OEP})\text{Y}(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2$  (**122**) был получен при действии двукратного мольного избытка  $\text{AlMe}_3$  на  $(\text{OEP})\text{Y}(\mu\text{-Me})\text{Li}(\text{OEt}_2)$  [81, 47].



Исследование реакций арилоксидов лантаноидов с  $AlR_3$  показало, что в зависимости от объема радикала  $ArO$  и ионного радиуса атома лантаноида они могут приводить к аддуктам различного состава. Так при взаимодействии  $Ln(O-2,6-iPr_2C_6H_3)_3$  с  $AlR_3$  (1:4) были выделены трехъядерные комплексы  $Ln(O-2,6-iPr_2C_6H_3)[(\mu-O-2,6-iPr_2C_6H_3)(\mu-R)AlR_2]_2$  ( $Ln = La, Sm, R = Me, Et$ ) [92, 93] ( $Ln = Y, R = Me$ ) [94]. Арилоксид лантана, содержащий более объемные 2,6-дитретбутилфенольные группы  $OAr$  ( $OAr = O-2,6-tBu_2C_6H_3, O-2,6-tBu_2-4-Me-C_6H_2$ ), образует с  $AlMe_3$  биядерный комплекс  $La(OAr)_3(AlMe_3)$  [94]. В случае арилоксидов редкоземельных металлов, имеющих меньший ионный радиус, реакция приводит к образованию монотетраалюминатных комплексов  $Ln(OAr)_2[(\mu-Me)_2AlMe_2]$  ( $Ln = Y, Lu, OAr = O-2,6-tBu_2C_6H_3, O-2,6-tBu_2-4-Me-C_6H_2, O-2,4,6-tBu_3-4-Me-C_6H_2$ ) [94]. По реакции трехъядерного комплекса  $Y_3(OCMe_3)_7Cl_2(THF)_2$  с  $AlMe_3$  в гексане были получены биметаллические комплексы, в которых атомы иттрия и алюминия связаны мостиковыми метильными лигандами  $Y[\mu-OCMe_3](\mu-Me)AlMe_2]_3, (Me_3CO)(THF)Y[(\mu-OCMe_3)(\mu-Me)AlMe_2]_2$  [95]. Моно- и бистетраалкилалюминатные комплексы  $[Me_2Al(O_2CC_6H_2iPr_3-2,4,6)_2Ln[(\mu-Me)_2AlMe_2]$  и  $\{Ln(O_2CC_6H_2tBu_3-2,4,6)[(\mu-Me)_2AlMe_2]_2\}_2$  были получены при алкилировании карбоксилатов редкоземельных металлов  $\{Ln(O_2CC_6H_2tR_3-2,4,6)_3\}_n$  ( $R = Me, i-Pr, t-Bu; Ln = Y, La, Nd$ ) трисалкилалюминием  $AlR_3$  ( $R = Me, Et$ ) [96, 97].

### 2.3. Диалкильные комплексы.

Диалкильные комплексы редкоземельных металлов привлекают все большее внимание в качестве стартовых соединений для получения катион-алкильных производных, являющихся активными катализаторами полимеризации и сополимеризации олефинов [98, 99]. Диалкильным производным полусэндвичевого ряда посвящены отдельные главы появившихся недавно обзоров [100, 101].

Синтез, строение и реакционная способность диалкильных производных иттрия, скандия и лантаноидов, стабилизированных объемными бензамидинатными лигандами,  $[PhC(N-2,6-iPr_2C_6H_3)]Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n$  ( $Ln = Y$  (**122**) [102],  $Sc$  (**123**),  $La$  (**124**),  $Nd$  (**125**),  $Gd$  (**126**),  $Lu$  (**127**) [103]) были опубликованы Хессеном с сотр. [102, 103]. Комплексы **122** - **127**, были получены по реакции элиминирования алкана при действии амидина на трисалкильные соединения  $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ . Производные металлов, имеющих меньший ионный радиус содержат одну молекулу координированного ТГФ (**123**, **127**), тогда как в случае металлов с большими ионными радиусами (**122**, **124-126**) координационное число центрального атома повышается до шести за счет координации дополнительной молекулы ТГФ (Схема 35).

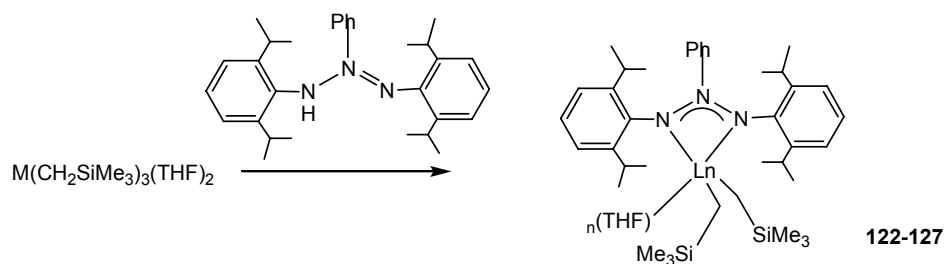


Схема 35

Использование менее объемного, но тридентатного амидинатного лиганда, содержащего в боковой цепи дополнительную аминогруппу, также позволяет получить в результате обменной реакции диалкильный комплекс иттрия  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]\text{Y}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**128**) (Схема 36) [33]. Попытка синтеза дибензильного производного по аналогичной методике приводит к ате-комплексу  $\text{Li}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  (**129**), образование которого может быть объяснено перераспределением амидинатных лигандов.

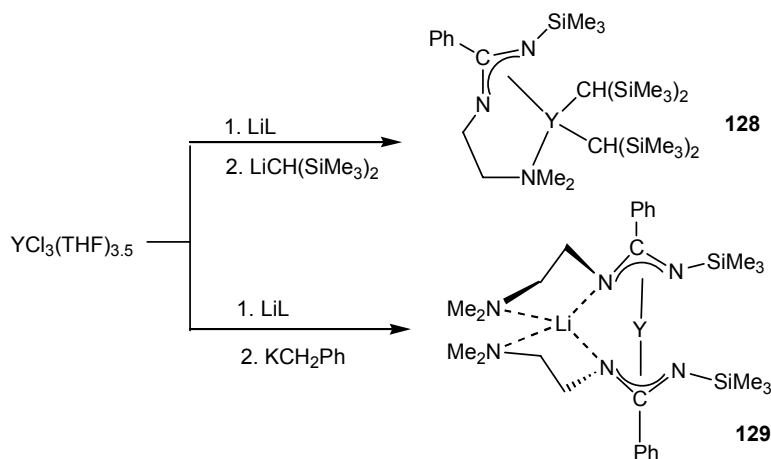


Схема 36.

Бидентатный анилидо-иминный лиганд был использован Пирсом с соотр. для синтеза диалкильных производных иттрия  $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{R})_2(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**130**),  $\text{Ph}$  (**131**)) (Схема 37) [104].

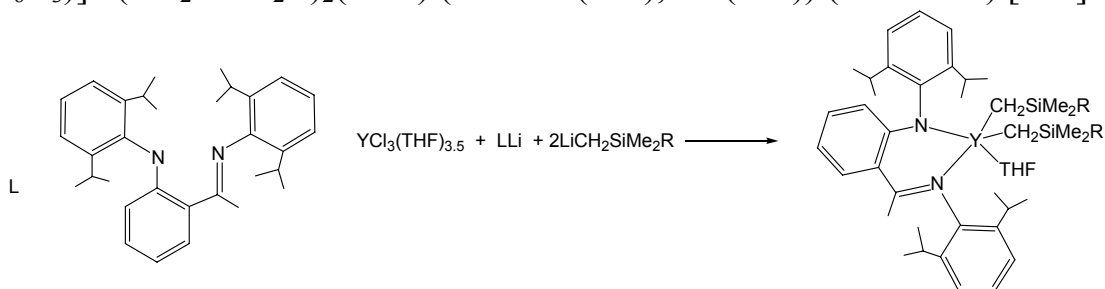
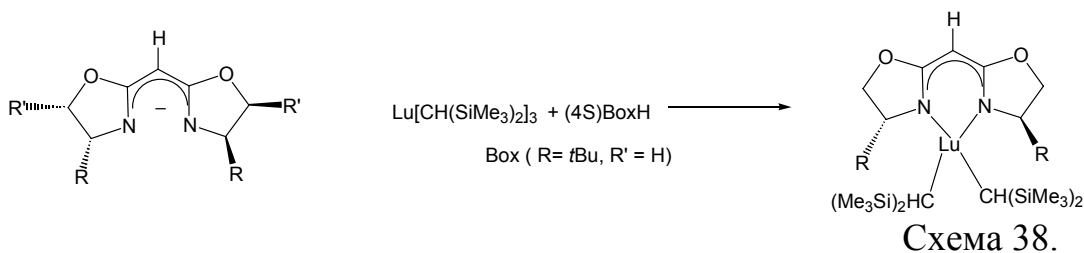


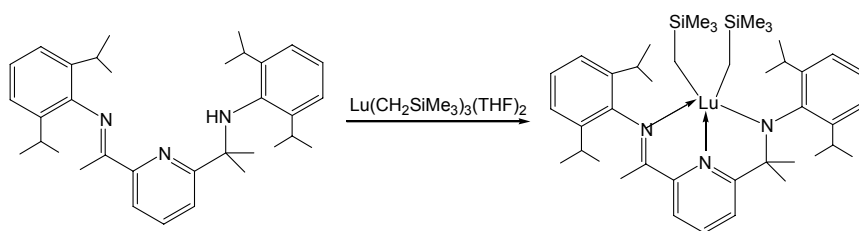
Схема 37.

Серия диалкильных комплексов лантаноидов, содержащих хиральные бидентатные бисоксазолинатные лиганды (Box)  $(\text{Box})\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**132**),  $\text{Nd}$  (**133**),  $\text{Sm}$  (**134**),  $\text{Y}$  (**135**),  $\text{Lu}$  (**136**)), была получена “in-situ” по реакции элиминирования алкана из соответствующих трисалкильных производных  $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  при действии  $\text{BoxH}$  (Схема 38). Комплекс лутеция **136** был выделен из реакционной смеси и его строение установлено методом PCA [105].



$\beta$ -Дикетиминатные лиганды нашли широкое применение в синтезе диалкильных производных четырехкоординационного скандия. Комплексы  $[\text{ArNC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R})\text{NAr}]\text{ScR}'_2(\text{THF})_n$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $n = 1$  (**137**);  $\text{R}' = \text{Bz}$ ,  $n = 0$  (**138**)) [106], ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $n = 0$ ,  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$  (**139**);  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{Et}$  (**140**);  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Bz}$  (**141**);  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{Bz}$  (**142**);  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CMe}_3$  (**143**);  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CMe}_3$  (**144**);  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**145**),  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**146**)) [107] были получены по реакции алкилирования соответствующих дихлоридов  $[\text{ArNC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R})\text{NAr}]\text{ScCl}_2(\text{THF})_n$  ( $n = 0, 1$ ). Используемый синтетический подход позволяет получать смешанноалкильные производные  $[\text{ArNC}(t\text{Bu})\text{CHC}(t\text{Bu})\text{NAr}]\text{ScMe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$  (**147**), а также диалкильные производные, не содержащие координированных оснований Льюиса. Тот факт, что  $\beta$ -дикетиминатные лиганды позволяют выделять даже обычно чрезвычайно неустойчивые в результате подверженности  $\beta$ -гидричному распаду диэтильные производные, демонстрирует высокий потенциал этого типа координационного окружения в стабилизации органолантаноидов. Строение комплексов **137**, **139**, **142**, **145**, **146** было установлено методом РСА. Димерный диметильный комплекс  $\{[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\text{ScMe}_2\}_2$  вступает в реакцию диспропорционирования с дихлоридом  $\{[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\text{ScCl}_2\}_2$ , что приводит к образованию алкилхлоридного производного  $\{[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\text{Sc}(\text{Cl})(\text{Me})\}_2$  [108]. Реакции комплексов **145** и **146**  $n\text{BuP}=\text{Te}$  протекают с внедрением теллура по связи  $\text{Ln}-\text{C}$  и образованием соответствующих теллуrolатов  $[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\text{Sc}(\text{TeCH}_2\text{SiMe}_3)_2$  [109].

Сообщение о синтезе и структуре диалкильного комплекса лютеция, содержащего тридентатный анилидо-пиридино-иминный лиганд  $[2\text{-}\{(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CMe}\}\text{-6-}\{(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCMe}_2\}\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (**148**), было опубликовано Гордоном с сотр. (Схема 39) [110].



Моноанионные тетрадентатные амидные лиганды были недавно разработаны и использованы в синтезе диалкильных комплексов иттрия и

лантана  $\{t\text{BuN}(\text{CH}_2)_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{NRCH}_2]_2\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**149**);  $\text{R} = i\text{Pr}$ ,  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**150**) [111];  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}$  (**151**) [112]) (Схема 40). Следует отметить, что использование лиганда, в котором 1,4,7-триазациклононановый и амидный фрагменты связаны диметиленовым мостиком, позволяет выделить диалкильный комплекс лантана. В случае же лиганда с более коротким силиленовым  $\text{SiMe}_2$  мостиком реакция протекает с металлизацией одной из метильных групп, что приводит к образованию димера **152** (Схема 40).

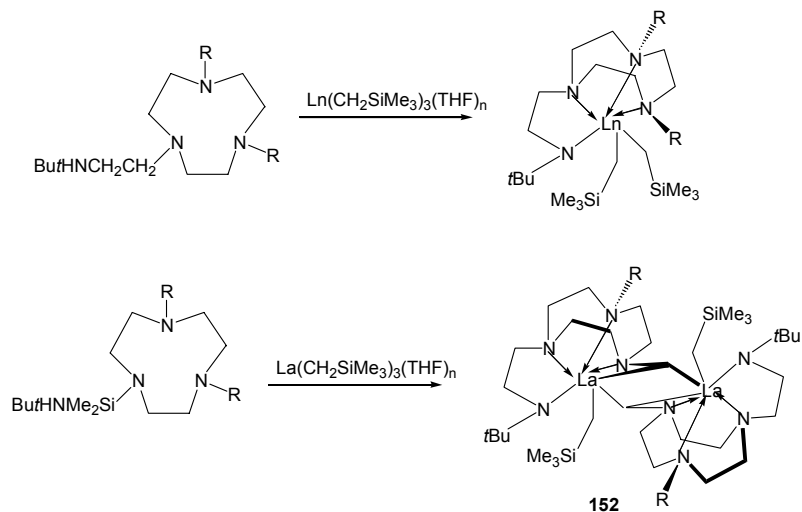


Схема 40.

Моноанионные тетрадентатные лиганды  $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{B}-\text{N}t\text{Bu}]^-$  ( $\text{B} = (\text{CH}_2)_2$  ( $\text{L}^1$ ),  $\text{SiMe}_2$  ( $\text{L}^2$ )), в которых три нейтральных аминных фрагмента не объединены в жесткий цикл, были использованы той же группой исследователей для получения производных иттрия (Схема 41) [113]. Действие  $\text{L}^1\text{H}$  на  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  приводит к образованию комплекса  $\{[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{N}t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (**153**), тогда как взаимодействие с  $\text{L}^2\text{H}$  сопровождается моментальным металлизацией одной из метильных групп и образованием металациклического продукта  $\{[(\text{CH}_2)\text{MeN}(\text{CH}_2)_2][\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]\text{NSiMe}_2\text{N}t\text{Bu}\}\text{YCH}_2\text{SiMe}_3$  (**154**). Активация связи  $\text{C}-\text{H}$  наблюдалась также и при выдерживании соединения **153** в растворе дейтеробензола при комнатной температуре в течении 8 часов.

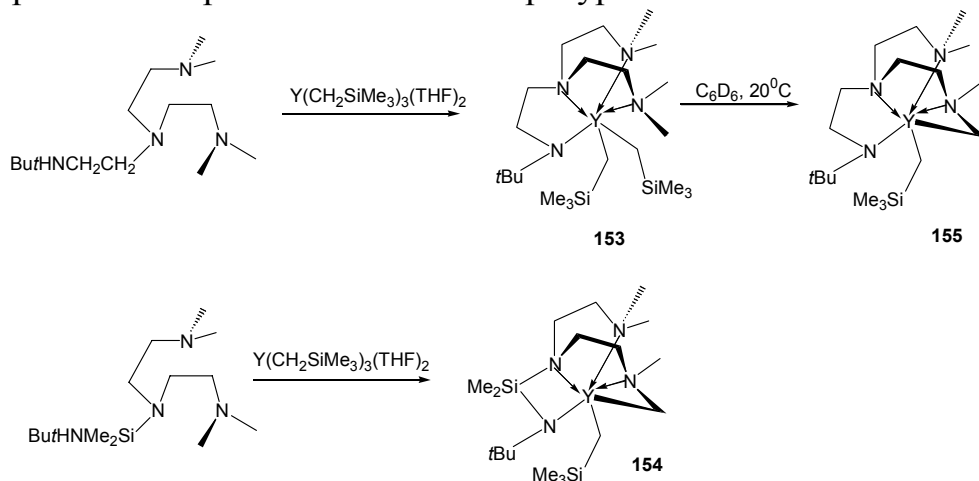


Схема 41.

О синтезе диалкильных и дифенильных комплексов иттрия, содержащих триспиразоллилборатные лиганды  $[\text{HB}(\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N})_3]\text{YR}_2(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{CMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{Ph}$ ), сообщалось в работе Бьянкони с сотр. [114].

Депротонирование аза-18-краун-6 (МАС) при действии трисалкильного производного иттрия  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  приводит к образованию диалкильного комплекса (МАС) $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (**155**), в котором атом металла находится в центре лагуны гексадентатного макроциклического лиганда, а алкильные группы занимают аксиальные положения (Схема 42) [115].

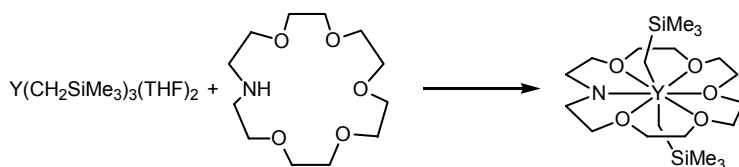


Схема 42.

К настоящему времени известен единственный пример диалкильного производного, содержащего алкоксидный лиганд  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Y}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{tBu}_{2,6})(\text{THF})_2$  (**156**). Рентгеноструктурное исследование показало, что соединение мономерно в кристаллическом состоянии [87].

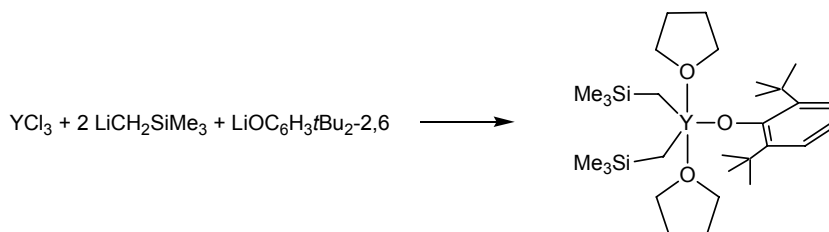


Схема 43.

Салицилальдиминатные лиганды, отличающиеся объемом заместителей в ароматических кольцах фенольного и иминного фрагментов, использовались для получения диалкильных производных скандия и иттрия. Реакции эквимольных количеств  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ ) и  $2-(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}=\text{CH})(6\text{-tBu})\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  ( $\text{L}^1\text{H}$ ) приводят к образованию пятикоординационных комплексов  $(\text{L}^1)\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**157**);  $\text{Y}$  (**158**)), имеющих тригонально бипирамидальное строение (Схема 46). Соединение скандия устойчиво в растворе при комнатной температуре, тогда как иттриевый аналог диспропорционирует с образованием гомолигандного комплекса  $(\text{L}^1)_3\text{Y}$ . В случае иминофенола  $2\text{-CyN}=\text{CH})(6\text{-tBu})\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  ( $\text{L}^2\text{H}$ ), несущего при атоме азота иминной группировки циклогексильный заместитель, также удастся выделить производное скандия  $(\text{L}^2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  (**159**) [72]. Реакция  $\text{L}^2\text{H}$  с соединением иттрия приводит к образованию шестикоординационного комплекса  $(\text{L}^2)_2\text{YCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})$ .

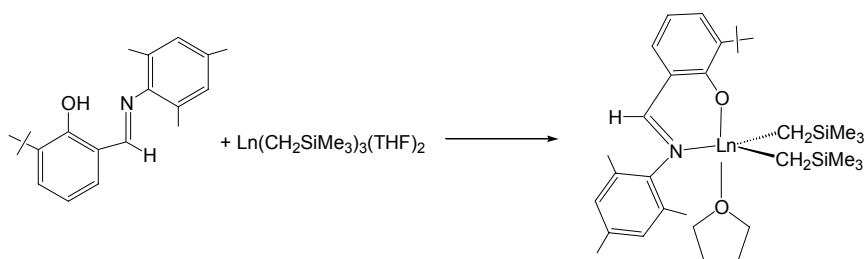


Схема 46.

Иминофенол с более объемным диизопропилфенильным радикалом на атома азота 2-(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CH)(6-*t*Bu)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH (L<sup>3</sup>H) был использован в работах Пирса с сотр. Аналогичный синтетический метод позволил получить и выделить производные иттрия (L<sup>3</sup>)YCH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>R(THF)<sub>n</sub> (R = Me, Ph, n = 1, 2), тогда как реакции с производными скандия приводят к смеси продуктов [71]. Фенолы, содержащие в боковой цепи 1,3,5-триазациклононановый фрагмент были использованы в качестве полидентатных лигандов для синтеза производных скандия (Схема 47) [116].

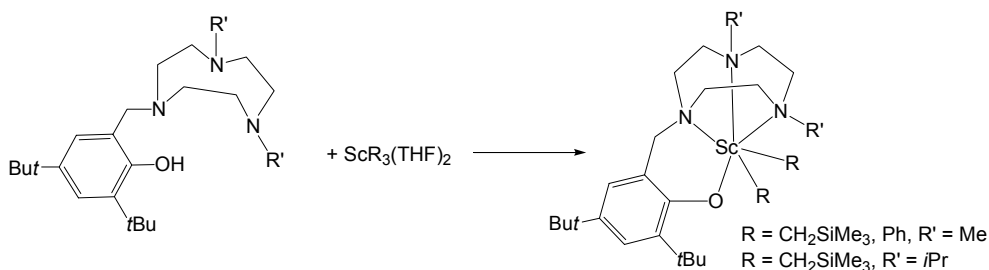


Схема 47.

Серия диалкильных соединений скандия, содержащих амидодифосфиновый лиганд [N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]ScR<sub>2</sub> (R = Me (**160**), Et (**161**), CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (**162**)) была получена по обменной реакции дихлорида [N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]ScCl<sub>2</sub>(THF) с двумя эквивалентами соответствующих алкиллитиевых реагентов. Рентгеноструктурное исследование, проведенное для соединений **161** и **162** показало, что соединения мономерны в кристаллическом состоянии и имеют геометрию искаженной тригональной пирамиды. Авторами были исследованы реакции комплексов **160-162** с CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I, нитрилами, изоцианидами и силанами; однако все они проходят с разложением и приводят к сложной смеси продуктов (Схема 48) [117].

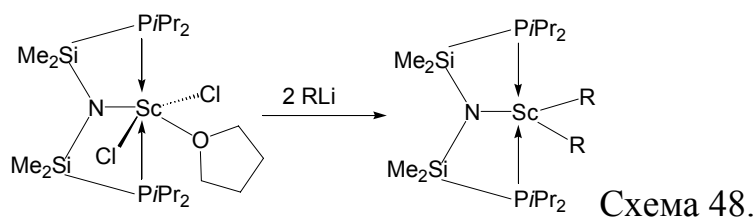


Схема 48.

### 3. Катионные алкильные комплексы.

Первый катионный алкильный комплекс редкоземельного металла [La(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>){CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(THF)<sub>x</sub>]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> был получен в 1992 г [118]. Всплеск

интереса к этому классу соединений вызвало сообщение Берко с сотр. о каталитической активности катионных комплексов скандия в полимеризации этилена [119].

Катионные алкильные комплексы  $\{[\text{PhC}(\text{N}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n\} \{\text{BPh}_4\}$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}, n = 2$  (**163**);  $\text{Y}, n = 3$ , (**164**);  $\text{La}, n = 4$ , (**165**);  $\text{Nd}, n = 4$ , (**166**);  $\text{Gd}, n = 4$  (**167**);  $\text{Lu}, n = 3$ , (**168**)), содержащие объемный бензамидинатный лиганд, были получены при действии на соответствующие диалкильные производные  $[\text{PhC}(\text{N}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$  кислоты Бронстеда  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{BPh}_4]$  в ТГФ (Схема 49) [102, 103]. Строение соединений **163** – **167** было установлено методом РСА.

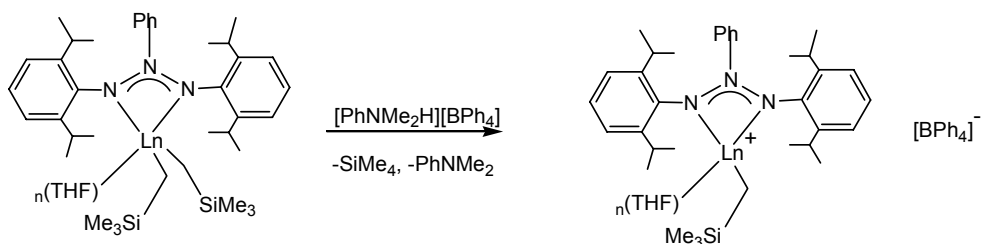


Схема 49.

Катионные производные могут быть также получены в результате переноса одной из алкильных групп диалкильного комплекса на сильный электрофил. Так реакция дибензильного комплекса скандия, содержащего  $\beta$ -дикетидиминатный лиганд  $[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), с кислотой Льюиса  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  приводит к образованию катионного соединения  $\{[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Ph})\} \{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{Ph})\}$  (**169**) (Схема 50) [106]. В отличие от комплексов **163-168** соединение **169** представляет собой контактную ионную пару, в которой фенильное кольцо бензильной группы координировано на атом металла по  $\eta^6$ -типу.

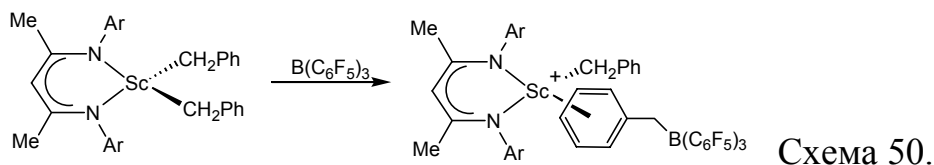


Схема 50.

На примере диметильного производного скандия с более пространственно затрудненным  $\beta$ -дикетидиминатным лигандом  $[\text{ArNC}(t\text{Bu})\text{CHC}(t\text{Bu})\text{NAr}]\text{ScMe}_2$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) (**139**) тем же коллективом авторов было продемонстрировано, что реакции диалкильных комплексов с кислотами Льюиса в зависимости от соотношения реагентов может приводить к образованию различных катионных комплексов (Схема 51) [120].

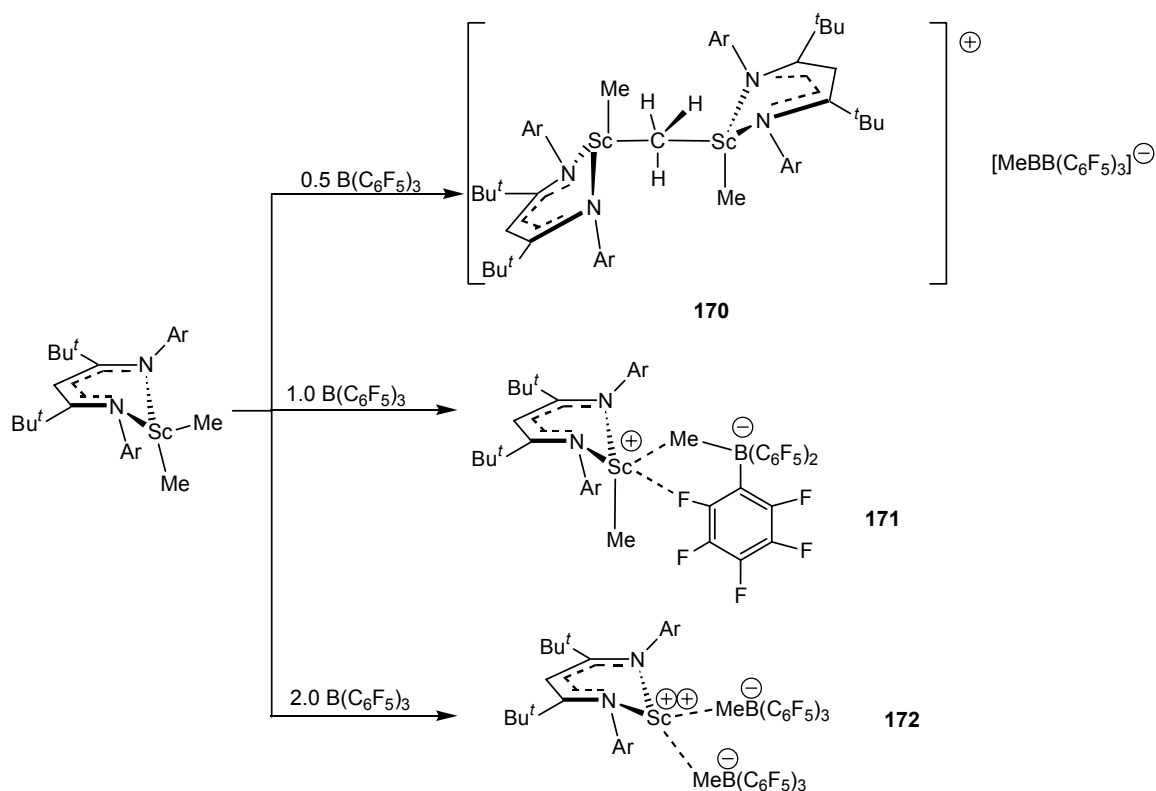


Схема 51.

Так реакция при мольном соотношении **139** :  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 = 1:0.5$  приводит к образованию биядерного катион-алкильного комплекса, в котором два атома металла связаны мостиковым метильным радикалом **170**. Комплекс **170** не устойчив и разлагается с выделением метана. При соотношении реагентов 1:1 наблюдалось образование мономерного соединения **171**, представляющего собой ионную пару, в которой противоионы связаны посредством мостикового метильного лиганда, а также за счет слабого взаимодействия между атомом скандия и атомом фтора, находящегося в орто-положении одного из  $\text{C}_6\text{F}_5$ -колец. Соединение **171** устойчиво в растворе при  $-30^\circ\text{C}$ . ЯМР-спектроскопические исследования показали, что диссоциация ионной пары в растворе не происходит. При обработке комплекса **139** двойным мольным избытком  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  наблюдалось образование дикатионного производного **172**.

Образование  $\eta^6$ -аренового комплекса с растворителем (бромбензол, бензол, толуол) наблюдалось в реакции  $[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\text{ScMe}_2$  с  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_4$  (Схема 52) [121].

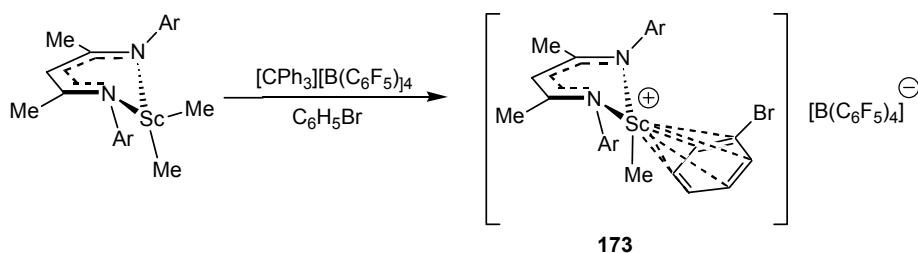
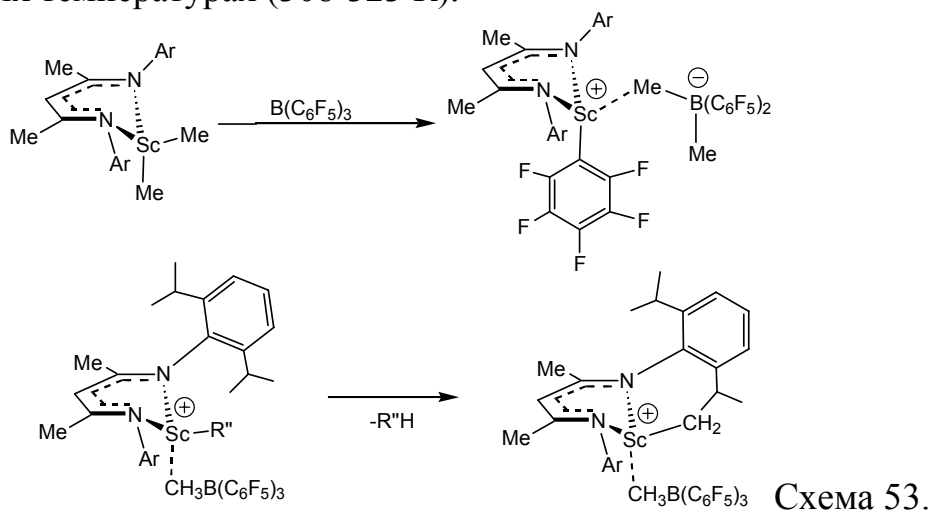


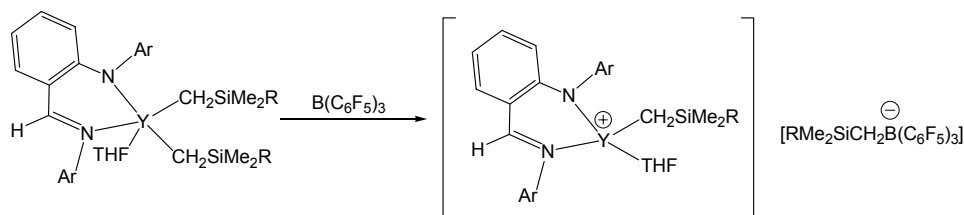
Схема 52.



В работе [122] описаны реакции диалкильных комплексов скандия  $[\text{ArNC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R})\text{NAr}]\text{ScR}'_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{R}' = \text{Me}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_3$ ) с  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  и  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{F}_4\text{-C}_6\text{F}_4)$ , а также свойства образующихся катионных комплексов и динамика составляющих их контактных ионных пар. Авторами было обнаружено, что катионные производные менее объемных  $\beta$ -дикетиминатных лигандов с метильными заместителями при иминных углеродах менее устойчивы, и в растворе в них происходит перенос одной из  $\text{C}_6\text{F}_5$ - групп с атома бора на атом металла (Схема 53). Для комплексов с  $t$ -Бу-замещенными лигандами подобный перенос не характерен, при комнатной температуре эти соединения достаточно устойчивы, однако реакция металлирования метильной группы изопропильного радикала протекает при повышенных температурах (308-323 К).



Катионный алкильный комплекс иттрия, содержащий анилидо-иминный лиганд был получен в результате переноса одной из алкильных групп  $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{R})_2(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**130**),  $\text{Ph}$  (**131**)) на  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (Схема 54) [104].



Как было показано в работе [110], реакции диалкильных производных с кислотами Льюиса могут проходить и более сложно. Так реакция комплекса лютеция  $[2\text{-}\{(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CMe}\}\text{-6-}\{(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCMe}_2\}\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (**148**) с  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  в ТГФ проходит с отрывом одной из метильных групп от группировки  $\text{SiMe}_3$  и образованием новой связи  $\text{Si-C}$  (Схема 55) [110].

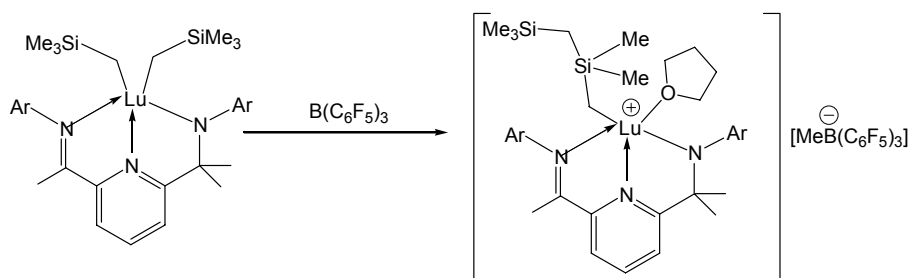


Схема 55.

Образование катион-алкильного производного  $[(\text{MAC})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$  при действии  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  на  $(\text{MAC})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (**155**) в ТГФ было подтверждено методом мультядерной ЯМР-спектроскопии. Соединение чрезвычайно не устойчиво при комнатной температуре и распадается за несколько минут с выделением тетраметилсилана [115].

Авторами работы [113] было обнаружено, что при действии кислоты Бронстеда  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  на комплексы  $\{[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{N}t\text{Bu}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (**153**), и  $\{[(\text{CH}_2)\text{MeN}(\text{CH}_2)_2][\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]\text{NSiMe}_2\text{N}t\text{Bu}\}\text{YCH}_2\text{SiMe}_3$  (**154**) протонирование проходит по различным направлениям (по связи  $\text{Y}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  или  $\text{Y}-\text{CH}_2\text{N}$ ), но приводит к образованию одного и того же катион-алкильного производного  $[\{(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{N}t\text{Bu}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (Схема 56).

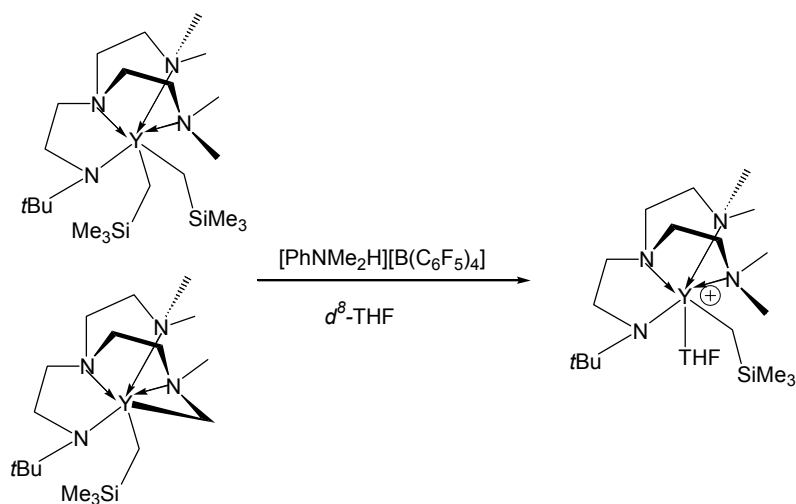


Схема 56.

#### 4. Гидридные комплексы.

Гидридные комплексы редкоземельных металлов металлоценового ряда продемонстрировали уникальную реакционную способность [123] и до настоящего времени остаются одним из наиболее многообещающих классов соединений с точки зрения перспектив в области катализа. Большинство из известных гидридов редкоземельных металлов димерны за счет двух мостиковых гидридных лигандов, связывающих два металлоцентра [3, 123]. Единственный пример надежно охарактеризованного мономерного гидрида,

содержащего объемные циклопентадиенильные лиганды  $[1,3,4-(\text{Me}_3\text{C})_3\text{C}_5\text{H}_2]_2\text{CeH}$ , был опубликован лишь в 2005 году [124]. Синтетическими методами, наиболее часто применяемыми для синтеза гидридных производных, являются реакции метатезиса  $\sigma$ -связи Ln-C под действием молекулярного водорода [125, 126] или фенилсилана [127].

Постметаллоценовый этап в развитии химии гидридных комплексов редкоземельных металлов начался сравнительно недавно. Первым и на протяжении длительного времени единственным примером гидрида, не содержащего циклопентадиенильных лигандов, был бензамидинатный комплекс  $\{[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Y}(\mu\text{-H})\}_2$  (**155**), полученный при гидрогенолизе соединения  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2$  при давлении 3 атм. и температуре  $40^\circ\text{C}$  в бензоле (Схема 57) [24-26].

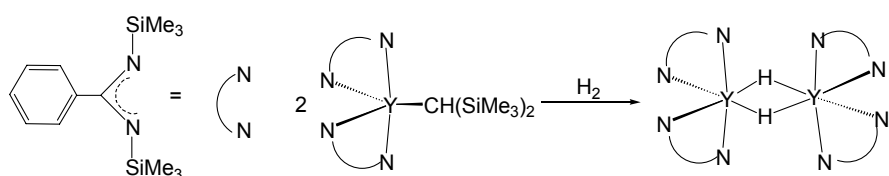


Схема 57.

Соединение **155** достаточно устойчиво в растворах в углеводородных растворителях до  $100^\circ\text{C}$ , однако рвет C-O связи ТГФ. Комплекс **155** присоединяется по кратным связям C-N ацетонитрила и пиридина, приводя к образованию соединений  $\{[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Y}(\mu\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{Me})\}_2$  и  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Y}(\text{NC}_5\text{H}_6)$  соответственно. Реакция **155** с  $\alpha$ -пиколином протекает с активацией связи C-H и образованием комплекса  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Y}(\eta^2\text{-(C,N)-2-CH}_2\text{NC}_5\text{H}_4)$  [26]; взаимодействие с ацетиленом сопровождается выделением водорода и образованием димерного ацетиленида  $\{[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Y}(\mu\text{-C}\equiv\text{CH})\}_2$ . Скандиевый аналог  $\{[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sc}(\mu\text{-H})\}_2$  (**156**) был получен по реакции соответствующего алкильного комплекса  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ScCH}_2\text{SiMe}_3$  с  $\text{H}_2$  (бензол или гексан, 1 атм.,  $20^\circ\text{C}$ ) [27]. Соединения  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ScMe}(\text{THF})$  и  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ScMes}$  также реагируют с  $\text{H}_2$  с образованием **156**, однако протекание этих реакций требует повышенной температуры ( $70^\circ\text{C}$ ). Комплекс **156** устойчив в растворе дейтеробензола; признаков распада не было обнаружено даже после нагревания при  $60^\circ\text{C}$  в течении суток. Соединение **156** не вступает в реакцию обмена с  $\text{D}_2$ . Димерная структура комплекса **156** достаточно прочна, диссоциация димера не наблюдается даже при обработке ТГФ. Присоединение **156** по тройной связи толана приводит к образованию комплекса  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ScC}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ . Гидрид лутеция, стабилизированный гуанидинатными лигандами  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NiPr})_2]_2\text{Lu}(\mu\text{-H})\}_2$  (**157**), был получен по реакции алкильного комплекса  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NiPr})_2]_2\text{LuCH}_2\text{SiMe}_3$  с  $\text{PhSiH}_3$  (1:1) в гексане [128]. Интересной отличительной чертой соединения **157** от других производных бисгуанидинатного ряда является несимметричная координация гуанидинатных лигандов в двух фрагментах  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NiPr})_2]_2\text{Lu}$ .

Алкильные комплексы иттрия **18** и **19**, координированные биссилиламидофенильным лигандом, легко вступают в реакцию метатезиса  $\sigma$ -связи Y-C при действии фенилсилана в растворе бензола при комнатной температуре с образованием гидрида  $\{[DADMB]Y(THF)(\mu-H)\}_2$  (**158**) (Схема 58). Гидрид **158** может быть также получен гидрогенолизом **18** и **19** при повышенном давлении и комнатной температуре в растворе дейтеробензола. При выдерживании **158** в растворе  $d^8$ -ТГФ наблюдался обмен гидридных лигандов на дейтерий из растворителя. Комплекс **158** в растворе ТГФ присоединяется по кратным связям C=C этилена и гексена-1, образуя соответствующие алкильные комплексы.

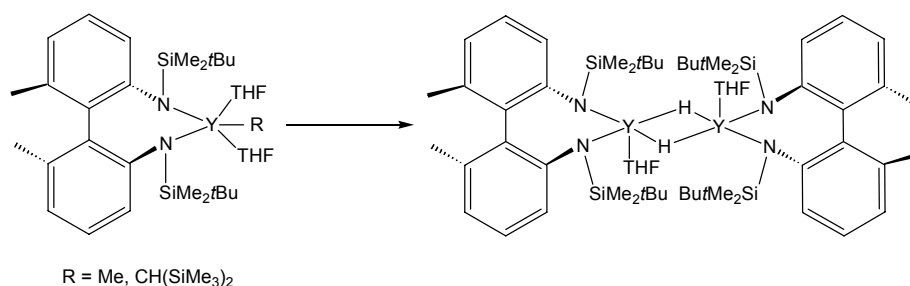


Схема 58.

В работе [37] сообщалось, что гидрогенолиз алкильного комплекса  $\{2,6-iPr_2C_6H_3N(CH_2)_2NC_6H_3-iPr_2-2,6\}YCH(SiMe_3)_2(THF)$ , содержащего диамидный лиганд, в толуоле при давлении  $H_2$  1.5 атм. протекает крайне необычно. Кроме гидрирования связей Y-C наблюдалось также внедрение  $H_2$  и по одной из двух связей Y-N двух диамидных лигандов и образование трехъядерного комплекса  $[Y_3\{2,6-iPr_2C_6H_3NH(CH_2)_2NC_6H_3-iPr_2-2,6\}_2\{2,6-iPr_2C_6H_3N(CH_2)_2NC_6H_3-iPr_2-2,6\}(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2(THF)]$  [37].

$\mu^3$ -Мостиковая координация гидридного лиганда, связывающего атом самария и два атома лития, наблюдалась также в гидридном комплексе  $(Et_8\text{-calixpyrrole})(THF)Sm[Li(THF)]_2(\mu^3-H)$  (**159**) (Схема 59), содержащем каликс-пиррольный лиганд [82]. Комплекс **159** может быть получен либо гидрогенолизом метильного производного **110** в ТГФ при комнатной температуре, либо его обработкой фенилсиланом.

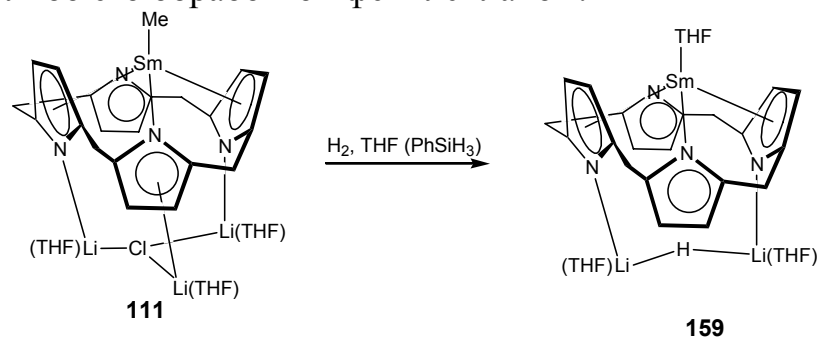
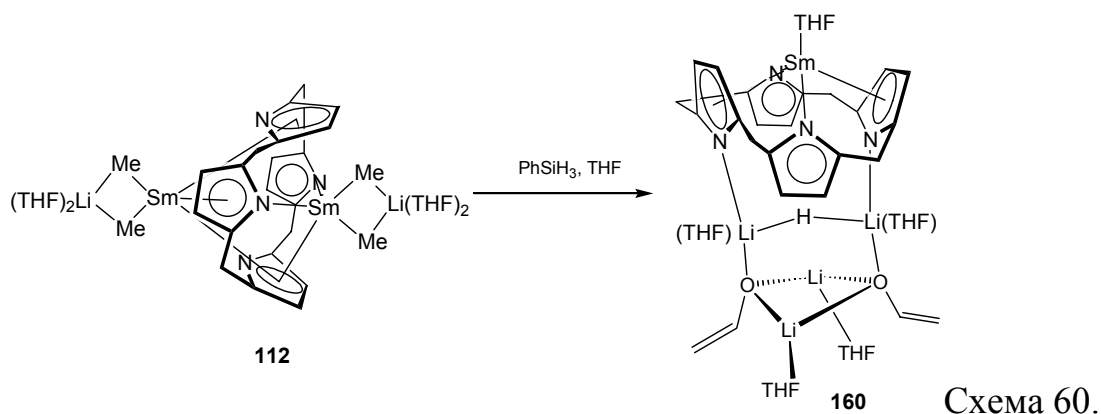


Схема 59.

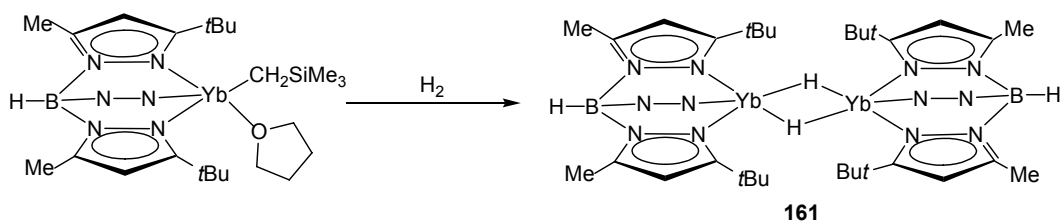
Расстояние Sm-H в комплексе **159** составляет 2.25(7) Å, что существенно длиннее по сравнению с соответствующими длинами связей в известных димерных гидридах самария металлоценового ряда (2.05 Å) [129]. Комплекс **159** устойчив в растворе ТГФ при комнатной температуре в течение нескольких

недель или нескольких часов при 60°C. Комплекс **159** быстро реагирует с этиленом при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием винильного производного и выделением водорода.

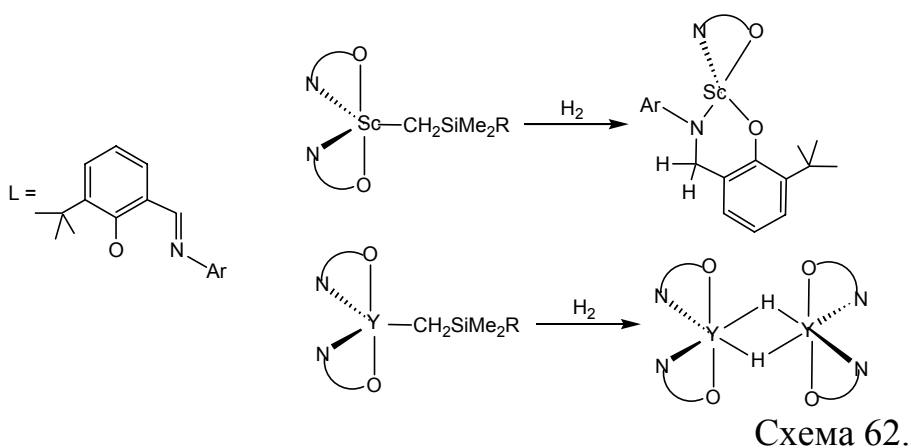
Гетеробиметаллический пятиядерный гидридный комплекс (Et<sub>8</sub>-calixrugrole)(THF)Sm(μ-H)Li<sub>2</sub>[LiOCH=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (**160**) был получен с выходом 10% при обработке метильного комплекса самария **112** фенилсиланом в ТГФ при комнатной температуре и его строение было установлено методом РСА (Схема 60). Комплекс содержит два фрагмента LiOCH=CH<sub>2</sub>, образующихся, вероятно, в результате разрыва ТГФ при действии двух молекул MeLi [83]. Из реакции был выделен также второй гидридсодержащий продукт (Et<sub>8</sub>-calixrugrole)Sm(H)Li<sub>2</sub>(THF)<sub>6</sub>, который был недостаточно надежно охарактеризован.



Единственный к настоящему времени гидридный комплекс лантаноида в степени окисления +2 [(Tr<sup>*t*-Bu,Me</sup>)Yb(μ-H)]<sub>2</sub> (**161**) был получен при использовании триспиразоллилборатных лигандов в качестве стабилизирующего координационного окружения (Схема 61) [130].



Пирсом с сотр. было обнаружено, что гидрогенолиз алкильных комплексов [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CH-6-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O]LnCH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>R (Ln = Sc, Y; R = Me, Ph), стабилизированных салицилальдиминатными лигандами, протекает различно в зависимости от природы атома металла. Так в случае скандия образование гидроида моментально сопровождается его присоединением по связи C=N одного из салицилальдиминатных лигандов, тогда как в случае иттрия удается выделить димерный гидрид {[2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CH-6-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O]Y(μ-H)}<sub>2</sub> (**162**) [69, 71].



Комплекс **162** инертен по отношению к этилену.

Исследование реакции комплекса  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe})_3(\text{OCMe}_3)]_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2$  (**55**) с водородом показало образование центральносимметричного димерного гидрида  $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe})_3(\text{OCMe}_3)]_2\text{Y}(\mu\text{-H})\}_2$ , который был зафиксирован в реакционной смеси методом ЯМР. Однако, выделить гидридный комплекс не удалось, поскольку в растворе он диспропорционирует с образованием соединения  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe})_3(\text{OCMe}_3)]_3\text{Y}$  [50].

Реакции комплексов  $[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2]\text{ScR}_2$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) с  $\text{H}_2$  протекают с элиминированием соответствующих алканов, однако образование гидридов в реакционной смеси зафиксировано не было, а спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР свидетельствуют о присутствии сложной смеси продуктов [117].

Попытка синтеза дигидридного комплекса иттрия по реакции диметильного производного  $[\text{HB}(\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N})_3]\text{YMe}_2(\text{THF})$  с  $\text{H}_2$  при давлении 8 атм. и температуре  $0^\circ\text{C}$  приводит к образованию термически неустойчивого комплекса, который был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии [114].

## 5. Алкильные и гидридные комплексы редкоземельных металлов в катализе превращений ненасыщенных субстратов.

### 5.1. Полимеризация.

#### Полимеризация олефинов и диенов.

Гидридный комплекс иттрия, стабилизированный амидинатными лигандами  $\{[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Y}(\mu\text{-H})\}_2$  (**155**) [25, 26] при  $65^\circ\text{C}$  и давлении 4 атмосферы в дейтеробензоле катализирует полимеризацию этилена. Повышение давления мономера до 70 атм. приводит к повышению эффективности процесса, однако, в целом активность остается низкой и составила 4 г ПЭ/ммоль Y ч. Полученный полиэтилен имел молекулярный вес  $M_w = 239900$ ,  $M_n = 46300$  и высокую полидисперсность ( $M_w/M_n = 5.2$ ). Следует отметить тот факт, что  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопическое исследование реакционной смеси не обнаружило в ней каких бы то ни было органоиттриевых соединений кроме **155**. Бензильный комплекс  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{YCH}_2\text{Ph}(\text{THF})$  (**1**) также инициирует полимеризацию этилена, однако, его активность еще ниже, чем активность **155**. Оба комплекса **1** и **155** инертны по отношению к пропилену и 1-гексену. Следов олигомеризации или образования аллильных комплексов не было обнаружено

даже при 80°C. Скандиевый аналог  $\{[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sc}(\mu\text{-H})\}_2$  (**156**) [27] оказался практически не активным в полимеризации этилена и пропилена.

Диалкильное производное иттрия с объемным амидинатным лигандом  $[\text{PhC}(\text{N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  (**122**) [102] в присутствии активатора  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  инициирует полимеризацию этилена при 50°C и давлении мономера 5 атм. С высокой скоростью. При времени полимеризации 5 мин. молекулярная масса полимера  $M_w$  составила 430000, а через 30 мин.  $M_w = 1211000$ , при очень низкой полидисперсности ( $M_w/M_n = 1.2$ ). Расчеты показали, что в ходе процесса полимеризации на один иттриевый центр приходится 1.1 полимерной цепи, что свидетельствует о живом характере полимеризации и низкой вероятности переноса цепи по механизму  $\beta$ -элиминирования. Авторы отмечают, что эффективность катализатора падает со временем; так при времени реакции 5 мин. производительность катализатора составила 1037 кг ПЭ/моль ч атм., тогда как через 30 мин. она составила лишь 400 кг ПЭ/моль ч атм. Интересно, что шестикоординационный аналог  $[\text{PhC}(\text{N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2$ , содержащий дополнительную молекулу ТГФ в координационной сфере металла, в аналогичных условиях абсолютно не активен в полимеризации этилена. Однако добавка ТИВАО (частично гидролизованной  $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ ) к смеси  $[\text{PhC}(\text{N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2$ - $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  приводит к образованию каталитических систем, активных в полимеризации этилена (производительность 2670 кг ПЭ/моль ч атм.  $M_w/M_n = 2.1$ ). В присутствии ТИВАО  $M_w$  несколько ниже, а полидисперсность выше, чем в его отсутствие, а на один иттриевый центр уже приходится пять полимерных цепей.

Исследования каталитической активности в полимеризации этилена были проведены для серии амидинатных комплексов  $[\text{PhC}(\text{N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**123**),  $\text{La}$  (**124**),  $\text{Nd}$  (**125**),  $\text{Gd}$  (**126**),  $\text{Lu}$  (**127**) [103]) в присутствии  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  и ТИВАО при 30°C и давлении мономера 5 атм. Авторами было установлено, что каталитическая активность образующихся систем сильно зависит от величины ионного радиуса атома металла. Самый маленький ( $\text{Sc}$ ), равно как и самый большой ( $\text{La}$ ) показали низкие активности, тогда как активности порядка 3000 кг ПЭ/моль ч атм. наблюдались для металлов, имеющих средние величины ионных радиусов ( $\text{Y}$ ,  $\text{Gd}$ ). Полиэтилен, полученный с этими катализаторами имеет высокий молекулярный вес ( $M_w = 1.5 \cdot 10^6$ ) и полидисперсность  $M_w/M_n \sim 2$ . Авторы приходят к выводу, что основным механизмом переноса цепи в данной системе является перенос алкильного радикала на  $\text{Al}$ . Следует отметить, что комплекс лютеция, имеющего маленький ионный радиус, показал среднюю активность (342 кг ПЭ/моль ч атм) и низкую полидисперсность ( $M_w/M_n = 1.4$ ), что свидетельствует об отсутствии процесса переноса цепи по сравнению с комплексами больших металлов.

Гидрид лютеция, стабилизированный гуанидинатными лигандами  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NiPr})_2]_2\text{Lu}(\mu\text{-H})\}_2$  (**157**) [128], катализирует полимеризацию этилена, однако его эффективность оказалась не высока. Комплекс **157** является одним из редких примеров производных редкоземельных металлов, инициирующих

полимеризацию пропилена (активность составила 3.9 г ПП/ммоль ч атм). Соединение **157** позволяет полимеризовать стирол при комнатной температуре и получать полимер с высокой молекулярной массой  $M_w = 1250000$  и низкой полидисперсностью  $M_w/M_n = 1.54$ . Гетеробиметаллические комплексы в бисгуанидинатном координационном окружении  $[(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2]Ln(\mu-Me)_2Li(TMEDA)$ , ( $Ln = Nd$  (**106**),  $Yb$  (**107**)) [79] инициируют полимеризацию стирола в температурном интервале 70-100°C. Следует отметить, что при 55°C процесс не идет, а при 100°C выход полимера существенно снижается, что по мнению авторов объясняется дезактивацией катализаторов при повышенных температурах. Полученные образцы полистирола имеют молекулярные массы в интервале  $1.72-5.89 \cdot 10^4$  при относительно невысоких значениях полидисперсности ( $\sim 2$ ), которая возрастает с увеличением температуры. Исследование микроструктуры полученных полимерных образцов показало их преобладающую атактичность, однако в зависимости от температуры полимеризации макромолекулы содержат от 53 (70 °C) до 28% (85°C) синдионактических фрагментов.

Несмотря на активные исследования, проводимые в области синтеза комплексов редкоземельных металлов с  $\beta$ -дикетиминатными лигандами, число сообщений об их каталитической активности крайне ограничено. Диметильный комплекс скандия  $[ArNC(tBu)CHC(tBu)NAr]ScMe_2$  ( $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$ ) (**139**) [120] в присутствии активаторов  $B(C_6F_5)_3$  или  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  и MAO при 50°C продемонстрировал высокую каталитическую активность в полимеризации этилена ( $3.0 \cdot 10^5 - 1.2 \cdot 10^6$  г ПЭ/моль ч атм). Комплекс **139** позволяет получать полиэтилен с высокой молекулярной массой ( $851-1866 \cdot 10^3$ ) и достаточно узким масс-молекулярным распределением ( $M_w/M_n = 1.7-2.2$ ). Активность каталитической системы  $[ArNC(tBu)CHC(tBu)NAr]ScCl_2$ -MAO несколько ниже и составляет  $9.9 \cdot 10^4$  кг ПЭ/моль ч атм ( $M_w = 1357 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.2$ ).

Алкильные и гидридные комплексы иттрия, содержащие дианионный 2,2'-бистретбутилдиметилсилиламидо-6,6'-диметилдифенильный лиганд  $(DADMB)YR(THF)_2$  ( $R = Me, CH_2SiMe_3$ ),  $[(DADMB)Y(\mu-H)_2]_2$  оказались малоактивными в полимеризации этилена [35].

Активность диалкильных комплексов иттрия, стабилизированных моноанионными тетрадентатными N,N,N,N-лигандами, в полимеризации этилена была исследована в работах Хессена с сотр. Авторами было продемонстрировано решающее влияние природы лиганда на каталитическую активность катионных алкильных комплексов, образующихся в системах  $LY(CH_2SiMe_3)_2-[Ph_2NMeH][B(C_6F_5)_4]$ . Так комплексы, содержащие 1,4,7-триазациклононановый лиганд  $\{tBuN(CH_2)_2N[(CH_2)_2NRCH_2]_2\}Ln(CH_2SiMe_3)_2$  ( $R = Me, Ln = Y$  (**149**);  $R = iPr, Ln = Y$  (**150**) [111], в присутствии  $[Ph_2NMeH][B(C_6F_5)_4]$  оказались активными катализаторами полимеризации этилена (5 атм., 30-80°C, толуол) с производительностью  $0.70-1.79 \cdot 10^3$  кг ПЭ/моль ч атм и высокой полидисперсностью  $M_w/M_n = 4.0-6.0$ . В течение достаточно короткого времени (10-15 мин.) катализаторы теряли 25-30 % своей активности. В отличие от комплексов **149**, **150** соединение  $\{[Me_2NCH_2CH_2]_2N(CH_2)_2NtBu\}Y(CH_2SiMe_3)_2$  (**153**), имеющее аналогичное координационное



окружение атома иттрия, но разное строение N,N,N,N-лиганда (Схемы 40, 41), в присутствии активатора  $[\text{Ph}_2\text{NMeH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  инертно по отношению к этилену. При использовании активатора  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , не образующего в ходе реакции с диалкильными комплексами основание Льюиса  $\text{Ph}_2\text{NMeH}$ , комплекс **153** катализирует полимеризацию этилена ( $50^\circ\text{C}$ , 5 атм., толуол), однако теряет каталитическую активность по истечению 4 мин.

Диалкильные комплексы иттрия, содержащие триспиразолилборатные лиганды,  $[\text{HB}(\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N})_3]\text{YR}_2(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{Ph}$ ), катализируют полимеризацию этилена, приводя к образованию линейного полиэтилена с высокой (до  $2 \cdot 10^6$ ) молекулярной массой и полидисперсностью 2.50-4.14 [114]. Комплекс  $[\text{HB}(\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N})_3]\text{Y}(\text{CMe}_3)_2(\text{THF})$  оказался наиболее активным.

Диалкильный комплекс  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Y}(\text{OC}_6\text{H}_3t\text{Bu}_{2-2,6})(\text{THF})_2$  (**156**) [87] инициирует полимеризацию этилена, но инертен по отношению к пропилену и бутадиену.

Обработка алкоксидов неодима  $\text{Nd}_3(\mu_3\text{-OBut})(\mu_2\text{-OBut})_3(\text{OBut})_4(\text{THF})_2$  [131] и  $\text{Nd}(\mu_3\text{-OBut})_2(\mu_2\text{-OBut})_2(\text{OBut})\text{Mg}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  [62] диалкилмагнийскими соединениями приводит к образованию систем, способных катализировать полимеризацию этилена. Проведение полимеризации при  $0^\circ\text{C}$  и давлении мономера 1 атм. в присутствии фенилсилана или  $\text{H}_2$  приводит к образованию низкомолекулярных полиолефинов (активности 5-20 кг ПЭ/моль ч атм) [131].

Комплексы  $[t\text{-Bu-N-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  (**58**) [52],  $\text{LYCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})$  (**95**) [73],  $(\text{PORF})\text{SmR}$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**53**),  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**54**)) [49] оказались не активны в инициировании полимеризации этилена.

Гетеробиметаллический комплекс  $[2,6\text{-}\{[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{N-C}(\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\}]\text{Nd}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Cl})[\text{Li}(\text{THF})_2]$  (**157**), содержащий мостиковые метильный и хлоридный лиганды, связывающие атомы неодима и лития, оказался высокоактивным катализатором получения цис-полибутадиена, тогда как активность полностью метилированного аналога  $[2,6\text{-}\{[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{N-C}(\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\}]\text{Nd}(\mu\text{-Me})_2[\text{Li}(\text{THF})_2]$  (**158**) была неожиданно намного ниже [39].

Каталитическая система, образующаяся при обработке алкоксида неодима  $\text{Nd}_3(\text{OBut})_9(\text{THF})_2$  диалкилмагнийскими реагентами, оказалась малоэффективной в полимеризации бутадиена, тогда как системы на основе трисфеноксидов  $\text{Nd}(\text{O-}2,6\text{-}t\text{Bu}_{2-4}\text{-MeC}_6\text{H}_2)_3(\text{THF})$  и  $\text{Nd}(\text{O-}2,6\text{-}t\text{Bu}_{2-4}\text{-MeC}_6\text{H}_2)_3$  позволяет вести полимеризацию бутадиена в «живом режиме», получая полимер с низкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1.3$ ) и содержанием транс-звеньев до 95 % [132]. Полученные системы позволяют также получать сополимеры бутадиена и стирола с молекулярной массой  $M_n$  до 50000 и содержанием стирола 3-15%.

### Полимеризация полярных мономеров и циклических эфиров.

Алкильные комплексы иттрия и самария с пирролилалдимионатными лигандами  $[2\text{-}(\text{CH-NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{-}5\text{-}t\text{BuC}_4\text{N}]_2\text{YCH}_2\text{SiMe}_3$  (**12**),  $[2\text{-}(\text{CH-NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{-}5\text{-}t\text{BuC}_4\text{N}]_2\text{SmR}(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**13**),  $\text{Me}$  (**14**)) [32] были исследованы в качестве инициаторов полимеризации ММА. Соединения **12** и

**13** показали высокую каталитическую активность и изоспецифичность при полимеризации ММА как в блоке, так и в растворе. Соединение **13** продемонстрировало отличную стереорегулярность в широком интервале температур (-40-+65°C), однако с повышением температуры изотактичность полученных образцов ПММА несколько уменьшается. Полимеризация в блоке, инициированная комплексом **13**, приводит к образованию изотактического полимера с очень высокой молекулярной массой  $M_n = 1.41 \cdot 10^6$  и низкой полидисперсностью  $M_w/M_n = 1.31$ . Комплекс иттрия **12** показал заметно меньшую селективность, однако, масс-молекулярное распределение по-прежнему остается достаточно узким (1.24-1.98). Следует отметить, что метильный комплекс **14** оказался абсолютно не активен в полимеризации ММА.

Комплекс скандия с тридентатным диаминозамещенным пиридиновым лигандом (BDPpyr)ScCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>(THF) (**25**) (Схема 9) [38] катализирует полимеризацию ММА при 40°C в растворе толуола с высокой скоростью, приводя к образованию ПММА с молекулярной массой  $M_w = 129000$ ,  $M_n = 81000$  и низким значением полидисперсности  $M_w/M_n = 1.6$ . Комплексы иттрия и лютеция, имеющих большие ионные радиусы, с аналогичным лигандом продемонстрировали очень низкую активность, тогда как производные других лигандов, приведенных в работе оказались не активны.

Гетеробиметаллические комплексы неодима и иттербия, содержащие ариламинидные лиганды  $[N(C_6H_3-i-Pr_{2,6})(SiMe_3)]_2LnCH_3(\mu-CH_3)Li(THF)_3 \cdot (PhCH_3)$  ( $Ln = Nd$  (**102**),  $Yb$  (**103**)) (Схема 30) [78] инициируют полимеризацию ММА с хорошими скоростями даже при -78°C. Полученные образцы ПММА имеют преимущественно синдиотактическую структуру, высокую молекулярную массу ( $> 10^4$ ) и полидисперсности 1.61-1.93.

Бисгуанидинатный комплекс неодима  $[(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2]_2Nd(\mu-Me)_2Li(TMEDA)$  (**106**) оказался эффективным катализатором полимеризации ММА при 40°C. Полученный полимер имел молекулярную массу  $10.8 \cdot 10^4$  и полидисперсность  $M_w/M_n = 2.16$  [80].

Использование системы  $Nd_3(\mu_3-OBu)(\mu_2-OBu)_3(OBu)_4(THF)_2 - (n-Hexyl)_2Mg$  позволяет получать диблок сополимеры полиэтилена и ПММА [131], а системы  $Nd(O-2,6-tBu_2-4-MeC_6H_2)_3(THF)$ ,  $Nd(O-2,6-tBu_2-4-MeC_6H_2)_3 - (n-Hexyl)_2Mg$  [132] проводить диблок сополимеризацию бутадиена с глицидилметакрилатом.

Комплексы  $[(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2]_2Ln(\mu-Me)_2Li(TMEDA)$  ( $Ln = Nd$  (**106**),  $Yb$  (**107**)) являются эффективными катализаторами полимеризации  $\epsilon$ -капролактона [80]. В случае комплекса неодима **106** при 20°C конверсия достигает 100% за 15 мин. даже при соотношении мономер : инициатор = 1000 : 1; производное иттербия **107** показало несколько меньшую активность. Образующийся полимер имеет высокую молекулярную массу ( $M_n = (7.44-11.03) \cdot 10^4$ ), однако, масс-молекулярное распределение имеет достаточно высокое значение  $M_w/M_n = 1.92-2.96$ .

В работе [87] сообщалось, что алкильные комплексы иттрия и лютеция, содержащие феноксидные лиганды  $(Me_3SiCH_2)_2Y(OC_6H_3tBu_{2,6})(THF)_2$ ,  $\{(Me_3SiCH_2)_2Y(OC_6H_3tBu_{2,6})\}_2\{[Li(THF)_3]_2Cl\}$  и  $\{(Me_3SiCH_2)_2Lu(OC_6H_3tBu_{2,6})\}_2\{[Li(THF)_3]_2Cl\}$

2,6)}<sub>2</sub>[[Li(THF)<sub>4</sub>](THF)<sub>2</sub>, инициируют полимеризацию ε-капролактона. Однако, данные об активности катализаторов и свойствах образующихся полимеров авторами не приводятся.

Использование диалкильного комплекса скандия, координированного иминофенолятным лигандом [2-(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N=CH)(6-*t*Bu)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O]Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF) (**157**), позволяет проводить полимеризацию ε-капролактона с количественной конверсией за 1 мин. при 0°C. Молекулярная масса образующегося полимера составила 71000, а полидисперсность - 2.9 [72]. Несколько меньшая активность, однако заметно более низкая полидисперсность ( $M_w/M_n = 1.49$ ) и несколько более низкая молекулярная масса образующегося полиэфира ( $M_n = 5.05 \cdot 10^4$ ) были обнаружены авторами работы [75] при использовании в качестве катализатора комплекса LYbMe(THF) (**98**) с бисфенолятным лигандом (Схема 28). Родственный бисфенолятный комплекс LYCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>(THF) (**95**) (Схема 26) инициирует «живую» полимеризацию рацемического лактида с высокой скоростью и получать преобладающе гетеротактический полимер [133].

### Димеризация ацетиленов.

При исследовании каталитической активности алкильных и гидридных комплексов иттрия с амидинатными лигандами [PhC(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>YR (R = CH<sub>2</sub>Ph(THF) (**1**), CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2**)) и {[PhC(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Y(μ-H)}<sub>2</sub> (**155**) в реакции димеризации терминальных ацетиленов было обнаружено, что в отличие от катализаторов металлоценового ряда [134, 135] процесс сильно зависит от размера заместителя при тройной связи субстрата [26]. Так в случае ацетиленов RC≡CH с небольшими заместителями (R = H, Me, *i*-Pr) димеризация не наблюдалась даже при длительном нагревании (80°C), тогда ацетилены, имеющие объемные радикалы R = Ph, SiMe<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub> в аналогичных условиях димеризуются. Следует отметить, что скорость димеризации при катализе амидинатными комплексами **1**, **2**, **155** намного ниже, чем при использовании комплексов бисциклопентадиенильного типа [133, 134]. Региоселективность реакции также зависит от природы ацетилена. PhC≡CH и Me<sub>3</sub>CC≡CH димеризуются селективно по типу «голова к хвосту», приводя к образованию 2,4-дизамещенных 1-бутен-3-инов (**159**) (Схема 63). Однако в случае Me<sub>3</sub>SiC≡CH селективность обратна и в реакции образуется исключительно продукт присоединения «голова к голове» транс-Me<sub>3</sub>SiC(H)=C(H)C≡CSiMe<sub>3</sub>. Образование транс-енина авторы объясняют 2,1-внедрением алкина по связи металл-алкин.

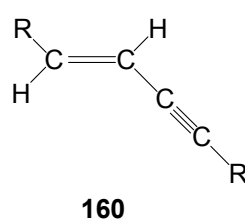
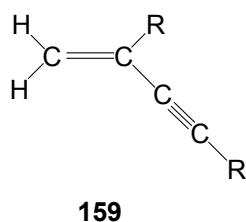


Схема 63.

Катион-алкильный

комплекс

$[ \{ t\text{BuN}(\text{CH}_2)_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{NMeCH}_2]_2 \} \text{La}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3) ]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**151**) (Схема 40)

катализирует димеризацию фенилацетилена с гораздо большей скоростью нежели нейтральные комплексы **1**, **2**, **155** [112] и очень высокой селективностью, приводя к образованию *цис*-1,4-дифенилбут-1-ен-3-ина с выходом 99%.

### Гидроаминирование олефинов.

Каталитическое гидроаминирование олефинов и ацетиленов, заключающееся в присоединении аминов по кратным связям ненасыщенных субстратов, является чрезвычайно удобным атом-экономным и экологически чистым методом синтеза азотсодержащих соединений [136-138]. Органические производные редкоземельных металлов являются, пожалуй, наиболее перспективными катализаторами, позволяющими проводить гидроаминирование-циклизацию непредельных соединений с неактивированными двойными связями в мягких условиях с высокой скоростью и энантиоселективностью и получать азотсодержащие гетероциклические соединения, включая биологически активные [139, 140].

Алкильные комплексы лантана, содержащие хиральный дифенолятный лиганд **81** и **82**, оказались эффективными катализаторами реакции гидроаминирования-циклизации 2,2'-диметилпент-4-ениламина при комнатной температуре, при этом следует отметить, что активность мономерного комплекса **82** почти в два раза выше активности димера **81** [66] (Схема 64).

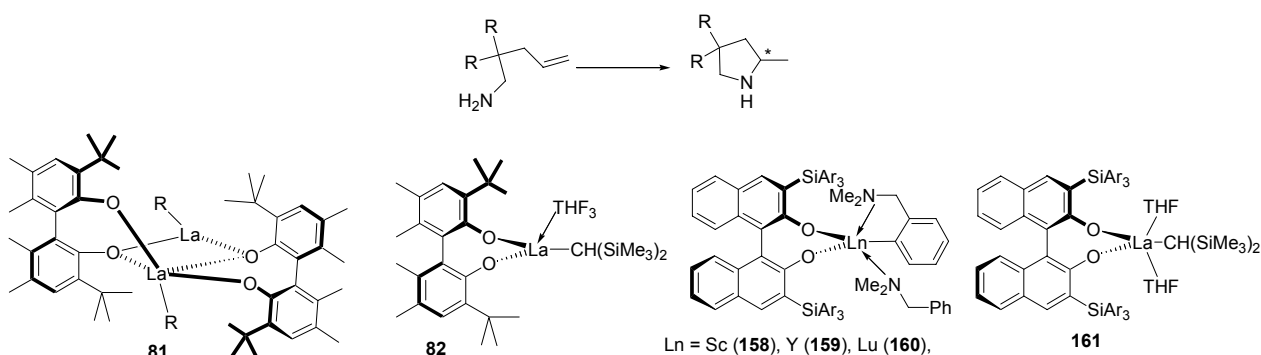
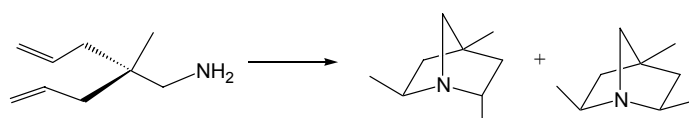


Схема 64.

К сожалению энантиоселективность комплексов **81** и **82** не велика и реакция приводит к образованию рацемата. Введение в положения 3,3' динафтолятных лигандов объемных  $\text{Ar}_3\text{Si}$ -заместителей позволяет не только сохранить высокую активность гидроаминирования (комплексы **158-161**), но и существенно увеличить энантиоселективность реакции (до 88%) [67, 68]. Для серии комплексов с динафтолятными лигандами было продемонстрировано, что каталитическая активность увеличивается с ростом ионного радиуса центрального атома, при этом циклизация аминогексенов идет медленнее, чем аминопентенов. Энантиоселективность реакции образования пирролидинов, напротив, увеличивается с уменьшением ионного радиуса атома металла.

Комплекс **161** катализирует гидроаминирование стирола пропиламином при 60°C, причем присоединение идет против правила Марковникова [68].

Комплексы  $[(ArNCH_2CH_2)_2NMe]Y(o-C_6H_4CH_2NMe_2)$  ( $Ar = 2,4,6-Me_3C_6H_2$  (**43**), 2,6- $Et_2C_6H_3$  (**44**), 2,6- $Cl_2C_6H_3$  (**45**)) (Схема 12) продемонстрировали высокую активность в катализе гидроаминирования-циклизации различных аминоалкенов и аминоалкинов [43]. Электроноакцепторный эффект дихлорфенильных заместителей увеличивает устойчивость катализатора к деградации путем протонолиза, что выражается в его повышенной активности в реакциях циклизации 4-ениламина и 5-фенилпент-4-ениламина. Использование комплексов **43** и **45** позволяет проводить двойную циклизацию 2-аллил-2-метилпент-4-ениламина при 60°C и получать 2,4,6-триметил-1-азабицикло[2.2.1]гептан в виде смеси эндо,эндо- и экзо,экзо-изомеров.



Первый пример катализа внутримолекулярного гидроаминирования аминоалкинов и аминоалкенов катионными комплексами редкоземельных металлов сообщался в работе [141].

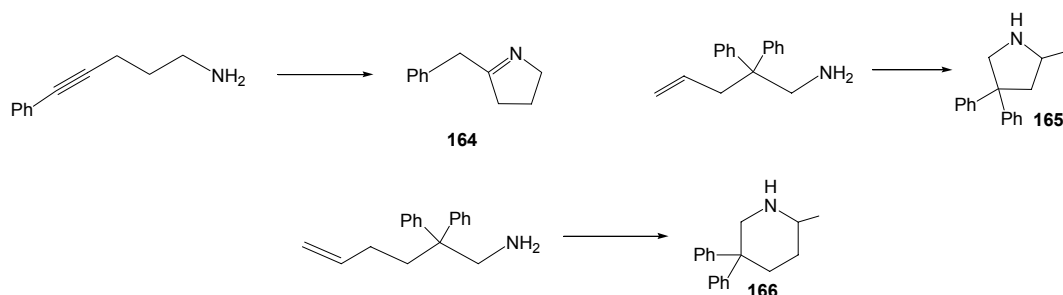
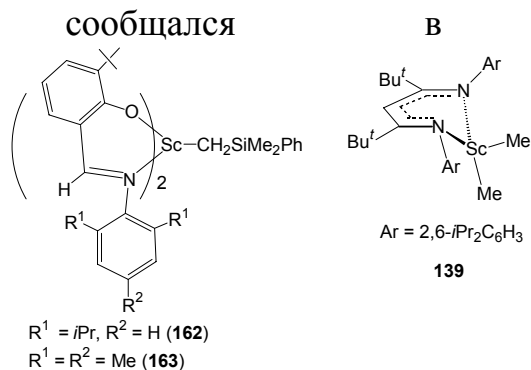


Схема 65.

Комплексы **162**, **163**, **139** оказались эффективными катализаторами гидроаминирования-циклизации 5-фенил-4-пентин-1-амина, однако совершенно не активны в катализе межмолекулярной реакции гидроаминирования 1-гексина алифатическими аминами. В гидроаминировании 2,2-дифенил-4-пентениламина комплекс **162** с объемными диизопропилфенильными радикалами оказался не активен, тогда как при уменьшении объема с переходом к мезитильным радикалам (**163**) соединение становится активным и позволяет проводить реакцию с полной конверсией при 65°C за 2 ч.  $\beta$ -Дикетиминатный комплекс **139** катализирует гидроаминирование

2,2-дифенил-4-пентениламина, однако с низкой скоростью. Увеличить активность катализатора в 65 раз при уменьшении загрузки катализатора вдвое авторам удалось при переходе к катионному производному, образуемому при обработке **139**  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

### Гидросилилирование олефинов.

Дон Тилле с сотр. сообщали, что метильный и гидридный комплексы иттрия  $\{[\text{DADMB}]Y\text{Me}(\text{THF})_2$  (**18**) и  $\{[\text{DADMB}]Y(\text{THF})(\mu\text{-H})\}_2$  (**158**) (Схема 58), координированные 2,2'-диамид-6,6'-диметилбифенильным лигандом, способны катализировать образование фенилэтилсилана из этилена и  $\text{PhSiH}_3$  при комнатной температуре и давлении этилена 0.35 атм [142]. Гидросилилирование гексена-1, стирола и норборнена  $\text{PhSiH}_3$  проходят в присутствии **18**, тогда как в случае циклогексена,  $\alpha$ -метилстирола и транс-стильбена реакция не идет. В присутствии **18** присоединение вторичного силана  $\text{PhMeSiH}_2$  наблюдалось лишь к гексену-1 и стиролу. Причем, алифатические олефины преимущественно дают продукты антимарковниковского присоединения, тогда как в гидросилилировании стирола преобладающим продуктом являются бензилсилановые производные. Комплекс **18**, содержащий энантимерно чистый (S)-2,2'-диамид-6,6'-диметилбифенильный лиганд, показал высокую энантиоселективность в катализе гидросилилирования норборнена фенилсиланом (ee 90.4%).

Алкильные комплексы **81** и **82** [66] (Схема 64), координированные бифенолятным лигандом, катализируют гидросилилирование 1-гексена, стирола и норборнена фенилсиланом при 60°C, при этом каталитическая активность мономерного комплекса **82** как правило ниже активности димерного комплекса **81**, не содержащего координированных молекул ТГФ. Гидросилирование стирола протекает с высокой скоростью и селективностью, давая преимущественно продукт присоединения по правилу Марковникова. Неожиданно [11] скорости гидросилилирования 1-гексена и норборнена оказались существенно ниже скорости в случае стирола. Обе реакции стереоселективны и приводят к образованию исключительно к продукту 1,2-присоединения для гексана и экзо-аддукту для норборнена.

### Гидроборирование олефинов.

Алкильные  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{YR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}(\text{THF})$  (**1**),  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**)) и гидридный комплексы иттрия бисамидинатного ряда  $\{[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2Y(\mu\text{-H})\}_2$  (**155**) [26, 143] катализируют гидроборирование 1-гексена катехолбораном, однако их активность намного ниже активности комплекса  $\text{Cp}^*_2\text{LaCH}(\text{SiMe}_3)_2$  [144]. Во всех случаях наблюдалась дезактивация катализатора предположительно в результате реакции катехолборана с бензамидинатными лигандами. Каталитическая активность комплексов **1**, **2**, **155** существенно выше активности иттриевых катализаторов металлоценового типа.

## Заключение

Таким образом, последнее десятилетие оказалось очень плодотворным с точки зрения поиска новых лигандных систем, альтернативных циклопентадиенильной и способных стабилизировать высоко реакционные алкильные, катион-алкильные и гидридные комплексы редкоземельных металлов. Прогресс, достигнутый в этой области, убедительно продемонстрировал широкие возможности манипулирования реакционной способностью комплексов редкоземельных металлов, содержащих связи М-С и М-Н, путем дизайна лигандных систем и координационного окружения центрального атома, а также огромный потенциал этих соединений в катализе различных превращений ненасыщенных субстратов. Логично ожидать, что дальнейший прогресс в области каталитического применения органолантаноидов будет определяться развитием химии их гидридных и катион-алкильных комплексов.

## Литература

1. F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, IV th Edn. 1980, P. 23.
2. R. D. Shannon. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, 751 (1976)
3. Bochkarev, M. N.; Zakharov, L. N.; Kalinina, G. S. *Organoderivatives of Rare Earth Elements*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
4. V. P. Conticello, L. Brard, M. A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C. L. Stern, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2761 (1992)
5. D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9558 (1992)
6. G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 811 (1985).
7. W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1401 (1983).
8. Z. Hou, Y. Wakatsuki. *Coord. Chem. Rev.*, **231**, 1 (2002).
9. H. Yasuda. *J. Organometal. Chem.*, **647**, 128 (2002).
10. Y. Nakayama, H. Yasuda. *J. Organometal. Chem.*, **689**, 4489 (2004).
11. G. A. Molander, J. A. C. Romero. *Chem. Rev.*, **102**, 2161 (2002).
12. E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben. *J. Mol. Catal.*, **95**, 121 (1995).
13. K. N. Harrison, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9220 (1992).
14. T. E. Mueller, M. Beller. *Chem. Rev.*, **98**, 675 (1998).
15. K. C. Hultsch. *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 367 (2005).
16. S. Hong, T. J. Marks. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 673 (2004).
17. A. Kawaoka, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6311 (2005).
18. A. Kawaoka, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12764 (2004).
19. M. R. Douglass, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1824 (2000).
20. H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser. *Chem. Rev.*, **95**, 865 (1995).
21. F. T. Edelman, D. M. M. Freckmann, H. Schumann. *Chem. Rev.*, **102**, 1851 (2002).

22. W. E. Piers, D. J. H. Emslie. *Coord. Chem. Rev.*, **233-234**, 131 (2002).
23. P. Mountford, B. D. Ward. *Chem. Commun.*, 1797 (2003).
24. R. Duchateau, C. T. Van Wee, A. Meetsma, P. T. Van Duijnen, J. H. Teuben. *Organometallics*, **15**, 2279.
25. R. Duchateau, C. T. Van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4931 (1993).
26. R. Duchateau, C. T. Van Wee, J. H. Teuben. *Organometallics*, **15**, 2291 (1996).
27. J. R. Hagadorn, J. Arnold. *Organometallics*, **15**, 984 (1996).
28. P. J. Bailey, S. Pace. *Coord. Chem. Rev.*, **214**, 91 (2001).
29. Z. Lu, G. P. Yap, D. S. Richeson. *Organometallics*, **20**, 706 (2001).
30. A. A. Trifonov, D. M. Lyubov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, H. Schumann, S. Muehle, M. Hummert, M. N. Bochkarev. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 747 (2006).
31. Y. Zhou, G. P. A. Yap, D. S. Richeson. *Organometallics*, **17**, 4387 (1998).
32. C. Cui, A. Shafir, C. L. Reeder, J. Arnold. *Organometallics*, **22**, 3357 (2003).
33. S. Bambirra, M. J. R. Brandsma, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben. *Organometallics*, **19**, 3197 (2000).
34. L. Hasinoff, J. Takats, X. W. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8833 (1994).
35. T. I. Gountchev, T. Don Tilley. *Organometallics*, **18**, 2896 (1999).
36. F. G. N. Cloke, B. R. Elvidge, P. B. Hitchcock, V. M. E. Lamarche. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2413 (2002).
37. A. G. Avent, F. G. N. Cloke, B. R. Elvidge, P. B. Hitchcock. *Dalton Trans.*, 1083 (2004).
38. F. Elster, G. Eickerling, E. Herdtweck, R. Anwander. *Organometallics*, **22**, 1212 (2003).
39. H. Sigiyaama, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, D. R. Wilson, S. K.-H. Thiele. *Organometallics*, **23**, 5054 (2004).
40. B. D. Ward, S. R. Dubberley, A. Maise-François, L. H. Gade, P. Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4649 (2002).
41. M. E. G. Skinner, P. Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1694 (2002).
42. M. E. G. Skinner, B. R. Tyrrell, B. D. Ward, P. Mountford. *J. Organomet. Chem.*, **647**, 145 (2002).
43. K. C. Hultsch, F. Hampel, T. Wagher. *Organometallics*, **23**, 2601 (2004).
44. S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben. *Organometallics*, **20**, 782 (2001).
45. P. W. Roesky. *J. Organomet. Chem.*, **603**, 161 (2000).
46. F. Arneud-Neu. *Chem. Soc. Rev.*, 235 (1994).
47. C. J. Schaverien, A. G. Orpen. *Inorg. Chem.*, **30**, 4968 (1991).
48. J. Arnold, C. G. Hoffman, D. Y. Dawson, F. J. Hollander. *Organometallics*, **12**, 3645 (1993).
49. J. Wang, M. G. Gardiner, B. W. Skelton, A. H. White. *Organometallics*, **24**, 815 (2005).
50. R. Duchateau, T. Tuinstra, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, P. T. Van Duijnen, J. H. Teuben. *Organometallics*, **16**, 3511 (1997).
51. R. Duchateau, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, J. H. Teuben. *Organometallics*, **16**, 5506 (1997).



52. D. D. Graf, W. M. Davis, R. R. Schrock. *Organometallics*, **17**, 5820 (1998).
53. L. Lee, D. J. Berg, G. W. Bushnell. *Organometallics*, **14**, 8 (1995).
54. L. Lee, D. J. Berg, G. W. Bushnell. *Organometallics*, **14**, 5021 (1995).
55. M. D. Fryzuk, D. J. Berg, T. S. Haddad. *Coord. Chem. Rev.*, **99**, 137 (1990).
56. M. D. Fryzuk, T. S. Haddad. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8263 (1988).
57. M. D. Fryzuk, T. S. Haddad. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1088 (1990).
58. M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig. *Organometallics*, **11**, 2967 (1992).
59. M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig. *Organometallics*, **10**, 2026 (1991).
60. M. C. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9071 (1997).
61. M. D. Fryzuk, L. Jafarpour, F. M. Kerton, J. B. Love, B. O. Patrick, S. J. Rettig. *Organometallics*, **20**, 1387 (2001).
62. J. Gromada, A. Mortreux, G. Nowogrocki, F. Leising, T. Mathivet, J.-F. Crapentier. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3247 (2004).
63. G. W. Rabe, M. Zhang-Presse, F. A. Riederer, G. P. A. Yapp. *Inorg. Chem.*, **42**, 3527 (2003).
64. F. A. Allen, O. Konnard, D. G. Watson, L. Brammer, G. Orpen, R. Taylor. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1 (1987).
65. C. J. Schaverien, N. Meijboom, A. G. Orpen. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 124 (1992).
66. D. V. Gribkov, F. Hampel, K. C. Hultsch. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4091 (2004).
67. D. V. Gribkov, K. C. Hultsch. *Chem. Commun.*, 730 (2004).
68. D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, F. Hampel. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3748 (2006).
69. D. J. H. Emslie, W. E. Piers, R. MacDonald. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 293 (2002).
70. D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez. *Dalton Trans.*, 2615 (2003).
71. D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald. *Organometallics*, **21**, 4226 (2002).
72. A. Lara-Sanchez, A. Rodriguez, D. L. Hughes, M. Schormann, M. Bochmann. *J. Organomet. Chem.*, **663**, 63 (2002).
73. C.-X. Cai, L. Toupet, C. W. Lehmann, J.-F. Carpentier. *J. Organomet. Chem.*, **683**, 131 (2003).
74. M. E. G. Skinner, B. R. Tyrell, B. D. Ward, P. Mountford. *J. Organomet. Chem.*, **647**, 145 (2002).
75. Y. Yao, M. Ma, X. Xu, Y. Zhang, Q. Shen, W.-T. Wong. *Organometallics*, **24**, 4014 (2005).
76. O. Runte, T. Priermeier, R. Anwender. *Chem. Commun.*, 1385 (1996).
77. H. Schumann, J. Winterfeld, E. C. E. Rosenthal, H. Hemling. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 122 (1995).
78. Y. Luo, Y. Yao, W. Li, J. Chen, Z. Zhang, Y. Zhang, Q. Shen. *J. Organomet. Chem.*, **679**, 125 (2003).
79. Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen. *Macromolecules*, **35**, 8670 (2002).
80. Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, K. Yu, L. Weng. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 318 (2003).
81. C. J. Schaverien. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 458 (1991).
82. T. Dubé, S. Gambarotta, G. Yap. *Organometallics*, **19**, 121 (2000).
83. T. Dubé, S. Gambarotta, G. Yap. *Organometallics*, **19**, 817 (2000).

84. H. Noss, M. Oberthür, C. Fischer, W. P. Kretschmer, R. Kempe. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2283 (1999).
85. J. Wang, M. G. Gardiner. *Chem. Commun.*, 1589 (2005).
86. D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffmann, J. G. Watkin, B. D. Zwick. *Organometallics*, **13**, 4266 (1994).
87. W. J. Evans, R. N. R. Broomhall-Dillard, J. W. Ziller. *Organometallics*, **15**, 1351 (1996).
88. W. J. Evans, R. N. R. Broomhall-Dillard, J. W. Ziller. *J. Organometal. Chem.*, **569**, 89 (1998).
89. P. Shao, D. J. Berg, G. W. Bushnell. *Inorg. Chem.*, **33**, 6334 (1994).
90. W. J. Evans, R. Anwender, J. W. Ziller. *Inorg. Chem.*, **34**, 5927 (1995).
91. W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, S. I. Khan. *Inorg. Chem.*, **35**, 5435 (1996).
92. J. C. Gordon, G. R. Giesbrecht, J. T. Brady, D. L. Clark, D. Webster Keogh, B. L. Scott, J. G. Watkin. *Organometallics*, **21**, 127 (2002).
93. G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, J. T. Brady, D. L. Clark, D. Webster Keogh, R. Michalczyk, B. L. Scott, J. G. Watkin. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 723 (2002).
94. A. Fischbach, E. Herdtweck, R. Anwender, G. Eikerling, W. Scherer. *Organometallics*, **22**, 499 (2003).
95. W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5084 (1993).
96. A. Fischbach, F. Perdin, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwender. *Organometallics*, **21**, 4569 (2002).
97. A. Fischbach, F. Perdin, E. Herdtweck, R. Anwender. *Organometallics*, **25**, 1626 (2006).
98. Y. Luo, J. Baldamus, Z. Hou. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13910 (2004).
99. X. Li, J. Baldamus, Z. Hou. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 962 (2005).
100. S. Arndt, J. Okuda. *Chem. Rev.*, **102**, 1953 (2002).
101. H. Schumann, I. L. Fedushkin. "Scandium, Yttrium and the Lanthanides: Organometallic Chemistry" in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. (Ed. B. R. King). John Wiley & Sons, Oxford, 2005, 4878.
102. S. Bamberra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.*, 2003, 522.
103. S. Bamberra, M. W. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9182 (2004).
104. P. G. Hayes, G. C. Welch, D. J. H. Emslie, C. L. Noack, W. E. Piers, M. Parvez. *Organometallics*, **22**, 1577 (2003).
105. S. Hong, S. Tian, M. V. Metz, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14768 (2003).
106. L. W. M. Lee, W. E. Piers, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, M. Parvez. *Organometallics*, **18**, 2947 (1999).
107. P. G. Hayes, W. E. Piers, L. W. M. Lee, L. K. Knight, M. Parvez, M. R. J. Elsegood, W. Clegg. *Organometallics*, **20**, 2533 (2001).
108. L. K. Knight, W. E. Piers, P. Fleurat-Lessard, M. Parvez, R. McDonald. *Organometallics*, **23**, 2087 (2004).
109. L. K. Knight, W. E. Piers, R. McDonald. *Chem. Eur. J.*, **6**, 4322 (2000).

110. T. M. Cameron, J. C. Gordon, R. Michalczyk, B. L. Scott. *Chem. Commun.*, 2282 (2003).
111. S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben. *Chem. Commun.*, 637 (2001).
112. C. G. J. Tazelaar, S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben. *Organometallics*, **23**, 936 (2004).
113. S. Bambirra, S. J. Boot, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen. *Organometallics*, **23**, 1891 (2004).
114. D. P. Long, P. A. Bianconi. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12453 (1996).
115. L. Lee, D. J. Berg, F. W. Einstein, R. J. Batchelor. *Organometallics*, **16**, 1819 (1997).
116. C. S. Tredget, S. C. Lawrence, B. D. Ward, R. G. Howe, A. R. Cowley, P. Mountford. *Organometallics*, **24**, 3136 (2005).
117. M. D. Fryzuk, G. Giesbrecht, S. J. Rettig. *Organometallics*, **15**, 3329 (1996).
118. C. J. Schaverien. *Organometallics*, **11**, 3476 (1992).
119. S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw. *J. Organomet. Chem.*, **532**, 45 (1997).
120. P. G. Hayes, W. E. Piers, R. McDonald. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2132 (2002).
121. P. G. Hayes, W. E. Piers, M. Parvez. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5622 (2003).
122. P. G. Hayes, W. E. Piers, M. Parvez. *Organometallics*, **24**, 1173 (2005).
123. M. Ephritikhine. *Chem. Rev.*, **97**, 2193 (1997).
124. L. Maron, E. L. Werkema, L. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 279 (2005).
125. G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985).
126. G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8103 (1985).
127. A. Z. Voskoboinikov, I. N. Parshina, A. K. Shestakova, K. P. Butin, I. P. Beletskaya, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard. *Organometallics*, **16**, 4690 (1997).
128. A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4396 (2004).
129. Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Belsky. *J. Organomet. Chem.*, **424**, 289 (1992).
130. G. M. Ferrence, J. Takats. *J. Organomet. Chem.*, **647**, 84 (2002).
131. J. Gromada, T. Chenal, A. Mortreux, F. Leising, J.-F. Carpentier. *J. Molec. Catal. A*, **3495**, 1 (2002).
132. J. Gromada, L. le Pichon, A. Mortreux, F. Leising, J.-F. Carpentier. *J. Organomet. Chem.*, **683**, 44 (2003).
133. C.-X. Cai, A. Amgoune, C. W. Lehmann, J.-F. Carpentier. *Chem. Commun.*, 330 (2004).
134. H. J. Heeres, J. Nijhof, J. H. Teuben. *Organometallics*, **12**, 2609 (1993).
135. A. D. Horton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 185 (1992).
136. T. E. Müller, M. Beller. *Chem. Rev.*, **98**, 675 (1998).
137. M. Nobis, B. Driessen-Hölscher. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**, 3983 (2001).
138. F. Pohlki, S. Doye. *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 104 (2003).

139. S. Hong, T.J. Marks. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 673 (2004).
140. K. C. Hultsch. *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 367 (2005).
141. F. Lauterwasser, P. G. Hayes, S. Brase, W. E. Piers, L. L. Schafer. *Organometallics*, **23**, 2234 (2004).
142. T. I. Gountchev, T. Don Tilley. *Organometallics*, **18**, 5661 (1999).
143. E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben. *J. Mol. Catal.*, **95**, 121 (1995).
144. K. N. Harrison, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9220 (1992).