

На правах рукописи

МАЛЕЕВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**АМИДИНОВЫЕ И АМИДИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Бочкарев Михаил Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Гущин Алексей Владимирович

доктор химических наук

Корнев Александр Николаевич

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится "5" апреля 2010 г. в 13⁰⁰ час.

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.

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

Автореферат разослан "5" марта 2010 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В последние годы в химии комплексов редкоземельных элементов прослеживается тенденция к поиску неметаллоценовых лигандных систем. Это обусловлено тем, что металлоценовые комплексы подробно изучаются с середины 1950-х г.г., и в настоящее время мала вероятность открытия в этом ряду принципиально новых химических превращений. Вследствие электроположительности редкоземельных металлов и преимущественно ионного характера взаимодействия металл–лиганд в их органических производных в этой области традиционно использовались лиганды, способные образовывать стабильные анионы. Азотсодержащие бидентатные лиганды не только стабилизируют комплексы редкоземельных металлов, но и, благодаря их разнообразию, открывают перспективы в дизайне и контроле геометрии координационной сферы атома металла в комплексе, в контроле каталитической активности металлокомплексов и селективности процессов. Летучие металлоорганические комплексы на основе азотсодержащих лигандов нашли применение в процессах нанесения тонких однородных слоев на поверхность методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) и методом послойного атомного осаждения (ALD).

В силу сказанного выше, несомненный интерес вызывают поиски новых азотсодержащих бидентатных лигандов, синтез комплексов лантаноидов на их основе, а также исследования структурных особенностей полученных соединений, их физико-химических и каталитических свойств.

Цель и задачи работы

Цель работы заключалась в изучении взаимодействия двухвалентных и трехвалентных иодидов лантаноидов с аминами и нитрилами, исследовании строения и свойств полученных продуктов. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- исследование устойчивости иодидов двухвалентных лантаноидов LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$) в среде аминов;
- изучение реакций нуклеофильного присоединения аминов к нитрилам, проходящих в координационной сфере LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tm}$) и LnI_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}$), а также строения и свойств образующихся амидинов и изоиндолинов;
- синтез и исследование свойств новых амидинатных и изоиндолинатных комплексов редкоземельных металлов.

Объекты исследования

Аминные комплексы двухвалентных иодидов $\text{LnI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$); амидиновые комплексы $(\text{amd})_n\text{LnI}_2$ и $(\text{amd})_n\text{LnI}_3$ $n = 3-8$ ($\text{amd} = \text{MeC}(=\text{NH})\text{NHPr}^i, \text{MeC}(=\text{NPr}^n)\text{NHPr}^n, \text{MeC}(=\text{NMe})\text{NHMe}, \text{MeC}(=\text{NH})\text{NHBu}^t, \text{MeC}(=\text{NH})\text{NEt}_2$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tm}$); амидины и изоиндолины, амидинатные и изоиндолинатные комплексы редкоземельных металлов.

Методы исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии), хроматографического анализа (ГЖХ и ГПХ), РСА и элементного анализа.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

- исследована устойчивость и реакционная способность иодидов двухвалентных лантаноидов LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$) в среде аминов. Установлено, что изопропиламин, несмотря на наличие активной аминогруппы, можно с успехом использовать в качестве растворителя для выше указанных диидидов. Синтезированы новые молекулярные комплексы двухвалентных лантаноидов $\text{LnI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$);

- обнаружена каталитическая активность иодидов лантаноидов LnI_x $x = 2; 3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Tm}$) в реакции нуклеофильного присоединения аминов к нитрилам;
- синтезирован и структурно охарактеризован амидиновый комплекс диспрозия $\{\text{Dy}[\text{MeC}(=\text{NH})\text{NEt}_2]_6\}\text{I}_3$;
- выделены и структурно охарактеризованы монозамещенные амидины $\text{C}_8\text{H}_9\text{C}(=\text{NH})\text{NHPr}^i$, $\text{MeC}(=\text{NH})\text{NHPr}^i$ и $\text{MeC}(=\text{NH})\text{NHBu}^t$;
- установлена структура 1,3-бис(изопропилимино)изоиндолина;
- синтезированы амидинатные комплексы редкоземельных металлов. Методом РСА установлено димерное строение $\{\text{Ln}[\text{MeC}(=\text{NMe})\text{NMe}]_3\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$) и $\{\text{Y}[\text{MeC}(=\text{NPr}^n)\text{NPr}^n]_3\}_2$;
- найдена высокая каталитическая активность амидинатов лантаноидов в полимеризации с раскрытием цикла D,L-лактида;
- получены изоиндолинатные комплексы редкоземельных металлов. Впервые структурно охарактеризованы комплексы $\text{Ln}(1,3\text{-бис(изопропилимино)изоиндолил})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$) и $[(\text{MeL})\text{Ce}]_2(\mu\text{-MeL})_4$ ($\text{MeL} = 1,3\text{-бис(метилимино)изоиндолил}$);
- исследованы люминесцентные свойства изоиндолинатных комплексов.

На защиту выносятся следующие положения:

- поиск новых растворителей для LnI_2 . Комплексы дииодидов самария, европия, диспрозия и тулия с изопропиламино;
- образование амидинов и изоиндолинов в координационной сфере иодидов лантаноидов;
- синтез амидинатных и изоиндолинатных комплексов редкоземельных металлов;
- каталитические и люминесцентные свойства полученных комплексов.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивались их воспроизводимостью и комплексным подходом к решению

поставленных задач с использованием современных методов экспериментальных исследований.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на семинарах в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН; X, XI, XII Нижегородских сессиях молодых учёных (Н.Новгород, 2005–2007 гг.); конференции «From molecules toward materials» (IV Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2005 г.); V Всероссийской конференции по химии кластеров и полиядерных комплексов «КЛАСТЕРЫ-2006» (Астрахань, 2006 г.); XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007 г.), International conference on Organometallic and Coordination Chemistry (N.Novgorod, 2008), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (С-Петербург, 2009г.).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 6 статей и 8 тезисов докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Президента РФ (НШ.58.2003.3), Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 04-03-32093, 05-03-34821, 06-03-32728, 07-03-00248).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 137 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 34 схемы, 25 рисунков и 22 таблицы. Библиографический список насчитывает 135 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре рассмотрены работы, посвященные комплексам редкоземельных металлов, координированных азотсодержащими бидентатными лигандами, в которых хелатирующие атомы азота принадлежат ациклическим фрагментам органической молекулы. Наибольшее внимание

было уделено амидинатным, гуанидинатным, диамидным и дииминным соединениям.

В экспериментальной части приведены методики синтезов аминных комплексов дииодидов двухвалентных лантаноидов $\text{LnI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$), амидинов и изоиндолинов с участием иодидов лантаноидов LnI_x $x = 2; 3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Tm}$), амидинатных и изоиндолинатных комплексов редкоземельных металлов. Описаны способы подготовки растворителей и основные характеристики используемых в работе реагентов. Приведены методы физико-химических исследований (элементный анализ, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия, РСА, хроматографический анализ, магнитные измерения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы дииодидов двухвалентных лантаноидов с изопропиламином

В соответствии с поставленными в диссертации задачами первый этап диссертационной работы заключался в исследовании устойчивости дииодидов LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$) в среде аминов. Высокая реакционная способность двухвалентных иодидов LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$) ограничивает число сольватирующих сред пригодных для использования. Из литературных данных известно, что для наиболее активных Nd(II) и Dy(II) двухвалентное состояние в растворе удалось зафиксировать лишь в ТГФ или ДМЭ. Использование в качестве растворителя аммиака, ГМФА, пиридина, ацетонитрила или бензонитрила приводит к трехвалентным производным Ln^{3+} .

При исследовании устойчивости и реакционной способности LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$) в среде первичных ($\text{MeNH}_2, \text{Pr}^n\text{NH}_2, \text{Pr}^i\text{NH}_2, \text{Bu}^t\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), вторичных ($\text{Et}_2\text{NH}, (\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$) и третичных (Et_3N) аминов было обнаружено, что первичные и вторичные амины либо не растворяют двухвалентные комплексы, либо реагируют с ними. В отличие от этого изопропиламин, несмотря на наличие активных групп N-H, легко растворяет LnI_2 , образуя устойчивые (с $\text{SmI}_2, \text{EuI}_2, \text{TmI}_2$) и умеренно устойчивые (с DyI_2) комплексы. При растворении LnI_2 в изопропилаmine образуются окрашенные растворы

(Таблица 1), из которых после удаления растворителя в вакууме выделяются характерно окрашенные двухвалентные комплексы состава $\text{LnI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ (Sm, Eu, Dy, Tm). Данные элементного анализа, ИК-спектроскопии, а также магнитные измерения подтверждают состав продуктов и валентное состояние содержащегося в них металла. Свойства полученных молекулярных комплексов в растворе и в кристаллическом состоянии представлены в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Свойства растворов LnI_2 в изопропилаmine.

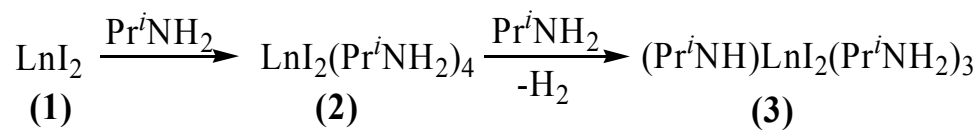
	Sm	Eu	Dy	Tm
Цвет	изумрудно-зеленый	салатно-зеленый	фиолетовый	изумрудно-зеленый
Разложение при комнатной температуре	> 4 дн.	> 1 недели	~1 дн.	> 3 дн.
УФ/видимая (Pr^iNH_2), λ_{max} (ϵ)	363(7) 437(8) 608(9) 648(10)	355(19)	425(2) 521(9) 650(2) 807(1)	459(12) 525(1.5) 633(6) 737(5)

Измерения магнитного момента соединений показали, что самый активный из представленных диiodидов $\text{DyI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ в кристаллическом состоянии на свету в течение 24 часов окисляется до трехвалентного состояния лишь на 10%. А комплекс европия даже при 100°C в течение 1 часа сохраняет двухвалентное состояние на 90%.

Таблица 2. Свойства кристаллических комплексов $\text{LnI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$.

	Sm	Eu	Dy	Tm
Цвет	зеленый	бледно-зеленый	темно-фиолетовый	темно-зеленый
$t_{\text{пл}}$ (разл), °C	131-132	90-95	125-127	>115
$\mu_{\text{эф}}$ (293K, $\mu_{\text{В}}$)	3.4	7.4		4.1

Можно полагать, что окисление происходит в результате взаимодействия иона Ln^{2+} ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$) с изопропилаmineм по N-H связям аминогрупп (Схема 1).



(2) Ln = Sm, Eu, Dy, Tm

(3) Ln = Dy

Схема 1.

Для $\text{TmI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ и $\text{EuI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ был выполнен рентгеноструктурный анализ. Комплекс тулия в кристаллическом состоянии представляет собой тетрагональную бипирамиду. В экваториальной плоскости производного тулия находятся четыре атома азота, а два атома йода занимают апикальное положение. Расстояние Tm-N находится в пределах 2.532(4)–2.575(3) Å. Фрагмент I-Tm-I линейен и угол составляет 180.000(10)° (Рис. 1(a)). Молекулярная структура иодида европия также представляет собой тетрагональную бипирамиду, но со значительным искажением. В комплексе европия апикальное положение занимают атом азота N(4) и атом йода I(1). Угол N(4)-Eu(1)-I(1) наибольший и составляет 169.99(7)°, а угол I(1)-Eu-I(2) составляет 101.377(8)° (Рис. 1(b)).

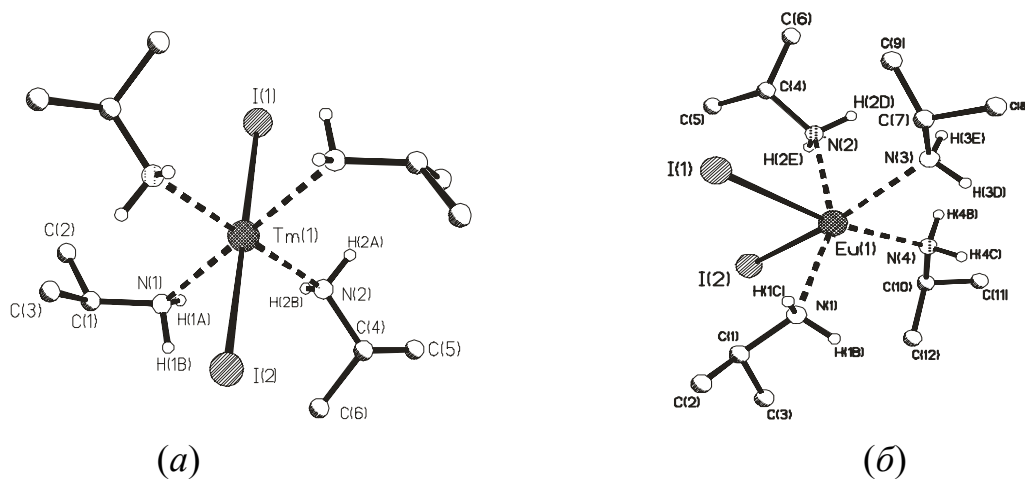


Рис.1. Молекулярная структура комплекса $\text{TmI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ (a) и $\text{EuI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ (b).

Таким образом, нами установлено, что кроме эфирных сред (ТГФ, ДМЭ) изопропиламин также может быть эффективно использован в качестве растворителя и координирующего лиганда для иодидов LnI_2 .

Аминирование нитрилов в присутствии иодидов лантаноидов: синтез амидиновых и изоиндолиновых лигандов

При исследовании реакционной способности иодидов лантаноидов LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tm}$), LnI_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}$) и $\text{LnI}_3(\text{THF})_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}$) в среде аминов было обнаружено, что они являются эффективными катализаторами гидроаминирования нитрилов. Природа амина и нитрила оказывает существенное влияние не только на скорость реакции, но и на строение образующихся продуктов. В результате было синтезировано более 10 моно- и дизамещенных амидинов и изоиндолинов, использованных далее в качестве лигандов для новых комплексов редкоземельных металлов.

Реакции в присутствии LnI_2

Реакции эквимольной смеси ацетонитрила и амина в присутствии 1–1.5 % мольных NdI_2 , DyI_2 или TmI_2 протекают одинаково: через несколько минут перемешивания реакционных смесей при комнатной температуре они обесцвечиваются, и выпадает нерастворимый серый осадок. Соотношение металла и йода в нерастворимых продуктах, а также ИК-спектры, содержащие полосы групп $\text{C}=\text{N}$ (1581 см^{-1}) и $\text{N}-\text{H}$ ($3261, 3208, 3111, 1561 \text{ см}^{-1}$) соответствуют формуле $\text{LnI}_2[\text{MeC}(=\text{NR}')\text{NR}][\text{MeC}(=\text{NR}')\text{NHR}]_4$ (Схема 2). Магнитные моменты комплексов неодима ($3.5 \mu_{\text{B}}$) и тулия ($7.2 \mu_{\text{B}}$) определенно свидетельствуют о трехвалентном состоянии металла.

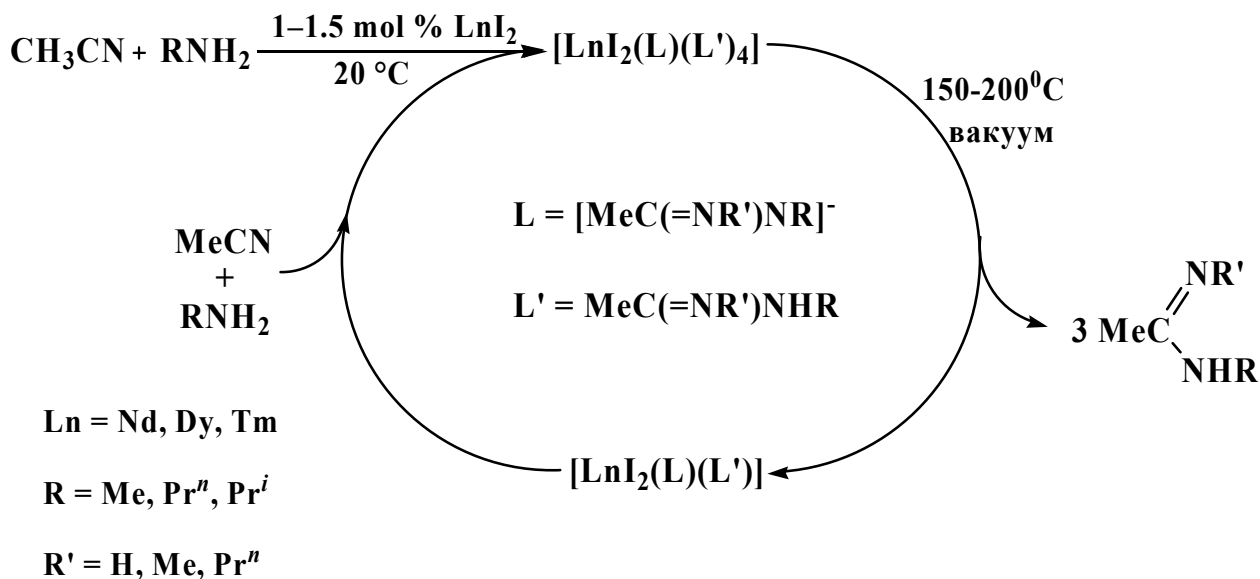


Схема 2.

Нагревание нерастворимого продукта ($[\text{LnI}_2(\text{L})(\text{L}')_4]$) до 180°C в динамическом вакууме приводит к отщеплению трех из пяти координированных молекул амидина. Выход амидина составляет 2-7 моль/моль катализатора. Увеличение продолжительности реакции с 8 до 50 ч на выход амидина практически не влияет, однако повышение температуры до 70°C в реакции с DyI_2 привело к повышению выхода *N*-изопропилацетамидина с 2 до 4 моль/моль катализатора (Табл. 3).

Таблица 3. Аминирование ацетонитрила, промотируемое LnI_2 .

Опыт	LnI_2	Амин	Температура ($^\circ\text{C}$)	Время (ч)	Продукты	Выход моль/ моль кат.
1	NdI_2	MeNH_2	20	8	MeC(=NMe)NHMe	5
2	NdI_2	Pr^iNH_2	20	8	MeC(=NH)NHPr^i	2
3	NdI_2	Pr^iNH_2	20	56	MeC(=NH)NHPr^i	2
4	NdI_2	Et_2NH	20	8	MeC(=NH)NEt_2	2
5	SmI_2	Pr^iNH_2	20	100	MeC(=NH)NHPr^i	3
6	DyI_2	Pr^nNH_2	20	6	$\text{MeC(=NPr}^n\text{)NHPr}^n$	7
7	DyI_2	Pr^iNH_2	20	8	MeC(=NH)NHPr^i	2
8	DyI_2	Pr^iNH_2	70	8	MeC(=NH)NHPr^i	4
9	DyI_2	Et_2NH	20	8	MeC(=NH)NEt_2	2
10	TmI_2	Pr^iNH_2	20	8	MeC(=NH)NHPr^i	3
11	YbI_2	Pr^iNH_2	20	7 дней	MeC(=NH)NHPr^i	0.02

Поскольку образование комплекса $\text{LnI}_2[\text{MeC(=NR}')\text{NR}][\text{MeC(=NR}')\text{NHR}]_4$ в принятых условиях протекает легко, а в растворе по данным ГЖХ свободный амидин обнаруживается только в незначительном количестве, можно заключить, что образование амидина сильно замедляется после формирования $\text{LnI}_2[\text{MeC(=NR}')\text{NR}][\text{MeC(=NR}')\text{NHR}]_4$ из-за блокировки ионов Ln^{3+} амидинатными группами $[\text{MeC(=NR}')\text{NR}]$ и координационно связанными молекулами амидина. Частичное удаление амидиновых лигандов освобождает координационную сферу ионов Ln^{3+} , восстанавливая их каталитическую активность. В соответствии с этим предположением мы нашли, что взаимодействие координационно ненасыщенного комплекса $\text{LnI}_2[\text{MeC(=N)NHPr}^i][\text{MeC(=NH)NHPr}^i]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tm}$) со смесью

MeCN/PrⁱNH₂ дает снова продукты LnI₂[MeC(=N)NHPrⁱ]⁻[MeC(=NH)NHPrⁱ]₄⁺. Для неодимового комплекса NdI₂[MeC(=N)NHPrⁱ]⁻[MeC(=NH)NHPrⁱ]₄⁺ процедура повторялась трижды, давая каждый раз *N*-изопропилацетамидин с выходом 2 моль/моль NdI₂[MeC(=N)NHPrⁱ]⁻[MeC(=NH)NHPrⁱ]₄⁺.

Термолиз координационно ненасыщенных амидин-амидинатных комплексов LnI₂[L]⁻[L']₄⁺ свыше 200°C приводит к продуктам разложения, обладающих слабой каталитической активностью в аминировании ацетонитрила.

В отличие от реакций с использованием первичных аминов, продукты реакции диэтиламина с ацетонитрилом катализируемой NdI₂ или DyI₂ (Таблица 3, опыты 4, 9) растворимы в реакционной смеси, поэтому образование осадков не наблюдалось. В случае DyI₂ медленным концентрированием реакционного раствора в вакууме удалось получить один из продуктов в виде кристаллов, пригодных для РСА. Это соединение оказалось трийодидом диспрозия, в котором катион Dy³⁺ координирован шестью молекулами *N,N*-диэтилацетамидина (Рис. 2), а три аниона йода удалены от катиона на не связывающие расстояния.

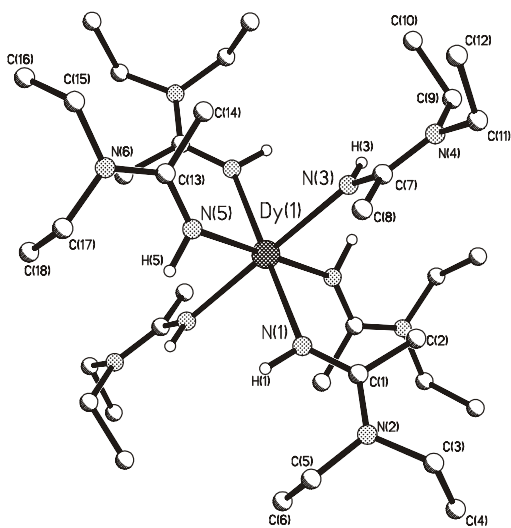


Рис. 2. Строение катиона $\{Dy[MeC(=NH)NEt_2]_6\}^{3+}$.

Амидиновые лиганды присоединяются к катиону Dy³⁺ по η¹-типу через атом азота иминного фрагмента, образуя несколько искаженный октаэдр: углы N-Dy-N варьируют в пределах 88.90(6) - 95.09(6)°, а связи Dy-N лежат в диапазоне 2.393(2) - 2.417(2) Å. Заметим, что делокализация электронной плотности в N(1)-C(1)-N(2), судя по межатомным расстояниям, отсутствует.

Двойные связи находятся в пределах 1.307(3)-1.317(3) Å. Этильные группы в амидиновом лиганде находятся в *цис*-положении друг к

другу относительно плоского фрагмента N(H)-C(Me)-N.

Состав и строение полученных амидинов было подтверждено элементным анализом, ИК- и ЯМР-спектроскопией. Кроме того, для *N*-изопропилацетамидина был выполнен РСА (Рис. 3).

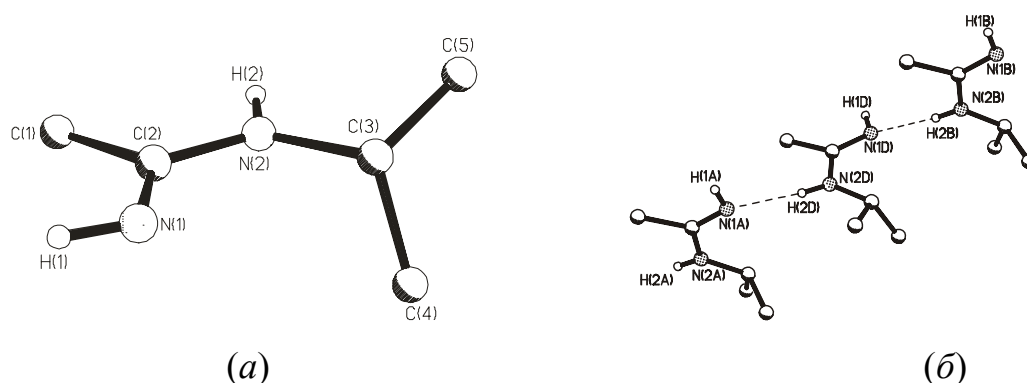


Рис. 3. Молекулярное строение (а) и ассоциация молекул (б) *N*-изопропилацетамидина в кристалле.

В кристаллическом состоянии удалось зафиксировать одну из двух равновесных форм $\text{MeC(=NPr}^i\text{)NH}_2 \leftrightarrow \text{MeC(=NH)NHPr}^i$, существующих в растворе. Благодаря водородным связям между атомами N(1) и H(2) соседних молекул, молекулы *N*-изопропилацетамидина образуют цепочки (Рис. 3 (б)).

Полученные данные показывают, что хотя аминирование ацетонитрила метил-, пропил-, изопропил- и диэтиламино, активированное LnI_2 , и имеет некоторые особенности, обусловленные различием в растворимости первичных комплексов и стерической затрудненности алкильных групп аминов, общая схема процессов подобна приведенной выше (см. схему 2). Схема предполагает, что во всех случаях одним из продуктов является сольватированный триодид $\text{LnI}_3(\text{amidine})_n$, образование которого надежно установлено в реакции с Et_2NH . Такое предположение побудило нас исследовать каталитические свойства непосредственно триодидов LnI_3 .

Реакции в присутствии LnI_3

Реакции ацетонитрила с аминами в присутствии LnI_3 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Dy}$) протекают подобно аминированию, промотируемому LnI_2 , однако в этом случае устройство образующихся лантаноидных комплексов $\text{LnI}_3(\text{amidine})_x$ ($x = 3-8$) более очевидно, поскольку окислительно-восстановительные превращения и диспропорционирование исключены. Нерастворимые осадки

$\text{LnI}_3(\text{amidine})_x$ ($x = 3-8$), выделяющиеся в реакциях с изопропиламином (Таблица 4, опыты 1, 3, 5, 9, 11), имеют вполне определенный состав ($\text{LnI}_3[\text{MeC}(=\text{NH})\text{NHPr}^i]_6$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, La, Pr}$). Определенный состав ($\text{LnI}_3[\text{MeC}(=\text{NH})\text{NHPr}^i]_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, La, Pr}$) также имеют и комплексы $\text{LnI}_3(\text{amidine})_y$ ($y = 2 - 3$), остающиеся после нагревания $\text{LnI}_3[\text{MeC}(=\text{NH})\text{NHPr}^i]_6$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, La, Pr}$) до $150-180^\circ\text{C}$ в вакууме (Схема 3).

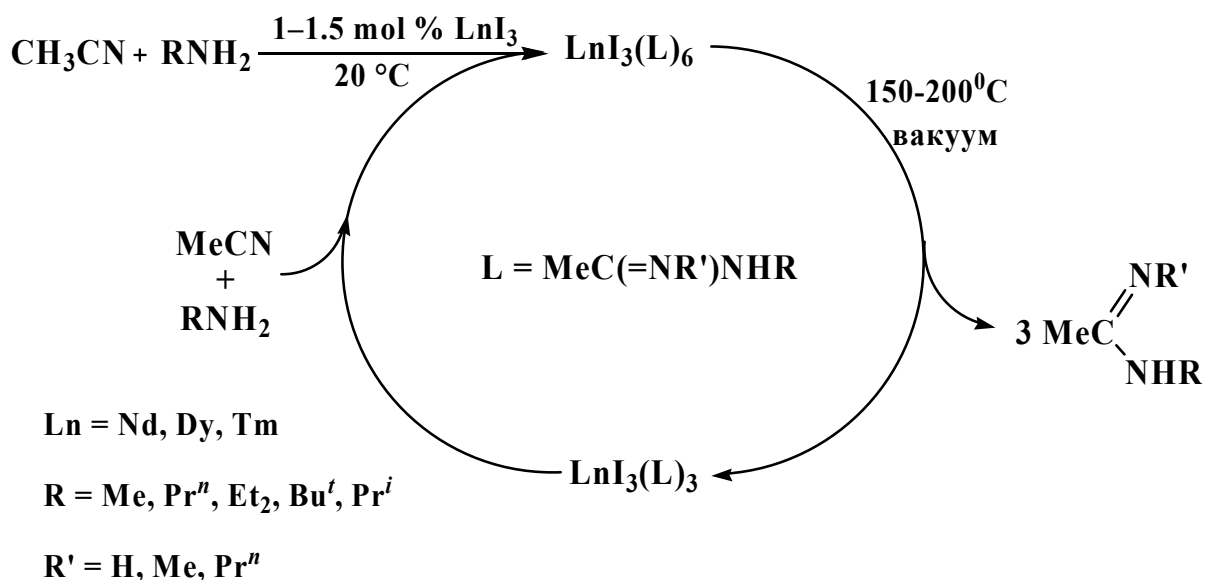


Схема 3.

Перемешивание $\text{LnI}_3[\text{MeC}(=\text{NH})\text{NHPr}^i]_3$ (Nd, Dy) со смесью $\text{MeCN}/\text{Pr}^i\text{NH}_2$ приводит к количественной регенерации комплексов $\text{LnI}_3[\text{MeC}(=\text{NH})\text{NHPr}^i]_6$ (Nd, Dy), что свидетельствует о подобии каталитических свойств производных $\text{LnI}_2(\text{amidine})_2$ и $\text{LnI}_3(\text{amidine})_3$ и аналогии схем превращений.

Более высокий выход *N*-изопропилацетамидина и других амидинов в реакциях с участием LnI_3 , чем в реакциях с LnI_2 , позволяет заключить, что каталитическая активность LnI_3 в рассматриваемых процессах выше, чем дииодидов. Судя по глубине превращения взятых в реакцию аминов и ацетонитрила, каталитическая активность комплексов $\text{LnI}_3(\text{THF})_3$ в реакциях с *n*-пропил- и изопропиламином (Таблица 4, опыты 2, 3, 10, 11) практически такая же, как и трииодидов, не содержащих координированного ТГФ. Несмотря на более высокую донирующую способность ТГФ, чем ацетонитрила и аминов, избыток последних в реакционной среде, по-видимому, обуславливает вытеснение ими ТГФ из координационной сферы катиона Dy^{3+} .

Таблица 4. Аминирование ацетонитрила, промотируемое LnI_3 .

Опыт	LnI_3	Амин	Продукты	Выход, моль/ моль кат.
1	LaI_3	Pr^iNH_2	MeC(=NH)NHPr^i	4
2	$\text{PrI}_3(\text{THF})_3$	Pr^nNH_2	$\text{MeC(=NPr}^n\text{)NHPr}^n$	6
3	$\text{PrI}_3(\text{THF})_3$	Pr^iNH_2	MeC(=NH)NHPr^i	4
4	NdI_3	MeNH_2	MeC(=NMe)NHMe	8
5	NdI_3	Pr^iNH_2	MeC(=NH)NHPr^i	2
6	NdI_3	Pr^nNH_2	$\text{MeC(=NPr}^n\text{)NHPr}^n$	5
7	NdI_3	Bu^tNH_2	MeC(=NH)NHBu^t	2
8	NdI_3	Et_2NH	MeC(=NH)NEt_2	2
9	DyI_3	Pr^iNH_2	MeC(=NH)NHPr^i	2
10	$\text{DyI}_3(\text{THF})_3$	Pr^nNH_2	$\text{MeC(=NPr}^n\text{)NHPr}^n$	7
11	$\text{DyI}_3(\text{THF})_3$	Pr^iNH_2	MeC(=NH)NHPr^i	3

Стерически затрудненный Bu^tNH_2 , подобно Pr^iNH_2 , в реакции с ацетонитрилом дает монозамещенный амидин MeC(=NH)NHBu^t , который был выделен в виде летучих бесцветных кристаллов пригодных для РСА.

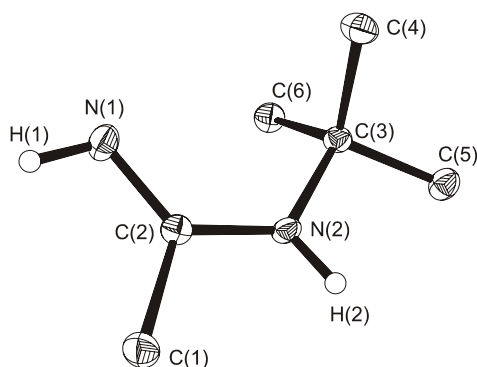


Рис. 4. Молекулярное строение группы NHBu^t и $=\text{NH}$, а не фрагменты NH_2 и MeC(=NH)NHBu^t .

Как и *N*-изопропилацетамидин, *N*-третбутилацетамидин по данным ЯМР в растворе находится в двух равновесных формах $\text{MeC(=NH)NHBu}^t \leftrightarrow \text{MeC(=NBu}^t\text{)NH}_2$. Однако РСА показал, что молекула *N*-третбутилацетамидина в кристалле содержит группы NHBu^t и $=\text{NH}$, а не фрагменты NH_2 и $=\text{NBu}^t$ (Рис. 4).

Геометрические параметры молекулы *N*-третбутилацетамидина очень близки к соответствующим параметрам *N*-изопропилацетамидина, за исключением алкильных групп при атоме N(2).

Использование в реакциях аминирования ароматических мононитрилов приводит к образованию амидинов содержащих ароматические заместители при атоме углерода фрагмента NCN . Взаимодействие бензонитрила или 1-

нафтилнитрила с Pr^iNH_2 в присутствии 1-1.5 % мольных NdI_3 при комнатной температуре приводит к соответствующим монозамещенным амидам. Соединения *N*-изопропилбензамидин и *N*-изопропил-1-нафтиламин выделяются в виде бесцветных кристаллических веществ. По данным РСА геометрические параметры *N*-изопропил-1-нафтиламина очень близки к соответствующим параметрам *N*-изопропилацетамина, за исключением параметров заместителей при атоме углерода фрагмента NCN. Длины С-С связей в нафталиновом заместителе соответствуют соответствующим расстояниям в ароматических углеводородах. Плоскость нафталинового фрагмента развернута по отношению к плоскости фрагмента NCN. Торсионный угол составляет 55.74° (Рис. 5).

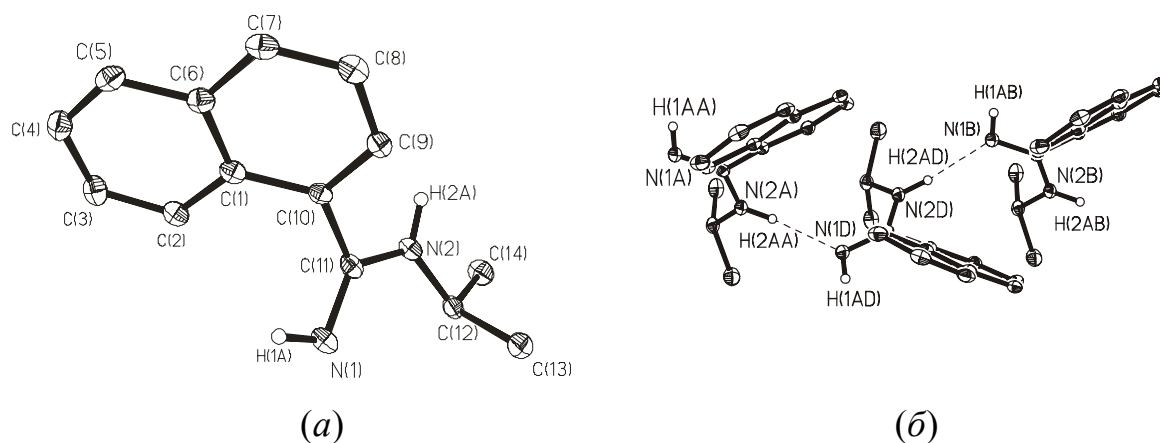


Рис. 5. Молекулярная структура (а) и ассоциация молекул (б) *N*-изопропил-1-нафтиламина.

В кристалле молекулы *N*-изопропил-1-нафтиламина объединены в цепочки благодаря водородным связям $\text{N}\dots\text{H}$ (Рис. 5(б)).

Мы полагаем, что иодиды лантаноидов(III) являются прекурсорами катализаторов, которые представляют собой катионы Ln^{3+} , координированные молекулами амида. Начальной стадией реакций является координация ацетонитрила на катион лантаноида и последующая атака активированной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ амином. Генерированный амидин оказывается координационно-связанным с атомом металла, но далее вытесняется молекулами ацетонитрила или амина, что завершает каталитический цикл.

Использование в реакции аминирования вместо мононитрилов фталонитрила в присутствии 1–1.5% солей NdI_3 , DyI_3 , $\text{NdI}_3(\text{THF})_3$ или $\text{GdI}_3(\text{THF})_3$ приводит к образованию соответствующих 1,3-бис(алкилимино)изоиндолинов, существующих в растворе в двух равновесных формах **A** и **B**. При комнатной температуре через 6–8 часов выход продуктов составляет 55–85%. Однако, как показал ГЖХ мониторинг реакции $i\text{PrNH}_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2/\text{NdI}_3$, при температуре 40°C 100% конверсия фталонитрила достигается за 1 час. Принимая во внимание подобие взаимодействия аминов с ацетонитрилом и фталонитрилом, общий путь образования изоиндолина может быть представлен следующей схемой (Схема 4).

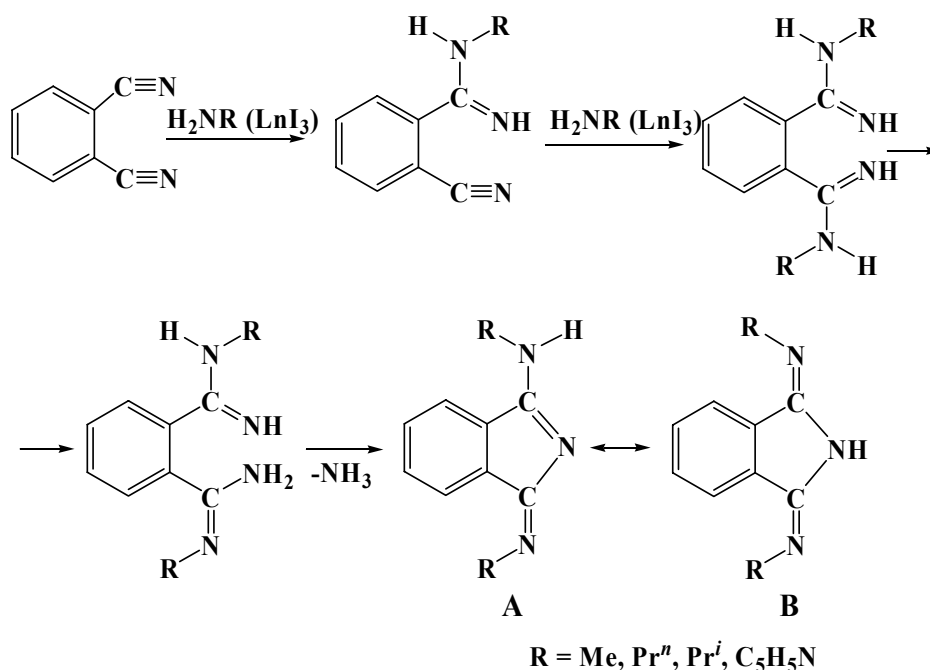


Схема 4.

Используемые в качестве катализаторов соли лантаноидов выделяются после завершения реакций в виде комплексов с амином и образовавшимся изоиндолином: $\text{LnI}_3(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ (Nd, Gd, Dy), $\text{NdI}_3(\text{Pr}^n\text{NH}_2)_5$, $\text{NdI}_3(\text{MeNH}_2)(\text{L})$ ($\text{L} = 1,3$ -бис(метилимино)изоиндолин). Можно предположить, что именно эти комплексы являются катализаторами в рассматриваемых процессах. С целью подтверждения этого предположения проведена реакция фталонитрила с изопропиламином в присутствии $\text{NdI}_3(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$, которая при комнатной

температуре через 6 ч дала 1,3-бис(изопропилимино)изоиндолин с выходом 73%.

Изоиндолины, содержащие *n*-пропил- и изопропильные заместители при атомах азота, легко выделяются из реакционной смеси возгонкой в вакууме в виде бесцветных кристаллов. Продукты, содержащие метильные и пиридилные заместители, также удается выделить возгонкой в вакууме, но в этом случае реакционная смесь, после отделения катализатора и избытка амина, требует предварительной обработки метанолом.

Рентгено-кристаллографические исследования 1,3-бис(изопропилимино)изоиндолина показали, что в кристаллическом состоянии соединение существует в виде изомера **A** с атомом водорода у бокового атома азота (Рис. 6).

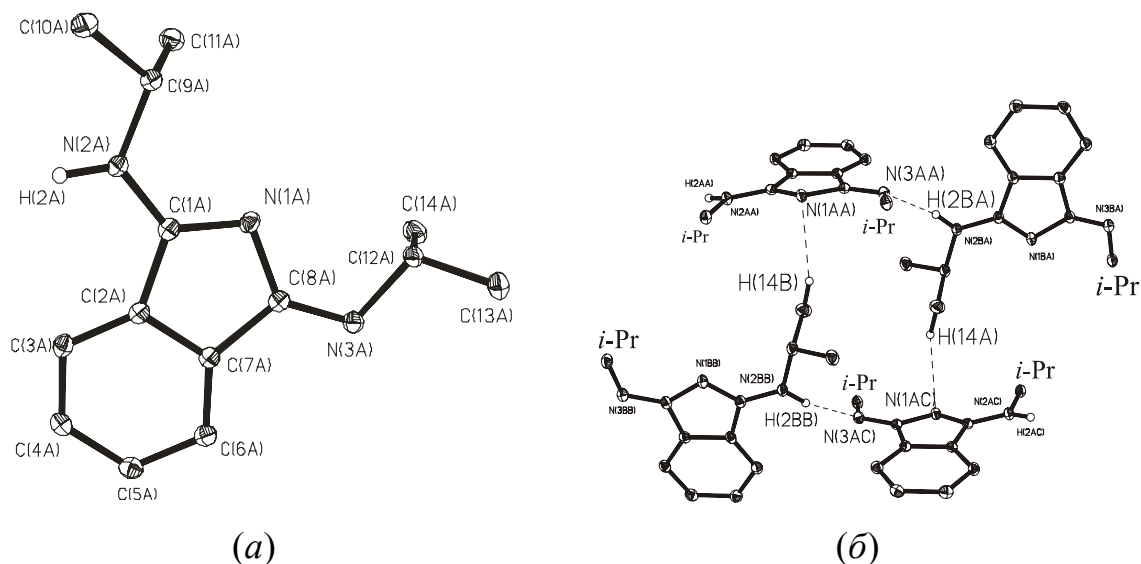


Рис. 6. Молекулярное строение (а) и ассоциация молекул (б)

1,3-бис(изопропиламино)изоиндолина в кристалле.

Хотя длины связей N(1)-C(1) и C(1)-N(2) 1.324 (2) и 1.330(1) Å короче других C-N связей, они заметно длиннее истинной двойной C=N связи (C(8)-N(3) 1.285 (2) Å), что свидетельствует о существенной делокализации электронной плотности во фрагменте N(1)-C(1)-N(2). В группировке N(1)-C(8)-N(3) выравнивание электронной плотности наблюдается в меньшей степени: N(1)-C(8) 1.401(1) Å (1.403(1) Å), но C(8)-N(3) 1.285(2) Å (1.286(2) Å). В

кристалле молекулы 1,3-бис(изопропиламино)изоиндолина образуют двойные цепочки посредством межмолекулярных водородных связей N...H (Рис. 6(б)).

Таким образом, установлено, что иодиды лантаноидов эффективно катализируют реакцию аминирования нитрилов, приводящую в случае моонитрилов к амидинам, а в случае фталонитрила к изоиндолинам.

Синтез амидинатных и изоиндолинатных комплексов

Серия гомолигандных амидинатных и изоиндолинатных комплексов редкоземельных элементов получена по обменной реакции между протонированным лигандом и амидом соответствующего металла (Схема 5).

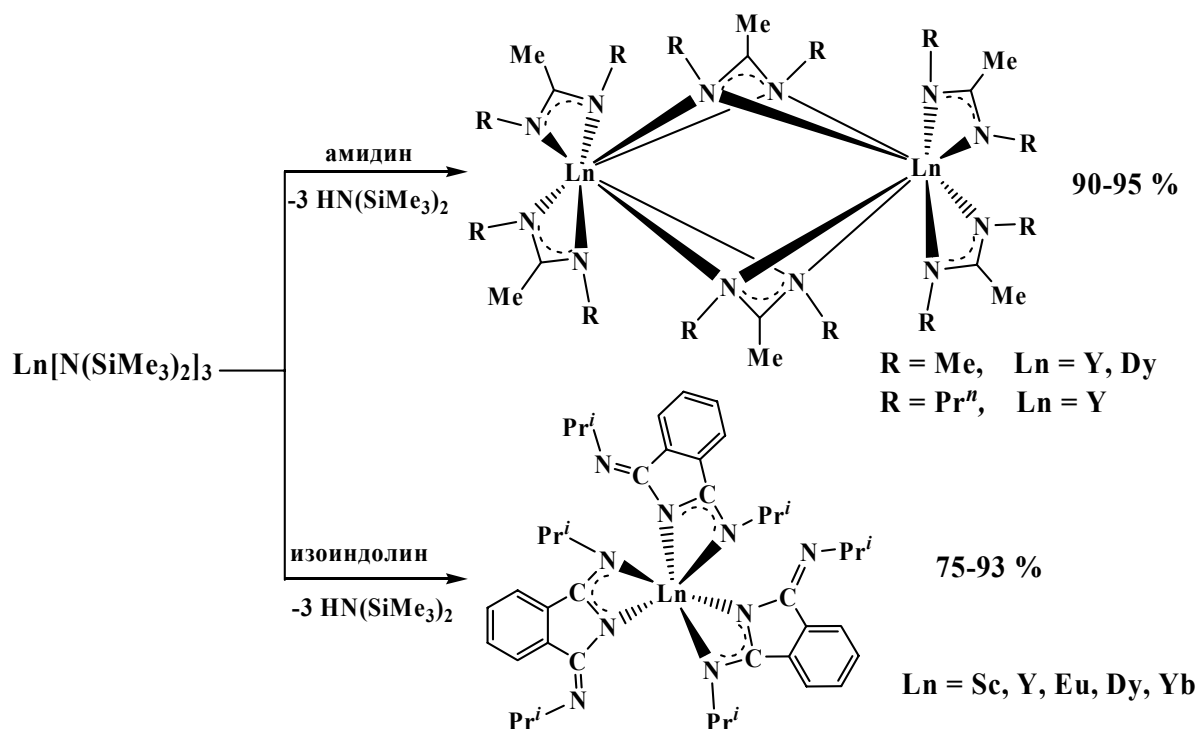


Схема 5.

Для получения летучих комплексов лантаноидов нами были использованы моно- и дизамещенные амидины. Реакция между Er[N(SiMe₃)₂]₃ и тремя эквивалентами монозамещенного *N*-изопропилацетамидина приводит нерастворимому сшитому полимерному амидинату, который по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии (присутствие C=N 1640 см⁻¹ и N-H 3293, 3235 см⁻¹ фрагментов, а также отсутствие поглощения в районе 1250-1260 и 840-850 см⁻¹, принадлежащего Me₃Si группе) соответствует формуле {Er[NC(Me)NHPrⁱ]₃}_x. При мольном соотношении *N*-

изопропилацетамидин/амид 2:1 также образуется продукт полного замещения SiMe_3 -групп. Гексаметилдисилазан выделяется также с количественным выходом. Этот факт можно объяснить высокой кислотностью N-H группы в амидине по сравнению с группой N-H в гексаметилдисилазане $\text{H-N}(\text{SiMe}_3)_2$. Вероятно, после образования связи между первым атомом азота *N*-изопропилацетамидина и металлическим центром $(\text{SiMe}_3)_2\text{N-Ln-N-C-NH}$ оставшаяся N-H группа присоединившегося амидина реагирует со второй группой $\text{Ln-N}(\text{SiMe}_3)_2$ той же молекулы (вариант **B**) или атакует соседние молекулы амидина (**A**) (Схема 6).

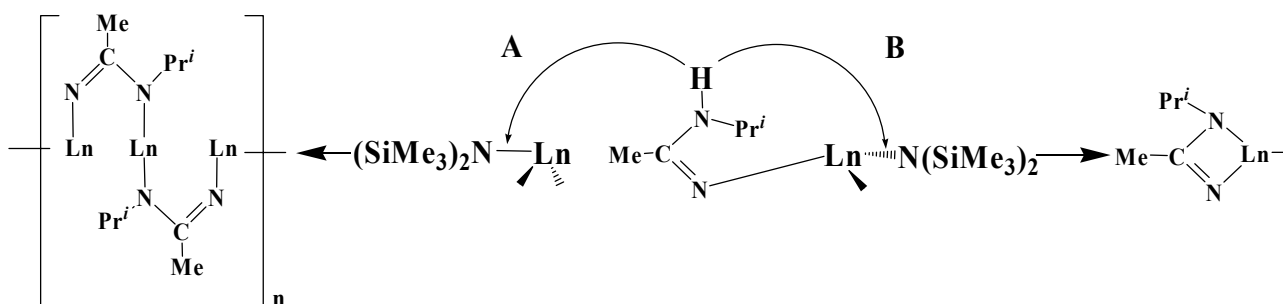


Схема 6.

В отличие от монозамещенного *N*-изопропилацетамидина, реакция *N,N'*-диметил- или *N,N'*-ди-*n*-пропилзамещенных амидинов с $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$) в среде ТГФ при 40°C приводит к кристаллическим продуктам. Соединения выделяются с выходом более 90% в виде бесцветных кристаллов, которые по данным РСА изоструктурны и представляют собой димерные амидинатные комплексы редкоземельных элементов (Рис. 7).

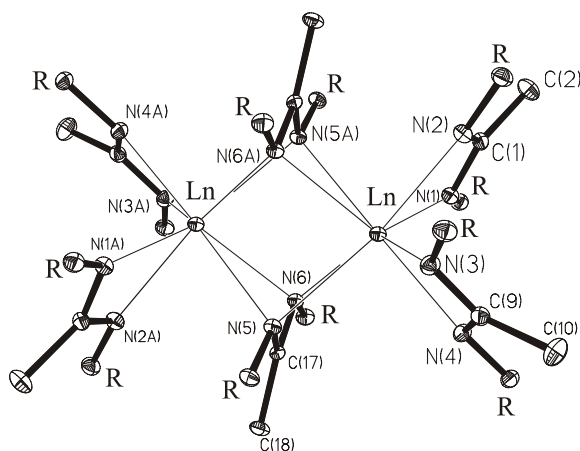


Рис. 7. Молекулярная структура $\{\text{Ln}[\text{MeC}(=\text{NR})\text{NR}]_3\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^n$; $\text{Dy}, \text{R} = \text{Me}$).

По данным ЯМР-спектроскопии димерное строение сохраняется и в растворе. Особенностью строения выделенных амидинатных комплексов является то, что каждый атом азота мостиковых лигандов связан одновременно с обоими металлическими центрами. Плоскость N-C-N мостиковых амидинатных фрагментов ортогональна прямой, соединяющей металлические центры Ln...Ln. Это первый пример амидинатных комплексов редкоземельных металлов подобного строения.

Несмотря на димерную природу, полученные соединения обладают высокой летучестью (Таблица 5).

Таблица 5. Температура и энтальпия сублимации амидинатных комплексов иттрия и диспрозия.

Соединение	Температура сублимации (°С/мм.рт.ст.)	Энтальпия сублимации, ΔH (кДж/моль)
$\{Y[MeNC(Me)NMe]_3\}_2$	135–137/50	42.07±1.64
$\{Dy[MeNC(Me)NMe]_3\}_2$	165–168/50	26.33±1.05
$\{Y[Pr^nNC(R)NPr^n]_3\}_2$	98-100/50	36.03±1.12

На примере *N,N'*-диметилацетамидината иттрия $Y_2[MeC(NMe)=NMe]_4[\mu-MeC(NMe)=NMe]_2$ было показано, что полученные комплексы не катализируют полимеризацию стирола и ММА, но обладают высокой каталитической активностью в полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида. При комнатной температуре и соотношении катализатор/мономер 1:300 полная конверсия мономера достигается через 10-15 мин. Полученный полилактид имеет высокую $M_w = 97900$ и сравнительно узкое ММР 1.84.

Как показано на схеме 5, реакция свободного 1,3-бис(изопропилимино)изоиндолина с $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ($Ln = Sc, Y, Eu, Dy, Yb$) в среде ТГФ протекает при комнатной температуре и приводит к соответствующим изоиндолинатным комплексам. Рентгеноструктурный анализ показал, что изоиндолинатные комплексы иттрия и диспрозия изоструктурны.

Мономерные молекулы соединений состоят из иона Ln^{3+} , координированного тремя 1,3-бис(изопропилимино)изоиндолинатными лигандами (Рис. 8).

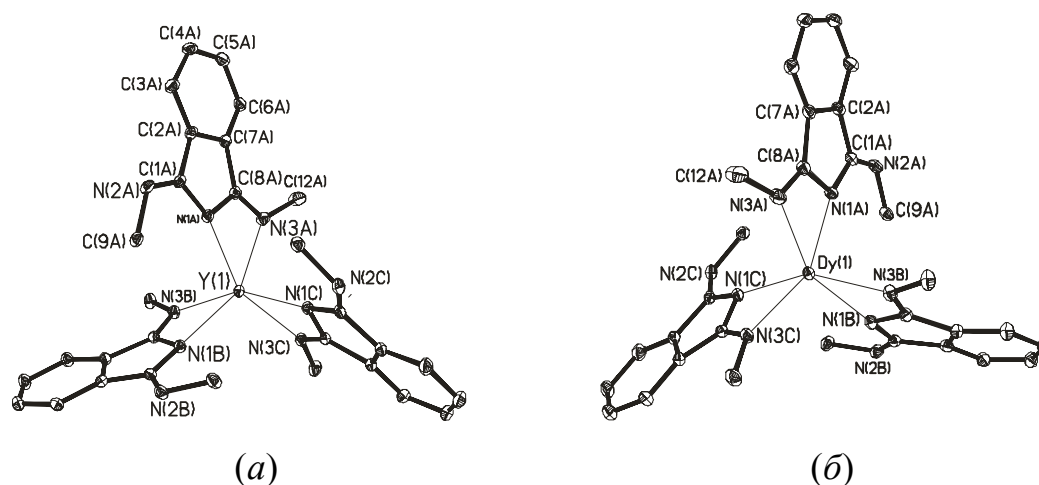


Рис. 8. Молекулярная структура 1,3-бис(изопропилимино)изоиндолината иттрия (а) и диспрозия (б).

Реакция амида церия $\text{Ce}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с 1,3-бис(метилимино)изоиндолином проходит в тех же условиях, однако, приводит к продуктам иного строения (Схема 7).

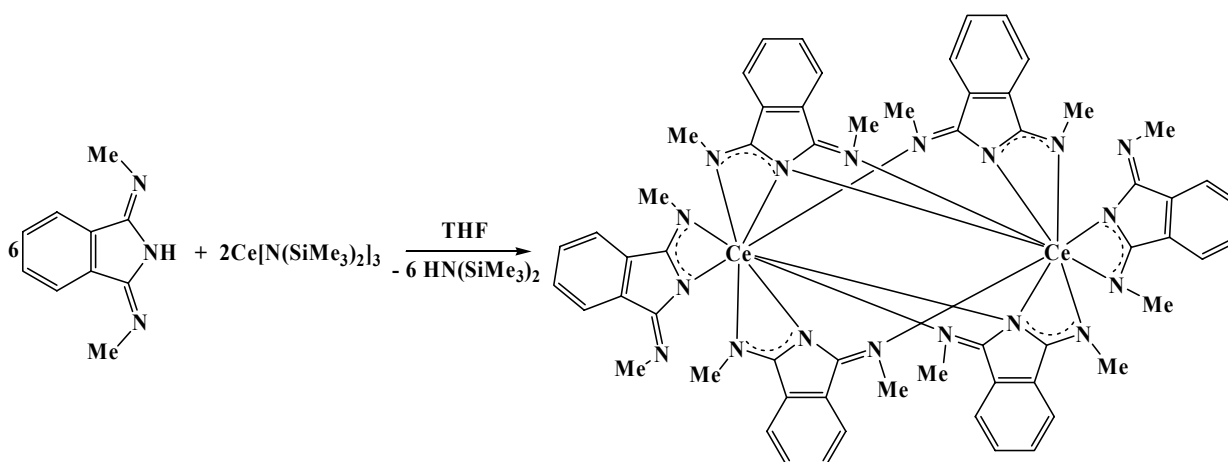


Схема 7.

По данным РСА в изоиндолинатном комплексе церия два $(\text{MeL})\text{Ce}$ ($\text{MeL} = 1,3$ -бис(метилимино)изоиндолил) фрагмента соединены четырьмя мостиковыми лигандами. Координация терминальных MeL групп осуществляется за счет атома N пирролинового фрагмента и атома N одного из иминовых фрагментов. В отличие от терминальных, в мостиковых лигандах с катионом Ce^{3+} взаимодействуют все три атома азота.

Наличие системы сопряженных связей в полученных изоиндолинатах редкоземельных металлов явилось предпосылкой для изучения люминесцентных свойств этих комплексов. Электронные спектры поглощения

Таблица 6.

Фотолюминесцентные свойства
1,3-бис(алкилимино)изоиндолинатов
редкоземельных металлов в CH_3CN .

соединение	возбуждение λ_{max} , нм	испускание λ_{max} , нм
изоиндолин	260, 308, 360	405
Sc	274, 310, 370	442
Y	260, 307, 360	420
Ce	273, 308, 360	413
Eu	274, 307, 360	418
Dy	274, 308, 360	415
Yb	274, 310, 370	442

в растворе ацетонитрила похожи и состоят из двух полос с максимумами при 260 и 320 нм.

Все соединения обнаружили люминесцентные свойства, однако эффективность эмиссии оказалась не высокой. Квантовый выход люминесценции не превышает 1%.

Спектры фотолюминесценции выделенных соединений представлены в таблице 6.

Чувствительность изоиндолинатных комплексов к кислороду и влаге воздуха не позволила исследовать их электролюминесцентные свойства.

Выводы

1. Установлено, что диiodиды лантаноидов LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$) образуют устойчивые растворы в изопропилаmine, из которых могут быть выделены новые двухвалентные комплексы $\text{LnI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$). Строение $\text{EuI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ и $\text{TmI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ подтверждено PCA.
2. Найдено, что iodиды редкоземельных металлов LnI_x $x = 2; 3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Tm}$) являются эффективными промоторами гидроаминирования алифатических и ароматических аминов, приводящего в мягких условиях к образованию соответствующих амидинов и изоиндолинов. Реакция проходит через стадию образования амидиновых и изоиндолиновых комплексов, строение которых подтверждено методами PCA, ИК-спектроскопии, элементным и фрагментным анализами.

3. Разработанный метод позволил впервые выделить и структурно охарактеризовать монозамещенные амидины $\text{MeC(=NH)NHP}r^i$, MeC(=NH)NHBu^t и $\text{C}_8\text{H}_9\text{C(=NH)NHP}r^i$.
4. Реакциями синтезированных амидинов и изоиндолинов с амидами редкоземельных металлов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe})_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) получены соответствующие амидинаты и изоиндолинаты. По данным ЯМР-спектроскопии и РСА амидинатные производные $\{\text{[MeNC(Me)NMe]}_2\text{Ln}\}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeNC(Me)NMe}]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$) и $\{\text{[Pr}^n\text{NC(Me)NPr}^n]_2\text{Y}\}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-Pr}^n\text{NC(Me)NPr}^n]_2$, а также изоиндолинат церия $\text{[(MeL)Ce]}_2(\mu\text{-MeL})_4$ ($\text{L} = 1,3\text{-бис(метилимино)изоиндолил}$) имеют димерное строение. 1,3-Бис(изопропилимино)изоиндолинаты Sc, Y, Eu, Dy и Yb и в растворе, и в кристаллах имеют мономерное строение.
5. На примере $\{\text{[MeNC(Me)NMe]}_2\text{Y}\}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeNC(Me)NMe}]_2$ показано, что амидинатные комплексы редкоземельных металлов эффективно катализируют полимеризацию с раскрытием цикла гас-лактида.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Бочкарев М.Н., Хорошеньков Г.В., Бурин М.Е., Кузьяев Д.М., Фагин А.А., Малеев А.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В. Комплексы диодидов двухвалентных лантаноидов с изопропиламином // Изв. АН, Сер. хим. – 2006. – № 3. – С. 567 – 569.
2. Bochkarev M.N., Khoroshenkov G.V., Kuzyaev D.M., Fagin A.A., Burin M.E., Fukin G.K., Baranov E.V., Maleev A.A. Synthesis and characterization of isopropylamine complexes of lanthanide(II) diiodides: Molecular structure of $\text{TmI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ and $\text{EuI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 359. – № 10. – P. 3315 – 3320.
3. Bochkarev M.N., Balashova T.V., Maleev A.A., Fagin A.A., Fukin G.K., Baranov E.V. Lanthanide iodides as promoters of acetonitrile amination. Molecular structure of $\text{MeC(=NH)NHP}r^i$, MeC(=NH)NHBu^t and

- $\{\text{Dy}[\text{MeC}(=\text{NH})\text{NEt}_2]_6\}_3 \text{I}_3$ // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360. – P. 2368 – 2378.
- Bochkarev M.N., Maleev A.A., Balashova T.V., Fukin G.K., Baranov E.V., Efimova Yu.A., Petrov B.I., Ilichev V.A. Methyl- and propylacetamidates of lanthanides: Structures, catalytic and some physical properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 361. – P. 2533 – 2539.
 - Бочкарев М.Н., Балашова Т.В., Малеев А.А., Пестова И.И., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Курский Ю.А. Аминирование фталонитрила, катализируемое трииодидами лантаноидов. Структура 1-изопропилимино-3-(изопропилимино)изоиндола // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2008. – № 10. – С. 2121 – 2125.
 - Maleev A.A., Balashova T.V., Fukin G.K., Katkova M.A., Lopatin M.A., Bochkarev M.N. 1,3-Bis(alkylimino)isoindolates of rare earth metals: Synthesis, molecular structure and photoluminescence // *Polyhedron.* – 2010. – Vol. 29. – P. 10 – 15.
 - Khoroshenkov G.V., Maleev A.A., Bochkarev M.N., Fukin G.K. Formation of amidines in the reactions of amines with nitriles promoted by dysprosium and neodymium diiodides // *IV Razuvaev lectures "From molecules towards materials"*. – N.Novgorod, Russia. – 2005. – Book of abstracts. – P. P41.
 - Малеев А.А., Хорошеньков Г.В., Бочкарев М.Н. Диiodиды неодима, диспрозия и тулия в реакциях аминов с нитрилами // *X Нижегородская сессия молодых ученых.* – Н.Новгород. – 2005. – Тез. докл. – С. 194.
 - Малеев А.А., Бочкарев М.Н. Новые комплексы диiodидов двухвалентных лантаноидов с изопропиламином // *XI Нижегородская сессия молодых ученых.* – Н.Новгород. – 2006. – Тез. докл. – С. 151 – 152.
 - Balashova T.V., Kuzyaev D.M., Maleev A.A., Bochkarev M.N. Activation of small molecules with neodymium and dysprosium diiodides // *V Всероссийская конференция по химии кластеров и полиядерных комплексов. КЛАСТЕРЫ-2006.* – Астрахань. – 2006. – Тез. докл. – С. 54 – 55.

11. Малеев А.А., Бочкарев М.Н. Синтез, строение и каталитические свойства амидинатных комплексов редкоземельных металлов // XII Нижегородская сессия молодых ученых. – Н.Новгород. – 2007. – Тез. докл. – С. 162.
12. Малеев А.А., Бочкарев М.Н. Синтез, строение и каталитические свойства амидинатных комплексов редкоземельных металлов // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Одесса. – 2007. – Тез. докл. – С. 622 – 623.
13. Maleev A.A., Bochkaev M.N. Thioacetamidations complexes of rare earth metals: synthesis and luminescence properties // International conference on Organometallic and Coordination Chemistry. – 2008. - Тез. докл. – P. P74.
14. Малеев А.А., Балашова Т.В., Бочкарев М.Н. Амидиновые и изоиндолиновые комплексы редкоземельных элементов // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Санкт-Петербург. – 2009. – Тез. докл. – С. 110.