

Неметаллоценовые металлоорганические производные редкоземельных элементов: синтез, строение и применение в катализе превращений ненасыщенных субстратов[†]

А.А.Трифонов

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49, факс (831) 462–7497

Проведен анализ пост-металлоценового периода развития химии металлоорганических соединений редкоземельных металлов. Рассмотрены синтез, строение и реакционная способность комплексов, содержащих связи металл–углерод и металл–водород и стабилизированных N-, P- и O-донорными лигандами, а также их каталитическая активность в реакциях полимеризации, гидроаминирования, гидросилилирования и гидроборирования алкенов. Библиография — 139 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1122
II. Нейтральные алкильные и арильные комплексы	1123
III. Катионные алкильные комплексы	1136
IV. Гидридные комплексы	1137
V. Неметаллоценовые металлоорганические производные редкоземельных металлов в катализе превращений ненасыщенных субстратов	1139

I. Введение

Органические производные редкоземельных металлов (редкоземельных элементов, РЗЭ) обладают уникальным комплексом свойств и представляют несомненный интерес в качестве катализаторов различных реакций. Большие величины ионных радиусов этих элементов^{1,2} в сочетании с льюисовской кислотностью и наличием незаполненных 5d- и 6s-орбиталей (для ионов Ln^{3+}) обуславливают их ярко выраженную склонность к комплексообразованию и высокие значения координационных чисел.³ Незначительный вклад ковалентной составляющей во взаимодействие редкоземельный металл–лиганд снимает ограничения, связанные с совместимостью орбиталей по симметрии, что может привести к существованию принципиально новых типов соединений, реакционная способность которых отличается от таковой для 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 оптимизировать реакционную способность металлокомплекса посредством конструирования координационной сферы металла и подбором радиуса центрального атома в соответствии со спецификой

катализируемой реакции. Тот факт, что алкильные и гидридные комплексы редкоземельных металлов металлоценового ряда являются эффективными катализаторами (или их предшественниками) процессов гидрирования,^{4–7} полимеризации,^{8–10} гидросилилирования,¹¹ гидроборирования,^{12,13} гидроаминирования,^{14–16} гидрофосфинирования^{17–19} алкенов, наглядно демонстрирует высокий каталитический потенциал этих соединений.

Вследствие электроположительности редкоземельных металлов и преимущественно ионного характера взаимодействия металл–лиганд в их органических производных в этой области химии традиционно использовались лиганды, способные образовывать стабильные анионы. Именно этим объясняется то, что до последнего времени среди изученных органических производных РЗЭ преобладали циклопентадиенильные комплексы.²⁰ Стабильность и реакционная способность металлоорганических соединений РЗЭ в значительной мере определяется степенью стерической насыщенности их координационной сферы, в связи с чем к используемым лигандам предъявляется ряд требований. Лиганды должны обладать достаточным объемом и заполнять координационную сферу металла при низких координационных числах (КЧ), приводя к кинетической стабильности металлокомплекса. Важной задачей является получение комплексов, растворимых в неполярных, некоординирующих растворителях, что позволило бы получить производные без координированных оснований Льюиса и с низкими координационными числами центрального атома. Это должно привести к повышению каталитической активности комплексов.

А.А.Трифонов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией химии координационных соединений ИМХ РАН.
Телефон: (831) 462–6652, e-mail: trif@iomc.ras.ru
Область научных интересов: химия органических и координационных соединений редкоземельных металлов.

Дата поступления 9 января 2007 г.

[†] Посвящается академику Г.А.Абакумову в связи с семидесятилетием.

сов в результате исключения конкуренции между основанием Льюиса и субстратом за место в координационной сфере металла.

В последние годы прослеживается тенденция к поиску новых нециклопентадиенильных лигандных систем, позволяющих стабилизировать алкильные[‡] и гидридные комплексы редкоземельных металлов.^{21–23} Целями замены лигандов являются повышение устойчивости производных РЗЭ 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. В то же время несомненный интерес представляет изучение влияния координационного окружения атома редкоземельного металла на реакционную способность связей М—С и М—Н и на каталитическую активность соединения. Сравнение каталитической активности комплексов РЗЭ, содержащих анионные лиганды некарбонциклического типа, с активностью аналогов металлоценового ряда позволило бы установить взаимосвязь свойств металлокомплекса (строение, эффективный положительный заряд на атоме металла, льюисовская кислотность) с его активностью в катализе превращений алкенов.

Настоящий обзор посвящен анализу методов синтеза, строения, реакционной способности и каталитической активности ряда комплексов редкоземельных металлов (алкильных, катионных алкильных, гидридных и др.), стабилизированных N-, O-, P-донорными лигандами.

II. Нейтральные алкильные и арильные комплексы

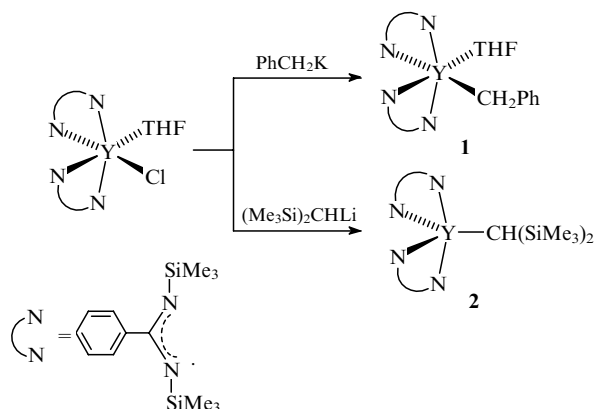
1. Моноалкильные и -арильные комплексы

а. Комплексы с моноанионными N-содержащими лигандами

Бидентатные амидинатные анионы $[R^1C(NR^2)_2]^-$ были одними из первых нециклопентадиенильных лигандов, успешно примененных для стабилизации алкильных комплексов редкоземельных металлов. Были синтезированы²⁴ мономерные производные иттрия $L_2YR(THF)$ ($L = PhC(NSiMe_3)_2$, $R = CH_2Ph$ (**1**)) и L_2YR ($L = PhC(NSiMe_3)_2$, $R = CH(SiMe_3)_2$ (**2**); $L = p-MeOC_6H_4C(NSiMe_3)_2$, $R = CH(SiMe_3)_2$ (**3**)).

Комплексы **1–3** термически стабильны в растворах в дейтероциклогексане или дейтеробензоле. При нагревании этих растворов в течение нескольких часов при 100°C не было обнаружено признаков H/D-обмена, металлизации растворителя или термического распада комплекса. Рентгеноструктурное исследование, проведенное для комплекса **3**, показало, что он мономерен, а амидинатные фрагменты по стерическим параметрам близки к пентаметилциклопентадиенильным лигандам. В то же время по электронным свойствам они существенно различаются. На основании полуэмпирических расчетов методом INDO/1, проведенных для модельных комплексов $[HC(NH)_2]_2YMe$ и $(\eta^5-Cp)_2YMe$, сделан вывод, что более высокая электроакцепторная способность амидинатных лигандов приводит к увеличению положительного заряда на атоме иттрия в бисамидинатных производных по сравнению с аналогами металлоценового ряда. При этом разделение зарядов для связи Y—C в ком-

[‡] Здесь и далее под алкильными комплексами подразумеваются комплексы, содержащие алкильные или замещенные алкильные лиганды (например, CH_2SiMe_2 и др.).



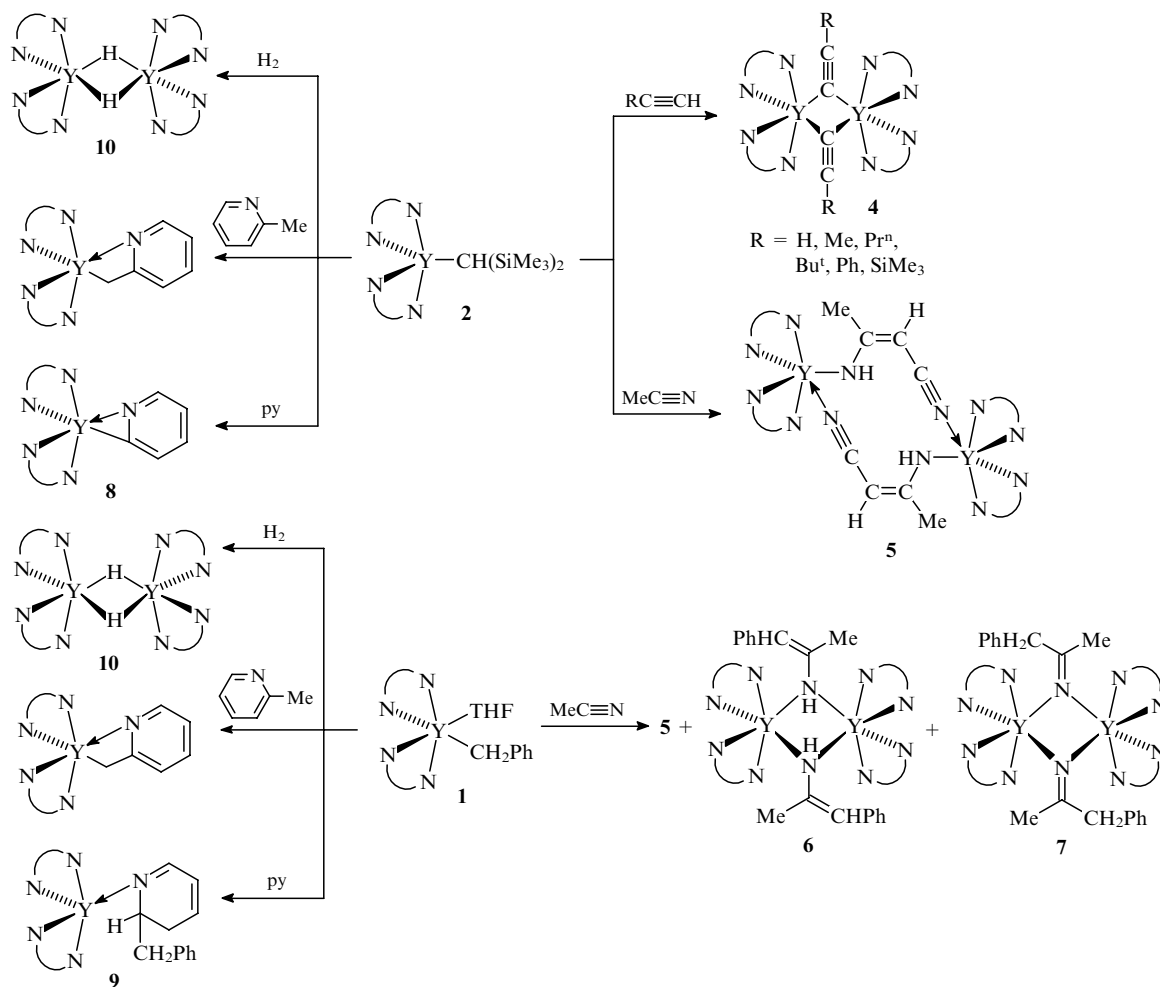
плексе $[HC(NH)_2]_2YMe$ составляет 1.06e, а в комплексе $(\eta^5-Cp)_2YMe$ — 0.75e, т.е. в первом соединении связь существенно более полярна. Большая величина положительного заряда на атоме иттрия в $[HC(NH)_2]_2YMe$, по мнению авторов работы, приводит к большему сжатию его орбиталей, что затрудняет взаимодействие между атомом металла и субстратом (например, H_2) и обуславливает отсутствие H/D-обмена, а также более низкие скорости реакции гидрогенолиза, чем в случае циклопентадиенильных производных.²⁴

Соединение **2** вступает в реакцию с терминальными алкинами, образуя димерные ацетиленидные комплексы **4**, и активирует C—H-связи ацетонитрила, что приводит к димерному комплексу **5** (схема 1). В случае комплекса **1** помимо продукта активации C—H-связи **5** в результате внедрения по кратной связи азот—углерод получаются соединения **6** и **7**. Взаимодействие с пиридином соединения **2** приводит к металлизации пиридинового кольца в α -положение к атому азота и образованию комплекса **8**, а в случае соединения **1** — к продукту присоединения по кратным связям гетероцикла (соединение **9**). Гидрогенолизом соединений **1** и **2** был получен димерный гидрид **10** (см. схему 1)^{25,26}

Алкильные и арильные производные скандия, стабилизированные амидинат-ионами $(PhC(NSiMe_3)_2)_2ScR$, $R = CH_2SiMe_3$ (**11**), Me ; $[PhC(NSiMe_3)_2]_2ScMe(THF)$, были получены по обменной реакции хлоридокомплекса $[PhC(NSiMe_3)_2]_2ScCl(THF)$ с соответствующими алкиллитиевыми реагентами.²⁷ Реакции комплекса **11** с $Me_3SiC\equiv CH$ и H_2 приводят к мономерному ацетилениду $[PhC(NSiMe_3)_2]_2Sc.(C\equiv CSiMe_3)$ и димерному гидриду $\{[PhC(NSiMe_3)_2]_2.Sc(\mu-H)\}_2$ (**11a**) соответственно.

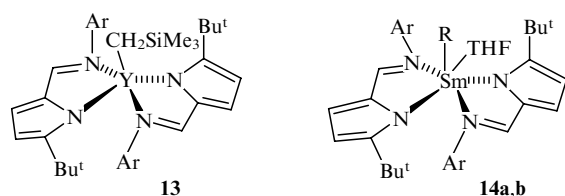
Тетразамещенные гуанидинатные лиганды $[R_2NC(NR')_2]^-$, как и амидинат-анионы, являются N,N-хелатными однозарядными лигандами и представляют интерес благодаря простоте их синтеза, многообразию координационных возможностей, а также легкости модифицирования электронных и пространственных характеристик.²⁸ К настоящему времени синтезированы и структурно изучены мономерные алкильные производные иттрия с диизопропилзамещенными гуанидинатными лигандами $[(Me_3Si)_2NC(NPr^i)_2]_2YR$ ($R = Bu^t$, $CH(SiMe_3)_2$).²⁹ Полученные соединения не содержат координированных оснований Льюиса, что приводит к низким значениям КЧ центрального атома. Более объемные дициклогексилзамещенные гуанидинатные лиганды также были успешно использованы для получения алкильных и арильных производных иттрия и самария: L_2YBu^t (**12**), $L_2YPh(THF)$,³⁰ $L_2SmCH(SiMe_3)_2$ ³¹ ($L = (Me_3Si)_2NC(NCy)_2$, Cy — циклогексил). Следует отметить, что в комплексе **12** координационная ненасыщенность атома иттрия приводит к существованию агостического взаимодействия между ним и двумя метильными группами *tert*-бутильного заместителя, что обуславливает короткие

Схема 1



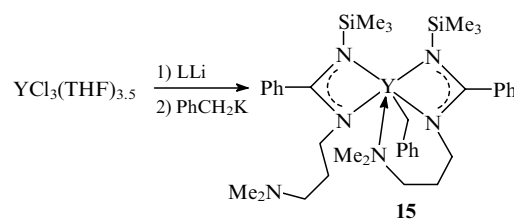
контакты $Y-C$, а также существенное отклонение значений валентных углов у центрального атома углерода Bu^t -группы от тетраэдрических.³⁰ Как показано методами РСА и ЯМР ^{13}C , агостическое взаимодействие существует не только в кристаллическом состоянии, но и в растворе в дейтеробензоле.

Моноанионные бидентатные пирролкарбальдиминатные лиганды (L) были успешно использованы в синтезе комплексов иттрия (**13**) и самария (**14a,b**) взаимодействием хлоридов $L_2LnCl(THF)$ ($Ln = Y, Sm$) с соответствующими алкиллитиевыми реагентами в толуоле.³² Получить метильное производное иттрия по аналогичной методике не удалось. Метод РСА подтвердил мономерное строение комплекса **14a** и бидентатную координацию лигандов L.



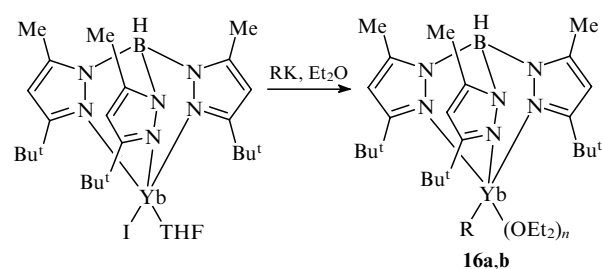
$Ar = 2,6-Pr_2C_6H_3$; $R = CH_2SiMe_3$ (a), Me (b).

Триденатный амидинатный лиганд, содержащий в боковой цепи дополнительную донорную группу, был использован для синтеза соответствующего бензильного производного иттрия **15** (см.³³). Рентгеноструктурное исследование показало, что в кристаллическом состоянии лишь одна из аминогрупп амидинатных лигандов координирована атомом металла.



$L = PhC(NSiMe_3)N(CH_2)_3NMe_2$.

Моноанионный триденатный гидридотрис(3-*tert*-бутил-5-метилпиразолил)боратный лиганд (ТРВ-Ме, Bu^t) относится к числу немногих лигандных систем, позволивших синтезировать металлоорганические производные двухвалентного иттербия (**16a,b**).



$R = CH_2SiMe_3$, $n = 1$ (a); $R = CH(SiMe_3)_2$, $n = 0$ (b).

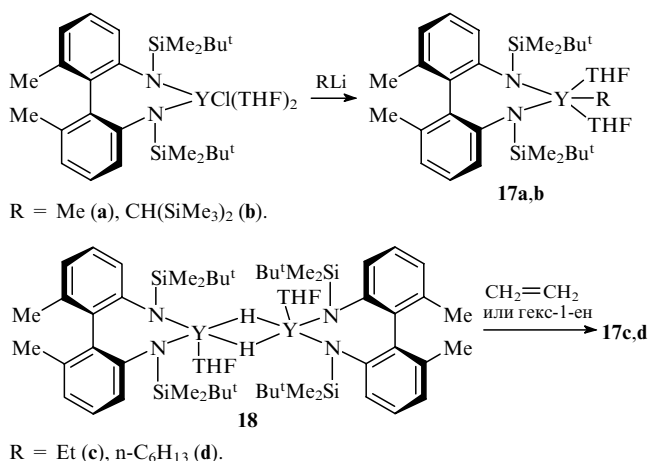
Структура комплекса **16b** была установлена методом РСА, который подтвердил его мономерное строение. Это соедине-

ние легко вступает в реакцию с фенилацетиленом с образованием соответствующего ацетиленида $LYb(C\equiv CPh)$.³⁴

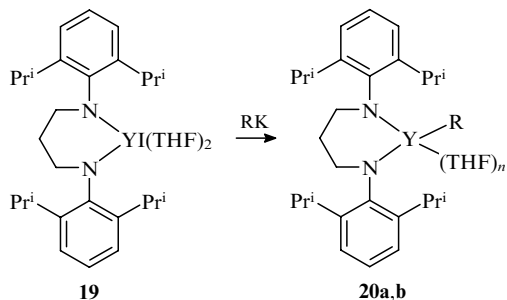
6. Комплексы с дианионными N-содержащими лигандами

В настоящее время диамидные лиганды, различающиеся числом донорных группировок, а также длиной и природой мостика между функциональными группами, являются одним из наиболее широко используемых в химии РЗЭ классов нециклопентадиенильных лигандов. Стерически жесткий дианионный лиганд 2,2'-бис(*трет*-бутилдиметилсилиламино)-6,6'-диметилбифенил (DADMB) был использован для синтеза алкильных производных иттрия. При координировании его атомом металла образуется семичленный металлацикл. Соединения **17a,b** были получены обменной реакцией исходного хлорида $(DADMB)YCl(THF)_2$ с $MeLi$ и $(Me_3Si)_2CHLi$ соответственно (схема 2). Аналогичные этильный и *n*-гексильный комплексы **17c,d** были выделены в результате реакций присоединения гидрида **18** по двойным связям этилена и гекс-1-ена в ТГФ.³⁵ Строение соединения **17c** было установлено методом PCA, который показал, что комплекс мономерен, а атом иттрия координирует еще две молекулы ТГФ.

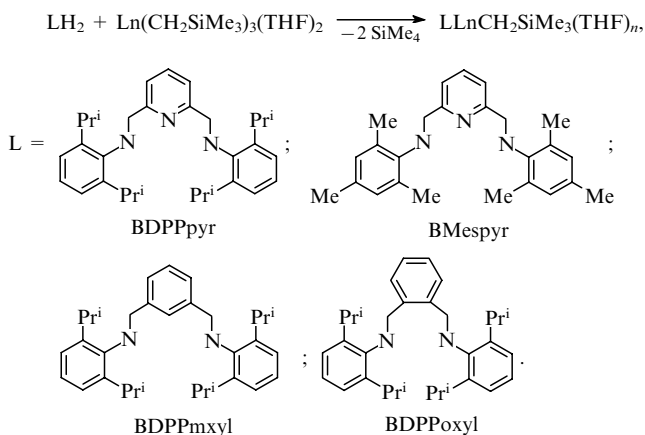
Схема 2



Стерически менее жесткий лиганд (L), в котором две амидные группы связаны пропиленовым мостиком, позволил синтезировать более напряженные шестичленные металлациклические производные иттрия. Реакцией иодопроизводного **19** с $PhCH_2K$ и $(Me_3Si)_2CHK$ были получены комплексы **20a,b**, строение которых установлено методом PCA.^{36,37} Оба комплекса оказались достаточно стабильными в растворе в дейтеробензоле при комнатной температуре и инертны по отношению к гекс-1-ену и этилену.

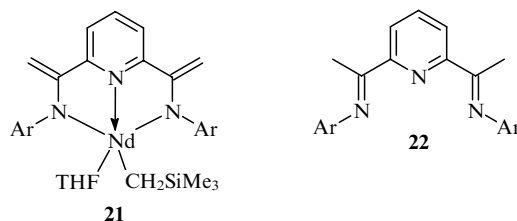


Диаминозамещенные пиридины и бензолы (LH_2), которые могут выступать в качестве би- и тридентатных лигандов, были использованы для синтеза производных скандия, иттрия и лютеция по реакции элиминирования тетраметилсилана из трис(триметилсилилметильных) производных $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ ($Ln = Sc, Y, Lu$) при действии LH_2 .

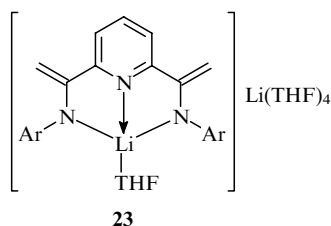


Мономерные комплексы $(BDPPpyr)LnCH_2SiMe_3(THF)_n$ ($n = 1: Ln = Sc, Lu; n = 2, Ln = Y$) оказались достаточно устойчивыми при комнатной температуре в гексане, причем устойчивость полученных соединений уменьшается с увеличением ионного радиуса металла. Производные пространственно менее затрудненного пиридинсодержащего аналога $BMespyr$, например $(BMespyr)LnCH_2SiMe_3(THF)_n$ ($n = 1, Ln = Sc; n = 2, Ln = Lu$), оказались менее устойчивыми в аналогичных условиях (гексан, 20°C), причем настолько, что соединение иттрия выделить при комнатной температуре вообще не удалось. Использование диаминозамещенного бензола $BDPPoxyl$, у которого в отличие от пиридинсодержащих лигандов отсутствует возможность внутримолекулярной стабилизации посредством координации атома азота металлом, но в котором содержатся объемные изопропильные заместители в анилиновых фрагментах, позволяет получить алкильные производные $(BDPPoxyl)LnCH_2SiMe_3(THF)_n$ ($Ln = Sc, Lu, Y$) с хорошими выходами.³⁸

Необычный подход к синтезу триметилсилилметильного производного неодима **21**, содержащего тридентатный 2,6-диаминопиридиновый лиганд, предложен в работе³⁹. За частичным алкилированием исходного соединения $NdCl_3(THF)_3$ действием RLi ($R = CH_2SiMe_3$) следует реакция с диимином **22** или литиевой солью **23** в зависимости от соотношения $Nd:R$ (1:4 или 1:2 соответственно). Образование дианиона является результатом активации связей C—H метильных групп при иминных атомах углерода 2,6-диаминопиридинового фрагмента соединения **21** установлено методом PCA.

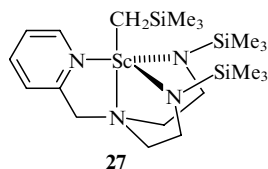


$Ar = 2,6-Pr_2C_6H_3.$



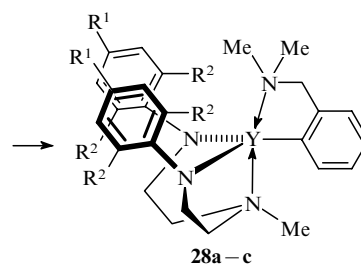
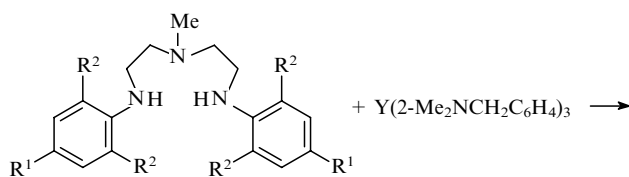
Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃.

Триденатные дианионные лиганды (LH₂) диамидо-пиридинового и диамидо-аминного типов в последнее время также нашли применение. Так, с помощью двух последовательных обменных реакций из исходного безводного хлорида ScCl₃ или протонолизом соответствующих производных R₃Sc(THF)₂ (R = CH₂SiMe₃, Ph) эквимольным количеством нейтрального лиганда были получены ^{40–42} пятикоординационные алкильные и арильные производные скандия **24a–d**, **25a,b**, **26** (схема 3) и **27**.



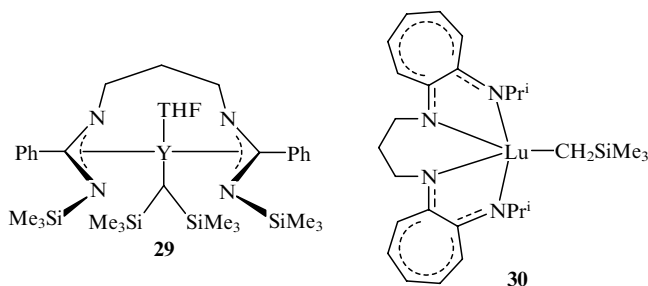
Рентгеноструктурное исследование показало, что пятикоординационные соединения **24c** и **27** мономерны, тогда как четырехкоординационный комплекс [(MeC(2-C₃H₄N). (CH₂NC₆H₄Me-4)₂]ScCH₂SiMe₃)₂, не содержащий координированных молекул ТГФ, имеет в кристаллическом состоянии димерное строение за счет двух мостиковых амидных группировок.

Комплексы иттрия **28a–c** с σ-связанными арильными лигандами, содержащими дополнительную донорную группировку, были получены ⁴³ по реакции элиминирования арена при действии соответствующих аминов на триарильное производное. Соединение **28a** разлагается при 25°C, тогда как комплексы **28b,c** заметно более устойчивы.



R¹ = R² = Me (**a**); R¹ = H; R² = Et (**b**), Cl (**c**).

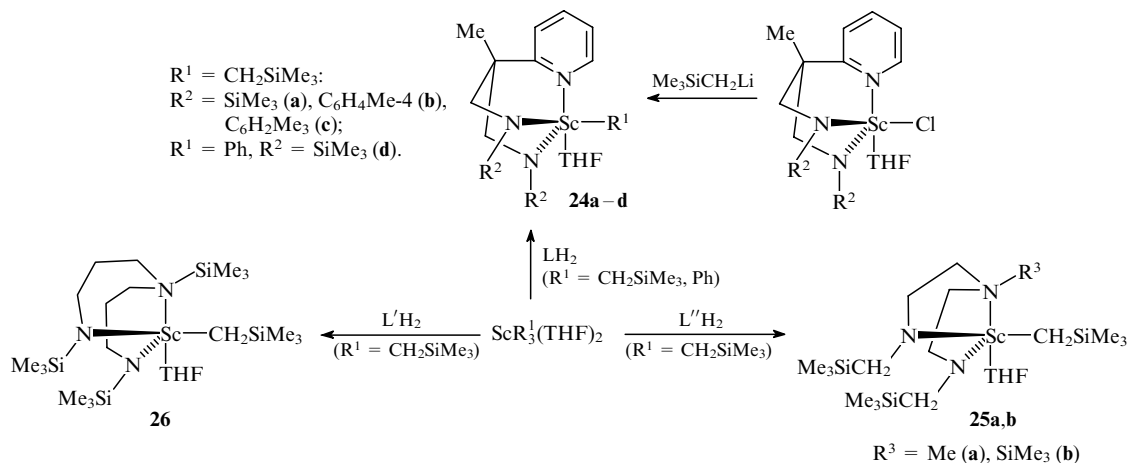
Алкильные комплексы с тетраденатными дианионными лигандами представлены бисаминадным (**29**) ⁴⁴ и аминотропониминатным (**30**) ⁴⁵ производными.



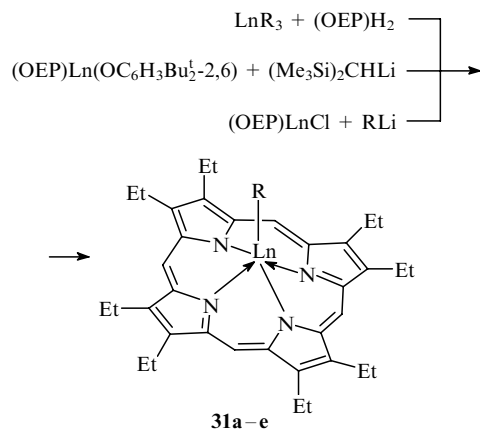
в. Комплексы с дианионными N-содержащими макроциклическими лигандами

Комплексы редкоземельных металлов с макроциклическими лигандами привлекают внимание в основном благодаря их люминесцентным и магнитным свойствам.⁴⁶ Однако примеры использования N-содержащих макроциклических лигандов в качестве стабилизирующего координационного окружения для алкильных производных РЗЭ до настоящего времени немногочисленны. Дважды депротонированный октаэтилпорфириновый (ОЕР) макроцикл был успешно использован для синтеза алкильных производных иттрия (**31a**), лютеция (**31b**) ⁴⁷ и скандия (**31c–e**).⁴⁸ Комплексы **31a,b** были синтезированы с выходами 70–80% в результате элиминирования алкана при действии октаэтилпорфирина (ОЕР)H₂ на производные Ln[CH(SiMe₃)₂]₃ (Ln = Y, Lu), а также по обменной реакции соответствующих фенолятов (ОЕР)Ln(OC₆H₃Bu^t-2,6) (Ln = Y, Lu) с (Me₃Si)₂CHLi. Полученные соединения оказались термически достаточно стабильными и выдерживали нагревание в толуоле при 60°C в течение 6 ч. Строение комплекса **31b** было установлено мето-

Схема 3



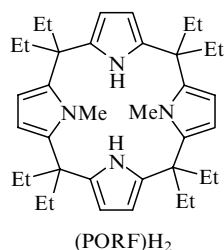
дом PCA, который показал, что координационная сфера атома лутетия представляет собой квадратную пирамиду за счет координации слегка выгнутого OEP-лиганда и группы $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. Соединения скандия **31c–e** были получены действием на хлорид $(\text{OEP})\text{ScCl}$ соответствующими алкиллитиевыми реагентами. По данным PCA, строение комплексов **31c,d** аналогично строению комплекса лутетия **31b**.



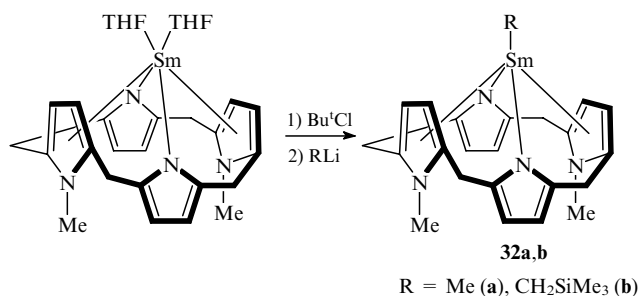
$\text{Ln} = \text{Y}$, $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**a**); $\text{Ln} = \text{Lu}$, $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**b**);
 $\text{Ln} = \text{Sc}$: $\text{R} = \text{Me}$ (**c**), CH_2SiMe_3 (**d**), $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**e**).

Производные **31a,b** легко вступают во взаимодействие с $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^1\text{-2,6}$, $\text{Bu}^t\text{C}\equiv\text{CH}$ и H_2O , давая соответственно мономерный фенолят $(\text{OEP})\text{Ln}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^1\text{-2,6})$, димерный ацетиленид $[(\text{OEP})\text{Ln}(\mu\text{-C}\equiv\text{CBu}^t)]_2$ и димерный гидроксид $[(\text{OEP})\text{Ln}(\mu\text{-OH})]_2$. В отличие от соединений **2** и **17a,b** комплексы **31a,b** не вступают в реакцию с водородом даже при давлении 25 атм (25°C).⁴⁷ Производные скандия **31c–e** легко присоединяются по кратным связям $\text{C}=\text{O}$ монооксида углерода и $\text{C}=\text{N}$ ксилизиоцианата, однако в результате образуются неразделимые смеси продуктов. Реакции метильного производного **31c** с CO_2 и ацетоном также легко проходят при комнатной температуре, давая соответственно ацетатный и *трет*-бутоксидный комплексы.⁴⁸

транс-*N,N*-Диметилированный порфириноген (PORF) был использован как удобный полидентатный лиганд, позволяющий получать мономерные алкильные комплексы трехвалентного самария **32a,b**, не содержащие координированных молекул растворителя, галогенид-ионов или щелочных металлов.⁴⁹



В качестве исходного было использовано соединение двухвалентного самария $(\text{PORF})\text{Sm}(\text{THF})_2$, окисление которого *трет*-бутилхлоридом и последующая обработка соответствующим производным RLi приводит к комплексам **32a,b**, строение которых подтверждено методом PCA (этильные группы для простоты опущены).



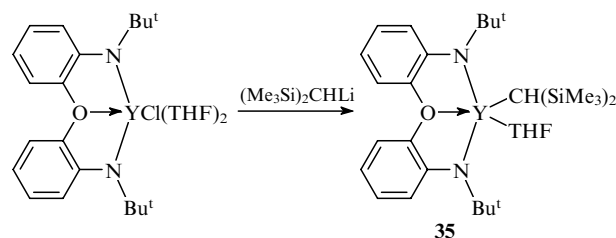
В отличие от метильных производных самария металлоценового ряда комплекс **32a** оказался достаточно инертным, он не активирует связи $\text{C}-\text{H}$ бензола, алкенов и диэтилового эфира.

г. Комплексы с моноанионными N,O-содержащими амидными лигандами

Бидентатные моноанионные амидные лиганды, содержащие дополнительную донорную группу, — $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NBu}^t).(\text{OBu}^t)]^-$ (**L**) — были впервые предложены в качестве альтернативы циклопентадиенильным лигандам в работах^{50,51}. Мономерный пятикоординационный комплекс иттрия $\text{L}_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**33**) был получен по обменной реакции хлорида $\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$. Соединение **33** реагирует с водородом в ТГФ с образованием неустойчивого гидрида $[\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-H})]_2$, который был охарактеризован в растворе методами ЯМР ^1H и ^{13}C . При взаимодействии комплекса **33** с алкинами $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, Bu^t) происходит разрыв связей $\text{Y}-\text{C}$ и $\text{Y}-\text{N}$ и образование ацетиленидов $(\text{RC}\equiv\text{C})_3\text{Y}$, однако в случае $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ последний полимеризуется. Реакция производного **33** с избытком $\text{MeC}\equiv\text{N}$ сопровождается активацией связи $\text{C}-\text{H}$ и элиминированием бис(триметилсил)метана. Последующее внедрение одного эквивалента $\text{MeC}\equiv\text{N}$ по связи $\text{Y}-\text{C}$ и 1,3-сдвиг протона приводят к комплексу **34** (схема 4). Активация $\text{C}-\text{H}$ -связи наблюдалась также при взаимодействии комплекса **33** с пиридином, метил- и этилпиридинами. Рентгеноструктурное исследование комплексов **33** и **34** продемонстрировало, что объем данной лигандной системы превосходит объем лиганда $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.

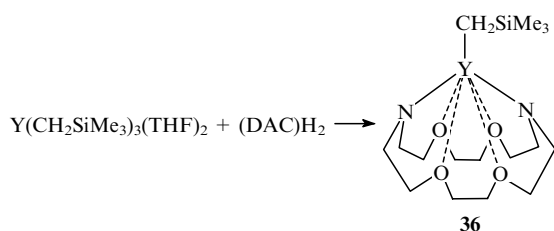
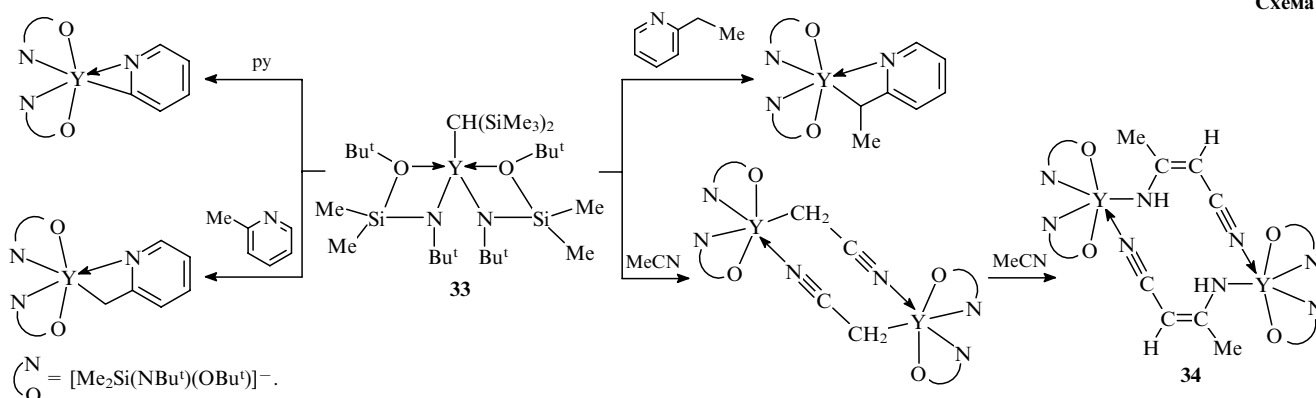
д. Комплексы с дианионными N,O-содержащими диамидами лигандами

Триденатный дианионный лиганд, в котором два амидосодержащих фрагмента связаны кислородным мостиком $[2\text{-Bu}^t\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{O}]^{2-}$, был использован⁵² для синтеза пятикоординационного комплекса иттрия **35**; его строение установлено методом PCA.



Дважды депротонированный 4,13-диаза-18-краун-6 (DAC) оказался подходящим координационным окружением для синтеза производного иттрия $(\text{DAC})\text{YCH}_2\text{SiMe}_3$ (**36**).^{53,54}

Схема 4

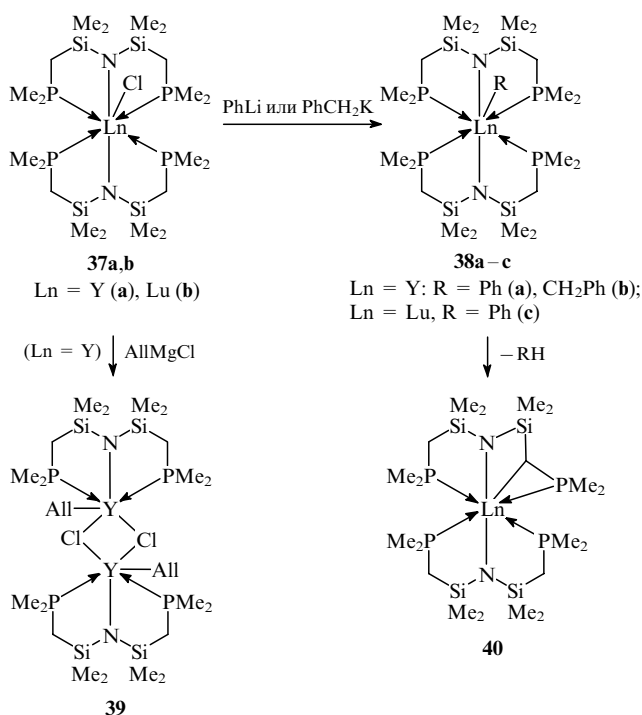


Реакция комплекса **36** с фенилацетиленом приводит к образованию равновесной смеси бутатриендиильных $[(\text{DAC})\text{Y}]_2\text{Y}(\mu\text{-PhC}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CPh})$ и димерных ацетиленидных $[(\text{DAC})\text{Y}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$ комплексов.

е. Комплексы с моноанионными N,P-содержащими амидными лигандами

Нейтральные фосфины, будучи «мягкими» основаниями Люиса, считаются неподходящими лигандами для координации с «жесткими» ионами РЗЭ.⁵⁵ Координация фосфиновых групп с атомом 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 PMe_2 (схема 5).

Схема 5

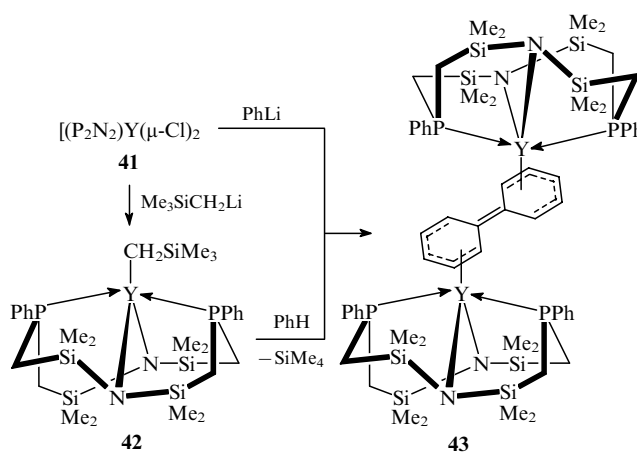


По реакции обмена с участием хлорокомплексов иттрия или лютеция (**37**) и фениллития или бензилкалия были получены^{56,57} соответствующие производные **38a–c**. Попытка синтеза⁵⁸ аллильных производных иттрия по реакции комплекса **37a** с AllMgCl привела к замещению не атома хлора, как предполагалось, а одного из амидных лигандов и образованию соединения **39**. Комплексы **38a–c** термически неустойчивы, они вступают в реакцию циклометаллирования по метиленовой группе, продуктом которой является металлациклическое производное **40**.⁵⁹

ж. Комплексы с дианионными N,P-содержащими амидными лигандами

Макроциклический дианионный бис(амидофосфиновый) лиганд $[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}]^{2-}$ (P_2N_2) был использован для синтеза алкильных и арильных соединений редкоземельных металлов. Реакции $[(\text{P}_2\text{N}_2)\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**41**), Ho , Yb , Lu) с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ и $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ в толуоле позволяют получить соответствующие производные $(\text{P}_2\text{N}_2)\text{LnR}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$: $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, CH_2SiMe_3 (**42**); $\text{Ln} = \text{Ho}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$; $\text{Ln} = \text{Yb}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$; $\text{Ln} = \text{Lu}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$), тогда как протекание реакции арилирования этих комплексов сильно зависит от ионного радиуса металла.^{60,61} Так, в случае Y и Ho реакции комплексов с фениллитием и бифениллитием проходят с димеризацией арильных радикалов и образованием биядерных комплексов $[(\text{P}_2\text{N}_2)_2\text{Ln}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Ph}_2)$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**43**), Ho) и $[(\text{P}_2\text{N}_2)_2\text{Y}]_2\text{.}[\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-Ph-}p\text{)}_2]$, содержащих бифенильный или кватерфенильный дианион соответственно (схема 6).

Схема 6

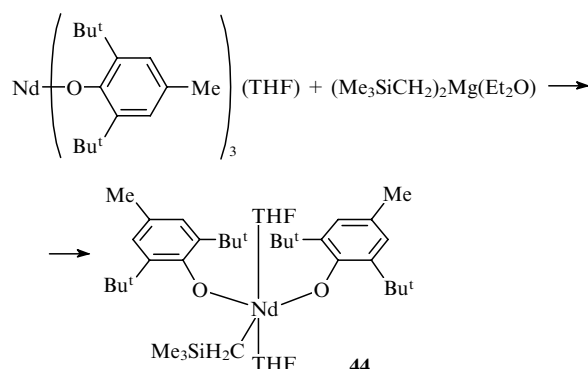


Наблюдается также медленное превращение комплекса **42** в димер **43** в бензоле при комнатной температуре, при этом отщепляется тетраметилсилан. Для иттербия, имеющего меньший ионный радиус, удалось выделить и охарактеризо-

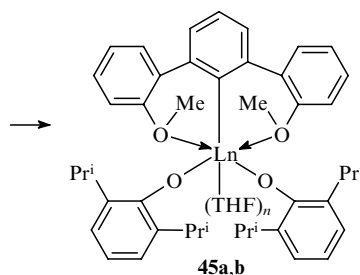
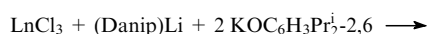
вать методом PCA фенильное производное $(P_2N_2)_2YbPh$. Присутствие ТГФ оказалось решающим фактором для подавления димеризации арильных радикалов. Так, проведение реакции $[(P_2N_2)Y(\mu-Cl)]_2$ с *n*-толиллитием в смеси толуол–ТГФ позволило выделить арильный комплекс иттрия в виде аддукта с ТГФ $(P_2N_2)Y(C_6H_4Me-4)(THF)$.⁶¹

3. Комплексы с моноанионными алкоксидными лигандами

Пентакоординационный алкильный комплекс неодима $L_2Nd(CH_2SiMe_3)(THF)_2$ (**44**), содержащий два пространственно затрудненных феноксидных лиганда L, был получен в смеси с производным $Ln(CH_2SiMe_3)_2$ при обработке трис(феноксида) неодима соответствующим магниевым производным в смеси толуол–ТГФ.⁶² Строение комплекса **44** было подтверждено методом PCA.



Соединения иттрия **45a** и иттербия **45b** с лигандом Danip, содержащим два *o*-анизольных фрагмента, синтезированы с помощью последовательных обменных реакций $LnCl_3$ с одним эквивалентом $(Danip)Li$ и двумя эквивалентами $KOC_6H_3Pr^i_{2,6}$ в ТГФ.⁶³ В комплексе **45b** в координационную сферу атома иттербия входит один атом углерода и два атома кислорода 2,6-ди-(*o*-анизолил)фенильного фрагмента, а также два атома кислорода 2,6-диизопропилфеноксидных лигандов, т.е. КЧ равно 5. Соединение иттрия, имеющего больший ионный радиус,⁶⁴ было выделено в виде аддукта с ТГФ (**45a**), КЧ атома металла в нем равно 6.



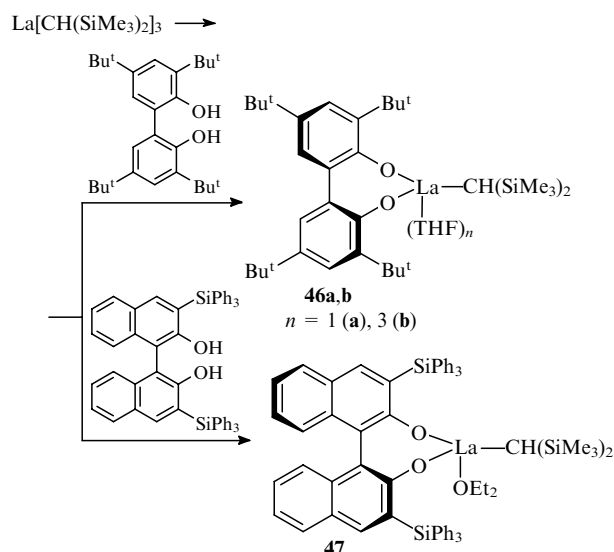
$Ln = Y, n = 1$ (**a**); $Ln = Yb, n = 0$ (**b**).

и. Комплексы с дианионными алкоксидными лигандами

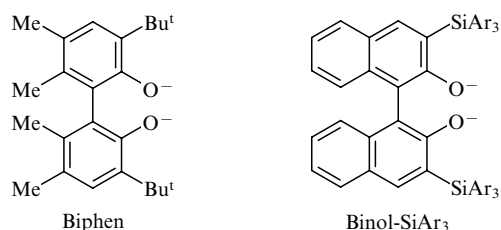
Комплексы с дианионными алкоксидными лигандами представлены производными, содержащими бифенил-2,2'-диолат- и 1,1'-бинафтил-2,2'-диолат-анионы. Впервые подобные соединения **46**, **47** были получены⁶⁵ при действии замещенного бифенилдиола или бинафтилддиола на комплекс $La[CH(SiMe_3)_2]_3$ (схема 7).

Реакция комплекса **47** с CO проходит с внедрением последнего по связи La–C и последующей 1,2-миграцией группы $SiMe_3$, что приводит к образованию енолята $[1,1'-(2-OC_{10}H_5SiPh_3-3)_2]La[OC(SiMe_3)=CHSiMe_3]$.⁶⁵

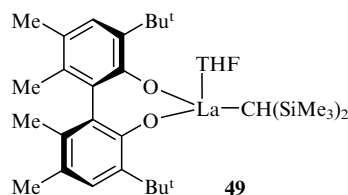
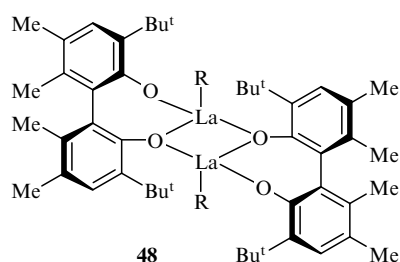
Схема 7



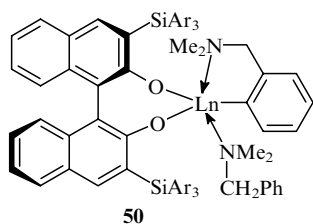
Аналогичный подход был использован для получения алкильных и арильных комплексов РЗЭ, содержащих энантиомерно чистые лиганды (*R*)-Biphen⁶⁶ и (*R*)-Binol-SiAr₃.^{67, 68}



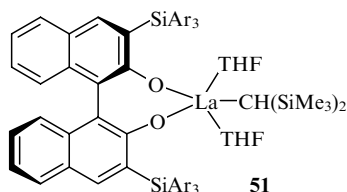
Комплекс **48** выделен⁶⁶ в виде димера, образующегося за счет двух мостиковых арилоксидных групп. Обработка этого комплекса избытком ТГФ приводит к диссоциации димера и образованию аддукта **49**.⁶⁶



Производные Binol-SiAr₃ мономерны.^{67, 68} Примерами служат соединения **50** и **51**.



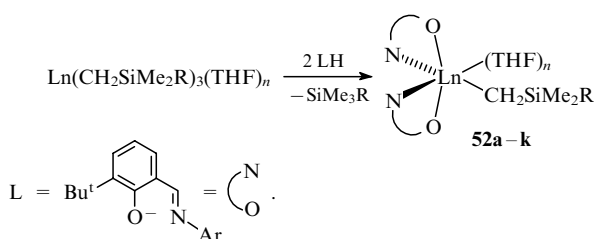
$\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}; \text{Ar} = \text{Ph}, 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3.$



$\text{Ar} = \text{Ph}, 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3.$

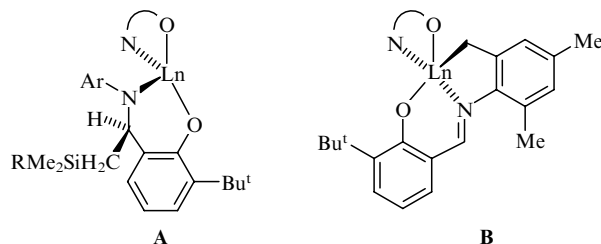
к. Комплексы с моноанионными N,O-алкоксидными лигандами

Среди бидентатных N,O-алкоксидных лигандов наибольшее применение в синтезе алкильных производных нашли салицилальдиминатные лиганды. Показано,^{69–71} что удобным методом получения таких комплексов является реакция элиминирования замещенного алкана при действии 2-иминофенолов на триалкильные производные, тогда как обменные реакции не позволяют получить целевые соединения с хорошими выходами. Взаимодействие соединений $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{R})_3(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}; \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; n = 1, 2$) с двумя эквивалентами 2-иминофенола LH приводит к образованию комплексов **52a–k** с высокими выходами.^{69–71}



Соединение 52	Ln	Ar	R	n
a	Sc	Ph	Ph	1
b	Y	Ph	Ph	2
c	Sc	2-Pr ^t C ₆ H ₄	Ph	1
d	Y	2-Pr ^t C ₆ H ₄	Ph	1
e	Sc	Mes	Me	0
f	Y	Mes	Ph	1
g	Y	Mes	Me	0
h	Sc	2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃	Me	0
i	Sc	2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃	Ph	0
j	Y	2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃	Ph	0
k	Y	2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃	Me	0

Термическая устойчивость полученных соединений в значительной степени зависит от объема заместителя у атома азота. В случае заместителей $\text{Ar} = \text{Ph}, 2\text{-Pr}^t\text{C}_6\text{H}_4, \text{Mes}$ комплексы неустойчивы и медленно разрушаются в интервале температур $-20 - +20^\circ\text{C}$, причем для $\text{Ar} = \text{Ph}, 2\text{-Pr}^t\text{C}_6\text{H}_4$ распад сопровождается миграцией группы $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{R}$ к альдиминному атому углерода (структура **A**), тогда как в случае $\text{Ar} = \text{Mes}$ наблюдается металлирование *орто*-метильных заместителей арильной группы (**B**).⁷⁰

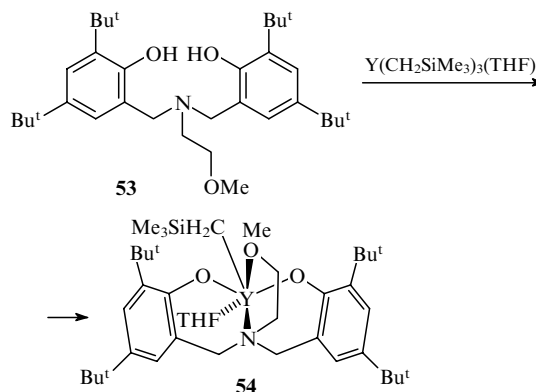


В то же время пятикоординационные производные наиболее объемного лиганда с $\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$ (соединения **52h–k**) демонстрируют высокую термическую устойчивость и распадаются в толуольном растворе лишь при длительном нагревании при 140°C . При этом происходит металлирование одной из метильных групп изопропильного заместителя.⁷¹

В работе⁷² сообщается, что даже при эквимольном соотношении исходных соединений реакция триалкильного комплекса $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})$ с иминофенолом 2-(CyN=CH)-6-Bu^tC₆H₃OH (LH) приводит к образованию моноалкильного производного иттрия $\text{L}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})$.

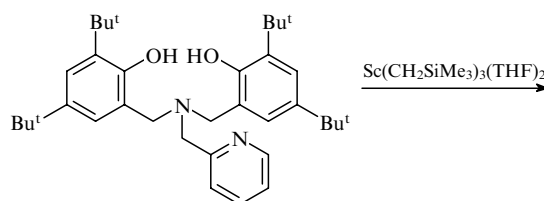
л. Комплексы с дианионными N,O-алкоксидными лигандами

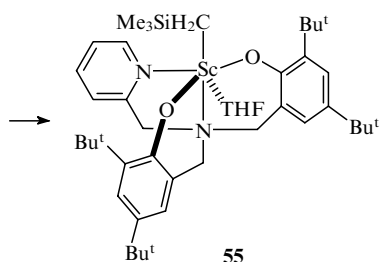
В последние несколько лет широкое применение в химии металлоорганических соединений РЗЭ получили пространственно затрудненные полидентатные бисфенолятные лиганды с дополнительными донорными группами, способными координироваться атомом металла. Показано,⁷³ что реакция $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ с бисфенолом **53** проходит селективно и приводит к шестикоординационному комплексу иттрия **54** с хорошим выходом.



Данные РСА и спектроскопии ЯМР свидетельствуют о координации метоксигруппы атомом металла в комплексе **54** в кристаллическом состоянии и в неполярных растворителях. Следует отметить, что комплекс **54** неактивен в полимеризации этилена.

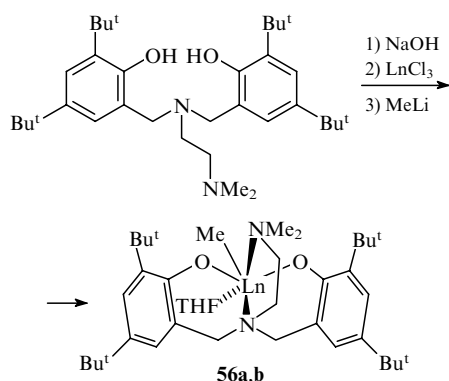
Аналогичный подход был использован⁷⁴ для получения комплекса скандия **55** с бисфенолятным лигандом, содержащим третичную аминную и пиридиновую группировки.





55

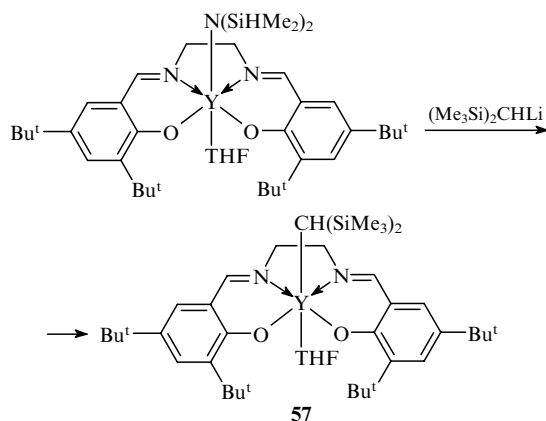
Комплексы эрбия и иттербия (**56a,b**) с родственным бис-фенолятным лигандом, содержащим две аминогруппы, были синтезированы из трихлоридов металлов в результате последовательных обменных реакций. Строение соединения **56b** установлено методом РСА.⁷⁵



56a,b

Ln = Er (a), Yb (b).

Алкильное производное иттрия **57**, стабилизированное замещенным тетрадентатным *N,N'*-этиленбис(салицилальд-иминатным) лигандом, также было получено по обменной реакции, однако в данном случае в качестве уходящей группы был использован бис(диметилсилил)амидный фрагмент.⁷⁶

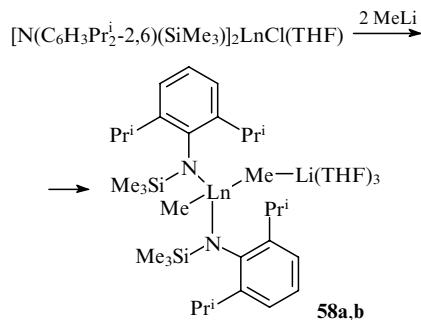


57

2. Гетеробиметаллические алкильные комплексы

а. Комплексы с моноанионными N-содержащими лигандами

Моноанионные монодентатные амидные лиганды пока не нашли значительного применения в синтезе алкильных производных РЗЭ. Пространственно затрудненный *N*-(2,6-диизопропилфенил)триметилсилиламидный лиганд был впервые использован⁷⁷ для получения бис(ариламино)хлоридных комплексов $[N(C_6H_3Pr^i_2-2,6)(SiMe_3)]_2LnCl(THF)$ (Ln = Nd, Yb). Реакции этих соединений с метиллитием (молярное соотношение 1 : 2) в смеси толуол–диэтиловый эфир приводят к образованию ат-комплексов **58a,b**.⁷⁸ Методом РСА установлено, что из двух метильных групп лишь одна является мостиковой между атомами лантанида и лития.



58a,b

Ln = Nd (a), Yb (b).

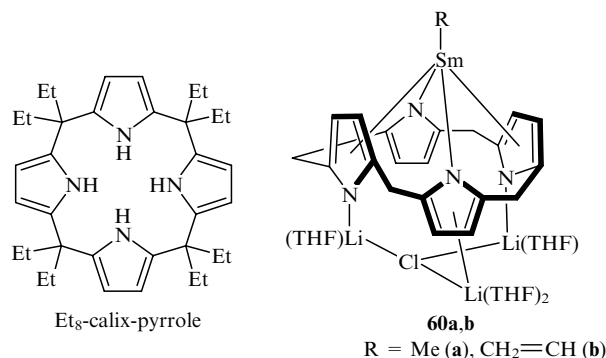
Ат-комплексы, содержащие моноанионные бидентатные амидинатные и гуанидинатные лиганды, $L_2Ln(\mu-Me)_2Li$. (TMEDA) (L = $PhC(NSiMe_3)_2$, Ln = Y (**59a**);²⁶ L = $(Me_3Si)_2NC(NPr^i)_2$, Ln = Y (см.²⁹), Nd (**59b**), Yb (**59c**) (см.^{79,80}); L = $(Me_3Si)_2NC(NCy)_2$, Ln = Y (см.³⁰); TMEDA — *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин) были получены по реакциям соответствующих хлоридов $[L_2Ln(\mu-Cl)]_2$ или $L_2Ln(\mu-Cl)_2Li(B)_n$ (B = THF, DME, Et₂O) с двумя эквивалентами MeLi в присутствии избытка TMEDA. Взаимодействие комплекса **59a** с $Bu^tC \equiv CH$ приводит к соответствующему гетеробиметаллическому ацетилениду $L_2Y(\mu-C \equiv CBu^t)_2Li$. (TMEDA).

б. Комплексы с дианионными амидными лигандами и N-содержащими макроциклами

Синтез производных дианионного тридентатного 2,6-дииминопиридинового лиганда, в которых атомы неодима и лития связаны двумя мостиковыми метильными или одним метильным и одним хлоридным лигандами соответственно, — $[2,6-\{2,6-Pr^i_2C_6H_3NC(=CH_2)\}_2C_5H_3N]Nd(\mu-Me)(\mu-X)[Li(THF)_2]$ (X = Me, Cl) — описан в работе³⁹.

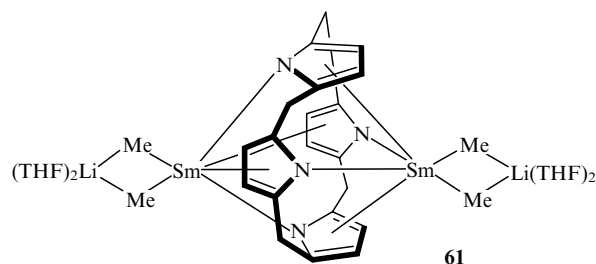
Гетеробиметаллические алкильные комплексы с дианионными N-содержащими лигандами представлены октаэтилопорфириновым производным иттрия (ОЕР)Y. $(\mu-Me)_2Li(OEt)_2$, полученным^{47,81} по реакции феноксида (ОЕР)Y($OC_6H_3Bu^t_2-2,6$) с MeLi (в соотношении 1 : 2).

Метильное и винильное производные трехвалентного самария **60a,b** с октаэтилкаликстетрапиррольным лигандом (*Et*₈-calix-pyrrole) синтезированы⁸² по реакции хлорида (*Et*₈-calix-pyrrole)SmCl[Li₂(THF)₃] с соответствующими литиевыми реагентами RLi (R = Me, CH₂=CH). Алкилирование биядерного комплекса (*Et*₈-calix-pyrrole)Sm₂{(μ-Cl)₂. [Li(THF)₂]}₂ приводит к образованию тетраметильного комплекса **61**.⁸³ (Этильные группы в структурах **60** и **61** опущены для простоты.)



60a,b

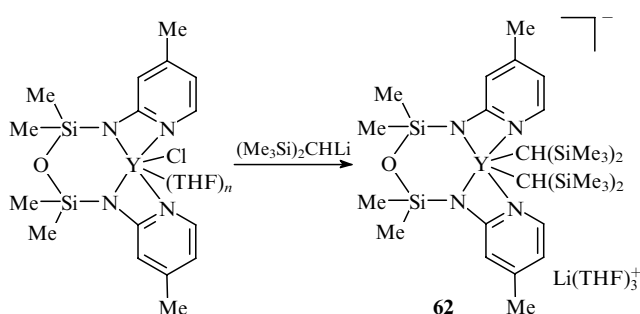
R = Me (a), CH₂=CH (b)



61

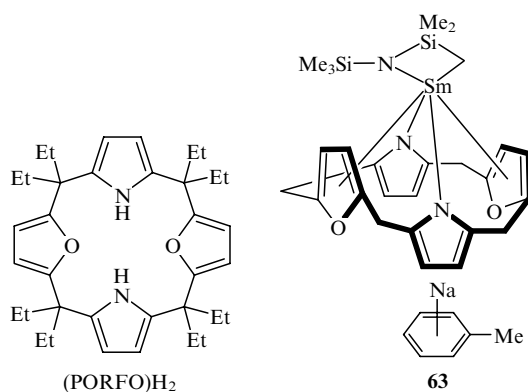
в. Комплексы с дианионными N,O-содержащими диамидными лигандами

Тетраденатный лиганд, в котором два 2-амино-4-метилпиридиновых (Ar) фрагмента связаны силоксановым мостиком $O(SiMe_2)_2$, был использован⁸⁴ для синтеза гетеробиметаллического комплекса иттрия **62**.



62

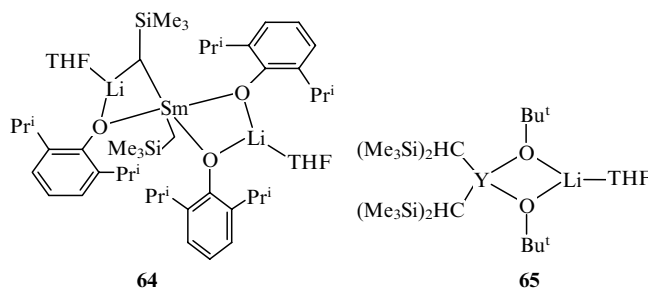
При исследовании реакции бис(триметилсилил)амидного производного Sm^{III} , содержащего *транс*-диоксапорфиринового лиганд (PORFO), с амидом $NaN(SiMe_3)_2$ авторы работы⁸⁵ обнаружили, что процесс проходит с активацией одной из C—H-связей триметилсилиламинной группировки и приводит к образованию металакциклического γ -алкиламидного комплекса **63** (этильные группы не показаны).

(PORFO) H_2

63

г. Комплексы с алкил- и арилоксидными лигандами

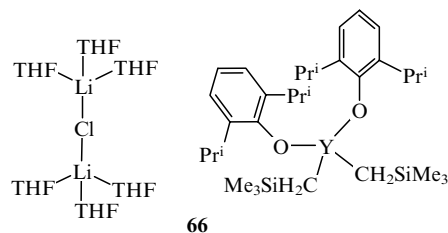
Реакция $Sm(OC_6H_3Pr_2-2,6)_3$ с тремя эквивалентами Me_3SiCH_2Li в толуоле приводит к гетеробиметаллическому трехъядерному комплексу самария **64**,⁸⁶ в котором атом металла координирует одну терминальную и одну мостиковую группы CH_2SiMe_3 , а также три мостиковых арилоксидных лиганда (КЧ атома Sm равно 5).



64

65

Биметаллический комплекс четырехкоординированного иттрия **65** был получен⁸⁷ в результате двух последовательных обменных реакций YCl_3 с двумя эквивалентами $(Me_3Si)_2CHLi$ и двумя эквивалентами $LiOBu^t$. Строение комплексов **64** и **65** было установлено методом РСА. Координационное окружение атома иттрия представляет собой искаженный тетраэдр, образованный двумя терминальными группами $CH(SiMe_3)_2$ и двумя мостиковыми *трет*-бутоксидными группами. Образование ат-комплекса иттрия **66**, представляющего собой разделенную ионную пару, наблюдалось⁸⁸ в реакции YCl_3 с Me_3SiCH_2Li и $LiOC_6H_3Pr_2-2,6$ (в соотношении 1:2:2). В случае комплекса лютеция аналогичная реакция также приводит к ионному комплексу **67**, состоящему из дискретных катиона и аниона, однако не содержащего в своем составе $LiCl$. Отметим, что в состав комплекса **66** входит необычный катион $[Li(THF)_3]_2Cl^+$.



66

67

Образование гетеробиядерного комплекса $Li[Y(OSiBu^t \cdot Ar_2)(OC_6H_3Bu^t-2,6)(CH_2SiMe_3)_2]$ ($Ar = C_6H_4CH_2NMe_2-2$) при обработке производного $Y(OSiBu^tAr_2)(OC_6H_3Bu^t-2,6)_2$ двумя эквивалентами Me_3SiCH_2Li описано в работе⁸⁹.

д. Аддукты комплексов редкоземельных металлов с триалкилалюминием

Благодаря каталитической активности систем Циглера–Натты на основе комплексов РЗЭ в полимеризации олефинов и диенов значительное внимание было уделено изучению реакций их трисамидов и трисалкоксидов с различными триалкильными производными алюминия; эти реакции приводят к гетеробиметаллическим комплексам, содержащим связь $Ln—C$. Установлено,⁹⁰ что реакция $Nd(NPr_2)_3(THF)$ с тремя эквивалентами $AlMe_3$ проходит с образованием связи $Nd—C$ и дает гетеробиметаллический трехъядерный комплекс с тремя мостиковыми метильными группами $Nd(NPr_2)[(\mu-Me)AlMe_2][(\mu-Me)_2AlMe_2]$. Комплекс семикоординированного неодима $[Me_2Al(\mu-Me)]_2Nd(\mu_3-NPh)$, $(\mu-Me)AlMe_2$, содержащий μ_3 -имидный лиганд, был полу-

чен⁹¹ по реакции $[\text{Nd}(\text{NHPh})_3(\text{KCl})_3]$ с Al_2Me_6 . В координационной сфере атома неодима четыре места заняты двумя хелатными анионами $[(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]^-$ и три места — триденатной группой $(\mu_3\text{-NPh})(\mu\text{-Me})\text{AlMe}$. Октаэтилпорфириновый комплекс иттрия $(\text{OEP})\text{Y}(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2$ был синтезирован^{47,81} действием двух эквивалентов AlMe_3 на $(\text{OEP})\text{Y}(\mu\text{-Me})\text{Li}(\text{OEt}_2)$.

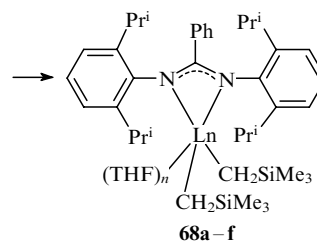
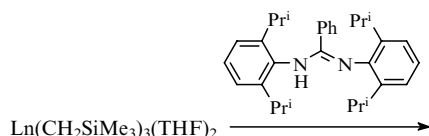
Исследование реакций арилоксидов лантанидов с AlR_3 показало, что в зависимости от объема группы ArO и ионного радиуса атома лантанида они могут приводить к аддуктам различного состава. Так, при взаимодействии $\text{Ln}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6})_3$ с AlR_3 (в соотношении 1:4) были выделены трехъядерные комплексы $\text{Ln}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6})_2[(\mu\text{-OC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6})(\mu\text{-R})\text{AlR}_2]_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ (см.^{92,93}); $\text{Ln} = \text{Y}$, $\text{R} = \text{Me}$ (см.⁹⁴)). Арилоксид лантана с более объемными 2,6-ди-(*tert*-бутил)феноксидными группами OAr ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2\text{-2,6}$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}_2\text{-2,6-Me-4}$), образует с AlMe_3 биядерный комплекс $\text{La}(\text{OAr})_3(\text{AlMe}_3)$.⁹⁴ В случае арилоксидов редкоземельных металлов, имеющих меньший ионный радиус, реакция приводит к образованию монотетраметилалюминатных комплексов $\text{Ln}(\text{OAr})_2[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2\text{-2,6}$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}_2\text{-2,6-Me-4}$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}_2\text{-2,4,6}$).⁹⁴ По реакции трехъядерного комплекса $\text{Y}_3(\text{OBu}^t)_7\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ с AlMe_3 в гексане были получены⁹⁵ биметаллические комплексы, в которых атомы иттрия и алюминия связаны мостиковыми метильными лигандами $\text{Y}[(\mu\text{-OBu}^t)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]_3$, $(\text{Bu}^t\text{O})(\text{THF})\text{Y}[(\mu\text{-OBu}^t)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]_2$. Моно- и бис(тетраалкилалюминатные) комплексы $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{Pr}_3\text{-2,4,6})_2]_2\text{Ln}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ и $\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{Bu}_3\text{-2,4,6})[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_2\}$ были синтезированы^{96,97} алкилированием карбоксилатов редкоземельных металлов $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{R}_3\text{-2,4,6})_3]_n$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}$) триалкилалюминием AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).

3. Диалкильные и диарильные комплексы

Диалкильные комплексы редкоземельных металлов привлекают все большее внимание в качестве исходных соединений для получения катионных алкильных производных, являющихся активными катализаторами полимеризации и сополимеризации олефинов.^{98,99} Диалкильным производным полусэндвичевого типа посвящены отдельные разделы появившихся недавно обзоров^{100,101}.

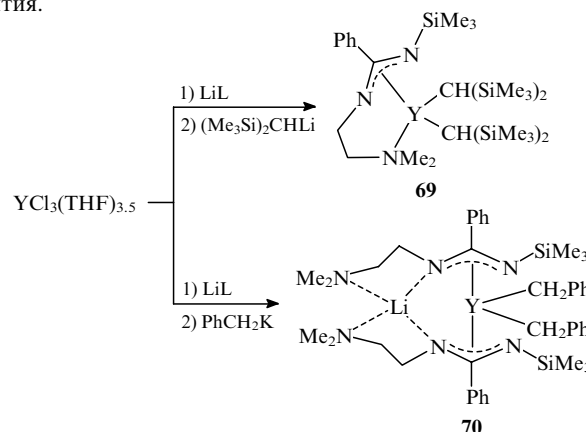
а. Комплексы с моноанионными N-содержащими лигандами

Синтез, строение и реакционная способность диалкильных производных иттрия, скандия и лантанидов (**68a–f**), стабилизированных объемными бензамидинатными лигандами, описаны в работах^{102,103}. Комплексы были получены по реакции элиминирования тетраметилсилана при действии амидина на триалкильные соединения $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$. Производные металлов, имеющих меньший ионный радиус, содержат одну молекулу координированного ТГФ (соединения **68b,f**), тогда как в случае металлов с большими ионными радиусами (**68a,c–e**) КЧ центрального атома увеличивается до 6 за счет координации дополнительной молекулы ТГФ.



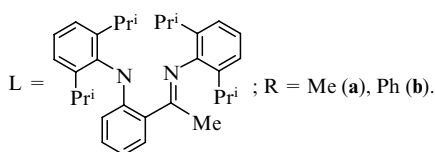
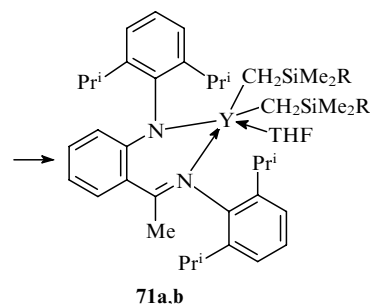
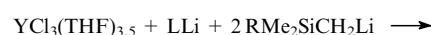
$\text{Ln} = \text{Y}$ (**a**), Sc (**b**), La (**c**), Nd (**d**), Gd (**e**), Lu (**f**); $n = 1$ (**b, f**), 2 (**a, c–e**).

Использование меньшего по объему триденатного амидинатного лиганда с дополнительной аминогруппой в заместителе также позволяет получить³³ в результате обменной реакции диалкильный комплекс иттрия **69**. Попытка синтеза по аналогичной методике дибензильного производного приводит к ат-комплексу **70**, в котором атом Y имеет КЧ 6, а ион Li — 4. Таким образом, уменьшение объема σ -связанного лиганда (CH_2Ph вместо $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) приводит к существенным изменениям в координационном окружении атома Y : амидинатные лиганды координируются только двумя атомами N , а атом азота аминогруппы координирован ионом лития.



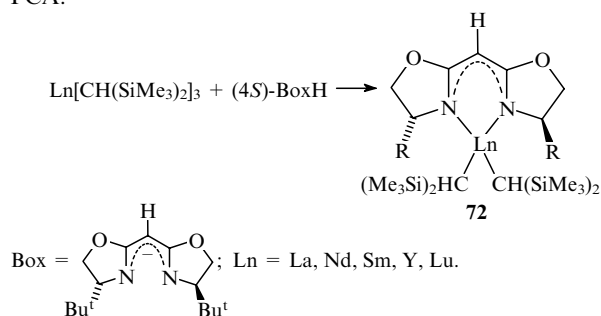
$\text{L} = \text{PhC}(\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$.

Биденатный анилидо-иминный лиганд был использован¹⁰⁴ для синтеза диалкильных производных иттрия **71a,b**.



Серия диалкильных комплексов лантанидов **72**, содержащих хиральные биденатные бисоксазолиновые лиганды (**Box**), была получена *in situ* по реакции элиминирования

алкана из соответствующих производных $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ при действии BoxH . Комплекс лютеция был выделен из реакционной смеси, и его строение установлено методом PCA.¹⁰⁵

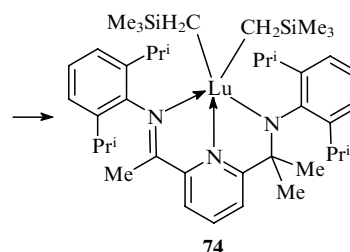
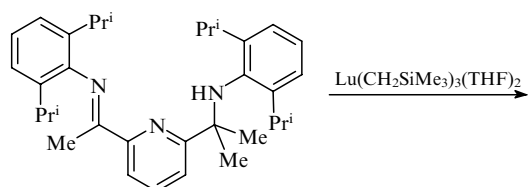


β -Дикетиминатные лиганды нашли широкое применение в синтезе диалкильных производных четырехкоординационного скандия. Комплексы $[\text{ArNC}(\text{R}^1)\text{CHC}(\text{R}^1)\text{NAr}]\text{ScR}_2^2 \cdot (\text{THF})_n$ (**73a–i**) ($\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) были получены^{106,107} по реакции алкилирования соответствующих дихлоридов $[\text{ArNC}(\text{R}^1)\text{CHC}(\text{R}^1)\text{NAr}]\text{ScCl}_2(\text{THF})_n$ ($n = 0, 1$).

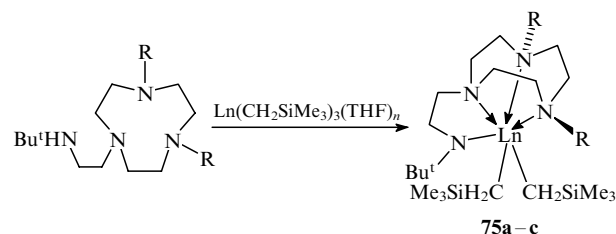
Соединение 73	R ¹	R ²	Соединение 73	R ¹	R ²
a	Me	Me	f	Me	CH_2Bu^t
b	Me	CH_2Ph	g	Bu^t	CH_2Bu^t
c	Bu^t	Me	h	Me	CH_2SiMe_3
d	Bu^t	Et	i	Bu^t	CH_2SiMe_3
e	Bu^t	CH_2Ph			

Следует отметить, что только производное **73a** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) содержит одну координированную молекулу ТГФ, в случае других, более крупных заместителей R^1 и R^2 $n = 0$. Используемый синтетический подход позволяет получать смешанно-алкильные производные $[\text{ArNC}(\text{Bu}^t)\text{CHC}(\text{Bu}^t)\text{NAr}]\text{ScMe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$, а также диалкильные производные, не содержащие координированных оснований Льюиса. Тот факт, что в присутствии β -дикетиминатных лигандов удается выделить даже обычно чрезвычайно неустойчивые из-за склонности к β -гидридному распаду диэтильные производные, демонстрирует высокий потенциал этих лигандов в стабилизации металлоорганических соединений РЗЭ. Строение комплексов **73a,c,e,h,i** было установлено методом PCA. Димерный диметилный 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 алкилхлоридному производному $[\{\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}\}\text{ScClMe}]_2$.¹⁰⁸ Реакции комплексов **73h,i** с $\text{Bu}^n\text{P}=\text{Te}$ протекают с внедрением атома 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

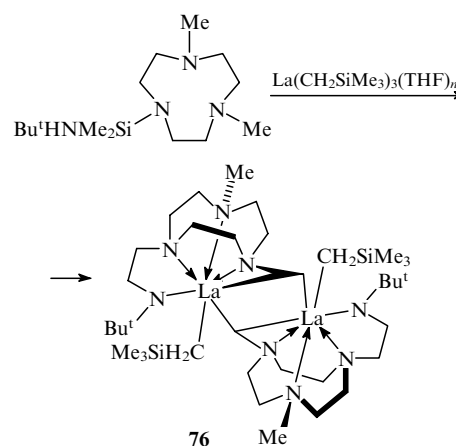
Синтез и структура комплекса лютеция **74**, содержащего тридентатный анило-пиридино-иминный лиганд, описаны в работе¹¹⁰.



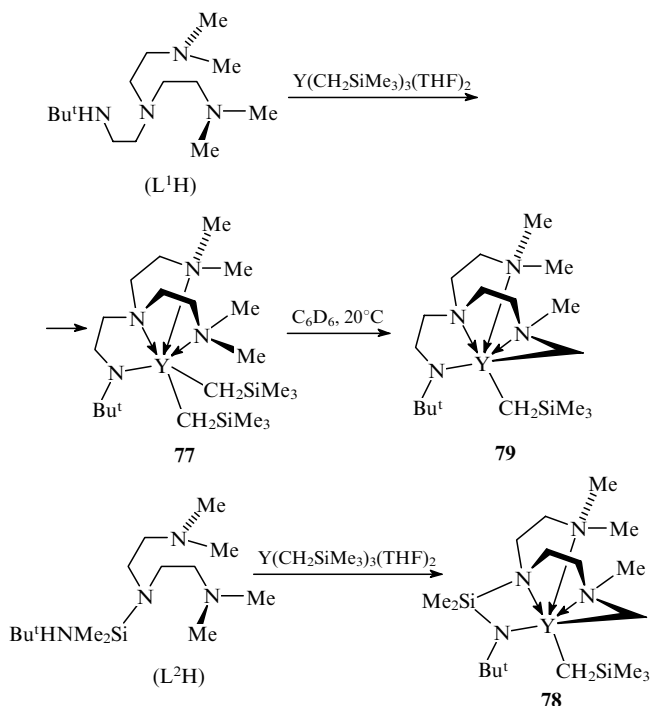
Моноанионные тетрадентатные амидные лиганды были недавно разработаны^{111,112} и использованы в синтезе диалкильных комплексов иттрия (**75a,b**) и лантана (**75c**). Следует отметить, что применение лиганда, в котором 1,4,7-триаза-циклононановый и амидный фрагменты связаны диметиленовым мостиком, позволяет выделить диалкильный комплекс лантана. В случае же лиганда с более коротким силиленовым (SiMe_2) мостиком реакция протекает с металлизацией одной из метильных групп, что приводит к образованию димера **76**.



Ln = Y: R = Me (**a**), Pr^i (**b**); Ln = La, R = Me (**c**).

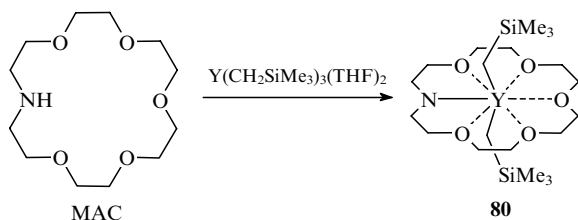


Моноанионные тетрадентатные лиганды $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{X}-\text{NBu}^t]^-$ ($\text{X} = (\text{CH}_2)_2$ (L^1), SiMe_2 (L^2)), в которых три нейтральных аминных фрагмента не объединены в жесткий цикл, были использованы¹¹³ для получения производных иттрия. Действие L^1H на $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ приводит к комплексу **77**, тогда как взаимодействие этого исходного соединения с L^2H сопровождается быстрым металлизацией одной из метильных групп и образованием металлациклического продукта **78**. Активация связи $\text{C}-\text{H}$ наблюдалась также при выдерживании соединения **77** в дейтеробензоле при комнатной температуре в течение 8 ч. В результате получалось соединение **79**.



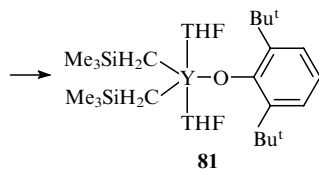
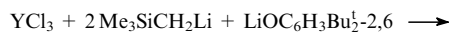
О синтезе диалкильных и дифенильных комплексов иттрия, содержащих диметильные трис(пиразолил)боратные лиганды $TPB-Me_2$, $(TPB-Me_2)YR_2(THF)$ ($R = Me, Bu^t, CH_2SiMe_3, Ph$), сообщалось в работе¹¹⁴. К сожалению, полученные соединения охарактеризованы только спектральными методами и микроанализом.

Депротонирование аза-18-краун-6 (MAC) при действии производного иттрия $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ приводит к комплексу **80**, в котором атом металла находится в центре полости гексадентатного макроциклического лиганда, а группы CH_2SiMe_3 занимают аксиальные положения.¹¹⁵



б. Комплексы с моноанионными О-содержащими лигандами

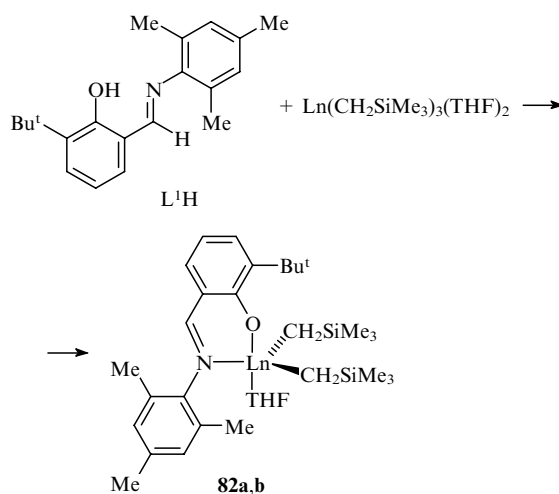
К настоящему времени известен единственный пример диалкильного производного, содержащего арилоксидный лиганд. Рентгеноструктурное исследование показало,⁸⁷ что соединение **81** мономерно в кристаллическом состоянии.



в. Комплексы с моноанионными N,O-содержащими арилоксидными лигандами

Салицилальдиминатные лиганды с различными по объему заместителями в ароматических циклах фенольного и имин-

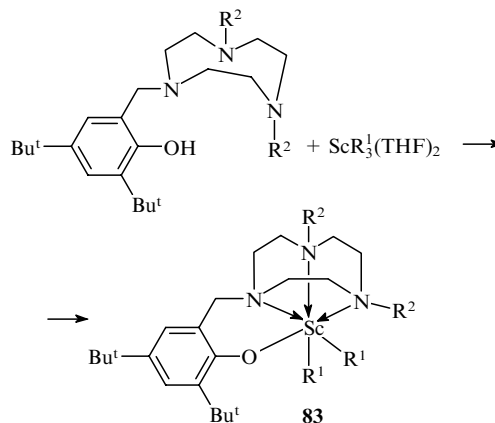
ного фрагментов были использованы для синтеза диалкильных производных скандия и иттрия. Реакции эквимольных количеств соединений $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ ($Ln = Sc, Y$) с лигандом 2-($Me_3N=CH$)-6- $Bu^tC_6H_3OH$ (L^1H) приводят к пятикоординационным комплексам **82a,b**, имеющим тригонально-бипирамидальное строение. Соединение скандия **82a** устойчиво в растворе в толуоле при комнатной температуре, тогда как иттриевый аналог **82b** диспропорционирует с образованием гомолигандного комплекса L^1_3Y . В случае имино-фенола 2-($CyN=CH$)-6- $Bu^tC_6H_3OH$ (L^2H) также удается выделить⁷² производное скандия $L^2Sc(CH_2SiMe_3)_2(THF)$. Реакция L^2H с соединением иттрия независимо от молярного соотношения реагентов приводит к шестикоординационному комплексу $L^2_2Y(CH_2SiMe_3)(THF)$, содержащему два фенокси-иминных лиганда и одну группу CH_2SiMe_3 .



$Ln = Sc$ (a), Y (b).

Родственный лиганд с более объемным диизопропилфенильным заместителем у атома азота 2-(2,6- $Pr^i_2C_6H_3N=CH$)-6- $Bu^tC_6H_3OH$ (L^3H) был использован в работе⁷¹. Аналогичный синтетический прием позволил синтезировать алкильные производные иттрия $L^3Y(CH_2SiMe_2R)_2(THF)_n$ ($R = Me, Ph; n = 1, 2$), однако в случае комплекса скандия реакции привели к смеси продуктов.

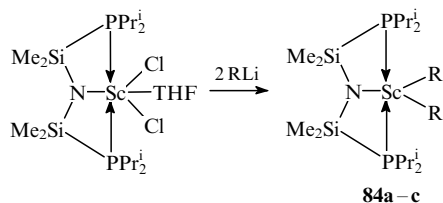
Фенолы, содержащие в качестве заместителя 1,3,5-триазациклононановый фрагмент, использовали¹¹⁶ как полидентатные лиганды для синтеза производных скандия **83**.



$R^1 = CH_2SiMe_3; R^2 = Me, Pr^i; R^1 = Ph, R^2 = Me$.

г. Комплексы с моноанионными N,P-содержащими амидными лигандами

Серия диалкильных соединений скандия **84a–c**, содержащих амидодифосфиновый лиганд, была получена¹¹⁷ обменной реакцией дихлорида $[N(SiMe_2CH_2PPr_2)_2]ScCl_2(THF)$ с двумя эквивалентами соответствующих алкиллитиевых реагентов. Рентгеноструктурное исследование соединений **84b,c** показало, что комплексы мономерны в кристаллическом состоянии и имеют геометрию искаженной тригональной бипирамиды. Авторы работы исследовали реакции комплексов **84** с CO, H₂, CH₃I, нитрилами, изоцианидами и силанами; однако все они проходят с разложением исходного соединения и приводят к сложной смеси продуктов.

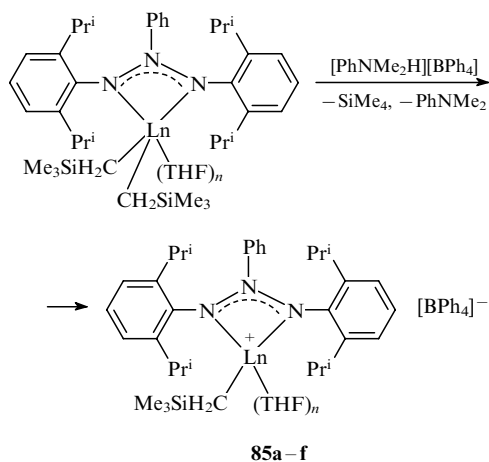


R = Me (**a**), Et (**b**), CH₂SiMe₃ (**c**).

III. Катионные алкильные комплексы

Первый катионный комплекс редкоземельного металла, содержащий замещенную алкильную группу, — $[La(\eta^5-C_5Me_5)\{CH(SiMe_3)_2(THF)_n\}^+][BPh_4]^-$ — был получен в 1992 г.¹¹⁸ Особый интерес к этому классу соединений вызвало сообщение¹¹⁹ о каталитической активности катионных комплексов скандия в полимеризации этилена.

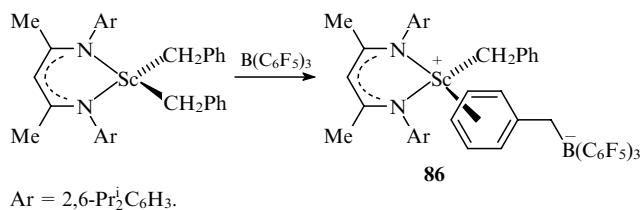
Катионные комплексы **85a–f** с объемными бензамидинатными лигандами были синтезированы^{102, 103} действием на соответствующие диалкильные производные кислот Брэнстеда $[PhNMe_2H]^+[BPh_4]^-$ в ТГФ. Строение соединений **85a–e** было установлено методом PCA.



Ln = Sc, n = 2 (**a**); Ln = Y, n = 3 (**b**); Ln = La, n = 4 (**c**);
Ln = Nd, n = 4 (**d**); Ln = Gd, n = 4 (**e**); Ln = Lu, n = 3 (**f**).

Катионные производные могут быть также получены в результате переноса одного из органических лигандов, связанных с атомом металла σ-связью М–С, на сильный электрофил. Так, реакция дибензильного комплекса скандия, содержащего β-дикетиминатный лиганд, с кислотой Льюиса B(C₆F₅)₃ приводит к образованию катионного соединения **86**.¹⁰⁶ В отличие от комплексов **85a–f** соединение **86** представляет собой контактную ионную пару, в которой арома-

тический цикл бензильной группы координирован атомом металла по η⁶-типу.

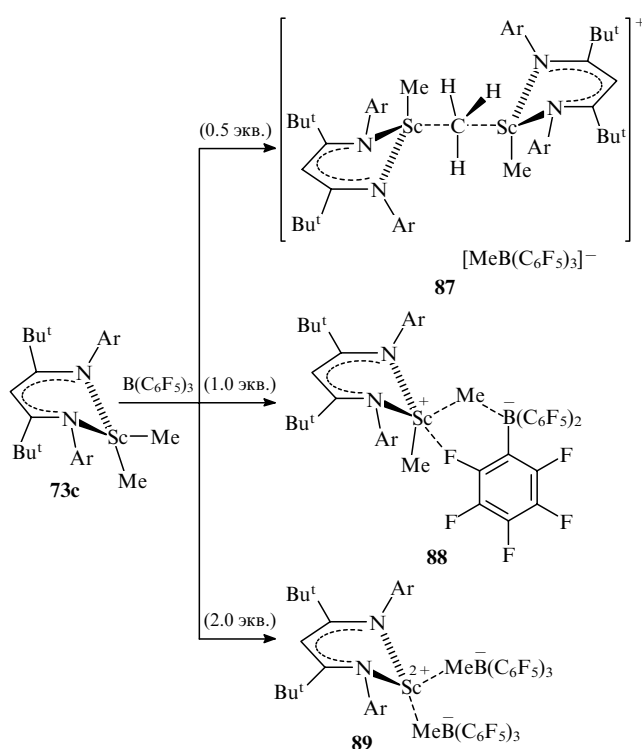


На примере диметильного производного скандия **73c**, включающего β-дикетиминатный лиганд с более объемными *tert*-бутильными заместителями у иминных атомов углерода, было продемонстрировано,¹²⁰ что реакции диалкильных комплексов РЗЭ с кислотами Льюиса в зависимости от соотношения реагентов могут приводить к различным катионным комплексам (схема 8).

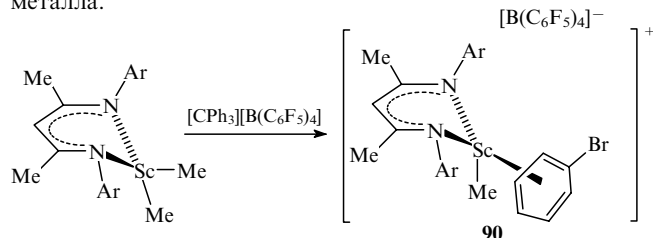
Так, при молярном соотношении **73c**:B(C₆F₅)₃ = 1:0.5 образуется биядерный катионный комплекс **87**, в котором два атома металла связаны мостиковой метильной группой. Этот комплекс неустойчив и разлагается с выделением метана. При соотношении реагентов 1:1 продуктом реакции является мономерное соединение **88**, представляющее собой ионную пару, в которой противоионы связаны посредством мостикового метильного лиганда, а также за счет слабого взаимодействия между атомом скандия и атомом фтора в *орто*-положении одного из циклов C₆F₅. Данное соединение устойчиво в твердом состоянии при –30°C, однако в растворе претерпевает распад с выделением метана и металлизированием изопропильной группы. Исследования методом ЯМР ¹H показали, что диссоциации ионной пары в растворе не происходит. При обработке комплекса **73c** двумя эквивалентами B(C₆F₅)₃ наблюдалось образование двухзарядного катионного производного **89**.

Катионный алкильный комплекс скандия **90**, представляющий собой сольватно-разделенную ионную пару и содер-

Схема 8



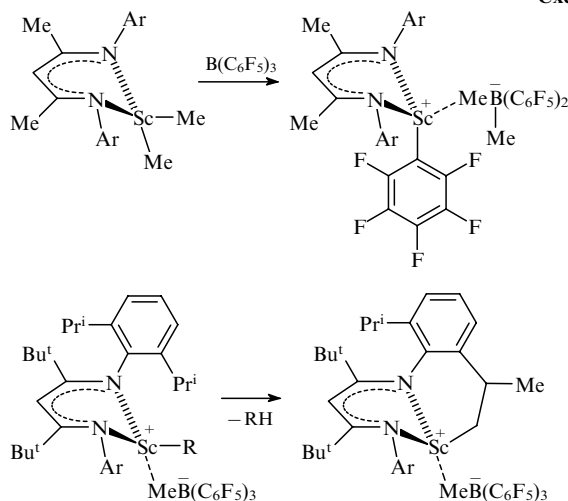
жащий в катионной части молекулу бромбензола, η^6 -координированную атомом металла, был получен¹²¹ при проведении реакции $[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\text{ScMe}_2$ с $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в бромбензоле. При действии на комплекс **90** аренов, обладающих по сравнению с бромбензолом более высокой основностью (C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), последние замещают молекулу PhBr в координационной сфере атома металла.



$\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

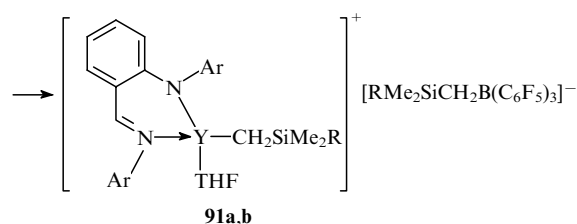
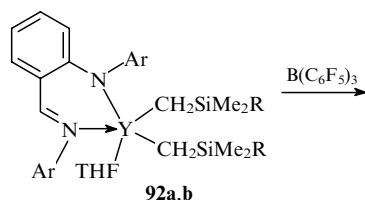
В работе¹²² описаны реакции диалкильных комплексов скандия $[\text{ArNC}(\text{R}^1)\text{CHC}(\text{R}^1)\text{NAr}]\text{ScR}_2^2$ ($\text{R}^1 = \text{Me}$, Bu^t ; $\text{R}^2 = \text{Me}$, CH_2SiMe_3 , CH_2Bu^t) с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{BPF})$ (BPF — перфторированный бифенил-2,2'-диол, C_{12}F_8), а также свойства образующихся катионных комплексов и динамика составляющих их контактных ионных пар. Авторы обнаружили, что катионные производные менее объемных β -дикетиминатных лигандов с метильными заместителями у иминных атомов углерода менее устойчивы: в растворе в толуоле происходит перенос одной из C_6F_5 -групп с атома бора на атом металла (схема 9). Для комплексов с Bu^t -замещенными β -дикетиминатными лигандами подобный перенос не характерен, при комнатной температуре эти соединения достаточно устойчивы, однако реакция металлирования метильной группы изопропилового радикала протекает при повышенных температурах (308–323 К).

Схема 9



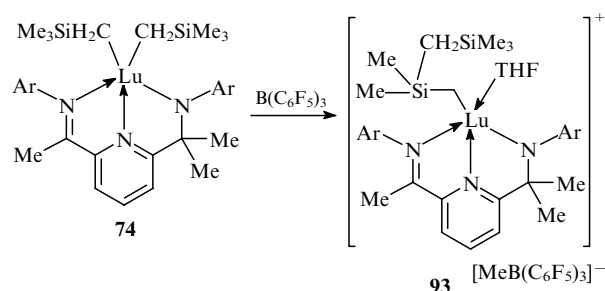
$\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Bu}^t$.

Катионные металлоорганические производные иттрия **91**, содержащие анилидо-иминный лиганд, были получены в результате переноса одной из групп $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) комплексов **92** на $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.¹⁰⁴



$\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R} = \text{Me}$ (a), Ph (b).

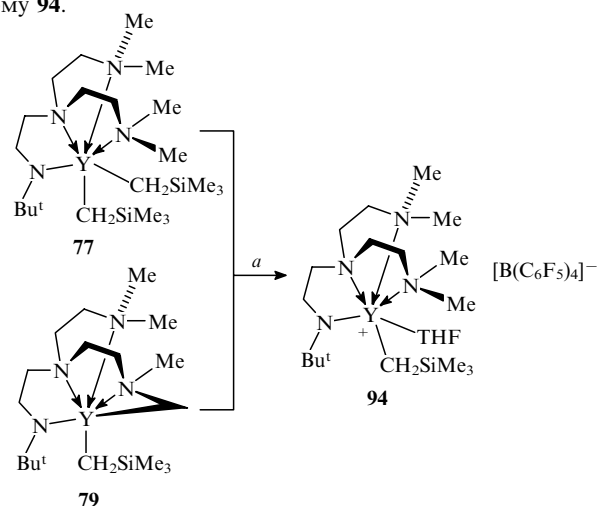
Как было показано в работе¹¹⁰, взаимодействие соединений, содержащих две связи $\text{M}-\text{C}$, с кислотами Льюиса может проходить и более сложно. Так, реакция комплекса лютеция **74** с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в ТГФ протекает с отрывом одной из метильных групп от группировки SiMe_3 и образованием новой связи $\text{Si}-\text{C}$; в результате формируется фрагмент $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ в комплексе **93**.¹¹⁰



$\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Образование катионного производного $[(\text{MAC})\text{Y} \cdot \text{CH}_2\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ при действии $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ на комплекс **80** в ТГФ было подтверждено методом мультинуклеарной спектроскопии ЯМР. Соединение чрезвычайно неустойчиво при комнатной температуре и распадается за несколько минут с выделением тетраметилсилана.¹¹⁵

Авторы работы¹¹³ обнаружили, что при действии кислоты Брёнстеда $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ на комплексы **77** и **79** протонирование проходит по-разному (по связи $\text{Y}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ или $\text{Y}-\text{CH}_2\text{N}$ для соединений **77** и **79** соответственно), но приводит к одному катионному производному **94**.



$\alpha - [\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

IV. Гидридные комплексы

Гидридные комплексы редкоземельных металлов металлоценового типа продемонстрировали уникальную реакционную способность¹²³ и до настоящего времени остаются одним из наиболее перспективных классов соединений с

точки зрения применения в катализе. Большинство известных гидридных комплексов РЗЭ димерны.^{3, 123} Единственный надежно охарактеризованный мономерный гидрид $[1,3,4\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2]_2\text{CeH}$, содержащий объемные цикlopentadiенильные лиганды, был описан лишь в 2005 г.¹²⁴ Для синтеза гидридных производных наиболее часто применяют реакции расщепления σ -связи $\text{Ln}-\text{C}$ под действием молекулярного водорода^{125, 126} или фенилсилана.¹²⁷

Пост-металлоценовый этап в развитии химии гидридных комплексов РЗЭ начался сравнительно недавно. Первым и на протяжении длительного времени единственным примером гидрида, не содержащего цикlopentadiенильных лигандов, был бензамидинатный комплекс **10**, полученный при гидрогенолизе соединения **2** при давлении 3 атм и температуре 40°C в бензоле (см. схему 1).

Комплекс **10** достаточно устойчив в растворах в углеводородных растворителях до 100°C, однако реагирует с $\text{C}-\text{O}$ -связью ТГФ; он также присоединяется по кратным связям $\text{C}-\text{N}$ ацетонитрила и пиридина с образованием соединений $[\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Y}(\mu\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{Me})_2]$ и $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Y}(\text{py})]$ соответственно. Реакция соединения **10** с α -пиколином протекает с активацией связи $\text{C}-\text{H}$ и образованием комплекса $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Y}(\eta^2\text{-(C,N)-2-CH}_2\text{NC}_5\text{H}_4)]$.²⁶ Взаимодействие комплекса **10** 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 $[\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Sc}(\mu\text{-H})_2]$ (**11a**) был получен²⁷ по реакции соответствующего алкильного комплекса **11** с H_2 (бензол или гексан, 1 атм, 20°C). Соединения $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{ScMe}(\text{THF})]$ и $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{ScMes}]$ реагируют с H_2 с образованием гидрида **11a** только при повышенной температуре (70°C). Комплекс **11a** устойчив в растворе в дейтеробензоле; признаков распада не было обнаружено даже после нагревания при 60°C в течение суток. Соединение **11a** не вступает в реакцию обмена с D_2 . Димерная структура этого комплекса достаточно прочна, диссоциации не наблюдается даже при обработке ТГФ. Присоединение комплекса **11a** по тройной связи толана приводит к соединению $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{ScC}(\text{Ph})=\text{CHPh}]$.

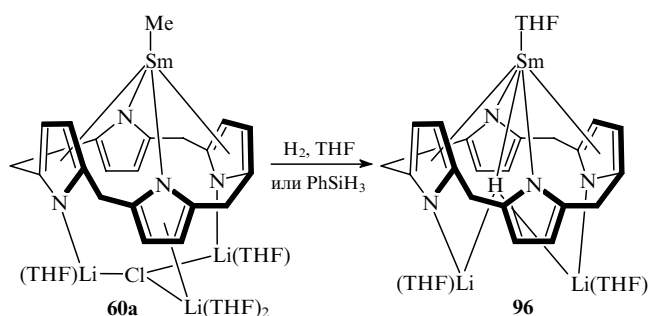
Гидрид лютеция $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NPr}^i)_2\}_2\text{Lu}(\mu\text{-H})_2]$ (**95**), стабилизированный гуанидинатными лигандами и не содержащий координированных оснований Льюиса, был получен¹²⁸ по реакции комплекса $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NPr}^i)_2]_2\text{LuCH}_2\text{SiMe}_3$ с PhSiH_3 (в соотношении 1 : 1) в гексане. От других производных бисуанидинатного ряда это соединение отличается несимметричной координацией гуанидинатных лигандов в двух фрагментах $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NPr}^i)_2]_2\text{Lu}$.

Алкильные комплексы иттрия **17a, b** легко вступают в реакцию с фенилсиланом в бензоле при комнатной температуре с образованием гидрида **18**. Этот гидрид может быть также получен гидрогенолизом соединений **17a, b** при повышенном давлении и комнатной температуре в дейтеробензоле. При выдерживании гидрида **18** в растворе в ТГФ- d_8 наблюдался обмен гидридных лигандов на дейтерий из растворителя. Комплекс **18** в ТГФ присоединяется по кратным связям $\text{C}=\text{C}$ этилена и гекс-1-ена, образуя соответствующие алкильные комплексы (см. схему 2).

В работе³⁷ сообщалось, что гидрогенолиз комплекса $[2,6\text{-Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^i\text{-2,6}]\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ в толуоле при давлении H_2 1.5 атм протекает крайне необычно. Кроме гидрирования связей $\text{Y}-\text{C}$ наблюдалось также внедрение H_2 по одной из двух связей $\text{Y}-\text{N}$ двух диамидных лигандов и образование трехъядерного комплекса $[\text{Y}_3\{2,6\text{-Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^i\text{-2,6}\}_2\{2,6\text{-Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^i\text{-2,6}\}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2(\text{THF})]$.

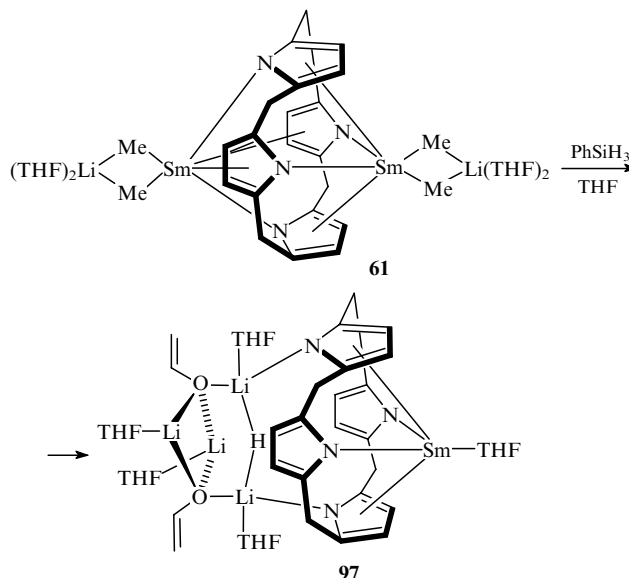
μ_3 -Мостиковая координация гидридного лиганда, связывающего атом самария и два атома лития, наблюдалась⁸²

также в гидридном комплексе **96**, содержащем каликспирольный лиганд. Комплекс **96** может быть получен из метильного производного **60a** либо гидрогенолизом в ТГФ при комнатной температуре, либо обработкой фенилсиланом.

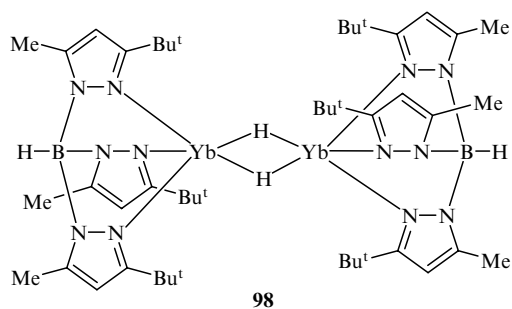


Расстояние $\text{Sm}-\text{H}$ в комплексе **96** составляет 2.25(7) Å, что существенно больше соответствующих длин связей в известных димерных гидридах самария металлоценового ряда (2.05 Å).¹²⁹ Комплекс устойчив в растворе в ТГФ при комнатной температуре в течение нескольких недель или нескольких часов при 60°C. Соединение **96** быстро реагирует с этиленом при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием винильного производного и выделением водорода.

Гетеробиметаллический пятиядерный гидридный комплекс **97** был получен с выходом 10% при обработке метильного комплекса самария **61** фенилсиланом в ТГФ при комнатной температуре, его строение было установлено методом РСА. Комплекс содержит два фрагмента $\text{LiOCH}=\text{CH}_2$, образующихся, вероятно, в результате разрыва молекулы ТГФ при действии двух молекул MeLi .⁸³ Из реакционной смеси был выделен также второй гидридсодержащий продукт $(\text{Et}_8\text{-calix-pyrrole})\text{Sm}(\text{H})\text{Li}_2(\text{THF})_6$, который, однако, не был надежно охарактеризован.

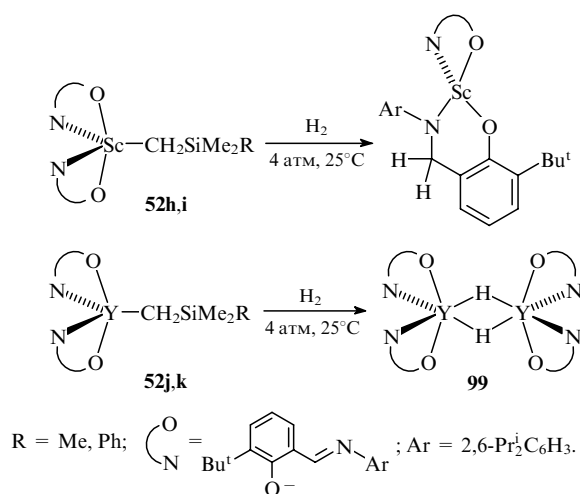


В настоящее время известен единственный гидридный комплекс лантанида в степени окисления +2 (соединение **98**), который был получен¹³⁰ при использовании трис(пиразолил)боратных лигандов (TPB-Me, Buⁱ) в качестве стабилизирующего координационного окружения.



98

Установлено,^{69,71} что гидрогенолиз алкильных комплексов **52h–k**, стабилизированных салицилальдиминатными лигандами **L**, протекает различно в зависимости от природы металла. Так, в случае скандия образующийся гидрид сразу же присоединяется по связи C=N одного из лигандов **L**, тогда как в случае иттрия удается выделить димерный гидрид **99**. Последний инертен по отношению к этилену.



Исследование реакции комплекса **34** с водородом показало образование centrosymmetrical димерного гидрида $[\{Me_2Si(NBu^t)(OBu^t)\}_2Y(\mu-H)]_2$, который был зафиксирован⁵⁰ в реакционной смеси методом ЯМР 1H . Однако выделить гидридный комплекс не удалось, поскольку в растворе он диспропорционирует с образованием соединения $[Me_2Si(NBu^t)(OBu^t)]_3Y$.

Реакции комплексов **84b,c** с водородом протекают с элиминированием соответствующих алканов, однако гидриды в реакционной смеси зафиксированы не были, а спектры ЯМР ^{31}P свидетельствуют о присутствии сложной смеси продуктов.¹¹⁷

Попытка синтеза дигидридного комплекса иттрия по реакции диметильного производного $(TPB-Me_2)YMe_2(THF)$ с H_2 при давлении 8 атм и температуре $0^\circ C$ приводит к термически неустойчивому комплексу, который был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии.¹¹⁴

V. Неметаллоценовые металлоорганические производные редкоземельных металлов в катализе превращений ненасыщенных субстратов

1. Катализ полимеризации олефинов и диенов

Гидридный комплекс иттрия **10** при $65^\circ C$ и давлении 4 атм в дейтеробензоле катализирует полимеризацию этилена.^{25,26} Повышение давления мономера до 70 атм приводит к увеличению эффективности процесса, однако в целом активность

остается низкой $(4 \text{ (г ПЭ)} \cdot (\text{ммоль катализатора})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1})$. Полученный полиэтилен имеет молекулярные массы $M_w = 2.399 \cdot 10^5$, $M_n = 4.63 \cdot 10^4$ и высокую полидисперсность ($M_w/M_n = 5.2$). Следует отметить, что при исследовании реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР 1H не обнаружены другие металлоорганические производные иттрия кроме комплекса **10**. Бензильный комплекс иттрия **1** также инициирует полимеризацию этилена, однако его активность еще ниже, чем активность гидрида **10**. Оба комплекса не катализируют полимеризацию пропилена и гекс-1-ена. Следов продуктов олигомеризации или образования аллильных комплексов не было обнаружено даже при $80^\circ C$. Скандиевый аналог **11a** оказался²⁷ практически неактивным в полимеризации этилена и пропилена.

Диалкильное производное иттрия **68a** с объемным амидинатным лигандом в присутствии активатора $[PhNMe_2H]$. $[B(C_6F_5)_4]$ инициирует полимеризацию этилена при $50^\circ C$ и давлении мономера 5 атм с высокой скоростью.¹⁰² При времени полимеризации 5 мин молекулярная масса полимера M_w составила $4.3 \cdot 10^5$, а через 30 мин — $1.211 \cdot 10^6$ 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 β -элиминирования. Авторы отмечают, что эффективность катализатора снижается со временем; так, при времени реакции 5 мин производительность катализатора составила $1037 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, тогда как через 30 мин — лишь $400 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Следует отметить, что шестикоординационный аналог соединения **68a**, содержащий дополнительную молекулу ТГФ в координационной сфере металла, в аналогичных условиях абсолютно неактивен в полимеризации этилена. Однако добавка частично гидролизованного $AlBu_3$ (ТІВАО) к его смеси с $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ приводит к образованию каталитических систем, активных в полимеризации этилена (производительность $2670 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.1$). В присутствии ТІВАО M_w полимера несколько ниже, а полидисперсность выше (~ 2), чем в отсутствие этой добавки.

Исследования каталитической активности в полимеризации этилена были проведены¹⁰³ для серии диалкильных амидинатных комплексов **68b–f** в присутствии $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ и ТІВАО при $30^\circ C$ и давлении мономера 5 атм. Установлено, что каталитическая активность образующихся систем сильно зависит от величины ионного радиуса атома металла. Скандий, имеющий самый маленький ионный радиус, равно как и лантан, имеющий самый большой радиус в ряду РЗЭ, показали низкие активности. Активности порядка $3000 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ наблюдались для металлов, имеющих средние значения ионных радиусов (Y, Gd). Полиэтилен, полученный в присутствии этих катализаторов, характеризуется высокой молекулярной массой ($M_w = 1.5 \cdot 10^6$) и полидисперсностью $M_w/M_n \approx 2$. Авторы исследования пришли к выводу, что основным механизмом переноса цепи в данной системе является перенос алкильного радикала на атом Al. Следует отметить, что комплекс лютеция, имеющего маленький ионный радиус, показал среднюю активность $(342 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1})$ и привел к продукту с низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.4$), что свидетельствует об отсутствии процесса переноса цепи в отличие от систем с комплексами металлов, имеющих большие ионные радиусы.

Гидрид лютеция **95**, стабилизированный гуанидинатными лигандами, катализирует¹²⁸ полимеризацию этилена, однако его эффективность оказалась невысока. Комплекс **95** относится к немногим производным РЗЭ, инициирующим полимеризацию пропилена (активность составила $3.9 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$). Соединение **95** позволяет

также полимеризовать стирол при комнатной температуре и получать полимер с высокой молекулярной массой $M_w = 1.25 \cdot 10^6$ и достаточно низкой полидисперсностью $M_w/M_n = 1.54$.

Гетеробиметаллические бис(гуанидинато)алкильные комплексы **59b,c** инициируют полимеризацию⁷⁹ 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 (~ 2), которая возрастает с увеличением температуры. Исследование микроструктуры полученных полимерных образцов показало, что они преимущественно атактические, однако в зависимости от температуры полимеризации макромолекулы содержат от 53 (70°C) до 28% (85°C) синдиотактических фрагментов.

Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу комплексов РЗЭ с β -дикетиминатными лигандами, число сообщений об их каталитической активности крайне ограничено. Диметильный комплекс скандия **73c** в присутствии активатора $B(C_6F_5)_3$ или $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ и полиметилалюмоксана (МАО) в качестве сокатализатора при 50°C продемонстрировал¹²⁰ высокую каталитическую активность в полимеризации этилена $(300–1200 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1})$. Этот комплекс позволяет получать полиэтилен с высокой молекулярной массой $((0.851–1.866) \cdot 10^6)$ и достаточно узким молекулярно-массовым распределением (ММР) ($M_w/M_n = 1.7–2.2$). При использовании аналогичного комплекса, содержащего Cl-лиганды вместо Me-групп, в присутствии МАО каталитическая активность системы снижается и составляет $9.9 \cdot 10^4 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (полиэтилен имеет $M_w = 1.357 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 2.2$).

Алкильные и гидридные комплексы иттрия **17a,b** и **18**, содержащие дианионный лиганд DADMB, оказались малоактивными в полимеризации этилена.³⁵

При исследовании диалкильных комплексов иттрия, стабилизированных моноанионными тетраденатными N-донорными лигандами (L), в полимеризации этилена установлено¹¹¹ решающее влияние природы лиганда на каталитическую активность катионных комплексов, образующихся в системах $LY(CH_2SiMe_3)_2–[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$. Так, комплексы **75a,b**, содержащие 1,4,7-триазаацклононановый лиганд, в присутствии $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ оказались¹¹¹ активными катализаторами полимеризации этилена (толуол, 30–80°C, 5 атм), их производительность составила $(0.70–1.79) \cdot 10^3 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Образцы полученного полиэтилена имели высокую полидисперсность ($M_w/M_n = 4.0–6.0$). Кроме того, в течение достаточно короткого времени (10–15 мин) катализаторы теряли 25–30% первоначальной активности. В отличие от комплексов **75a,b** соединение **77** с аналогичным координационным окружением атома иттрия, но иным по строению N,N-донорным лигандом в присутствии активатора $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ инертно по отношению к этилену. При использовании в качестве активатора $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, не образующего в ходе реакции с диалкильными комплексами свободного основания Льюиса $PhNMe_2$, комплекс **77** катализирует полимеризацию этилена (толуол, 50°C, 5 атм), однако теряет каталитическую активность в течение 4 мин.¹¹³

Диалкильные и диарильные комплексы иттрия, содержащие диметильные трис(пирозолил)боратные лиганды $(TPB-Me_2)$, $(TPB-Me_2)YR_2(THF)$ ($R = Me, Bu^t, CH_2SiMe_3, Ph$), катализируют полимеризацию этилена, приводя к образованию линейного полимера с высокими молекулярной массой (до $2 \cdot 10^6$) и полидисперсностью $(2.50–4.14)$.¹¹⁴

Комплекс с $R = Bu^t$ оказался наиболее активным (общее число каталитических циклов составило 1932).

Диалкильный комплекс иттрия **81** инициирует полимеризацию этилена, но инертен по отношению к пропилену и бутадиену.⁸⁷

Обработка алкоксида неодима $Nd_3(\mu_3-OBu^t)_2(\mu_2-OBu^t)_3 \cdot (OBu^t)_4(THF)_2$ (см.^{62,131}) диалкилмагниевыми соединениями приводит к образованию систем, способных катализировать полимеризацию этилена. Проведение полимеризации при 0°C и давлении мономера 1 атм в присутствии этих катализаторов и фенилсилана или H_2 приводит к образованию низкомолекулярных полиолефинов (активности $5–20 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) (см.¹³¹).

Комплексы **32a,b** (см.⁴⁹), **35** (см.⁵²), **54** (см.⁷³) оказались неактивны в инициировании полимеризации этилена.

Гетеробиметаллический дииминопиридиновый комплекс $[2,6-\{2,6-Pr_2C_6H_3NC(=CH_2)\}_2C_5H_3N]Nd(\mu-Me)(\mu-Cl) \cdot [Li(THF)_2]$, содержащий мостиковые метильный и хлоридный лиганды, которые связывают атомы неодима и лития, оказался высокоактивным катализатором синтеза *cis*-полибутадиена, тогда как активность полностью метилированного аналога (с Me-группой, заменяющий атом Cl) была неожиданно намного ниже.³⁹

Каталитическая система, образующаяся при обработке алкоксида неодима $Nd_3(OBu^t)_9(THF)_2$ диалкилмагниевыми реагентами, оказалась малоэффективной в полимеризации бутадиена, тогда как системы на основе трис(феноксидов) $Nd(OC_6H_4Bu^t-2,6-Me-4)_3(THF)_n$ ($n = 0, 1$) позволяют вести полимеризацию бутадиена в «живом» режиме, получая полимер с низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.3$) и содержанием *trans*-звеньев до 95%.¹³² Указанные системы позволяют также синтезировать сополимеры бутадиена и стирола с молекулярной массой M_n до $5 \cdot 10^4$ и содержанием стирола 3–15%.

2. Катализ полимеризации полярных мономеров

а. Акриловые мономеры

Алкильные комплексы иттрия и самария **13**, **14a,b** были исследованы³² в качестве инициаторов полимеризации метилметакрилата (ММА). Соединения **13** и **14a** показали высокую каталитическую активность и изоспецифичность при полимеризации ММА как в блоке, так и в растворе. Соединение **14a** продемонстрировало отличные результаты с точки зрения стереорегулярности полимерного продукта в широком интервале температур (–40–+65°C), однако с повышением температуры изотактичность полученных образцов полиметилметакрилата (ПММА) несколько уменьшается. Полимеризация в блоке, инициированная комплексом **14a**, приводит к изотактическому полимеру с очень высокой молекулярной массой ($M_n = 1.41 \cdot 10^6$) и низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.31$). Комплекс иттрия **13** показал заметно меньшую селективность, однако ММР по-прежнему оставалось достаточно узким (1.24–1.98). Следует отметить, что метильный комплекс **14b** оказался абсолютно неактивен в полимеризации ММА.

Комплекс скандия с триденатным диаминозамещенным пиридиновым лигандом $(BDPPpyr)ScCH_2SiMe_3(THF)$ (см. раздел II.1.6) катализирует³⁸ полимеризацию ММА при 40°C в толуоле с высокой скоростью, приводя к образованию ПММА с молекулярными массами $M_w = 1.29 \cdot 10^5$, $M_n = 8.1 \cdot 10^4$ и низким значением полидисперсности ($M_w/M_n = 1.6$). Аналогичные комплексы иттрия и лютеция, имеющих большие ионные радиусы, продемонстрировали очень низкую активность, тогда как производные других лигандов, изученных в работе³⁸, оказались неактивны.

Гетеробиметаллические комплексы неодима и иттербия **58a,b** инициируют полимеризацию ММА⁷⁸ с хорошими скоростями даже при -78°C . Полученные образцы ПММА имеют преимущественно синдиотактическую структуру, высокую молекулярную массу ($>10^4$) и полидисперсность в интервале 1.61–1.93.

Бисуанидинатный комплекс неодима **59b** оказался эффективным катализатором полимеризации ММА при 40°C . Полученный полимер⁸⁰ имел молекулярную массу $10.8 \cdot 10^4$ и полидисперсность 2.16.

Использование системы $\text{Nd}_3(\mu_3\text{-OBu}^t)(\mu_2\text{-OBu}^t)_3(\text{OBu}^t)_4 \cdot (\text{THF})_2 - (\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ позволяет получать блок-сополимеры полиэтилена и ПММА,¹³¹ а системы $\text{Nd}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Bu}^t_2-2,6\text{-Me-4})_3$ и $\text{Nd}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Bu}^t_2-2,6\text{-Me-4})_3 - (\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Mg}$ (см.¹³²) проводить сополимеризацию бутадиена с глицидилметакрилатом, в результате которой также образуется полимер блочного строения.

6. ϵ -Капролактон и лактиды

Бисуанидинатные комплексы **59b,c** являются эффективными катализаторами полимеризации ϵ -капролактона.⁸⁰ В случае комплекса неодима **59b** при 20°C конверсия достигает 100% за 15 мин даже при соотношении мономер:инициатор = 1000 : 1; производное иттербия **59c** показало несколько меньшую активность. Образующийся полимер имеет высокую молекулярную массу ($M_n = (7.44 - 11.03) \cdot 10^4$), однако ММР достаточно широкое ($M_w/M_n = 1.92 - 2.96$).

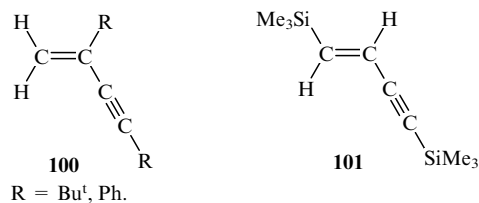
В работе⁸⁷ сообщалось, что алкильные комплексы иттрия **66**, **81** и лютеция **67**, содержащие феноксидные лиганды, инициируют полимеризацию ϵ -капролактона. Однако данных об активности катализаторов и свойствах образующихся полимеров авторы не приводят.

Использование комплекса скандия **82a** с фенокси-иминным лигандом позволяет проводить полимеризацию ϵ -капролактона с количественной конверсией за 1 мин при 0°C . Молекулярная масса образующегося полимера составила $7.1 \cdot 10^4$, а полидисперсность — 2.9.⁷² Несколько меньшую активность продемонстрировал⁷⁵ комплекс **56b**, однако образующийся полиэфир имел заметно более низкие полидисперсность ($M_w/M_n = 1.49$) и молекулярную массу ($M_n = 5.05 \cdot 10^4$). Родственный бисфенолятный комплекс **54** инициирует «живую» полимеризацию рацемического лактида с высокой скоростью и позволяет получать преимущественно гетеротактический полимер.¹³³

3. Каталитическое образование связи C—C (димеризация алкинов)

При исследовании каталитической активности комплексов иттрия **1**, **2**, **10** в реакции димеризации терминальных алкинов было обнаружено,²⁶ что в отличие от систем с катализаторами металлоценового ряда^{134,135} направление процесса сильно зависит от размера заместителя при тройной связи субстрата. Так, в случае алкинов $\text{RC}\equiv\text{CH}$ с небольшими заместителями ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}^i$) димеризация не наблюдалась даже при длительном нагревании (80°C), тогда как алкины с объемными заместителями ($\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3, \text{Bu}^t$) в аналогичных условиях димеризуются. Следует отметить, что скорость димеризации алкинов при катализе амидинатными комплексами **1**, **2**, **10** намного ниже, чем при использовании комплексов бис(циклопентадиенильного) типа.¹³⁴ Региоселективность реакции также зависит от природы алкина: соединения $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ и $\text{Bu}^t\text{C}\equiv\text{CH}$ димеризуются селективно по типу «голова к хвосту» с образованием 2,4-дизамещенных бут-1-ен-3-инов **100**, а в случае $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ селективность обратная и в реакции образуется исключительно 1,4-замещенный

продукт присоединения по типу «голова к голове» — $\text{trans-Me}_3\text{SiC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**101**).

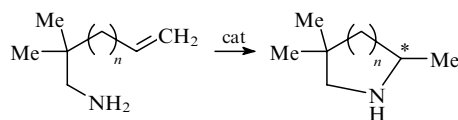


Катионный комплекс $[\text{LLa}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, полученный при действии $[\text{PhNMMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ на комплекс $\text{LLa}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**75c**), был использован *in situ* в катализе димеризации фенилацетилена. При 50°C реакция протекает с большой скоростью и очень высокой селективностью, приводя к *cis*-1,4-дифенилбут-1-ен-3-ину с выходом 99%.¹¹²

4. Каталитическое образование связи C—N (гидроаминирование алкенов)

Каталитическое гидроаминирование алкенов и алкинов, заключающееся в присоединении аминов по кратным связям ненасыщенных субстратов, является чрезвычайно удобным, экономным и экологически чистым методом синтеза азотсодержащих соединений.^{14,136,137} Органические производные РЗЭ относятся к числу наиболее перспективных катализаторов, позволяющих 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.^{15,16}

Алкильные комплексы лантана **48** и **49**, содержащие хиральный лиганд *Virphen*, оказались эффективными катализаторами реакции гидроаминирования — циклизации 2,2'-диметилпент-4-ениламина и гекс-5-ениламина при комнатной температуре, причем активность мономерного комплекса **49** почти в два раза выше активности димера **48**.⁶⁶

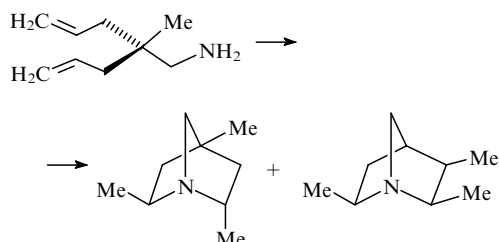


$n = 1, 2.$

К сожалению, энантиоселективность комплексов **48** и **49** невелика, и реакция приводит к рацемической смеси гетероциклов. Использование лигандов Binol-SiAr_3 с объемными заместителями Ar_3Si в положениях 3 и 3' (комплексы **50**, **51**), позволяет не только сохранить высокую активность гидроаминирования, но и существенно повысить энантиоселективность реакции (до 95%).^{67,68} В присутствии этих комплексов циклизация аминопентенов идет с высокой скоростью уже при комнатной температуре, а для аминогексенов реакцию необходимо проводить при повышенной температуре ($60 - 100^{\circ}\text{C}$). Каталитическая активность рассматриваемых комплексов увеличивается с ростом ионного радиуса металла. Соединение **51** катализирует гидроаминирование стирола пропиламином при 60°C , причем присоединение идет против правила Марковникова.⁶⁸

Комплексы иттрия **28a-c** также продемонстрировали высокую активность в катализе гидроаминирования — циклизации различных аминоалкенов и аминоалкинов.⁴³ Электроноакцепторный эффект дихлорфенильных заместителей (соединение **28c**) увеличивает устойчивость катализатора к деградации путем протонлиза, что выражается в его повы-

шенной активности в реакциях циклизации пент-4-ениламина и 5-фенилпент-4-иниламина. Использование комплексов **28a** и **28c** 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.



В работе ¹³⁸ сообщается об использовании металлоорганических комплексов скандия с салицилальдиминатными и β-кетиминатными лигандами для инициирования реакции гидроаминирования – циклизации aminoalkинов и aminoalkенов. В этой же работе приводится первый пример катионной системы (соединение **88**), иницирующей внутримолекулярное гидроаминирование.

Комплексы **52i**, **73c** и **52I** (L = Sn, Ar = Mes, R = Ph) катализируют реакцию гидроаминирования – циклизации 5-фенилпент-4-иниламина (25°C для комплексов **52i**, **1** и 65°C — для **73c**), приводящую к замещенному пирролину с количественным выходом. Однако указанные комплексы неактивны в катализе межмолекулярной реакции гидроаминирования гекс-1-ина алифатическими аминами. Комплекс **52i**, содержащий лиганды с объемным диизопропилфенильным заместителем при иминном атоме азота, оказался неактивен в гидроаминировании 2,2-дифенилпент-4-ениламина. Однако уменьшение объема лиганда при переходе к мезитильным заместителям (комплекс **52I**) приводит к появлению каталитической активности: реакция проходит с полной конверсией при 65°C за 2 ч. β-Дикетиминатный комплекс **73c** катализирует гидроаминирование 2,2-дифенилпент-4-ениламина при комнатной температуре, однако с низкой скоростью. Увеличить активность катализатора в ~60 раз при уменьшении загрузки катализатора вдвое удалось при переходе к катионному производному **88**. Использование этого катионного комплекса позволяет также проводить циклизацию аминокексенов, проходящую, как правило, сложнее, чем у аминокпентенов.

5. Каталитическое образование связи C – Si (гидросилилирование алкенов)

Метильный и гидридный комплексы иттрия **17a** и **18** способны катализировать образование фенилэтилсилана из этилена и PhSiH₃ при комнатной температуре и давлении этилена 0.35 атм.¹³⁹ Гидросилилирование гекс-1-ена, стирола и норборнена с помощью PhSiH₃ проходит в присутствии комплекса **17a**, тогда как в случае циклогексена, α-метилстирола и *транс*-стильбена реакция не идет. В присутствии этого комплекса наблюдалось присоединение вторичного силана PhMeSiH₂ лишь к гекс-1-ену и стиrolу, причем алифатические алкены преимущественно дают продукты антимарковниковского присоединения, тогда как при гидросилилировании стирола преобладающим продуктом являются бензилсилановые производные. Комплекс **17a**, содержащий энантимерно чистый (*S*)-бифенильный лиганд, показал высокую энантиоселективность в катализе гидросилилирования норборнена фенилсиланом (*ee* 90.4%).

Комплексы лантана **48** и **49** (см.⁶⁶) катализируют гидросилилирование гекс-1-ена, стирола и норборнена фенилсиланом при 60°C, при этом каталитическая активность

мономерного комплекса **49**, как правило, ниже активности димерного комплекса **48**, не содержащего координированных молекул ТГФ. Гидросилирование стирола протекает с высокой скоростью и селективностью, давая преимущественно продукт присоединения по правилу Марковникова. Неожиданно скорости гидросилилирования гекс-1-ена и норборнена оказались существенно ниже скорости гидросилилирования стирола. Обе реакции стереоселективны и приводят исключительно к продукту 1,2-присоединения для гекс-1-ена и *экзо*-аддукту для норборнена.

6. Каталитическое образование связи C – B (гидроборирование алкенов)

Комплексы иттрия **1**, **2** и **10** бисамидинатного ряда^{12,26} катализируют гидроборирование гекс-1-ена катехолбораном, однако их активность намного ниже активности комплекса (η⁵-C₅Me₅)₂LaCH(SiMe₃)₂.¹³ Во всех случаях наблюдалась дезактивация катализатора, предположительно в результате реакции катехолборана с бензамидинатными лигандами. Каталитическая активность комплексов **1**, **2** и **10** существенно выше активности иттриевых катализаторов металлоценового типа.

* * *

Представленный в обзоре материал наглядно демонстрирует, что последнее десятилетие оказалось очень плодотворным в плане поиска новых лигандных систем, альтернативных циклопентадиенильной и способных стабилизировать высокореакционноспособные металлоорганические производные редкоземельных металлов. Прогресс, достигнутый в этой области, подтверждает широкие возможности манипулирования реакционной способностью комплексов редкоземельных металлов, содержащих связи M – C и M – N, путем соответствующего дизайна лигандных систем и координационной сферы центрального атома, а также огромный потенциал этих соединений в катализе различных превращений ненасыщенных субстратов. Можно ожидать, что дальнейший прогресс в области каталитического применения металлоорганических соединений РЗЭ будет определяться развитием химии их гидридных и катионных комплексов.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32390), Фонда содействия отечественной науке, Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракт № 02.513.11.3029).

Литература

1. F.A.Cotton, G.Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. (IVth Ed.). Wiley, New York, 1980. P. 23
2. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
3. M.N.Bochkarev, L.N.Zakharov, G.S.Kalinina. *Organoderivatives of Rare Earth Elements*. Kluwer Academic, 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 (1990)
6. G.Jeske, H.Lauke, H.Mauermann, H.Schumann, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8111 (1985)
7. W.J.Evans, I.Bloom, W.E.Hunter, J.L.Atwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1401 (1983)
8. Z.M.Hou, Y.Wakatsuki. *Coord. Chem. Rev.*, **231**, 1 (2002)
9. H.Yasuda. *J. Organomet. Chem.*, **647**, 128 (2002)
10. Y.Nakayama, H.Yasuda. *J. Organomet. 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. A: Chem.*, **95**, 121 (1995)
13. K.N.Harrison, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9220 (1992)
14. T.E.Müller, 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.N.Kawaoka, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6311 (2005)
18. A.N.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.Edelmann, 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 (1996)
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.A.Yap, D.S.Richeson. *Organometallics*, **20**, 706 (2001)
30. A.A.Trifonov, D.M.Lyubov, E.A.Fedorova, G.K.Fukin, H.Schumann, S.Muhle, 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.Herdtwack, R.Anwander. *Organometallics*, **22**, 1212 (2003)
39. H.Sugiyama, 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.Maisse-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.Arnaud-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, T.S.Haddad, D.J.Berg. *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. Commun.*, 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.D.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, A.G.Orpen, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987)
65. C.J.Schaverien, N.Meijboom, A.G.Orpen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 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.McDonald. *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. F.Bonnet, A.C.Hillier, A.Collins, S.R.Dubberley, P.Mountford. *Dalton Trans.*, 421 (2005)
75. Y.Yao, M.Ma, X.Xu, Y.Zhang, Q.Shen, W.-T.Wong. *Organometallics*, **24**, 4014 (2005)
76. O.Runte, T.Priermeier, R.Anwander. *Chem. Commun.*, 1385 (1996)
77. H.Schumann, J.Winterfeld, E.C.E.Rosenthal, H.Hemling, L.Esser. *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. X.Y.Luo, Y.M.Yao, Q.Shen, K.B.Yu, L.H.Weng. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 318 (2003)
81. C.J.Schaverien. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 458 (1991)
82. T.Dubé, S.Gambarotta, G.P.A.Yap. *Organometallics*, **19**, 121 (2000)
83. T.Dubé, S.Gambarotta, G.P.A.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. Organomet. Chem.*, **569**, 89 (1998)
89. P.Shao, D.J.Berg, G.W.Bushnell. *Inorg. Chem.*, **33**, 6334 (1994)
90. W.J.Evans, R.Anwander, J.W.Ziller, S.I.Kraw. *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.Herdtwack, R.Anwander, G.Eikerling, W.Scherer. *Organometallics*, **22**, 499 (2003)

95. W.J.Evans, T.J.Boyle, J.W.Ziller. *J. Am. Chem. Soc.*, **15**, 5084 (1993)
96. A.Fischbach, F.Perdih, P.Sirsch, W.Scherer, R.Anwander. *Organometallics*, **21**, 4569 (2002)
97. A.Fischbach, F.Perdih, E.Herdweck, R.Anwander. *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. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. (Ed. B.R.King). Wiley, Oxford, 2005. P. 4878
102. S.Bambirra, D.van Leusen, A.Meetsma, B.Hessen, J.H.Teuben. *Chem. Commun.*, 522 (2003)
103. S.Bambirra, 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.Kuzmina, J.A.K.Howard. *Organometallics*, **16**, 4041 (1997)
128. A.A.Trifonov, E.A.Fedorova, G.K.Fukin, M.N.Bochkarev. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4396 (2004)
129. Y.K.Gunko, 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. Mol. Catal. A: Chem.*, **182**, 525 (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, R.D.Rogers. *Organometallics*, **12**, 2609 (1993)
135. A.D.Horton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 185 (1992)
136. M.Nobis, B.Driessen-Hölscher. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 3983 (2001)
137. F.Pohlki, S.Doye. *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 104 (2003)
138. F.Lauterwasser, P.G.Hayes, S.Bräse, W.E.Piers, L.L.Schafer. *Organometallics*, **23**, 2234 (2004)
139. T.I.Gountchev, T.Don Tilley. *Organometallics*, **18**, 5661 (1999)

NON-METALLOCENE RARE-EARTH ORGANOMETALLIC DERIVATIVES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND APPLICATION IN THE CATALYSIS OF TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED SUBSTRATES

A.A.Trifonov

G.A.Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences
49, Ul. Tropinina, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)462–7497

The post-metallocene period of development of the chemistry of rare-earth organometallic compounds is analysed. The synthesis, structures and reactivities of complexes containing metal–carbon and metal–hydrogen bonds and stabilised by N-, P, and O-donor ligands are considered. The catalytic activities of these compounds in alkene polymerisation, hydroamination, hydrosilylation and hydroboration are discussed.

Bibliography — 139 references.

Received 9th January 2007