На правах рукописи

ФАЮМИ АХМАД

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПИНЦЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, в Лаборатории металлокомплексного катализа.

Научный руководитель: **Трифонов Александр Анатольевич**,
доктор химических наук, д.х.н., член-корреспондент РАН, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Конченко Сергей Николаевич,**
д.х.н., заведующий Лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Ройтерштейн Дмитрий Михайлович,
к.х.н., доцент Базовой кафедры органической химии Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва.

Ведущая организация
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва.

Защита диссертации состоится "02" _июля_ 2021 г. в _10_ часов

на заседании диссертационного советаД 999.130.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте http://diss.unn.ru/ и в фундаментальной библиотеке ФГАУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан "___" _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор химических наук, профессор Гущин А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В течение последних двух десятилетий химия металлорганических производных редкоземельных металлов (РЗМ) получила мощный импульс к развитию благодаря их уникальной реакционной способности и каталитической активности. Металлорганические соединения РЗМ выступают в роли эффективных реагентов или катализаторов в реакциях активации обычно инертных sp^2- и sp^3-гибридных связей C–H, полимеризации алкенов и диенов, реакциях образования связей C−E (E = C, Si, N, P, B, S, O).

Вследствие большого ионного радиуса РЗМ, высокой электрофильности и льюисовской кислотности их ионов в металлорганической химии РЗМ широкое распространение получили полидентатные лиганды различной природы. Среди таких полидентатных лигандов особое место занимают пинцерные, для которых характерна тридентатная координация с ионами металла, обеспечивающая кинетическую стабильность образующихся металлокомплексов. Наряду с этим несомненным преимуществом пинцерных лигандов является легкая возможность модификации их электронных и стерических свойств путем варьирования природы центрального атома, связанного с металлоцентром ковалентной или координационной связью, природы боковых донорных групп, а также природы, длины и конформационной жесткости линкера между координационными сайтами лиганда. Варьирование этих параметров позволяет в широких пределах изменять геометрию и электронное строение металлокомплекса, тем самым модифицируя его реакционную способность.

Тридентатные пинцерные лиганды впервые были использованы в элементоорганической химии еще в 1976 году B.L. Shaw и к настоящему времени нашли широкое применение в химии d-переходных металлов. Комплексы d-переходных металлов, содержащие пинцерные лиганды, в сочетание с термической и кинетической стабильностью демонстрируют высокую активность в качестве гомогенных катализаторов различных органических превращений. В отличие от всесторонне изученных пинцерных комплексов d-переходных металлов, их аналоги на основе РЗМ до сих пор остаются малоисследованными.

В связи с этим синтез новых металлорганических и координационных соединений РЗМ, содержащих пинцерные лиганды различной природы, изучение координационных возможностей тридентатных пинцерных лигандов в комплексах РЗМ, изучение влияния координационного окружения металлоцентра на стабильность и реакционную способность металлокомплекса является актуальной фундаментальной задачей. С другой стороны разработка новых селективных катализаторов полимеризации изопрена и межмолекулярных реакций гидросилилрования алкенов и алкинов на основе пинцерных комплексов РЗМ является актуальной задачей и с прикладной точки зрения.

Цель работы: синтез, исследование строения, реакционной способности и люминесцентных свойств комплексов редкоземельных металлов, содержащих пинцерные лиганды различной природы.

Согласно поставленным целям, выделяются следующие **задачи**:

1. Разработка методов синтеза новых пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметанов, карбазола, пиридина и тиофена, содержащих имидазолильные донорные группы, а также дизамещенных дифенилметанов с фосфорсодержащими донорными группами.
2. Разработка методов синтеза металлорганических и координационных комплексов редкоземельных металлов с моноанионными и нейтральными пинцерными лигандами.
3. Изучение реакционной способности и каталитической активности металлорганических комплексов РЗМ в полимеризации изопрена и гидросилилировании алкенов и ацетиленов.
4. Исследование люминесцентных свойств полученных координационных комплексов редкоземельных металлов с нейтральными пинцерными лигандами.

Объекты исследования: пинцерные лиганды: бис(имидазолил)замещенные дифенилметан [4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2Me$-1)C_6H_3]$_2CH_2$, бензол 1,3-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_6H_4$, карбазол 3,6-*t*Bu$_2$-1,8-(($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_8H_4NH$, пиридин 2,6-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_5H_3N$, тиофен 2,5-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_4H_2S$; фосфорсодержащие дифенилметаны (4-*t*Bu-2-PPh$_2$-C_6H_3)$_2CH_2$, (4-*t*Bu-2-Ph$_2$P(X)-C_6H_3)$_2CH_2$ (X = O, S); гетеролептические алкильные комплексы {[4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2Me$-1)C_6H_3]$_2$CH}Ln(CH_2SiMe_3)$_2$(THF)$_n$ (Ln = Sc, Y); координационные комплексы Ln(III) [Ln{2,6-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_5H_3N$}$_3$](ClO_4)$_3$, содержащие нейтральные бис(имидазолил)пиридиновые лиганды 2,6-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_5H_3N$.

Методы исследования: состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Выход продуктов полимеризации изопрена определялся гравиметрическим методом. Молекулярно-массовое распределение полученных полимеров исследовалось методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Микроструктура полиизопренов определялась с помощью ЯМР-спектроскопии.

Научная новизна и практическая ценность работы

- Разработаны методы синтеза широкого ряда новых пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметана, карбазола и тиофена, содержащих имидазолильные группы, а также дизамещенных дифенилметанов с фосфорсодержащими донорными группами P(O)Ph$_2$ и P(S)Ph$_2$;
- Разработаны методы получения металлорганических и координационных соединений редкоземельных и щелочных металлов с моноанионными и нейтральными пинцерными лигандами.

- На основе имидазолил-замещенного дифенилметана получены редкие примеры гетеролептических алкильных комплексов Ln(III) {[4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2$Me-1)C_6H_3]$_2$CH}Ln(CH_2SiMe_3)$_2$(THF)$_n$, содержащих одновременно две различные связи Ln−C. Показано, что трехкомпонентные каталитические системы [Ln]/[Borate]/[Al*i*Bu$_3$] (Borate = [Ph_3C][B(C_6F_5)$_4$]; [HNMe_2Ph][B(C_6F_5)$_4$]) на их основе проявляют высокую активность в полимеризации изопрена, позволяя получать преимущественно 1,4-*цис*-полиизопрен (до 83%) и демонстрируя умеренный контроль над молекулярными массами и молекулярно-массовым распределением. Также показано, что алкильные комплексы {[4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2$Me-1)C_6H_3]$_2$CH}Ln(CH_2SiMe_3)$_2$(THF)$_n$ являются эффективными катализаторами реакций гидросилилирования терминальных алкенов и ацетиленов фенилсиланом.
- Синтезирована и структурно охарактеризована серия перхлоратов Ln(III) [Ln{2,6-($C_3H_2N_2$Me-1)$_2C_5H_3N$}$_3$](ClO_4)$_3$ (Ln = Eu, Tb, Dy, Er, Yb), содержащих три нейтральных пинцерных бис(имидазолил)пиридиновых лиганда. Показано, что введение бис(имидазолил)пиридиновых лигандов в координационную сферу ионов Ln(III) позволяет сенсибилизировать эмиссию ионов Eu и Tb.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтезирован ряд новых пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметана, бензола, карбазола, пиридина и тиофена с имидазолильными донорными группами;
- Использование дифенилметанидного лиганда, содержащего в *орто*-положениях фенильных колец имидазолильные донорные группы, позволяет получить термически стабильные гетероалкильные комплексы редкоземельных металлов {[4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2$Me-1)C_6H_3]$_2$CH}Ln(CH_2SiMe_3)$_2$(THF)$_n$ (Ln = Sc, Y);
- Гетероалкильные комплексы Sc и Y, содержащие [$NC_{sp3}N$] пинцерный дифенилметанидный лиганд, в сочетании с Al*i*Bu$_3$ и катионизирующими агентами [Ph_3C][B(C_6F_5)$_4$] (TB) или [PhNHMe_2][B(C_6F_5)$_4$] (HNB) образуют каталитические системы, способные инициировать полимеризацию изопрена с высокими скоростями, обеспечивая образование полиизопрена с высоким (до 83%) содержанием 1,4-*цис*-звеньев;
- Гетероалкильные комплексы Sc и Y, содержащие [$NC_{sp3}N$] пинцерный дифенилметанидный лиганд, продемонстрировали высокую каталитическую активность в межмолекулярных реакциях гидросилилирования терминальных алкенов и ацетиленов;
- На примере фосфорсодержащих дифенилметанов продемонстрировано влияние природы донорной группы (жесткое, либо мягкое основание Льюиса) на возможность получения дифенилметанидных производных редкоземельных металлов по реакции элиминирования алкана.

- Введение нейтрального [NNN] пинцерного 2,6-бис(имидазолил)пиридинового лиганда в координационную сферу ионов Ln^{3+} позволяет эффективно сенсибилизировать металлцентрированную эмиссию ионов Eu^{3+} и Tb^{3+}.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на международной конференции «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015), всероссийской конференции «Российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2016; Новосибирск, 2017; Москва, 2018; Нижний Новгород 2019), международной конференции «27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry» (Нижний Новгород, 2017), всероссийской конференции «XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)» (Нижний Новгород, 2017, 2018), международной конференции «5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5» (Москва, 2019), международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород 2019).

Личный вклад автора: анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.Спектры ЯМР записаны к.х.н. Любовым Д.М. и к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН), ИК спектры записаны к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены Черкасовым А.В. (ИМХ РАН),масс-спектры записаны к.х.н. Ковылиной Т.А. (ИМХ РАН),элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН),люминесцентные исследования проведены д.х.н. Тайдаковым И.В. (ФИАН).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 2 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WebofSciences, РИНЦ, и 10 тезисов докладов. Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда грант № 17-73-20262.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 125 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 3 таблицы, 41 схему и 24 рисунка. Библиографический список насчитывает 160 ссылок.

Соответствие диссертации паспорту специальности.Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, и 6 паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, а также пунктам 1 и 2 специальности 02.00.03 – органическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, описаны объекты, цели и методы исследования.

Глава I. Литературный обзор.

Обзор посвящен анализу металлоорганических производных редкоземельных металлов, содержащих пинцерные лиганды различной природы. Рассмотрены синтез, строение и реакционная способность данного класса соединений, а также их каталитическая активность в реакциях полимеризации диенов и межмолекулярных реакциях гидрофункционализации алкенов и алкинов.

Глава II. Обсуждение результатов.

2.1. Разработка методов синтеза пинцерных лигандов.

В исследовании для синтеза комплексов РЗМ была использована серия пинцерных лигандов на основе *орто*-дизамещенного дифенилметана [4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2Me$-1)C_6H_3]$_2CH_2$ (**1**), 1,3-дизамещенного бензола1,3-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_6H_4$ (**2**) и 1,8-дизамещенного карбазола3,6-*t*Bu$_2$-1,8-(($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_8H_4NH$ (**3**), содержащих имидазолильные донорные группы. Для синтезапинцерныхлигандов **1–3** была использована реакция Стиле, основанная на кросс-сочетании арилгалогенидов и оловоорганических соединений катализируемом комплексом палладия(0) Pd[PPh$_3$]$_4$. Лиганды **1–3** были выделены с высокими выходами 70–80% и были охарактеризованы методами ЯМР, ИК спектроскопии, микроанализом, масс-спектрометрией. Необходимо отметить, чтосоединения **1** и **3** были синтезированы впервые, тогда как синтез **2** ранее был реализован по реакции Сузуки-Миауры с использованием борорганических субстратов с невысоким выходом 32%.

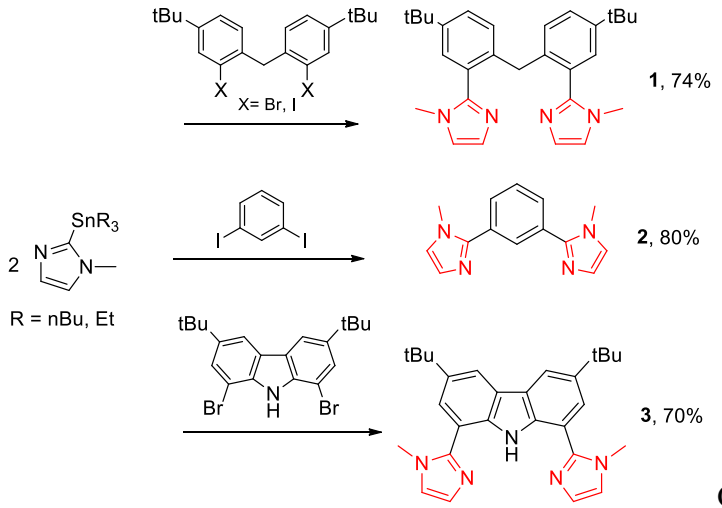


Схема 1.

Также в исследовании были использованы *орто*-замещенные дифенилметаны (4-*t*Bu-2-Ph$_2$P-C$_6$H$_3$)$_2$CH$_2$(**4**) и 4-*t*Bu-2-Ph$_2$P(X)-C$_6$H$_3$)$_2$CH$_2$ (X = O (**5**) S (**6**)), с фосфор-содержащими донорными группами. Соединения **5** и **6** были синтезированы впервые при окислении атомов Р

исходного дифенилметана **4** пероксидом водорода H_2O_2, либо молекулярной серой S_8 (Схема 2). Дифенилметаны **5** и **6** были выделены в аналитически чистом виде и охарактеризованы методами ЯМР, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Молекулярное строение дифенилметана **5** с $P(O)Ph_2$ группами было подтверждено методом РСА (Рис. 1).

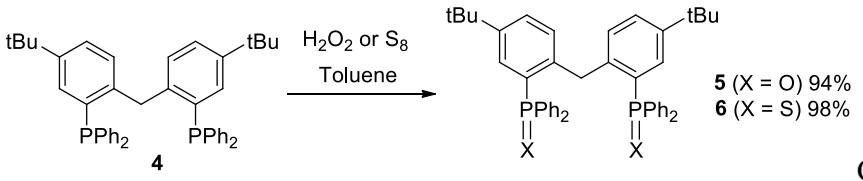


Схема 2.

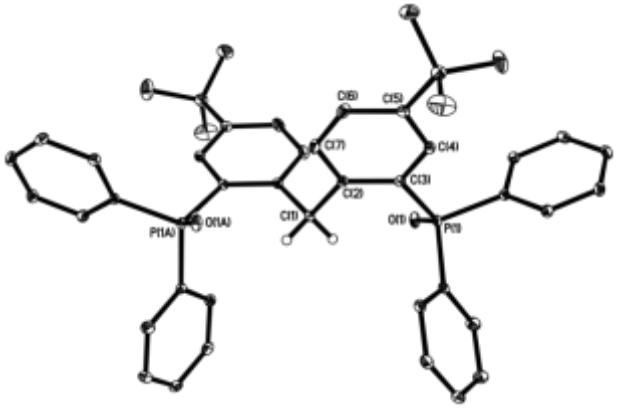


Рис. 1. Молекулярная структура (4-*t*Bu-2-$Ph_2P(O)$-$C_6H_3)_2CH_2$ (**5**)

Наряду с потенциальномоноанионнымипинцернымилигандами**1–3** на основе замещенных дифенилметана, бензола и карбазола, в исследовании были использованы и нейтральные пинцерные лиганды на основе 2,6-замещенного пиридина 2,6-$(C_3H_2N_2Me\text{-}1)_2C_5H_3N$ (**9**) и 2,5-замещенного тиофена 2,5-$(C_3H_2N_2Me\text{-}1)_2C_4H_2S$ (**10**), которые были получены по реакции кросс-сочетания Стиле между nBu$_3$Sn($C_3H_2N_2$Me-1) и соответствующими дигалогенидами 2,6-$Br_2C_5H_3N$ и 2,5-$Br_2C_4H_2S$, катализируемой комплексом палладия(0) $Pd[PPh_3]_4$.

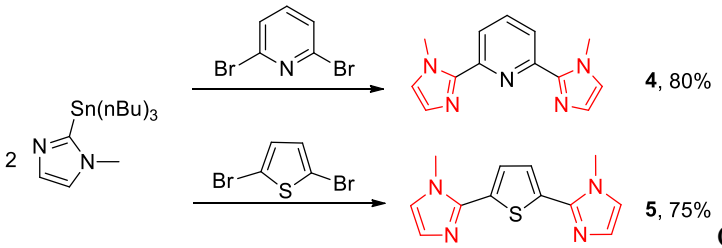


Схема 3.

Строение соединений **9** и **10** было установлено методом ЯМР спектроскопии и микроанализа. Имидазолил-замещенный тиофен 2,5-$(C_3H_2N_2Me\text{-}1)_2C_4H_2S$ **10** был синтезирован впервые, и его молекулярное строение было однозначно установлено методом РСА (Рис. 2).

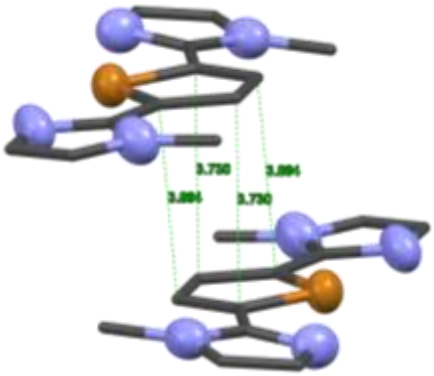


Рис. 2. Молекулярная структура 2,5-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_4H_2S$ (**10**).

2.2. Синтез алкильных комплексов РЗМ с моноанионными имидазолил-содержащими пинцерными лигандами на основе дифенилметана, бензола и карбазола.

С целью синтеза алкильных производных РЗМ, содержащих пинцерные лиганды, была исследована реакционная способность лигандов **1–3** по отношению к трис(алкильным) производным РЗМ $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Y, Sc).

Установлено, что трис(алкильные) комплексы $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Y) легко активируют C_{sp3}–H связь центральной CH_2 группы дифенилметана**1**с элиминированием $SiMe_4$и образованием гетеролептических алкильных комплексов {[4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2Me$-1)C_6H_3]$_2$CH}$Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n$ (Ln = Sc, n = 0 (**1Sc**); Y, n = 1 (**1Y**); Схема 4). Напротив, в случае реакций $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ и лигандов **2**, либо **3** получить соответствующие алкильные комплексы не удалось. Согласно ЯМР спектроскопии в растворе C_6D_6наблюдалось практически мгновенное выделение трех эквивалентов $SiMe_4$ и выпадение аморфного иттрий-содержащего осадка неизвестного состава, идентифицировать который не удалось.

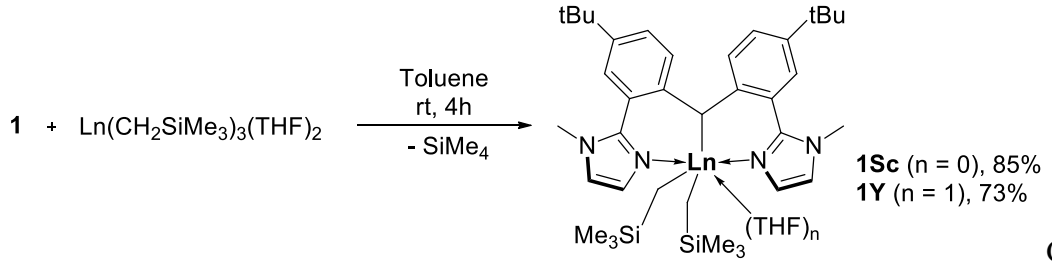


Схема 4.

Комплексы **1Ln** были выделены в кристаллическом состоянии с выходами 85 и 73% соответственно в виде ярко-оранжевых микрокристаллических продуктов. Состав и строение комплексов **1Ln** было подтверждено методом ЯМР спектроскопии и данными микроанализа. Гетеролептические алкильные комплексы **1Ln** оказались достаточно стабильными и не разлагались в растворе C_6D_6 при 80 °C в течение 3 дней. Однако повышение температуры до 100 °C сопровождалось их полным распадом за 6 часов с элиминированием $SiMe_4$ и образованием сложной смеси металлсодержащих продуктов.

Молекулярное строение комплекса **1Sc** было однозначно подтверждено методом РСА, который показал, что дифенилметанидный лиганд в **1Sc** является тридентатным и связан с ионом Sc^{3+} ковалентной связью Sc−C_{sp3} и двумя координационными связями Sc−N, образуя пинцерную [$NC_{sp3}N$] структуру (Рис. 3). Дифенилметанидный лиганд в **1Sc** является не плоским – фенильные кольца повернуты относительно друг друга, образуя между собой двугранный угол 57.21(6)°. Имидазолильные фрагменты также некопланарны плоскостям фенильных колец и повернуты относительно них на 43.76(5) и 46.11(5)°. Сумма углов C_{ipso}–C_{α}–C_{ipso} и C_{ipso}–C_{α}–H вокруг центрального метанидного атома углерода (351.0(2)°) свидетельствует о его промежуточном состоянии между sp^2- и sp^3-гибридизацией. Длины связей Sc−C в **1Sc** существенно различаются, так расстояния Sc−CH_2SiMe_3 составляют 2.211(3) и 2.242(4) Å, тогда как расстояние Sc−CH значительно больше (2.387(4) Å).

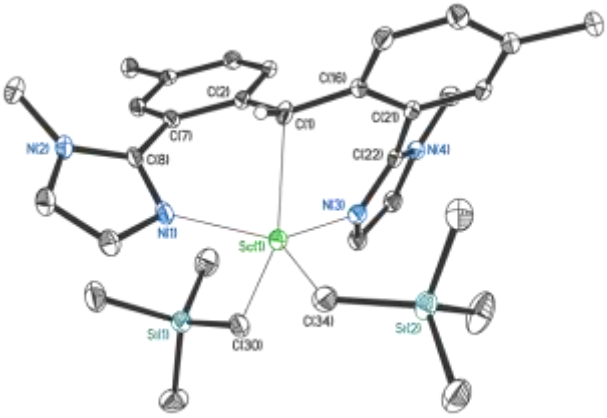


Рис. 3. Молекулярная структура {[4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2Me$-1)C_6H_3]$_2$CH}Sc(CH_2SiMe_3)$_2$ (**1Sc**).

Была исследована каталитическая активность комплексов **1Sc** и **1Y** в полимеризации изопрена (IP) в качестве однокомпонентных катализаторов, а также в составе двух- и трехкомпонентных каталитических систем совместно с катионизирующими агентами – боратами [Ph_3C][B(C_6F_5)$_4$] (ТБ) или [$PhNHMe_2$][B(C_6F_5)$_4$] (HNB) и Al*i*Bu_3.Установлено, что каталитической активностью обладают только трехкомпонентные системы [**1Ln**]/борат/Al*i*Bu_3 (соотношение 1:1:10), тогда как комплексы **1Ln** сами по себе, а также бинарные системы на их основе [**1Ln**]/борат, [**1Ln**]/Al*i*Bu_3 оказались неактивны в полимеризации изопрена.

Комплекс **1Y**в составе трехкомпонентной каталитической системы **1Y**/ТВ/Al*i*Bu_3показал более высокую активность и за 6 ч позволяет получить полимер с выходом 98% ([IP]/[Cat] = 1000). Активность каталитической системы на основе скандиевого комплекса **1Sc**/ТВ/Al*i*Bu_3 была несколько ниже и в аналогичных условиях ([IP]/[Cat] = 1000) выход полимера составил 75%. Было обнаружено влияние природы активатора (ТВ против HNB) на молекулярную массу и PDI полученных полимеров. Полимеры, полученные в присутствии ТВ, характеризовались средними молекулярными массами ($36.3\cdot10^3$ и $22.8\cdot10^3$) и мономодальным молекулярно-массовым распределением (1.95 и 2.90). При использовании HNB полимерные образцы

характеризовались более высокими молекулярными массами и бимодальным молекулярно-массовым распределением с основным содержание высокомолекулярной фракции ($93.3\cdot10^3$ (94.4%) для **1Sc** и $135.9\cdot10^3$ (93.5%) для **1Y**). Несмотря на различия в молекулярных массах и полидисперсностях полученных полимеров, во всех случаях наблюдалось преимущественное образование 1,4-*цис*-полиизопренов (68.5–83.4%) с невысоки содержанием 1,4-*транс*- (9.2–13.6%) и 3,4- (3.9–19.2%) звеньев.

Установлено, что комплексы **1Ln** проявляют высокую активность в катализе реакции гидросилилирования терминальных алкенов (нон-1-ен, стирол) и алкинов (гекс-1-ин, фенилацетилен) с $PhSiH_3$. Комплексы **1Ln**продемонстрировали высокую региоселективность в гидросилилировании нон-1-ена и стирола, позволяя получать продукты присоединения либо против правила ($CH_3(CH_2)_8SiH_2Ph$), либо по правилу ($PhCH(Me)SiH_2Ph$) Марковникова с селективностями 99 и 83% соответственно. Гидросилилирование терминальных ацетиленов в присутствии **1Ln** также проходит с образованием исключительно продуктов присоединения против правила Марковникова $RCH{=}CH_2SiH_2Ph$ (R = *n*Bu, Ph) в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в примерно равных количествах.

Для синтеза комплексов РЗМ с бóльшими ионными радиусами, для которых триметилсилиметильные производные (CH_2SiMe_3) крайне нестабильны, были использованы обменные реакции безводных трихлоридов $LnCl_3$ (Ln = Nd, Sm) с дифенилметанидными производными щелочных металлов на основе дифенилметана **1**. Для этого была разработана методика металлирования дифенилметана **1**. Установлено, что соединение **1** не реагирует с *n*BuLi, однако легко может быть депротонировано супер-основанием Лохмана-Шлоссера *n*BuLi/*t*BuOK с образованием соответствующего дифенилметанида калия [{[4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2Me$-1)C_6H_3]$_2$CH}K(OEt_2)]$_2$ (**1K**, Схема 5), строение которого было подтверждено методом ЯМР спектроскопии, данными микроанализа и РСА.

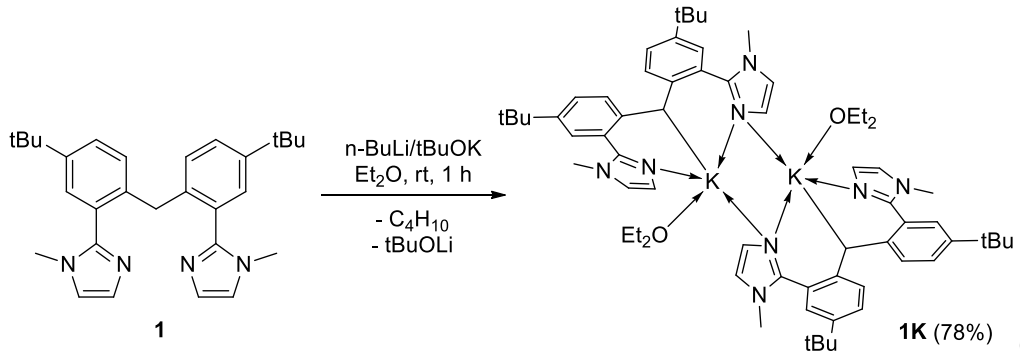


Схема 5.

Комплекс **1K** представляет собой димер, в котором каждый ион калия связан с тридентатным дифенилметанидным лигандом за счет центрального атома углерода и двух атомов азота имидазолильных заместителей, а образование димерной структуры реализуется за счет координации атома азота одного из имидазолильных заместителей одновременно на два

металлоцентра (Рис. 4). В отличие от гетеролептического алкильного комплекса **1Sc**, в калиевом производном **1K** дифенилметанидный фрагмент является практически плоским, двугранный угол между двумя фенильными кольцами составляет всего 10.12(9)°. Имидазолильные фрагменты практически ортогональны плоскостям фенильных колец (72.92(5) и 74.26(6)°). В отличие от производного **1Sc**, для которого наблюдался промежуточный тип гибридизации дифенилметанидного атома углерода в кристаллическом состоянии, в **1K** центральный бензгидрильный атом углерода находится в sp^2-гибридизованном состоянии, что подтверждается суммой валентных углов C_{ipso}–C_{α}–C_{ipso} и C_{ipso}–C_{α}–H (360.0(2)°).

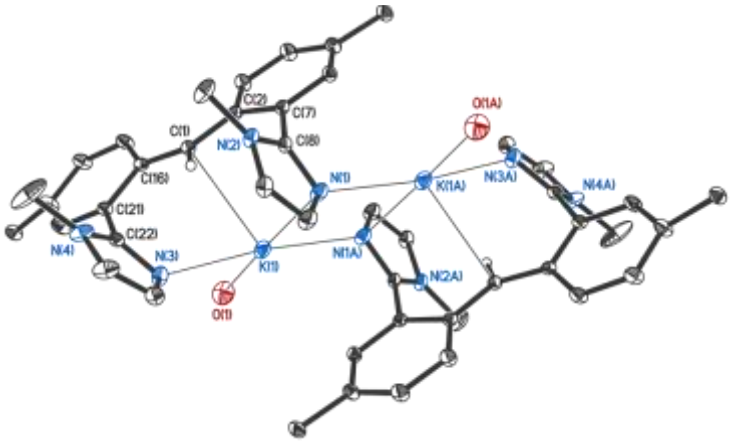


Рис. 4.Молекулярнаяструктура [{[4-*t*Bu-2-($C_3H_2N_2Me$-1)C_6H_3]$_2$CH}K(OEt_2)]$_2$ (**1K**).

С целью синтеза соответствующих дифенилметанидных производных РЗМ были исследованы обменные реакции **1K**с безводным $LnCl_3$ (Ln = Sc, Y, Nd, Sm) в растворе ТГФ. О прохождении реакций свидетельствовало выпадение осадка KCl, однако выделить какие либо индивидуальные продукты из реакционных смесей не удалось.

2.3. Разработка синтетических подходов к синтезу металлорганических производных щелочных и редкоземельных металлов с фосфор-содержащими пинцерными лигандами на основе дифенилметана.

Для синтеза гетеролептических алкильных производных РЗМ с пицернымилигандами**4–6**, содержащими PPh_2-, $P(O)Ph_2$- и $P(S)Ph_2$-донорные группы, была исследована их реакционная способность по отношению ктрис(алкильным) производным РЗЭ.

Было установлено, что дифенилметаны**4** и **6**, содержащие мягкие Льюисовские центры (-PPh_2 и -$P(S)Ph_2$), абсолютно инертны по отношению к трис(алкильному) производному $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$. Согласно ЯМР спектроскопии стехиометрическая смесь $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ и лигандов **4** и **6** в растворах бензола-d_6 содержала исходные реагенты в неизменном виде, и не было зафиксировано каких-либо признаков СН-активации, либо замещения координированных молекул ТГФ в исходном $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$. С другой стороны взаимодействие эквимольных количеств $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ и дифенилметана **5**,

содержащего жесткое основание Льюиса – $P(O)Ph_2$ группу, в C_6D_6 сопровождалось элиминированием одного эквивалента $SiMe_4$ вследствие активации CH_2 группы дифенилметана и образованием гетеролептического бис(алкил)-дифенилметанидного комплекса иттрия [(4-*t*Bu-2-$Ph_2P(O)$-$C_6H_3)_2CH]Y(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n$ (**5Y**; Схема 6). Образование **5Y** было подтверждено методом ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопии, однако **5Y** не устойчив и уже при комнатной температуре полностью разлагался за 12 часов с элиминированием $SiMe_4$ и образованием нерастворимых в бензоле-d_6 иттрий содержащих продуктов.

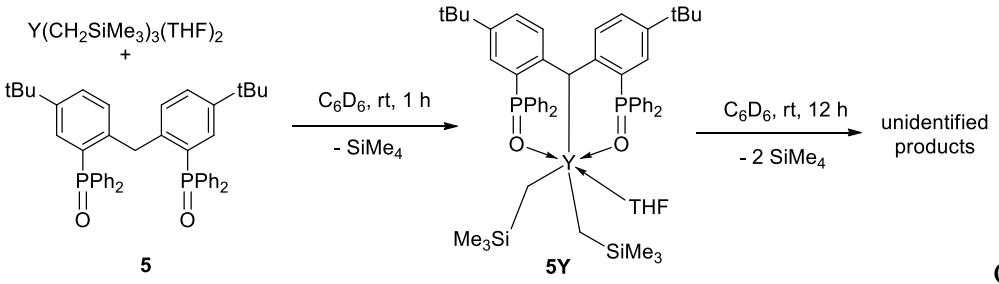


Схема 6.

Для исследования потенциальной возможности получения дифенилметанидных производных РЗМ по обменным реакциям также была исследована возможность металлирования фосфор-содержащих дифенилметанов **4–6** алкильными производными щелочных металлов. Установлено, что замещенные дифенилметаны **4–6** не взаимодействует с $LiCH_2SiMe_3$ и *n*BuLi даже в присутствии оснований Льюиса (ТГФ, ТМЭДА). Мониторинг реакций под контролем ЯМР спектроскопии в бензоле-d_6 свидетельствовал об отсутствии реакции даже при повышении температуры (60 °C, 12 ч). Несмотря на инертность дифенилметана **4** по отношению к алкилилтиевым реагентам, он легко металлируется под действием супер-основания Лохмана-Шлоссера (*n*BuLi/*t*BuOK) в растворе Et_2O с образованием дифенилметанида калия [(4-*t*Bu-2-PPh_2-$C_6H_3)_2CH]K$ (**4K**; Схема 7), который был выделен с выходом 83%. Реакции дифенилметанов **5** и **6**, содержащих заместители $-P(O)Ph_2$ и $-P(S)Ph_2$, с супер-основанием Лохмана-Шлоссера (*n*BuLi/*t*BuOK) в аналогичных условиях (Et_2O, 20 °C) протекают с образованием смеси маслообразных продуктов, что возможно обусловлено неселективностью реакции, которая протекает как с металлированием метиленовой группы дифенилметана, так и по кратным связям P=O и P=S. К сожалению, выделить какие-либо продукты из реакционных смесей в индивидуальном состоянии не удалось.

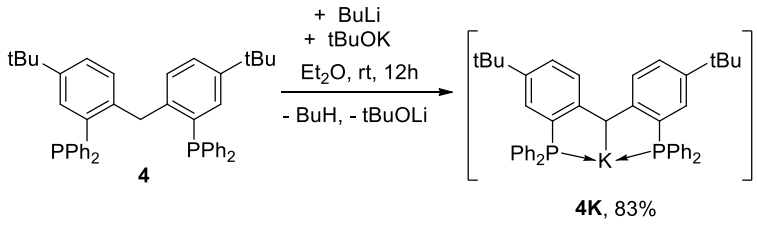


Схема 7.

Обнаружено, что комплекс **4K** неустойчив в растворах эфирных растворителей (Et_2O, THF) и претерпевает перегруппировку, заключающуюся в миграции одной из Ph-групп от атома P к центральному метанидному атому углерода. Продуктом миграции является фосфидо-фосфиновый комплекс калия $[(4\text{-}t\text{Bu-2-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{CH(Ph)(C}_6\text{H}_3\text{-}t\text{Bu)P(Ph)K(OEt}_2)]_2$ (**7K**, Схема 8), содержащий ковалентную связь K–P, при этом центральный атом углерода становится связан с тремя ароматическими кольцами одновременно. Комплекс **7K** был выделен в виде желто-оранжевых кристаллов с выходом 72%. Строение **7K** было подтверждено методом ЯМР спектроскопии, данными микроанализа и РСА.

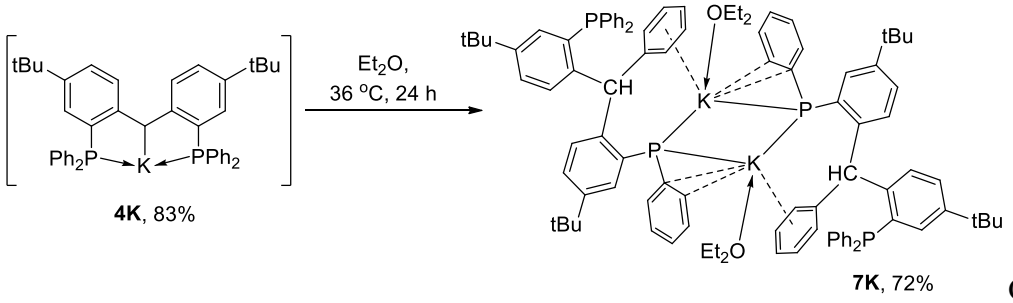


Схема 8.

7K представляет собой центросимметричный димер, в котором два атома калия связаны между собой мостиковыми фосфидными атомами P двух новых моноанионных фосфидо-фосфиновых лигандов (Рис. 5). Наряду с мостиковыми фосфидными атомами, каждый из атомов калия координирован *ипсо*- и *орто*-атомами углерода оставшегося на фосфидном атоме PPh-кольца по η^2-типу, а также мигрировавшим к атому углерода фенильным кольцом второго лиганда по η^6-типу.

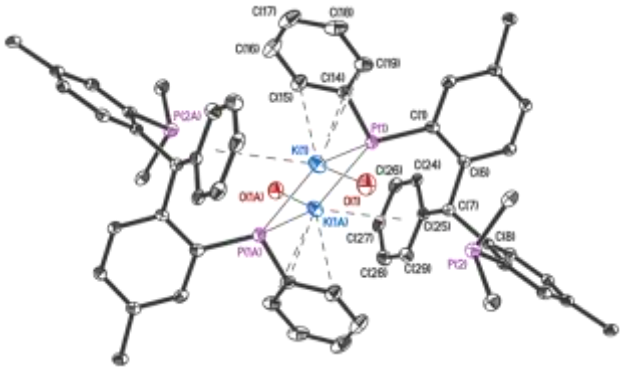


Рис. 5. Молекулярная структура $[(4\text{-}t\text{Bu-2-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{CH(Ph)(C}_6\text{H}_3\text{-}t\text{Bu)P(Ph)K(OEt}_2)]_2$ (**7K**).

Различное строение соединений **4K** и **7K** было подтверждено проведением их гидролиза в растворах бензола-d_6 под контролем ЯМР спектроскопии. Мягкий гидролиз комплекса **4K** влагой воздуха приводит к образованию исходного дифенилметана**4**, тогда как при гидролизе комплекса **7K** в аналогичных условиях происходит образование соединения (4-*t*Bu-2-PPh$_2$-

$C_6H_3)CH(Ph)(C_6H_3$-*t*Bu)PH(Ph) (**8**; Схема 9), содержащего PH группы. Образование соединения **8** было подтверждено методом ^1H, ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

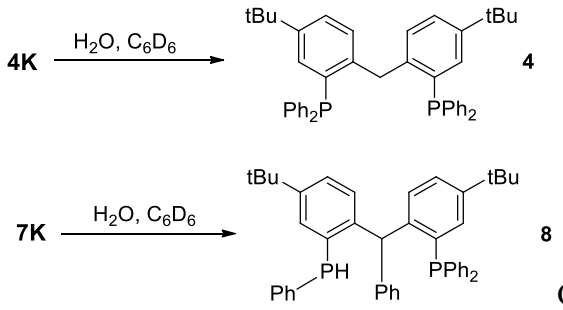
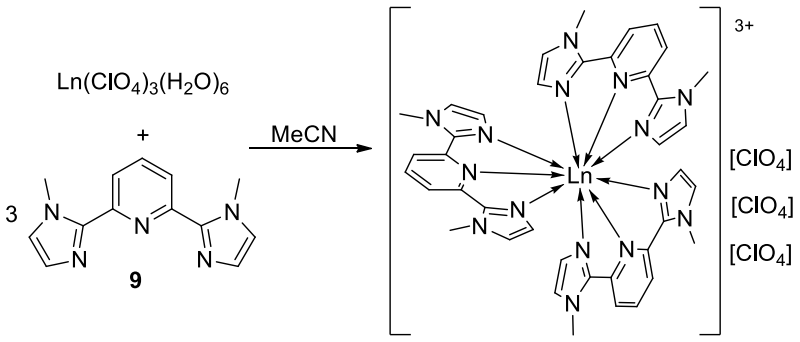


Схема 9.

2.4. Синтез и исследование люминесцентных свойств координационных соединений Ln(III) с нейтральными бис(имидазолил)-замещенными пинцерными лигандами на основе пиридина и тиофена.

Наряду с моноанионными пинцерными лигандами на основе замещенных дифенилметанов, бензола и карбазола, в исследовании были использованы и нейтральные тридентатные лиганды **9** и **10** на основе 2,6-дизамещенного пиридина и 2,5-дизамещенного тиофена, содержащие имидазолильные донорные группы.

Были исследованы реакции комплексообразования перхлоратов РЗМ $Ln(ClO_4)_3(H_2O)_6$ с лигандами **9** и **10**. Установлено, что в случае пиридинового производного **9** комплексообразование с $Ln(ClO_4)_3(H_2O)_6$ легко проходит при комнатной температуре в ацетонитриле и приводит к образованию гомолептических комплексов $[Ln\{2,6\text{-}(C_3H_2N_2Me\text{-}1)_2C_5H_3N\}_3](ClO_4)_3\cdot H_2O\cdot 2MeCN$ (**9Ln**; Ln = Eu, Tb, Dy, Er, Yb; Схема 10), представляющих собой ионные соединения, в которых катион Ln^{3+} координирован тремя нейтральными бис(имидазолил)пиридиновыми лигандами, а в качестве противоионов выступают три аниона $[ClO_4]^-$. Проведение аналогичных реакций перхлоратов $Ln(ClO_4)_3(H_2O)_6$ с лигандом **10** на основе тиофена не позволило получить каких-либо индивидуальных продуктов в кристаллическом состоянии.



9Eu, **9Tb**, **9Dy**, **9Er**, **9Yb**

Схема 10.

Согласно РСА, комплексы **9Ln** изоструктурны, кристаллизуются в орторомбической ахиральной пространственной группе C_{mca}; в асимметрической области расположена половина молекулы комплекса. Координационная сфера ионов Ln^{3+} сформирована только атомами азота трех тридентатных лигандов {2,6-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_5H_3N$}, приводя к координационному числу 9 (Рис. 6А). Три нейтральных пинцерных [NNN] лиганда закручены вокруг иона Ln^{3+}, образуя спиральную структуру, что приводит к возникновению локальной симметрии D_3 и в кристаллической упаковке присутствует два энантиомера (Δ и Λ) в равных количествах. Расстояния $Ln{-}N_{Im}$ заметно короче по сравнению с связями $Ln{-}N_{Pyr}$. В кристаллической решетке также присутствуют три перхлорат-аниона, обеспечивающие электронейтральность, а также молекулы сольватных растворителей – две молекулы ацетонитрила и две молекулы воды, которые образуют слои, разделяющие комплексные катионы [Ln{2,6-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_5H_3N$}$_3$]$^{3+}$ (Рис. 6Б).

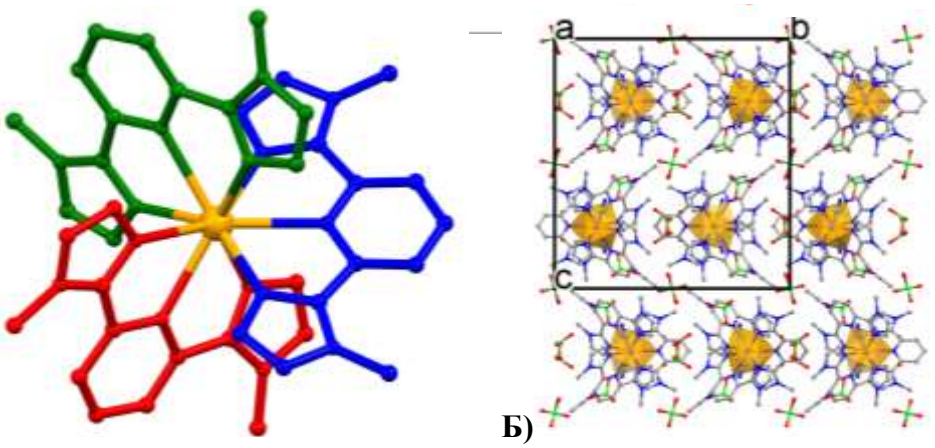


Рис. 6. А) Молекулярная строение катионной части комплексов [Ln{2,6-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_5H_3N$}$_3$]$(ClO_4)_3 \cdot H_2O \cdot 2MeCN$ (**9Ln**); Б) кристаллическая упаковка комплексов [Ln{2,6-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_5H_3N$}$_3$]$(ClO_4)_3 \cdot H_2O \cdot 2MeCN$ (**9Ln**).

Для комплексов **9Ln** были исследованы люминесцентные свойства в твердом состоянии при комнатной температуре. Было установлено, что присутствие 2,6-($C_3H_2N_2Me$-1)$_2C_5H_3N$ лиганда в координационной сфере ионов Ln^{3+} позволяет эффективно сенсибилизировать люминесценцию ионов Ln^{3+} в случае комплексов **9Eu** и **9Tb**, которые демонстрируют характерную эмиссию в областях красного (**9Eu**) и зеленого (**9Tb**) цветов соответственно при возбуждении на длине волны 380 нм. При возбуждении в УФ-области комплекс европия **9Eu** демонстрирует узкие пики эмиссии с длинами волн 581 593, 617 (619, 628), 650 и 689 (695, 703) нм, которые могут быть отнесены к 4*f* переходам $5^D{}_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, 4) соответственно (Рис. 7А). При этом низкая интенсивность невырожденного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, наблюдаемое при длине волны 581 нм, свидетельствует о низкой симметрии координационного окружения иона Eu^{3+}. Это подтверждается также расщеплением переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$,

чувствительных к симметрии координационного окружения.В случае комплекса **9Tb** также наблюдается люминесценция, характерная для ионов Tb^{3+} с пиками излучения при 489 (491), 544 (547), 582 (584, 589), 620 (622), 645 (648), 666 и 676 нм, относящихся к переходам $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6, 5, 4, 3, 2, 1 и 0) соответственно (Рис. 7Б).

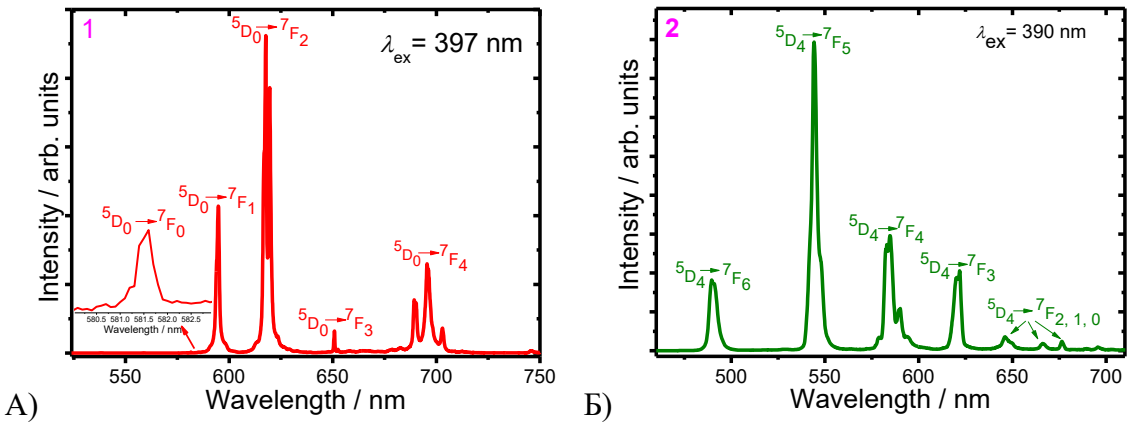


Рис. 7. Спектры эмиссии комплекса **9Eu** (А) и **9Tb** (Б) при комнатной температуре.

Анализ спектров возбуждения комплексов **9Eu** и **9Tb** позволил выявить различия в механизмах их возбуждения. Спектр возбуждения комплекса **9Eu** характеризуется широкой полосой с максимумом около 405 нм. Ширина этой полосы указывает на основное возбуждение через бис(имдазолил)пиридиновый лиганд. При этом также наблюдаются узкие полосы поглощения в той же области, соответствующие внутренним переходам 4f-4f ионов Eu^{3+}. Таким образом, в случае **9Eu** механизм сенсибилизации включает двойное возбуждение как через лиганд, так и непосредственно через 4f–4f переходы. В случае комплекса **9Tb**, спектр возбуждения имеет только широкую полосу за счет поглощения органического лиганда с полосами, расположенными на 325 и 390 нм (Рис. 8).

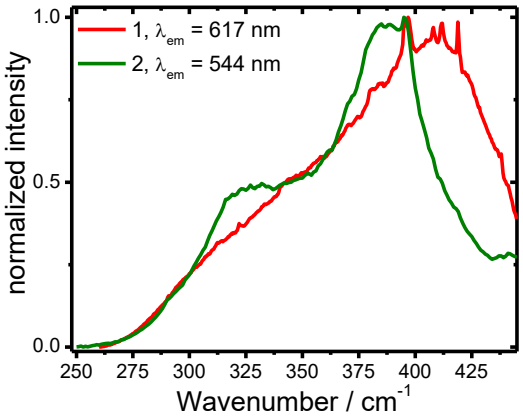


Рис. 8. Спектры возбуждения комплексов **9Eu** и **9Tb**.

Глава III. Экспериментальная часть.

Данная глава посвящена описанию методик синтезов и методов исследования.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирована серия новых пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметана, карбазола и тиофена, содержащих имидазолильные группы, а также дизамещенных дифенилметанов с фосфорсодержащими донорными группами $P(O)Ph_2$ и $P(S)Ph_2$.

2. Исследована реакционная способность синтезированных пинцерных лигандов по отношению к трис(алкильным) комплексам РЗЭ $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$, а также разработаны методы металлирования замещенных дифенилметанов различными алкильными производными щелочных металлов.

3. На основе имидазолил-замещенного дифенилметана получены редкие примеры гетеролептических алкильных комплексов Ln(III) $\{[4\text{-}t\text{Bu-2-}(C_3H_2N_2Me\text{-}1)C_6H_3]_2CH\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n$ (Ln = Sc, Y), содержащих одновременно две различные связи Ln−C.

4. Показано, что трехкомпонентные каталитические системы [Ln]/[Borate]/[Al*i*Bu_3] (Borate = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$; $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$) на основе алкильных комплексов $\{[4\text{-}t\text{Bu-2-}(C_3H_2N_2Me\text{-}1)C_6H_3]_2CH\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n$ (Ln = Sc, Y) проявляют высокую активность в полимеризации изопрена, позволяя получать полиизопрен, с преимущественным содержанием 1,4-цис-звеньев (до 83%) и демонстрируя умеренный контроль над молекулярными массами и молекулярно-массовым распределением.

5. Показано, что алкильные комплексы $\{[4\text{-}t\text{Bu-2-}(C_3H_2N_2Me\text{-}1)C_6H_3]_2CH\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n$ (Ln = Sc, Y) являются эффективными катализаторами реакций гидросилилирования терминальных алкенов (нон-1-ен, стирол) и ацетиленов (гекс-1-ин, фенилацетилен) фенилсиланом. Алкильные комплексы $\{[4\text{-}t\text{Bu-2-}(C_3H_2N_2Me\text{-}1)C_6H_3]_2CH\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n$ (Ln = Sc, Y) продемонстрировали высокую региоселективность в гидросилилровании нон-1-ена и стирола фенилсиланом, позволяя получать продукты присоединения либо против правила, либо по правилу Марковникова $CH_3(CH_2)_8SiH_2Ph$, либо $PhCH(Me)SiH_2Ph$ с селективностями 99 и 83% соответственно.

6. Для фосфорсодержащих дифенилметанов обнаружено влияние природы донорной группы на возможность получения дифенилметанидных производных РЗЭ по реакции элиминирования алкана. Установлено, что дифенилметан с жесткими Льюисовскими центрами $(4\text{-}t\text{Bu-2-}Ph_2P(O)\text{-}C_6H_3)_2CH_2$легко подвергается активации CH_2 группы при взаимодействии с $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$. Дифенилметаны, содержащие мягкие Льюисовские центры $(4\text{-}t\text{Bu-2-}PPh_2\text{-}C_6H_3)_2CH_2$ и $(4\text{-}t\text{Bu-2-}Ph_2P(S)\text{-}C_6H_3)_2CH_2$ инертны по отношению к $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$.

7. Разработан метод металлирования дифенилметана с $(4\text{-}t\text{Bu-2-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{CH}_2$ супер-основанием Лохмана-Шлоссера nBuLi/tBuOK и показано, что образующийся дифенилметанид калия нестабилен в растворе эфирных растворителей вследствие миграции Ph кольца от PPh_2 группы к метанидному атому углерода, приводящей к образованию нового фосфин-фосфидного производного $\{[\text{PhCH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-}t\text{Bu-2-PPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-}t\text{Bu-2-PPh})]\text{K}(\text{OEt}_2)\}_2$.

8. Синтезирована и структурно охарактеризована серия перхлоратных комплексов Ln(III) $[\text{Ln}\{2,6\text{-}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{Me-1})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}_3](\text{ClO}_4)_3$ (Ln = Eu, Tb, Dy, Er, Yb), содержащих три нейтральных пинцерных бис(имидазолил)пиридиновых лиганда. Показано, что введение бис(имидазолил)пиридиновых лигандов в координационную сферу ионов Ln(III) позволяет сенсибилизировать эмиссию ионов Eu и Tb. Для комплексов Eu и Tb были обнаружены различия в механизмах возбуждения металлцентрированной люминесценции.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Fayoumi A., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Deprotonation of 1,1′-methylenebis[4-tert-butyl-2-(diphenylphosphino)-benzene] and its analogues: synthesis and crystal structure of $\{5\text{-Bu}^t\text{-2-}[4\text{-Bu}^t\text{-2-}(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_3(\text{Ph})\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_3\text{P}(\text{Ph})\text{K}(\text{OEt}_2)\}_2$. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 331–333.
2. Fayoumi A., Lyubov D. M., Tolpygin A. O., Shavyrin A. S., Cherkasov A. V., Ob’edkov A. M., Trifonov A. A. Sc and Y Hetero-alkyl Complexes with NC_{sp3}N Pincer Type Diphenylmethanido Ligand: Synthesis, Structure and Reactivity. //Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P.3259–3267.
3. Fayoumi A., Lyubov D., Trifonov A. Rare-earth metal derivatives stabilized by substituted diphenylmethyl ligands: synthesis and reactivity in isoprene polymerization. //International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges”. N. Novgorod. 2015. Book of abstracts. P. 35.
4. Фаюми А., Любов Д. М., Трифонов А. А. Алкильные комплексы иттрия, содержащие дифенилметильные лиганды – синтез и каталитическая активность в полимеризации изопрена. // Всероссийская конференция «II Российский день редких земель». Н. Новгород. 2016. Тезисы докладов.С. 17.
5. Фаюми А., Любов Д. М., Трифонов А. А.Алкильные комплексы иттрия, содержащие замещенные дифенилметильные лиганды – синтез и каталитическая активность в полимеризации изопрена. // Всероссийская конференция «III Российский день редких земель». Новосибирск. 2017. Тезисы докладов. С. 48.
6. Fayoumi A., Lyubov D., Trifonov A. Rare-earth metal and calcium alkyl complexes containing substituted diphenylmethyl ligands: synthesis and reactivity in isoprene polymerization and

intermolecular hydrophosphination. // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination Chemistry”. N. Novgorod, Russia. 2017. P. 197.

7. Fayoumi A., Lyubov D., Trifonov A. Rare-earth metal complexes containing substituted diphenylmethyl ligands: synthesis and reactivity in isoprene polymerization. // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Н. Новгород. 2017. С. 45.
8. Фаюми А., Любов Д. М., Черкасов А. В., Трифонов А. А. Алкильные комплексы редкоземельных металлов, содержащие полидентатные дифенилметильные лиганды – синтез, строение и реакционная способность // Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель». Москва.2018.С. 92.
9. Fayoumi A., Lyubov D., Trifonov A. Synthesis of alkyl rare earth complexes supported by diphenylmethanido ligands and their application in stereospecific isoprene polymerization. //XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Н.Новгород.2018. С. 29.
10. Фаюми А., Любов Д. М., Трифонов А. А. Пинцерные лиганды на основе замещенных дифенилметанов $CH_2[C_6H_3$-4-tBu-2-R$]_2$ (R = $-PPh_2$, $-P(O)Ph_2$, $-P(S)Ph_2$): синтез, строение и реакционная способность по отношению к алкильным производным щелочных металлов. // Всероссийская конференция «V Российский день редких земель». Н. Новгород. 2019. С. 74.
11. Khristolyubov D. O., Fayoumi A., Lyubov D. M., Trifonov A. A. Rare- and alkaline earth metal complexes with substituted diphenylmethanido ligands – synthesis, structures and reactivity. // EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5. Moscow.2019. P. 182.
12. Fayoumi A., Lyubov D. M., Trifonov A. A. Pincer ligands based on substituted diphenylmethanes$CH_2[C_6H_3$-4-tBu-2-R$]_2$ (R = $-PPh_2$, $-P(O)Ph_2$, $-P(S)Ph_2$): synthesis and reactivity toward alkali metal alkyls. // Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures). Russian-Chinese Workshop on Coordination and Supramolecular Chemistry. N. Novgorod. 2019. P. 90.