

СЕЛЕКТИВНАЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ АКТИВАЦИЯ СВЯЗИ C–H КАК МЕТОД СИНТЕЗА СМЕШАНО-АЛКИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТТРИЯ

Д.М. Любов, А.А. Трифонов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

Интенсивное развитие химия σ -связанных алкильных комплексов редкоземельных металлов в последние два десятилетия обусловлено их уникальной реакционной способностью и каталитической активностью в широком ряде превращений ненасыщенных субстратов. Диалкильные производные привлекают особое внимание исследователей в качестве предшественников катионных алкильных комплексов, которые являются наиболее активными катализаторами гомо- и сополимеризации олефинов и диенов. В последнее время появились сообщения о синтезе и реакционной способности смешано-алкильных производных редкоземельных металлов, содержащих одновременно две различные по своей природе связи Ln–C, обладающие различной реакционной способностью.

В качестве синтетического подхода для синтеза смешано бисалкильных производных иттрия в нашем исследовании была использована межмолекулярная активация связи C–H бис(пиразолил)метана трис- и диалкильными комплексами иттрия. С этой целью было изучено взаимодействие бис(пиразолил)метанов $\text{CH}_2(\text{C}_3\text{HN}_2\text{R}_{2-3,5})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}$) с $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ и $[\text{L}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$ ($\text{L} = \text{Ar}'$, Amd , Amd^{OMe} и Cp^* ; $n = 0, 1$). $t\text{Bu}$ -Замещенный бис(пиразолил)метан оказался инертен, в то время как металлизирование его менее стерически загруженного аналога $\text{CH}_2(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Me}_{2-3,5})_2$ легко проходит при 0 °C. Установлено, что вне зависимости от мольного соотношения реагентов взаимодействие $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ с $\text{CH}_2(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Me}_{2-3,5})_2$ протекает с образованием гомолептического трисалкильного комплекса $\text{Y}[\text{CH}(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Me}_{2-3,5})_2]_3$. Однако в случае диалкильных производных, стехиометрические реакции $[\text{L}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$ с $\text{CH}_2(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Me}_{2-3,5})_2$ проходят селективно – замещению подвергается только одна CH_2SiMe_3 -группа. Продуктами этих реакций являются смешано-алкильные комплексы $[\text{L}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)[\text{CH}(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Me}_{2-3,5})_2](\text{THF})_n$ ($\text{L} = \text{Ar}'$, $n = 1$; Amd , $n = 0$; Amd^{OMe} , $n = 1$; Cp^* , $n = 1$). Была изучена реакционная способность смешано-алкильного производного $[\text{Ar}']\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)[\text{CH}(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Me}_{2-3,5})_2](\text{THF})$ по отношению к PhSiH_3 и 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$, а также каталитическая активность $[\text{L}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)[\text{CH}(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Me}_{2-3,5})_2](\text{THF})_n$ в составе трехкомпонентных систем (Ln/Borate/ AlR_3) в полимеризации изопрена.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №14-13-00742).

e-mail: DmitryLyubov@iomc.ras.ru; trif@iomc.ras.ru