

*На правах рукописи*

**ЛУКОЯНОВ  
АНТОН НИКОЛАЕВИЧ**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ  
С 1,2-БИС[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]-  
АЦЕНАФТЕНОМ**

Специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических  
соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

Нижний Новгород – 2006

Работа выполнена в Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН в лаборатории органических производных непереходных металлов.

**Научный руководитель:** Доктор химических наук  
**Федюшкин Игорь Леонидович**

**Официальные оппоненты:** Доктор химических наук, профессор  
**Брегадзе Владимир Иосифович**  
Кандидат химических наук  
**Пискунов Александр Владимирович**

**Ведущая организация:** Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН  
(г. Москва)

Защита диссертации состоится " 8 " февраля 2007 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан " 28 " декабря 2006 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор

 Л. П. Степовик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность проблемы.** Высокие темпы развития современной металлоорганической химии вызваны постоянно растущей потребностью в новых материалах, которые могут быть получены на основе комплексов металлов. Основная область их использования в настоящее время это получение катализаторов полимеризации и трансформации органических молекул. Следующим по значению является использование металлоорганических соединений для получения функциональных неорганических материалов, которые, в том числе, входят в состав элементов микроэлектроники и используются для получения различных видов керамики. В лабораторной практике особенно широкое распространение получили синтезы с участием органических соединений магния, лития, натрия, цинка и некоторых других элементов. В промышленности роль этих веществ более скромна. Отличительной особенностью органических соединений алюминия является явное несоответствие между тем большим значением, которое они получили в качестве компонентов промышленных катализаторов полимеризации, и относительно малой распространенностью их как реагентов в органическом синтезе. Между тем, имеющийся в литературе материал позволяет утверждать, что органические производные алюминия следует рассматривать как класс весьма доступных металлоорганических соединений, открывающих целый ряд новых возможностей в органическом синтезе.

В промышленности ежегодно производятся десятки тысяч тонн алюминийорганических соединений. Главное направление их использования это процессы полимеризации, где они играют роль сокатализаторов. В сочетании с соединениями переходных металлов алюминийорганические соединения образуют уникальные каталитические системы для стереорегулярной олиго- и полимеризации олефинов и диенов. Высокая реакционная способность алюминийорганических соединений по отношению

к различным классам органических молекул позволяет реализовать реакции образования новых связей С-С и трансформировать функциональные группы органических веществ.

Анализ литературных данных о последних тенденциях в развитии химической науки указывает на значительный интерес исследователей к различным классам органических соединений, которые могут быть использованы в качестве лигандов в металлокомплексах. Особую роль в этом направлении играют лиганды, имеющие координирующиеся атомами металлов функциональные группы. Металлоорганические соединения с лигандами, содержащими такие функциональные группы как  $-OR$ ,  $-NR_2$ ,  $=NR$  широко используются в органическом синтезе. За последние два десятилетия накоплен обширный материал по использованию в качестве хелатирующих лигандов 1,2-дииминов. Исследование свойств комплексов переходных металлов на основе этих лигандов показало их высокую каталитическую активность в процессах гидрирования алкинов, образования новых связей С-С, и особенно, в процессах полимеризации олефинов. На сегодняшний день они являются самыми эффективными катализаторами получения полиолефинов, превосходящими по своей активности различные циклопентадиенильные комплексы.

Важный результат в химии металлокомплексов 1,2-дииминов был получен в 2003 году, когда была установлена способность конформационно-жестких аценафтен-1,2-дииминов обратимо восстанавливаться под действием щелочных металлов до моно-, ди-, три- и тетраанионов. К настоящему времени синтезированы десятки комплексов непереходных металлов (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ge, Sn, Sb) с различными восстановленными формами аценафтен-1,2-дииминов. Наиболее изученными среди них являются комплексы металлов II группы. Соединения алюминия с восстановленными формами аценафтен-1,2-дииминов к началу данной работы известны не были.

**Целью диссертационной работы** является:

- 1) синтез новых комплексов алюминия с дииминовым хелатирующим лигандом dpp-BIAN (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен);
- 2) изучение строения и свойств полученных комплексов алюминия с различными формами dpp-BIAN-лиганда (нейтральной, моноанионной и дианионной);
- 3) сравнение химических свойств новых соединений алюминия со свойствами ранее изученных магниевых производных аценафтен-1,2-диимина.

**Объекты и предмет исследования.** Комплексы алюминия на основе  $\alpha, \alpha'$ -дииминового лиганда 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]-аценафтена.

**Методы исследования.** Все синтезированные в работе комплексы чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому все манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполняли в вакууме с использованием техники Шленка. Состав и строение новых соединений устанавливали с использованием методов ЯМР-, ИК- и ЭПР-спектроскопии, элементного, а также рентгеноструктурного анализа.

**Научная новизна и практическая ценность работы** заключается в следующем:

- разработаны удобные методы синтеза мономерных комплексов алюминия с анион-радикальным и дианионным dpp-BIAN;
- установлено, что алюминий во всех полученных соединениях имеет тетраэдрическую координацию и связан с двумя атомами азота лиганда и двумя заместителями в случае анион-радикальных комплексов и одним заместителем и молекулой координационно-

связанного растворителя в случае комплексов с дианионным dpp-BIAN. Исключение составляют димерные алкоксидные производные, в которых тетраэдрическая координация алюминия обусловлена взаимодействием атома алюминия с двумя азотами лиганда и двумя мостиковыми атомами кислорода алкокси-групп;

- показано, что в комплексах с анион-радикальным dpp-BIAN сверхтонкая структура сигналов ЭПР обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с атомом алюминия и атомами азота dpp-BIAN-лиганда;
- методом ЯМР-спектроскопии установлено, что атом алюминия в комплексах с дианионным dpp-BIAN прочно связан с молекулой координационного растворителя (диэтиловый эфир или тетрагидрофуран). При этом понижается симметрия молекулы, что отражается в спектрах ЯМР в виде увеличения количества сигналов алифатических протонов вдвое. Это особенно сильно проявляется в случае соединений с объемными алкильными группами при атоме алюминия;
- установлено, что при восстановлении ароматических кетонов производными алюминия с дианионным dpp-BIAN-лигандом образуются пинаколятные комплексы алюминия с анион-радикальным dpp-BIAN-лигандом. В дальнейшем они претерпевают пинаколиновую перегруппировку. Однако, взаимодействие метокси-замещенного бензофенона с этильным дианионным производным dpp-BIAN приводит к вытеснению координационного растворителя и замене его на 4,4'-диметоксибензофенон;
- показано, что комплексы алюминия с дианионным dpp-BIAN медленно реагируют при повышенной температуре с простыми эфирами, такими как диэтиловый эфир и тетрагидрофуран. В результате этих реакций происходит разрыв С-О-С связей, и образуются алкоксидные комплексы димерного строения;

- показано, что реакция  $\text{dpp-BIAN}$  с  $\text{AlX}_3$  ( $\text{X} =$  галоген) и  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} =$  алкил) приводит к образованию различных продуктов: в случае  $\text{AlX}_3$  продуктом реакций являются комплексы, в которых  $\text{dpp-BIAN}$  выступает в роли нейтрального лиганда, в то время как реакция с  $\text{AlR}_3$  дает продукты присоединения по  $\text{N}=\text{C}$  двойной связи;
- взаимодействие алюминий-галогенидных производных с  $\text{dpp-BIAN}$ -лигандом с фенилацетиленом в присутствии органических оснований приводит к образованию этинильных комплексов алюминия.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- новые методы получения комплексов алюминия на основе хелатирующего лиганда  $\text{dpp-BIAN}$  в восстановленных моно- и дианионной формах;
- строение и свойства комплексов алюминия с моноанионом  $\text{dpp-BIAN}$ ;
- строение, поведение в растворе, а также химические свойства комплексов алюминия с дианионом  $\text{dpp-BIAN}$ .

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на IX Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2004 г.), на XI Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2006 г.), на Международных конференциях «Modern trends in organoelement and polymer chemistry» (Москва, 2004 г.), «From molecules toward materials» (IV Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2005 г.).

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 4 тезисах докладов. Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-03-32246, 05-03-32643).

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части,

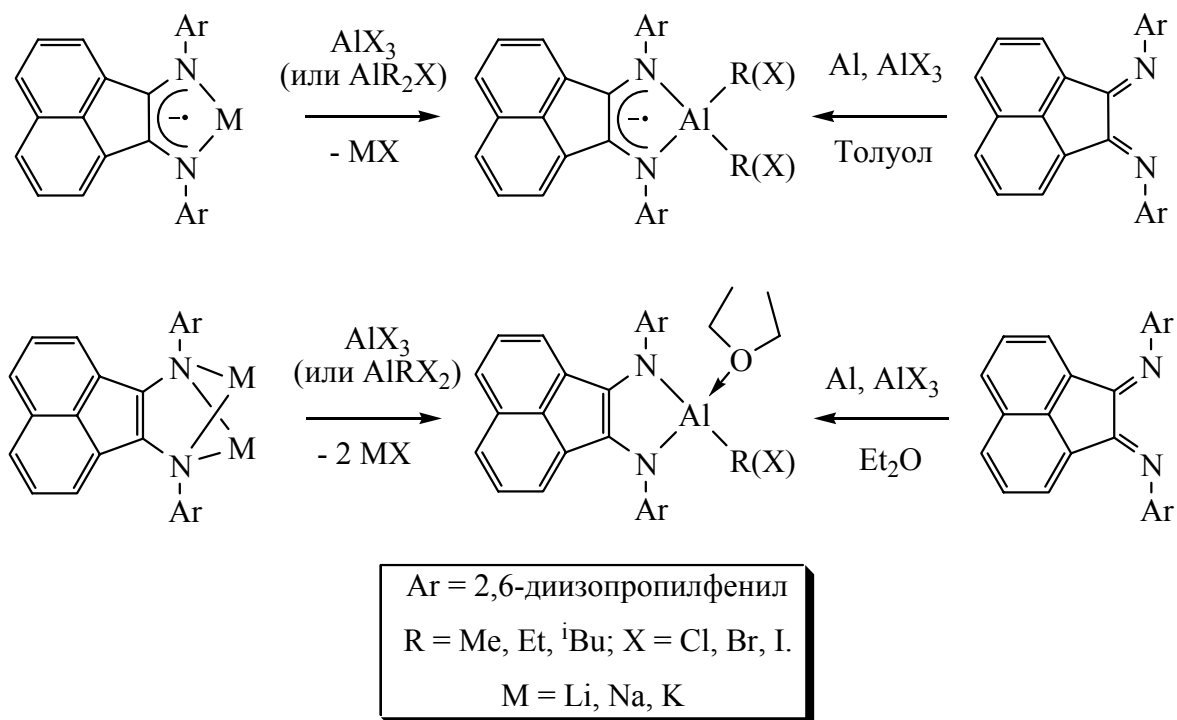
выводов и списка цитируемой литературы из 240 наименований. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включает 19 таблиц (и 3 таблицы в Приложении), 50 схем и 60 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В литературном обзоре (Глава I) рассматриваются разнообразие аценафтендииминовых лигандов и способы их получения, а также методы синтеза комплексов переходных и непереходных элементов на основе BIAN-лигандов и их химические свойства. Глава II содержит описание и обсуждение полученных результатов по синтезу, исследованию строения, поведения в растворе и химических свойств новых комплексов алюминия на основе dpp-BIAN-лиганда. Экспериментальная часть содержит подробное описание техники эксперимента, синтеза исходных и целевых соединений, а также данные анализа полученных соединений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

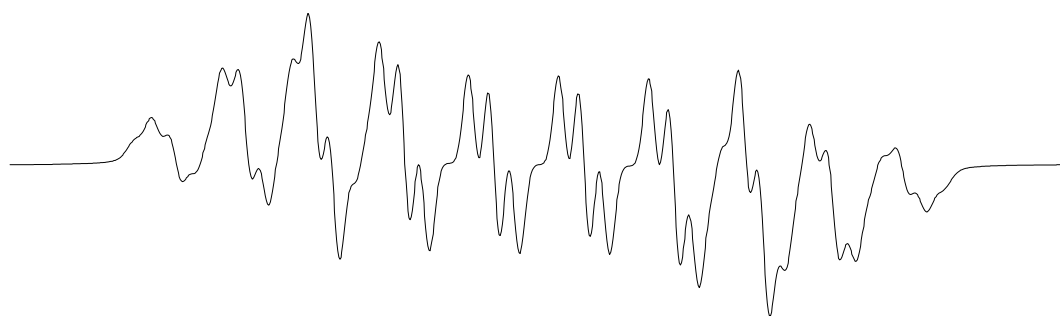
**Получение комплексов алюминия с различными восстановленными формами dpp-BIAN.** Комплексы алюминия с моноанионом и дианионом 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-BIAN) могут быть получены двумя способами (Схема 1). Первый способ заключается во взаимодействии галогенидов и алкилгалогенидов алюминия с эквимольными количествами моноанионных или дианионных комплексов щелочных металлов. Второй способ состоит в прямом восстановлении dpp-BIAN металлическим алюминием в присутствии галогенидов алюминия. Восстановление dpp-BIAN металлическим алюминием в толуоле приводит к комплексам с анион-радикалом dpp-BIAN, а в диэтиловом эфире – к производным с дианионным лигандом.





### Схема 1

Анион-радикальные производные парамагнитны. Растворы этих соединений обнаруживают сигналы ЭПР, сверхтонкая структура которых обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с ядрами  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ , 99.6 %) dpp-BIAN и  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ , 100 %). На Рис. 1 представлен спектр ЭПР комплекса (dpp-BIAN)AlMe<sub>2</sub> (**1**).

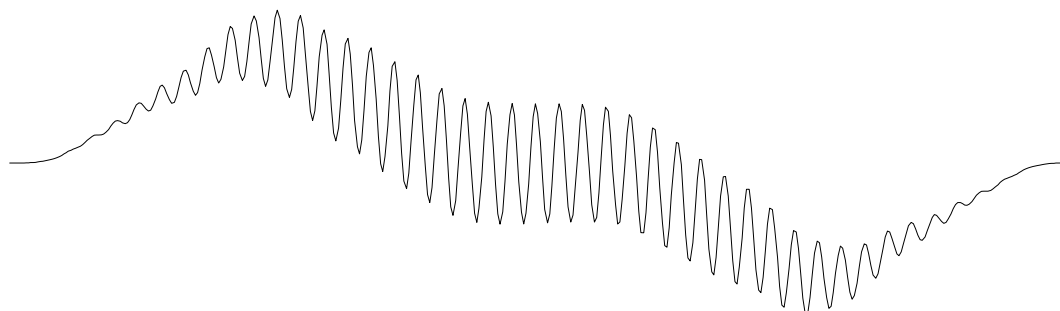


**Рис. 1.** Спектр ЭПР (298 К, толуол) комплекса (dpp-BIAN)AlMe<sub>2</sub> (**1**):

$$g = 2.0031; A(^{14}\text{N}) = 0.460 \text{ (2N)}, A(^{27}\text{Al}) = 0.600, \text{ мТл}$$

В спектрах ЭПР производных (dpp-BIAN)AlX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) вид спектра изменяется за счет вклада констант СТВ соответствующего галогена. Это происходит в результате смещения части электронной плотности на атомы

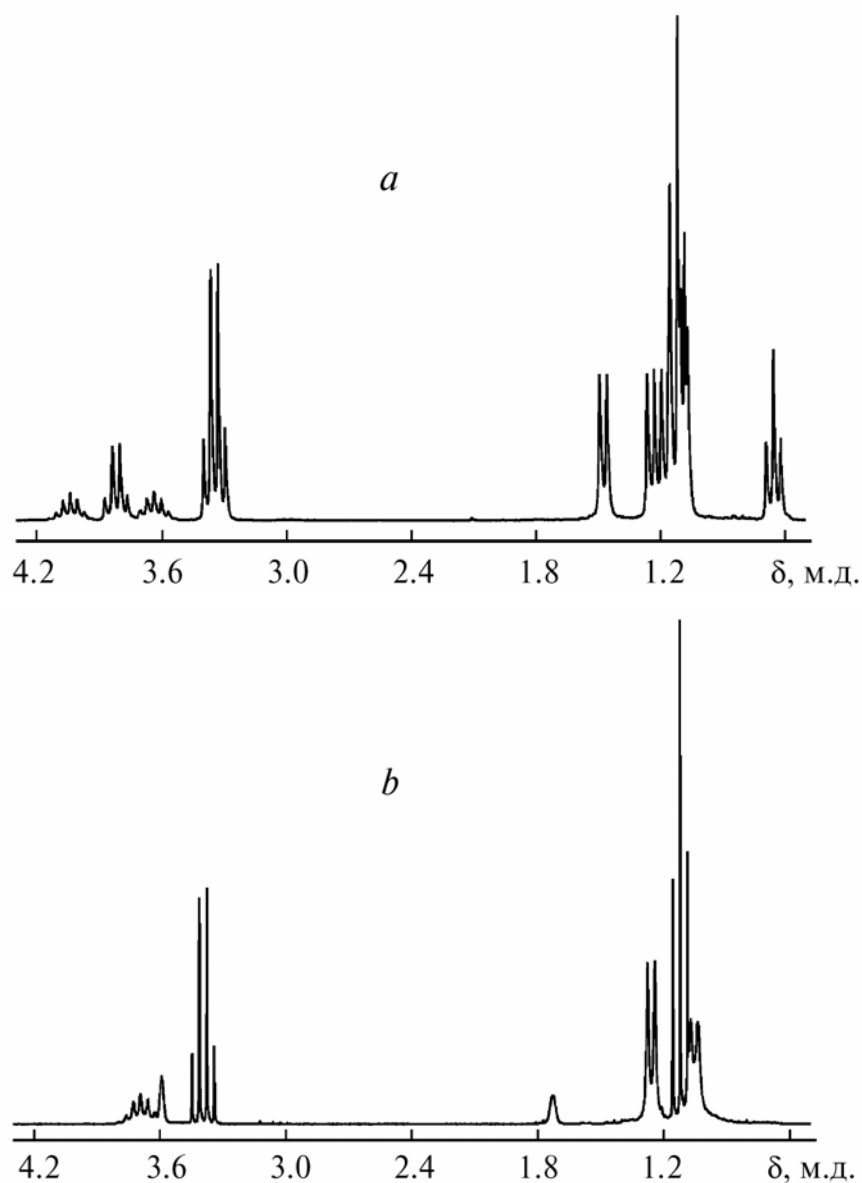
галогена, в результате чего константы на атомах алюминия и азота уменьшаются. Спектр ЭПР (dpp-BIAN)AlCl<sub>2</sub> (**2**) представлен на Рис. 2.



**Рис. 2.** Спектр ЭПР (307 К, толуол) комплекса (dpp-BIAN)AlCl<sub>2</sub> (**2**):  
 $g = 2.0026$ ;  $A(^{14}\text{N}) = 0.380$  (2N),  $A(^{27}\text{Al}) = 0.515$  (1 Al);  $A(^{35}\text{Cl}) = 0.125$ ,  
 $A(^{37}\text{Cl}) = 0.104$  (2 Cl); мТл

Комплексы алюминия с дианионом dpp-BIAN диамагнитны и охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии. Во всех этих производных атом алюминия координирует молекулу диэтилового эфира, что приводит к снижению симметрии молекулы комплекса. Это проявляется в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H в виде удвоения сигналов метиновых и метильных протонов изопротильных заместителей dpp-BIAN. Так, например, в спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения (dpp-BIAN)Al(Et<sub>2</sub>O) (**3**) в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (Рис. 3а) наблюдаются два сигнала метиновых протонов (септеты при  $\delta$  4.04 и 3.64 м.д.) и четыре сигнала метильных протонов (дублеты при  $\delta$  1.48, 1.25, 1.18 и 1.09 м.д.) изопротильных заместителей лиганда. Это обусловлено как отсутствием свободного вращения фенильных колец по связям C(ipso)-N, так и отсутствием процесса взаимного замещения атома йода и молекулы эфира в координационной сфере атома алюминия. В отличие от этого спектр соединения **3** в THF-d<sub>8</sub> (Рис. 3б) обнаруживает только один сигнал метиновых протонов (септет при  $\delta$  3.69 м.д.) и два сигнала метильных протонов (дублеты при  $\delta$  1.26 и 1.06 м.д.) изопротильных заместителей. Это свидетельствует о быстром (в шкале времени ЯМР) динамическом процессе

взаимного замещения молекул растворителя (THF-d<sub>8</sub>) и атома йода в координационной сфере атома алюминия.



**Рис. 3.** ЯМР <sup>1</sup>H спектры (200 MHz, 293 K) соединения **3** в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (а) и THF-d<sub>8</sub> (б).

Молекулярная структура комплексов алюминия с анион-радикалом и дианионом dpp-BIAN установлена методом РСА. Во всех этих соединениях атом алюминия имеет тетраэдрическое окружение и связан с двумя атомами азота dpp-BIAN-лиганда и двумя заместителями (алкильным или галогеном)

в случае анион-радикальных комплексов и одним заместителем и молекулой координационного растворителя в случае комплексов с дианионным dpp-BIAN.

При попытке получения комплексов алюминия с дианионом dpp-BIAN, в которых было бы два диалкилалюминиевых фрагмента (Схема 2) по реакции динатриевой соли dpp-BIAN с двумя эквивалентами диалкилалюминийхлоридов неожиданно были выделены дианионные комплексы с одним атомом алюминия и одним алкильным заместителем. При этом вторым продуктом реакции является соответствующий триалкилалюминий.

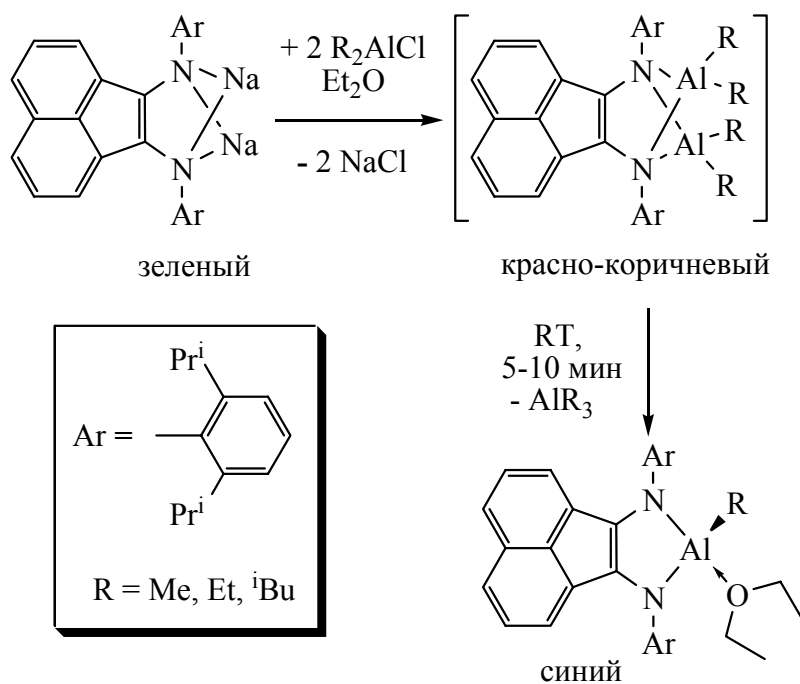


Схема 2

Реакция  $(\text{dpp-BIAN})\text{Na}_2$  с одним эквивалентом  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  (Схема 3) в  $\text{Et}_2\text{O}$  дает после перекристаллизации из бензола соединение  $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{CH}_3)_2[\text{Na}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 0.5(\text{C}_6\text{H}_6)$  (4). Аналогичная реакция с использованием  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  позволяет получить соответствующий диэтилалюминий-натриевый комплекс  $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{NaO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  (5). Метильное производное  $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Na}$  (6), не содержащее координационного растворителя, было получено путем перекристаллизации

4 из гексана. Соединение  $(dpp-BIAN)Al(C_2H_5)_2[Na(C_6H_6)]$  (7) синтезировано по реакции  $(dpp-BIAN)Na_2$  с 1 эквивалентом  $Et_2AlCl$  в бензоле. Все диалкилалюминий-натриевые комплексы, полученные в работе, были охарактеризованы методом ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также методом РСА (Рис. 4).

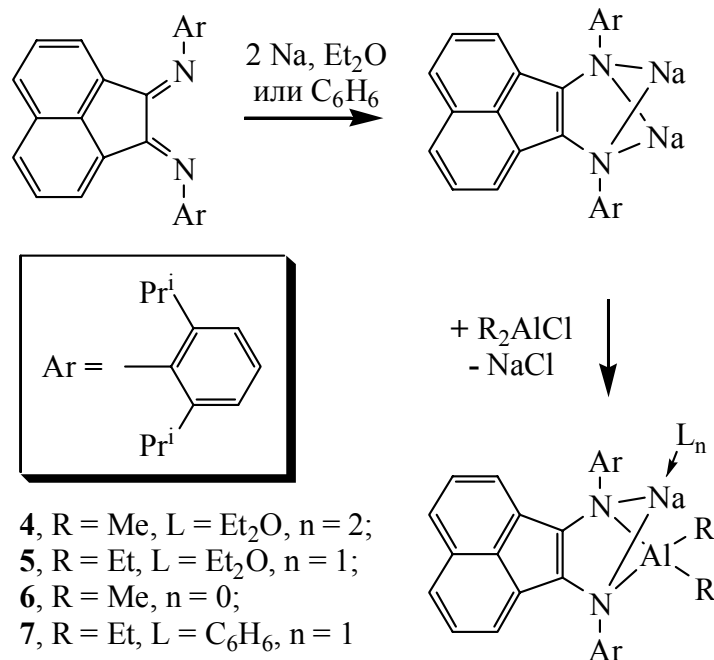


Схема 3

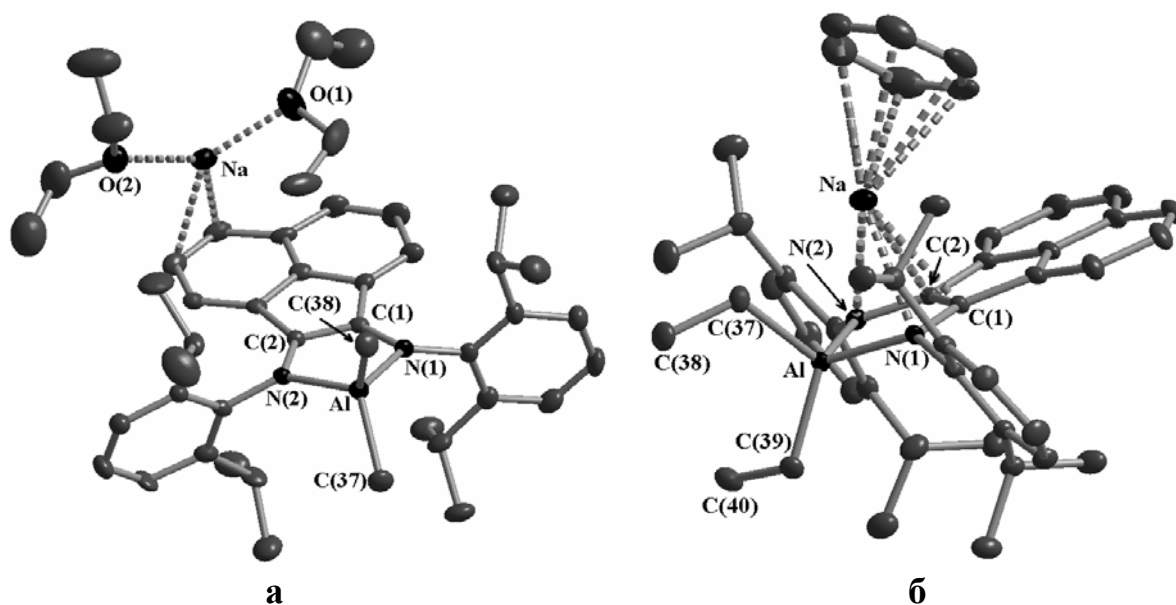
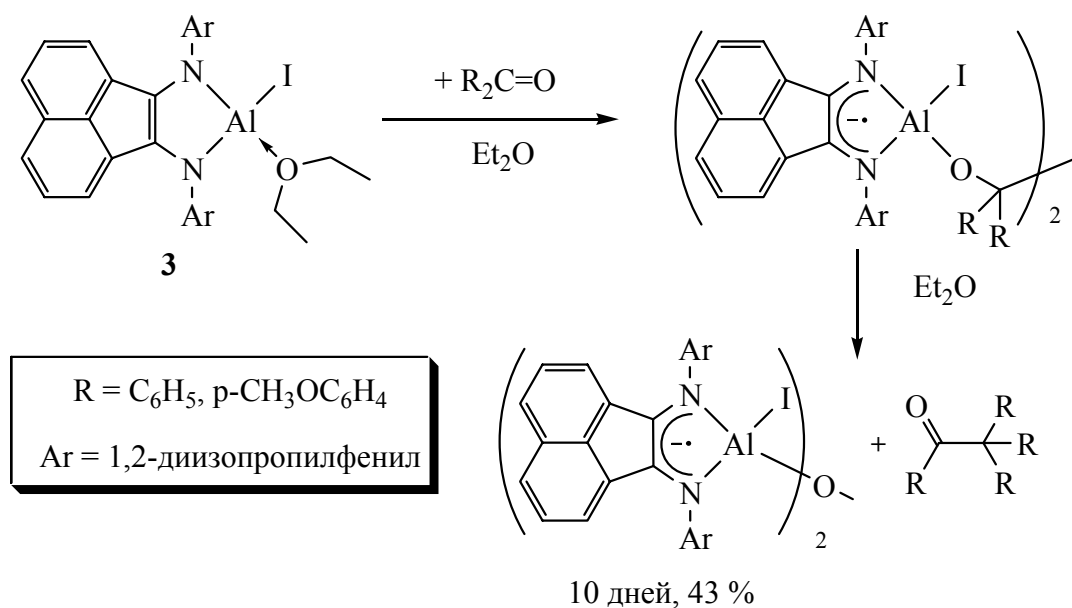


Рис. 4. Молекулярная структура комплексов 4 (а) и 7 (б).

В соединении **4** (Рис. 4а) атом алюминия связан с двумя атомами азота dpp-BIAN-лиганда и двумя метильными заместителями, а атом натрия – с нафталиновой частью лиганда и двумя молекулами координационного растворителя. В комплексах **5-7** атом натрия, как и атом алюминия, связан с дииминовой системой, при этом атом алюминия расположен в плоскости dpp-BIAN-лиганда, а атом натрия – над ней. Уникальной особенностью комплекса **7** (Рис. 4б) является координация молекулы бензола атомом натрия.

**Взаимодействие комплексов алюминия с дианионом dpp-BIAN с ароматическими кетонами.** Известно, что магниевое производное (dpp-BIAN)Mg(THF)<sub>3</sub> восстанавливает бензофенон с окислением дианиона dpp-BIAN до анион-радикала и образованием устойчивого пинаколята [(dpp-BIAN)Mg(THF)]<sub>2</sub>[μ-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>]. Восстановление бензофенона, 4,4'-бис(метокси)бензофенона (Схема 4) и флуорен-9-она (Схема 5) комплексом **3** протекает иначе. На первой стадии образуются пинаколятные комплексы, которые при длительном хранении в эфире претерпевают пинаколиновую перегруппировку и дают соответствующие кетоны и димерный продукт, строение которого установлено методом РСА.



**Схема 4**

Поскольку в случае пинакона, который может образоваться при димеризации анион-радикалов флуорен-9-она, пинаколиновая перегруппировка невозможна, реакция комплекса **3** с этим кетоном даёт с высоким выходом устойчивый пинаколят  $(dpp-BIAN)Al[\mu-O_2(C_{13}H_8)_2]$  (**8**) (Схема 5). Комплекс **8** образуется в результате диспропорционирования первоначально образующегося кетильного производного. Вторым выделенным продуктом реакции **3** и флуорен-9-она является соединение  $(dpp-BIAN)AlI_2$  (**9**).

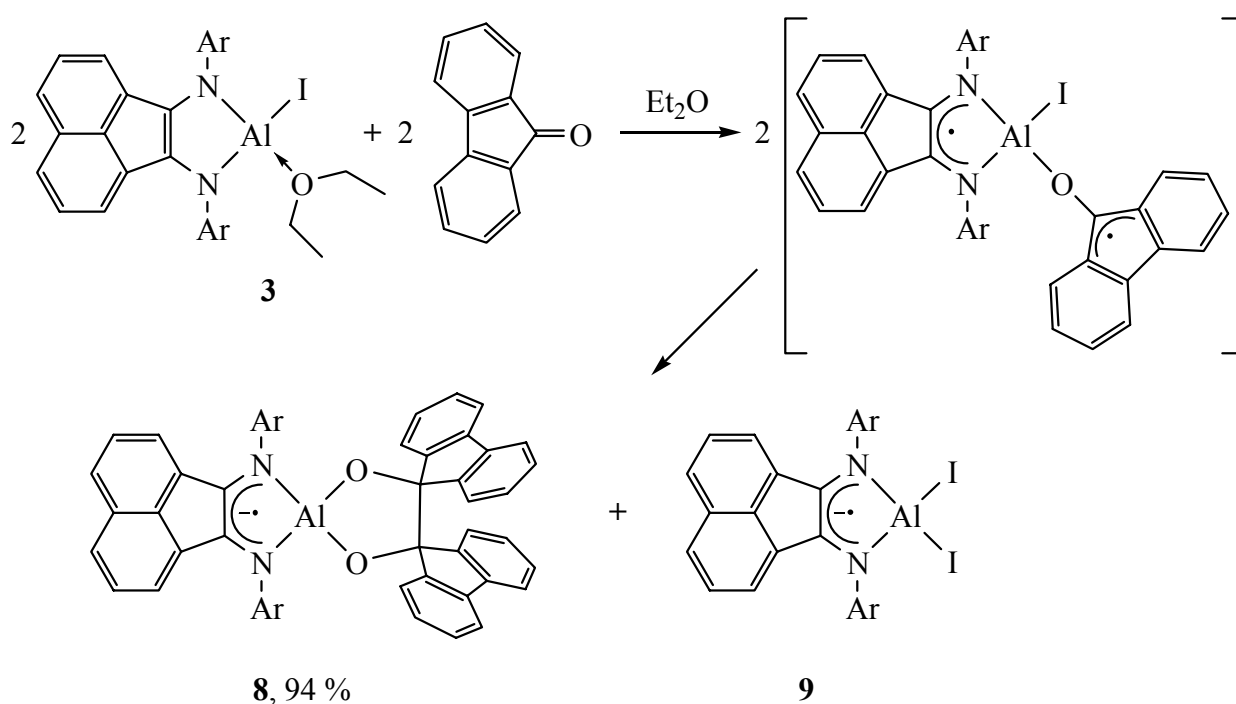


Схема 5

Неожиданно оказалось, что в отличие от  $(dpp-BIAN)AlI(Et_2O)$ , этильный комплекс  $(dpp-BIAN)AlEt(Et_2O)$  не восстанавливает 4,4'-диметоксибензофенон. Кроме того, не происходит внедрения кетона по связи Al-C(Et). В ходе этой реакции молекула координационного растворителя замещается молекулой диметоксибензофенона (Схема 6). По-видимому, это связано с увеличением электронной плотности на карбонильном атоме кислорода замещенного бензофенона, в результате чего возрастает его

донорная способность, а способность к восстановлению уменьшается. Строение комплекса  $(\text{dpp-BIAN})\text{AlEt}[\text{O}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]$  (**10**) установлено методом РСА и показано на Рис. 5.

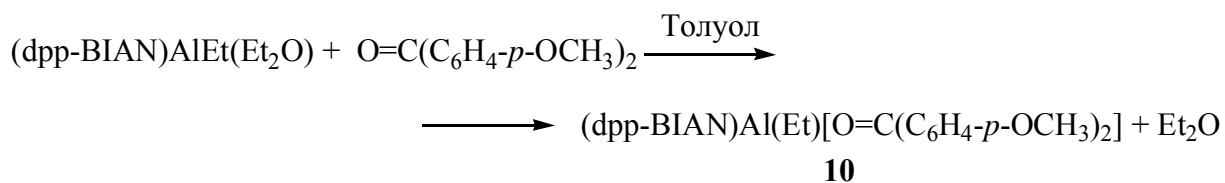


Схема 6

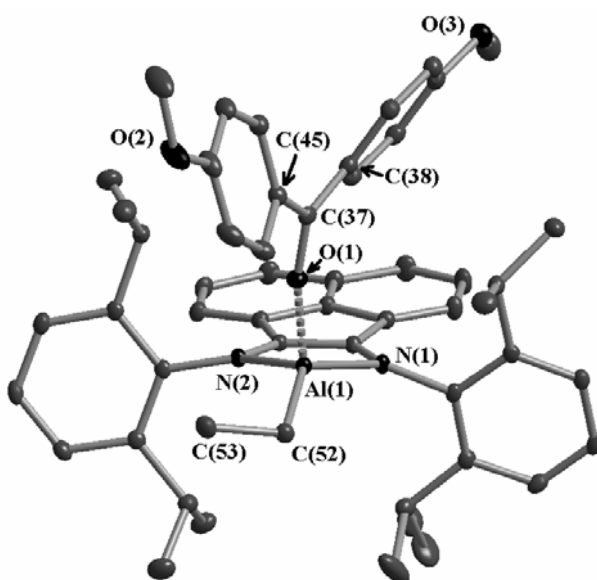


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса **10**.

**Взаимодействие комплекса  $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{Et}_2\text{O})$  с простыми эфирами.** Нами было установлено, что комплекс **3** при повышенных температурах реагирует с диэтиловым эфиром и тетрагидрофураном с разрывом С-О связи. При этом дианионное состояние  $\text{dpp-BIAN}$  сохраняется, а продукты представляют собой димеры  $[(\text{dpp-BIAN})\text{AlOEt}]_2$  (**11**) и  $[(\text{dpp-BIAN})\text{AlO}(\text{CH}_2)_4\text{I}]_2$  (**12**) с мостиковыми алкоксидными группами (Рис. 6). Следует отметить, что комплексы щелочноземельных элементов с дианионом  $\text{dpp-BIAN}$  ни с диэтиловым эфиром, ни с тетрагидрофураном в аналогичных условиях не реагируют.



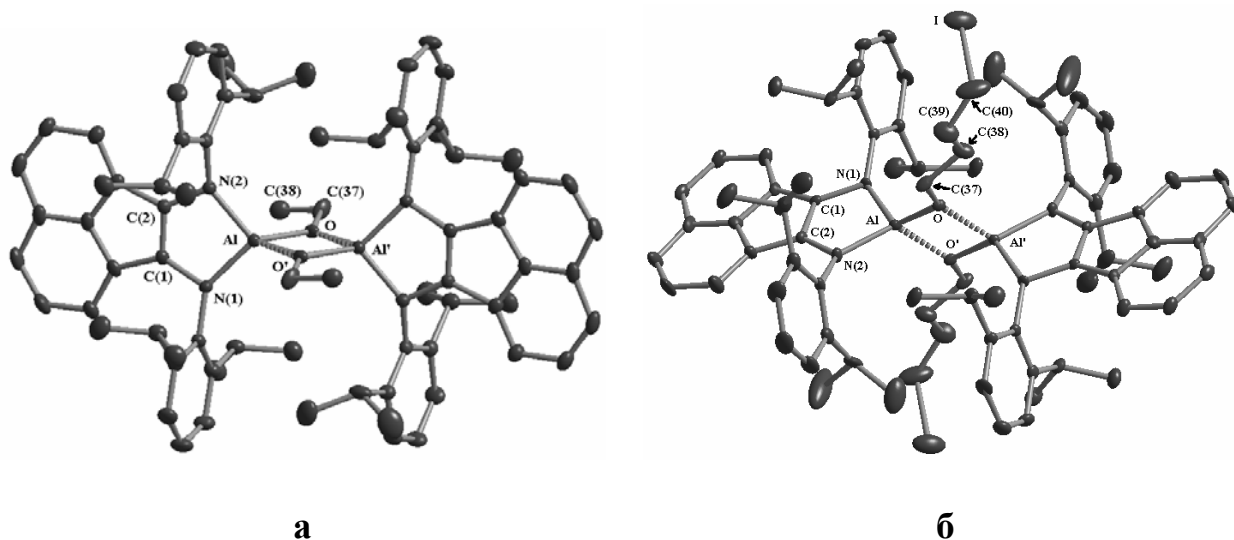


Рис. 6. Молекулярная структура соединений **11** (а) и **12** (б).

**Взаимодействие (dpp-BIAN)Al(Et<sub>2</sub>O) с фенилацетиленом.** Известно, что (dpp-BIAN)Mg(THF)<sub>3</sub> реагирует с фенилацетиленом с образованием комплекса (dpp-BIAN)(H)Mg(C≡CPh)(THF)<sub>2</sub>, в котором атом водорода фенилацетилена присоединяется к атому азота лиганда, а фенилэтинильный фрагмент – к металлу. Реакция **3** с фенилацетиленом протекает лишь в присутствии триэтиламина. При этом выделяется бесцветный осадок аммонийной соли, а дианионный промежуточный комплекс окисляется до анион-радикала, давая дифенилэтинильный продукт (dpp-BIAN)Al(C≡CPh)<sub>2</sub> (**13**) (Схема 7). Комплекс **13** выделен в индивидуальном состоянии и охарактеризован методами ИК- и ЭПР-спектроскопии, а также РСА.

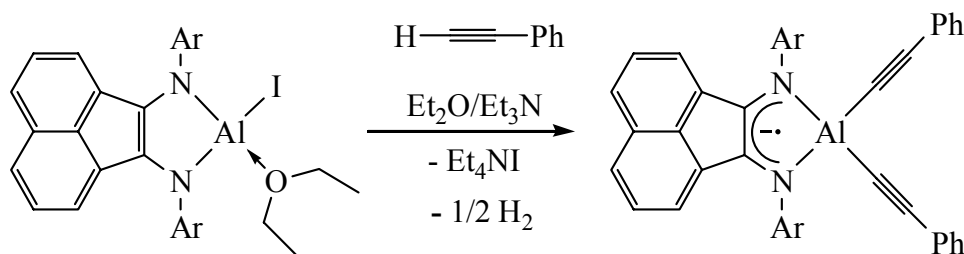
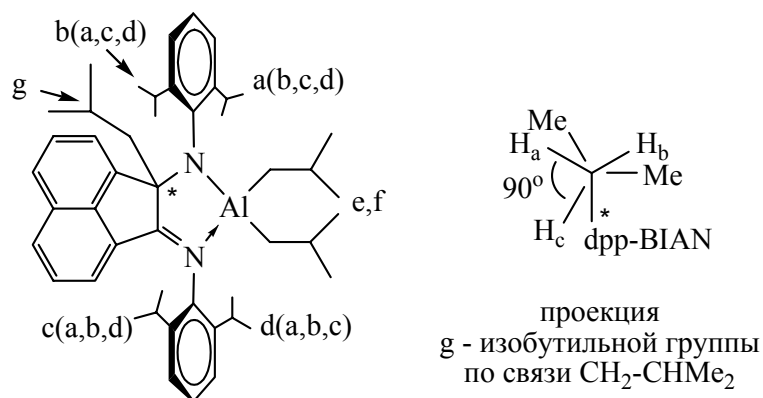


Схема 7

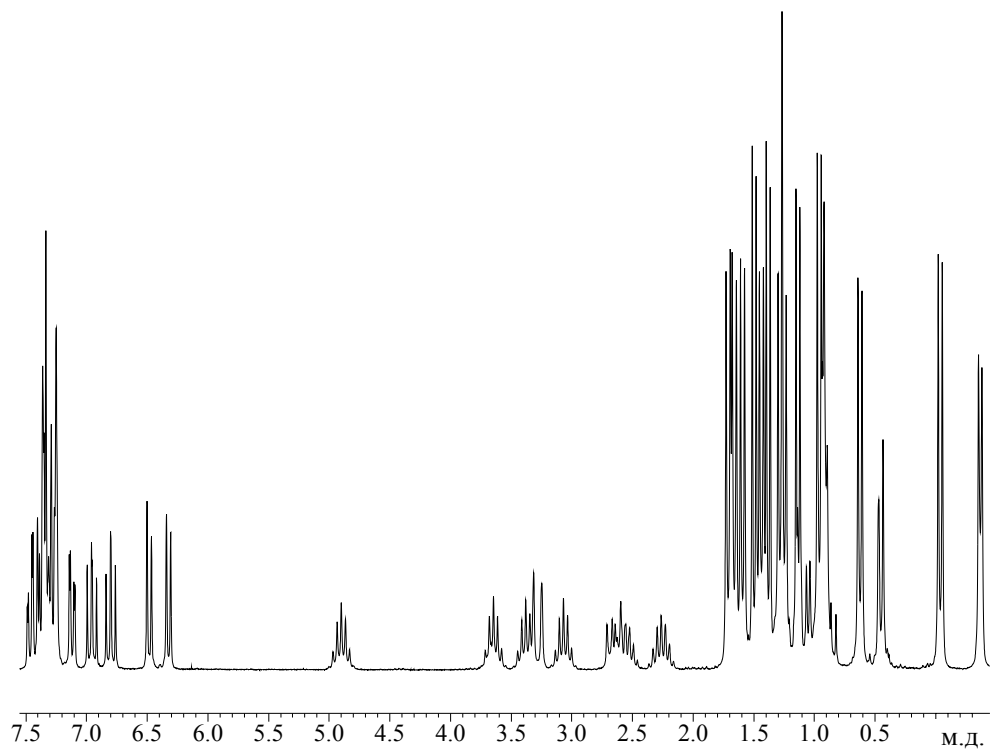
**Взаимодействие dpp-BIAN с триизобутиллуминием.** Известно, что реакция dpp-BIAN с бутиллитием протекает с присоединением BuLi по C=N двойной связи лиганда. При этом бутильный радикал присоединяется к иминовому атому углерода, а атом Li – к азоту.

Реакция  ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$  с dpp-BIAN, независимо от типа растворителя, приводит к образованию единственного продукта 1,2-присоединения по C=N двойной связи  $({}^i\text{Bu-dpp-BIAN})\text{Al}{}^i\text{Bu}_2$  (**14**) (Рис. 7). Полученное соединение охарактеризовано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (Рис. 8), в том числе методом  ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$  COSY. Полученные данные позволили установить строение соединения **14** (Рис. 7).

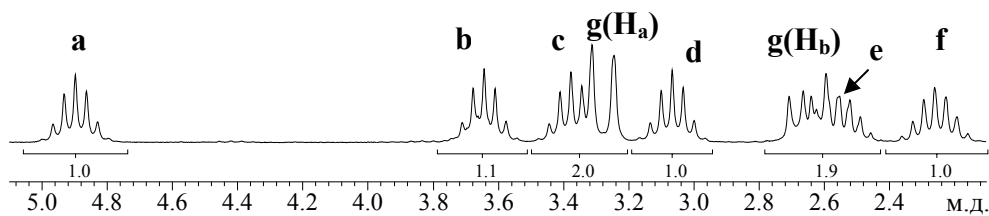


**Рис. 7.** Структурная формула комплекса **14**

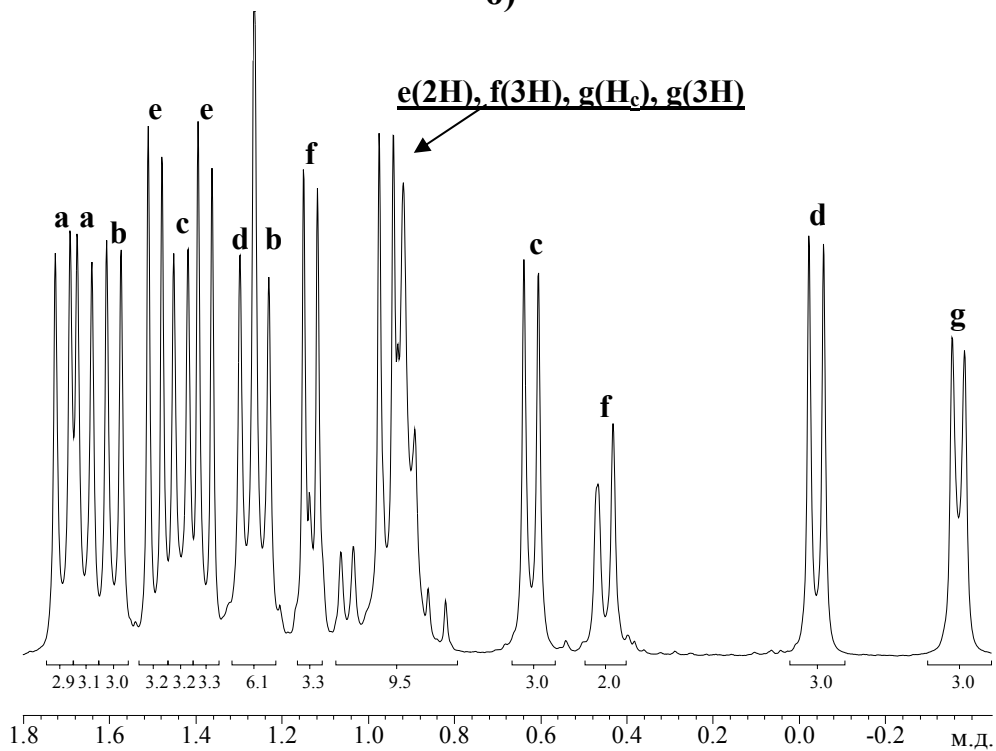
Изобутильная группа, присоединенная к dpp-BIAN (g-группа, Рис. 7), имеет сложный сигнал в ЯМР  ${}^1\text{H}$  спектре (Рис. 8). Два протона CH<sub>2</sub> группы (H<sub>a</sub> и H<sub>b</sub>) неэквивалентны, так как изобутильная группа связана к асимметрическому атому углерода пятичленного кольца dpp-BIAN. В результате в области  $\delta$  3.31 – 2.60 ppm видны два сигнала с большими константами расщепления (дублет  $\delta$  3.28 ppm,  $J = 13.6$  Гц и дублет дублетов  $\delta$  2.66 ppm,  $J = 13.6$  и 8.8 Гц).



**а)**



**б)**



**в)**

**Рис. 8.** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (м.д.)  $(^t\text{Bu-dpp-BIAN})\text{Al}^t\text{Bu}_2$  (**14**) в  $\text{C}_6\text{D}_6$  (**а**) и отнесение сигналов изобутильных и изопропильных групп (**б** и **в**) в соответствии с Рис. 7.

Данную спектральную картину мы интерпретируем следующим образом: дублет относится к протону  $H_a$ , который в проекции  $g$ -группы (Рис. 7) располагается под углом, примерно равным  $90$  градусам, относительно метинового протона  $H_c$  и, как следствие, не взаимодействует с ним, давая только дублет (взаимодействие с протоном  $H_b$ ). Протон  $H_b$  в проекции повернут относительно протона  $H_c$  на угол  $150$  градусов, давая дублет дублетов (взаимодействие с протонами  $H_a$  и  $H_c$ ).

Вследствие того, что присоединение изобутильной группы приводит к появлению асимметрического атома углерода пятичленного кольца  $dpp$ -BIAN, протоны нафталиновой части лиганда становятся неэквивалентными, что приводит к удвоению сигналов ароматической части спектра (Рис. 8а).

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что  $dpp$ -BIAN образует различные типы комплексов с алюминием. Среди синтезированных алюминиевых производных:
  - соединения как с нейтральным лигандом, так и с его восстановленными формами, а именно анион-радикалом и дианионом;
  - в реакции  $dpp$ -BIAN с триизобутилалюминием образуется продукт присоединения по  $C=N$  связи дииминовой части молекулы, в котором атом алюминия координирует бидентатный амидо-иминовый лиганд;
2. Разработан новый удобный метод получения комплексов алюминия с моноанионным и дианионным  $dpp$ -BIAN-лигандом с галоидными заместителями, заключающийся в прямом восстановлении лиганда металлическим алюминием в присутствии его галогенидов. При этом в среде толуола образуются исключительно анион-радикальные продукты, а в диэтиловом эфире – дианионные.
3. Установлено, что все производные алюминия с моноанионом  $dpp$ -BIAN имеют анион-радикальный характер, что подтверждено методом ЭПР-

спектроскопии. Сверхтонкая структура сигналов ЭПР обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с атомами алюминия ( $^{27}\text{Al}$ ) и атомами азота ( $^{14}\text{N}$ ) dpp-BIAN-лиганда.

4. Полученные комплексы алюминия с дианионом dpp-BIAN охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии. Установлено, что атом алюминия в таких комплексах прочно связан с молекулами координационного растворителя – диэтилового эфира или тетрагидрофурана, при этом происходит понижение симметрии молекулы, что отражается в спектрах ЯМР в виде увеличения количества сигналов алифатических протонов вдвое. Особенно сильно это проявляется в случае соединений с объемными заместителями. Донорная способность полярных молекул по отношению к атому алюминия увеличивается в ряду  $\text{Et}_2\text{O} < \text{THF} < \text{O}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ .
5. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что во всех анион-радикальных и дианионных комплексах атом алюминия имеет тетраэдрическую координацию и связан с двумя атомами азота хелатирующего dpp-BIAN-лиганда и двумя монодентатными группами. В случае анион-радикальных комплексов это либо два атома галогена, либо две алкильные группы. В дианионных производных одна из этих групп замещена молекулой координационно-связанного растворителя. В димерных алкокси-производных алюминия тетраэдрическая координация атома металла обусловлена его взаимодействием с двумя атомами азота лиганда и двумя мостиковыми атомами кислорода алкокси-групп.
6. Показано, что восстановление бензофенона, 4,4'-диметоксибензофенона и флуорен-9-она приводит к образованию пинаколятных комплексов. В случае бензофенона и 4,4'-диметоксибензофенона продукты претерпевают пинаколиновую перегруппировку.
7. Установлено, что комплекс  $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{Et}_2\text{O})$ , в отличие от комплексов щелочноземельных металлов, реагирует с такими простыми

эфирами как диэтиловый эфир и тетрагидрофуран по С-О связи, давая соответствующие алкоксиды.

8. Установлено, что комплекс  $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{Et}_2\text{O})$  реагирует с фенилацетиленом в присутствии триэтиламина с образованием фенилэтинильного анион-радикального комплекса  $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ , который является первым представителем этинильных производных алюминия с терминальными алкинильными группами.

### СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [1] Fedushkin I. L., Skatova, A. A., Chudakova V. A., Khvoynova N. M., Lukoyanov A. N., Fukin G. K., Dechert S., Hummert M., Schumann H. 1,2-Bis(arylimino)acenaphthene – a new versatile ligand in main group metal chemistry / The International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS “Modern trends in organoelement and polymer chemistry”. – Moscow, Russia. – May 30 – June 4. – 2004. – P. O10.
- [2] Лукоянов А. Н., Федюшкин И. Л., Хуммерт М. Аценафтендииминовые комплексы алюминия и галлия / IX Нижегородской сессии молодых ученых. – Нижний Новгород. – 2004. – С. 31.
- [3] Schumann H., Hummert M., Lukoyanov A. N., Fedushkin I. L. Monomeric Alkylaluminum Complexes  $(\text{dpp-BIAN})\text{AlR}_2$  (R = Me, Et, <sup>i</sup>Bu) Supported by the Rigid Chelating Radical-Anionic 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene Ligand  $(\text{dpp-BIAN})$  // Organometallics. – 2005. – V. 24. – P. 3891-3896.
- [4] Lukoyanov A. N., Fedushkin I. L., Hummert M., Schumann H. Simple methods of preparation of aluminum diimine complexes / International Conference “From molecules towards materials”. – Russia. Nizhny Novgorod. – 2005. O 51.

- [5] Lukoyanov A. N., Fedushkin I. L., Schumann H., Hummert M. Monoalkylaluminium Complexes Stabilized by a Rigid Dianionic Diimine Ligand: Synthesis, Solid State Structure, and Dynamic Solution Behaviour of (dpp-BIAN)AlR (R = Me, Et, <sup>i</sup>Bu) // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2006. – V. 632. – P. 1471-1476.
- [6] Лукоянов А. Н., Федюшкин И. Л., Хуммерт М., Шуман Г. Комплексы алюминия с моно- и дианионными дииминовыми лигандами // Изв. АН, Сер. хим. – 2006. – № 3. – С. 409-415.
- [7] Федюшкин И. Л., Лукоянов А. Н., Фукин Г. К., Хуммерт М., Шуман Г. Восстановление ароматических кетонов комплексом (dpp-BIAN)Al(Et<sub>2</sub>O) (dpp-BIAN = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) // Изв. АН, Сер. хим. – 2006. – № 7. – С. 1134-1140.
- [8] Лукоянов А. Н., Федюшкин И. Л. Разнообразие алюминиевых производных с dpp-BIAN-лигандом (dpp-BIAN = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) / XI Нижегородской сессии молодых ученых. – Нижний Новгород. – 2006. – С. 148.