

На правах рукописи

МОРОЗОВ АЛЕКСАНДР ГЕННАДЬЕВИЧ

**НОВЫЕ АЛКИЛЬНЫЕ, АМИДНЫЕ И КЕТЕНИМИНАТНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С
АЦЕНАФТЕНДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

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
в Лаборатории органических производных переходных металлов.

Научный руководитель: доктор химических наук
Федюшкин Игорь Леонидович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Брегадзе Владимир Иосифович
доктор химических наук
Трифонов Александр Анатольевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

Защита диссертации состоится «25» июня 2010 г. в ___ час. ___ мин.
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 «24» мая 2010 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Особый класс органических производных металлов представляют соединения, в которых атом металла связан с органической молекулой, способной в химических реакциях металлокомплекса изменять свою функциональность при сохранении координации на атом металла. К настоящему времени наиболее значительные результаты получены на соединениях переходных металлов с редокс-активными хелатирующими *орто*-бензохиноновыми лигандами. В числе заметных достижений в этой области – открытое Пьерпонтон и Абакумовым в начале 1980-х годов явление редокс-изомерии. Соединения непереходных металлов, таких как магний, кальций, алюминий и других, а также редкоземельных металлов с редокс-активными лигандами начали активно изучаться всего несколько лет назад.

Использование дииминов для комплексообразования с металлами позволяет получить соединения, которые обладают рядом уникальных свойств. Во-первых, диимины имеют не очень высокое сродство к электрону и поэтому их анионные формы являются достаточно сильными восстановителями. Во-вторых, в дииминах атомы азота несут заместители, вариация которых является мощным инструментом для изменения как свойств самих дииминов, так и их металлокомплексов. Актуальность представленного исследования определяется еще и тем, что реакционная способность такого типа металлокомплексов остаётся в настоящее время недостаточно изученной. При этом есть основания полагать, что на основе этого класса соединений могут быть созданы новые реагенты органического синтеза, а также каталитические системы. В этом контексте следует отметить возрастающий интерес к комплексам щелочноземельных элементов. В последнее время на их основе разработаны каталитические системы таких процессов, как гидроаминирование олефинов, полимеризация стирола, тримеризация фенилизоцианата, димеризация альдегидов с образованием сложных эфиров и другие.

Цель работы. Синтез новых органических производных металлов 2 группы на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-BIAN), исследование строения и свойств полученных металлокомплексов. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- разработка методов получения аценафтен-1,2-дииминовых производных щелочноземельных металлов;
- установление молекулярного строения вновь полученных соединений дифракционными и спектральными методами;
- проведение реакций синтезированных комплексов с некоторыми органическими веществами, идентификация продуктов реакций;
- определение эффективности некоторых впервые полученных соединений в реакциях полимеризации лактидов с раскрытием цикла.

Объекты исследования. Комплексы щелочноземельных элементов с конформационно-жестким лигандом переменной степени окисления dpp-BIAN; алкильные, амидные и кетениминатные производные металлов; полимеры, получаемые из лактидов с использованием синтезированных в работе металлокомплексов в качестве катализаторов.

Методы исследования. В работе использовались методы синтетической элементоорганической химии, а также современные физико-химические методы исследования вещества, в том числе ИК-, ЭПР и ЯМР-спектроскопия, гельпроникающая хроматография, рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

Научная новизна и практическая ценность работы заключаются в следующем:

- получен ряд новых комплексов щелочноземельных металлов, содержащих хелатные N-донорные лиганды различной функциональности на основе аценафтен-1,2-диимина dpp-BIAN;
- в отличие от реакций нитрилов с моноамидами магния, проходящих с элиминированием аминов, взаимодействие диамидных комплексов металлов 2 группы с нитрилами протекает как присоединение к комплексу без образования побочных продуктов;

- использование в качестве лиганда конформационно-жестких аценафтен-1,2-дииминов позволило синтезировать нетипичные для щелочноземельных металлов мономерные производные;
- показано, что использование хелатирующих азотсодержащих лигандов влияет не только на строение производных металлов 2 группы, но и обуславливает их уникальную реакционную способность.
- комплексы магния на основе dpp-BIAN являются альтернативой известным инициаторам полимеризации с раскрытием цикла лактидов, в частности октоатам олова(II), благодаря своей малой токсичности и исключительно высокой активности.

На защиту выносятся следующие положения:

- синтез новых соединений щелочноземельных металлов на основе лиганда dpp-BIAN;
- исследование строения и некоторых аспектов реакционной способности указанных соединений;
- исследование процессов полимеризации с раскрытием цикла *rac*- и *l*-лактидов с использованием полученных металлокомплексов в качестве катализаторов, анализ полученных полимеров.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивались их воспроизводимостью и комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных экспериментальных методов исследований.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на Международной конференции «From molecules towards materials» (Н. Новгород, 2005); XI Нижегородской сессии молодых ученых (Н. Новгород, 2006 г.), XII Нижегородской сессии молодых ученых (Н. Новгород, 2007 г.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи и тезисы 3 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 158 наименований. Работа изложена на 110 страницах печатного текста и

содержит 9 таблиц и 26 рисунков. Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В главе 1 приведены синтез, строение и свойства известных комплексов щелочноземельных элементов с N-донорными лигандами, рассмотрены катализаторы полимеризации циклических эфиров. Глава 2 содержит обсуждение полученных результатов. В главе 3 представлены методики экспериментов.

Отдельные части работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 03-03-32246, 07-03-00545), Федерального агентства по образованию (ГК № 1106) и Фонда Александра фон Гумбольдта (договор межинститутского партнерства между ИМХ РАН и Институтом химии Технического университета Берлина).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Комплексы щелочноземельных металлов с дианионным лигандом dpp-BIAN. Соединения $(\text{dpp-BIAN})\text{Sr}(\text{THF})_4$ (**3**) и $(\text{dpp-BIAN})\text{Ba}(\text{DME})_{2.5}$ (**4**) были синтезированы восстановлением dpp-BIAN избытком металлического стронция и бария в тетрагидрофуране (THF) и 1,2-диметоксиэтаноле (DME) соответственно. В растворе и твердом состоянии соединения **3** и **4** весьма чувствительны к кислороду и влаге воздуха. Строение соединения **3** было определено методом РСА. Качество кристаллов соединения **4** не позволило уточнить его молекулярную структуру, поэтому на рис. 1 приведена последовательность соединения атомов в молекуле **4**.

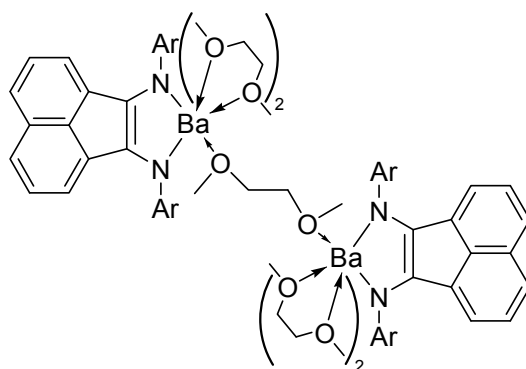


Рис. 1. Строение комплекса **4**.

Атом стронция в **3** является 6-координированным (рис. 2); координационное окружение атома представляет собой искаженный октаэдр. Одна из четырех связей металл–кислород в **3** намного длиннее (Sr–O(1) 2.673 Å) остальных трех, значения которых лежат в интервале 2.537–2.578 Å. По сравнению со связями Mg–N в **2** (2.105 и 2.045 Å), две связи Sr–N (2.505 и 2.497 Å) почти одинаковы.

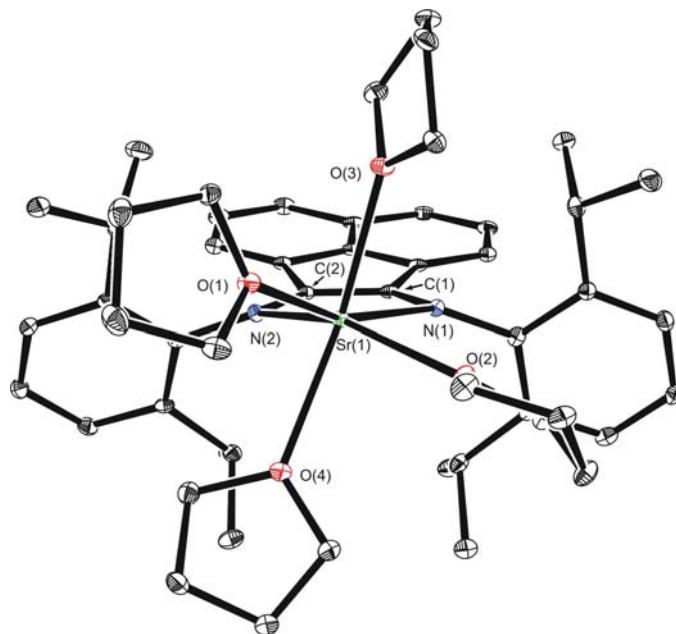


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **3**. Атомы водорода не показаны.

Комплексы (dpp-BIAN)Mg(THF)₃ (**2**), (dpp-BIAN)Sr(THF)₄ (**3**) и (dpp-BIAN)Ba(DME)_{2.5} (**4**) были использованы *in situ* для реакций с ацетонитрилом и дифенилацетонитрилом. Добавление одного или более эквивалентов ацетонитрила к раствору комплекса **2** в THF вызывает немедленное изменение цвета реакционной смеси с темно-зеленого на темно-синий. Однако, выделить продукт этой реакции не удалось.

Изменение цвета раствора с зеленого на синий также наблюдается при взаимодействии **2** с одним эквивалентом дифенилацетонитрила в THF, при этом из реакционной смеси удалось выделить в кристаллическом состоянии соединение (dpp-BIAN(H))Mg(N=C=CPh₂)(THF)₂ (**6**) с выходом 43 %. Соединение **6** охарактеризовано элементным анализом, а также ИК- и ЯМР-спектроскопией.

При взаимодействии с дифенилацетонитрилом соединения **5**, имеющего с строение близкое комплексу **2**, образуется $[\text{dtb-BIAN(H)}]\text{Mg}(\text{NCCPh}_2)(\text{THF})_2$ (**7**), охарактеризованное ЯМР-спектроскопией.

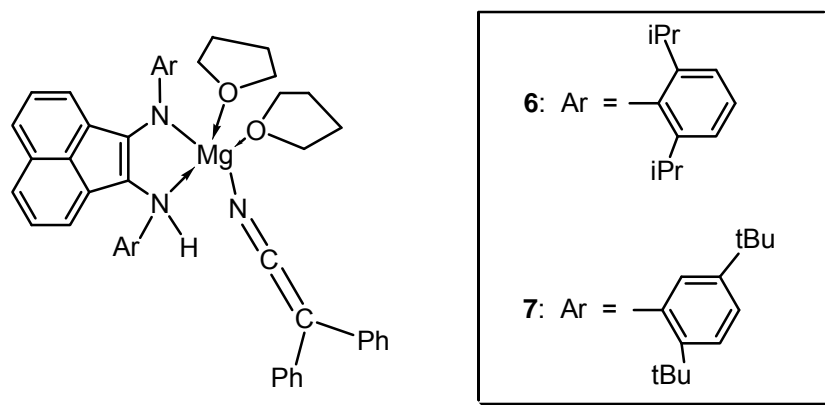


Рис. 3. Строение комплексов **6** и **7**.

Несмотря на то, что молекулярные структуры комплексов **6** и **7** не удалось установить методом РСА, строение соединений **6** и **7** (рис. 3) можно установить на основании полученных для них данных ЯМР-спектроскопии (см. ниже) и результатах РСА родственного комплекса бария (**8**).

Реакцией бариевого комплекса **4** с дифенилацетонитрилом (схема 1) получен комплекс $(\text{dpp-BIAN(H)})\text{Ba}(\text{N}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{DME})_2$ (**8**), выделенный из бензола с выходом 53 % в виде темно-синих кристаллов.

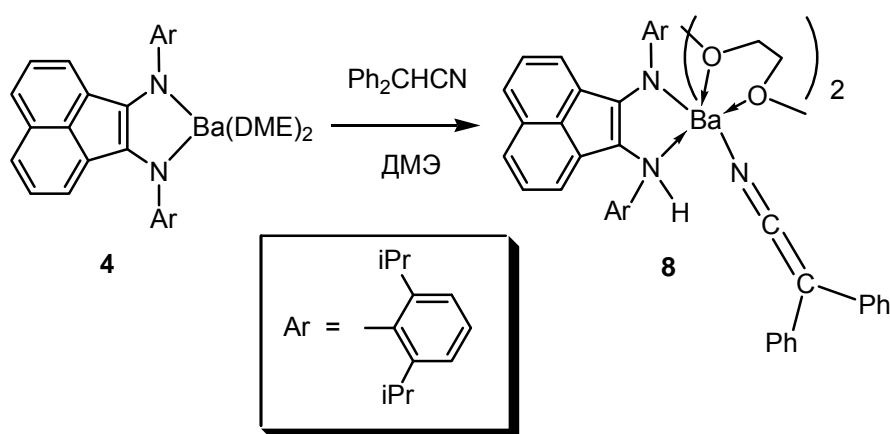


Схема 1

Реакция комплекса **3**, с двумя эквивалентами ацетонитрила в THF привела к образованию $[(\text{dpp-BIAN(H)})\text{Sr}\{\text{N(H)C(CH}_3\text{)C(H)CN}\}(\text{THF})_2]$ (**9**), выделенного в

виде темно-синих кристаллов с выходом 52 % (схема 2). Как показывает РСА, димерный комплекс **9** состоит из кротонитриламидного лиганда, который образовался в результате сдвигания молекул ацетонитрила. Спектр ^1H ЯМР продуктов гидролиза комплекса **9** непосредственно в ЯМР трубке показал образование диамина $\text{dpp-BIAN}(\text{H})_2$ и 3-аминокротонитрила (схема 2). Основываясь на данных РСА, полученных для соединения **8**, можно предположить, что реакция соединения **3** с ацетонитрилом проходит через стадию образования стронциевого комплекса, имеющего в своем составе кетениминатный лиганд (схема 2).

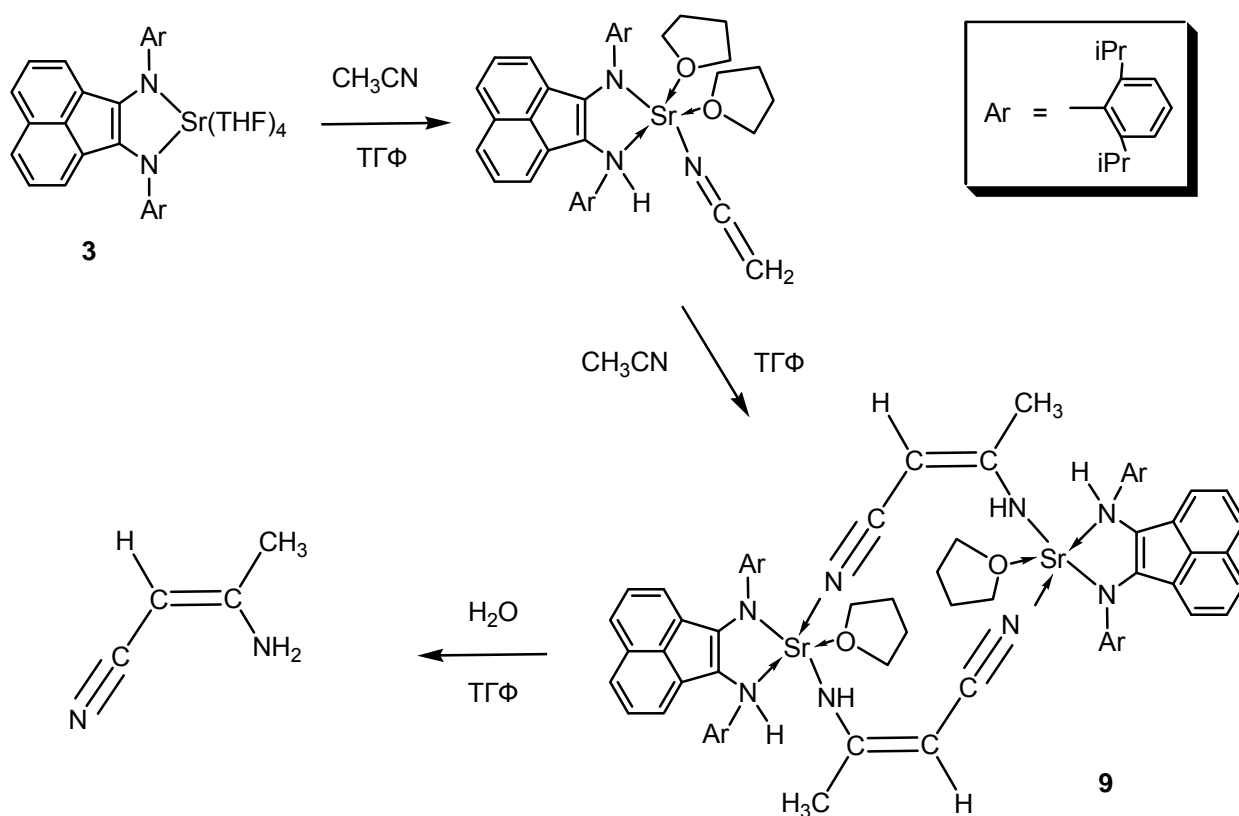


Схема 2

Как и ожидалось, спектр ^1H ЯМР соединения **6** в THF-d_8 имеет два септета метиновых протонов с δ 3.73 и 3.44 м.д. (рис. 4). Дублеты с δ 1.18 (6 Н), 1.16 (6 Н) и 0.89 (12 Н) м.д. соответствуют четырем парам неэквивалентных метильных групп изопротильных заместителей. Сигнал делокализованного N–H протона проявляется в виде синглета при δ 6.06 м.д..

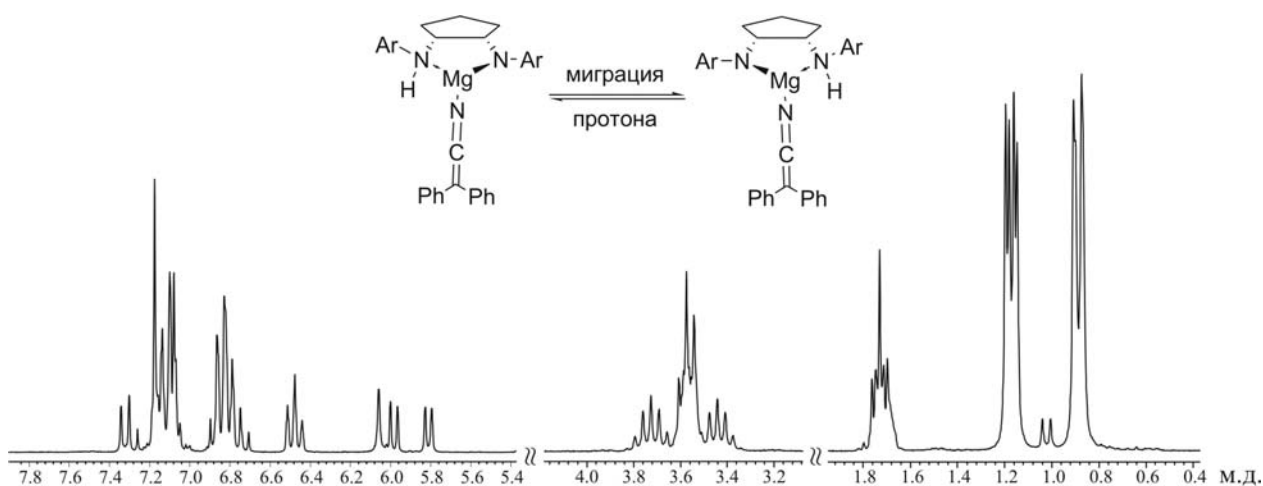


Рис. 4. ^1H ЯМР спектр соединения **6** в THF- d_8 (200 MHz).

Допуская, что в случае соединения **7** также имеет место делокализация протона, можно ожидать две различные спектральные картины вследствие различного расположения *трет*-бутильных групп фенильных заместителей при атомах азота (рис. 5).

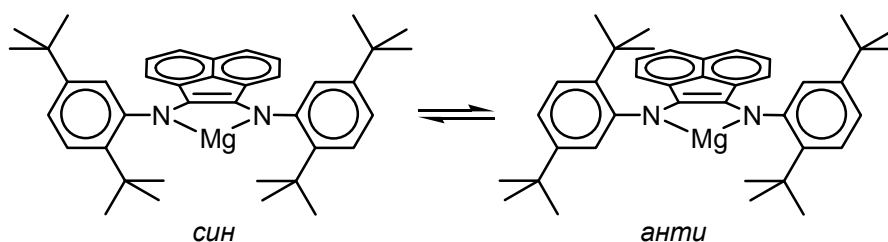


Рис. 5. Взаимные превращения *син*- и *анти*-изомеров в комплексе **7**.

Спектр ^1H -ЯМР соединения **7** в THF- d_8 имеет четыре сигнала ^iBu заместителей: $\delta = 1.49$ (9 H), 1.34 (9 H), 1.11 (9 H) и 1.06 (9 H) м.д. Таким образом, можно утверждать, что в растворе молекулы соединения **7** имеют *анти*-ориентацию фенильных колец, а протон связан с одним из атомов азота. Сигнал этого протона сдвинут в область сильного поля по сравнению с таковым в соединении **6** и имеет химический сдвиг δ 5.74 м.д. Близкий химический сдвиг наблюдался для протонов при атомах азота в (dtb-BIAN) H_2 в THF- d_8 (5.77 м.д.).

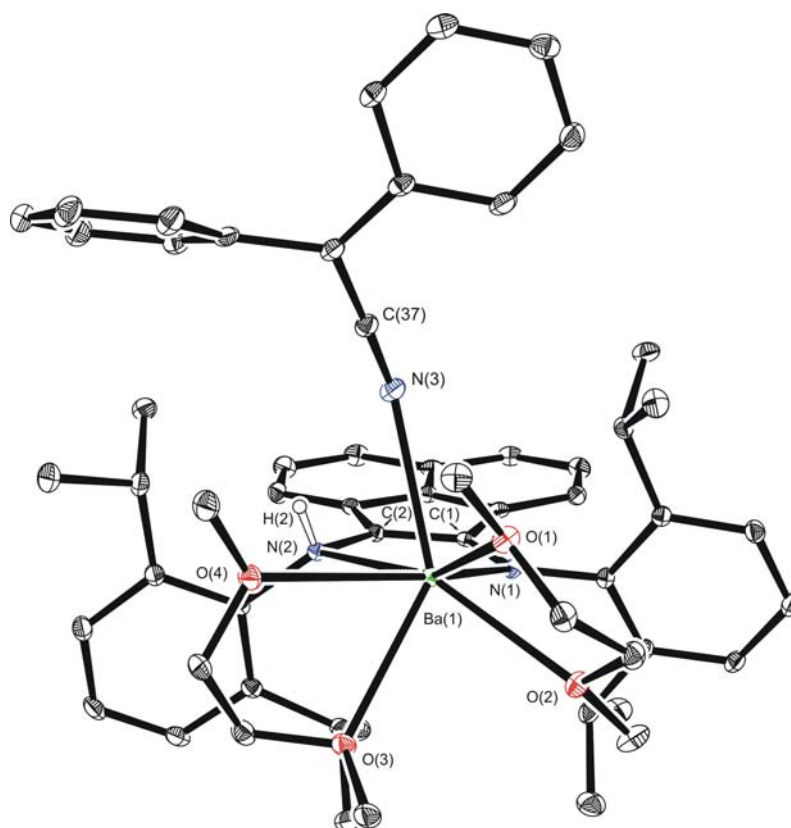


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса **8**.

Атомы водорода за исключением H(2) не показаны.

Атом бария в молекуле **8** является 7-координированным (рис. 6). Различия в длинах связей Ba–N(dpp-BIAN) (Ba–N(1), 2.699 Å; Ba–N(2), 3.006 Å) отражают различие в координации металлом амидо-[N(1)] и амина-[N(2)] групп. В соединении **8** каждая из двух бидентатных молекул DME имеет одну короткую и одну длинную связь Ba–O (Ba–O(1) 2.830, Ba–O(2) 2.762, Ba–O(3) 2.746, Ba–O(4) 2.834 Å).

Димерная структура комплекса **9** имеет центр инверсии, расположенный на линии, соединяющей два атома металла (рис. 7). Каждый атом стронция в **9** имеет геометрию искаженного октаэдра, образованную хелатирующим амидо/аминым лигандом dpp-BIAN, одной молекулой THF и тридентатным кротонитриламидным лигандом. Как и в соединении **8**, амидо- и амино-функции лиганда dpp-BIAN проявляются в **9** различием в расстояниях Sr–N(dpp-BIAN) (Sr–N(1) 2.501, Sr–N(2) 2.677 Å).

В соответствии с гипотезой о том, что присоединение первого эквивалента ацетонитрила идет через образование промежуточного кетенимидного комплекса, протон Н(2) остается с N(3) по ту же сторону от плоскости хелатирующей системы.

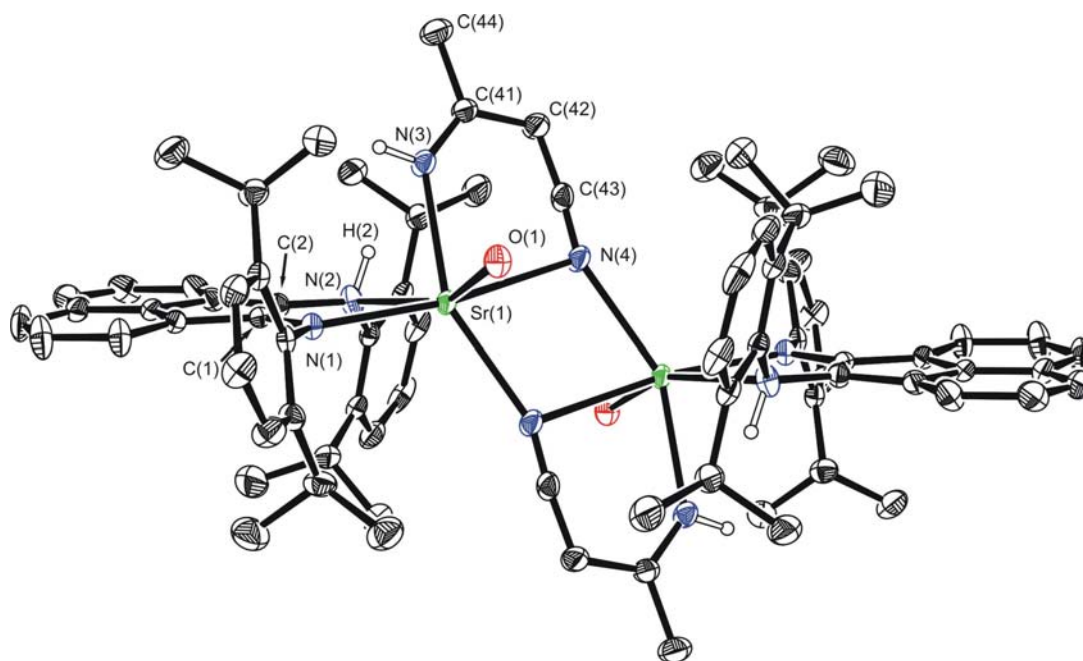


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса **9**. Атомы водорода за исключением Н(2) и атомы углерода THF не показаны.

Комплексы щелочноземельных металлов с анион-радикальным лигандом dpp-BIAN. Соединения $[(\text{dpp-BIAN})\text{Mg}(\mu\text{-Me})]_2$ (**10**), $(\text{dpp-BIAN})\text{Mg}(\text{Et})(\text{Et}_2\text{O})$ (**11**) и $(\text{dpp-BIAN})\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{Et}_2\text{O})$ (**12**) были синтезированы обменными реакциями натриевой соли $(\text{dpp-BIAN})\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_x$ (**1**) с соответствующими реактивами Гриньяра: MeMgBr , EtMgBr и $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ (схемы 3 и 4) в диэтиловом эфире. Красный цвет растворов соединений **10-12**, как и раствора натриевого комплекса **1**, указывает на присутствие в них анион-радикальной формы лиганда dpp-BIAN. Соединения **10-12** термически устойчивы; они не распадаются ни в THF при комнатной температуре, ни при кипячении в толуоле.

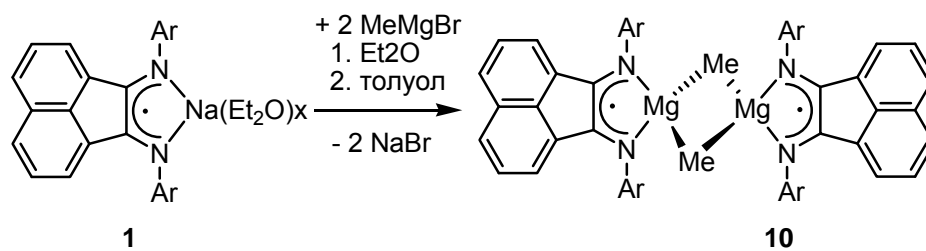


Схема 3

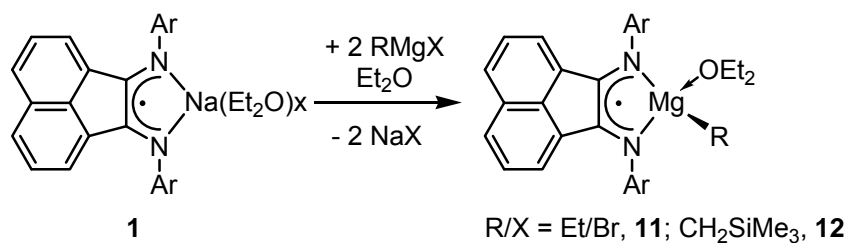


Схема 4

Комплексы **10-12** содержат четырехкоординационный атом магния с хелатирующим лигандом dpp-BIAN, находящимся в анион-радикальном состоянии. В случае комплекса **10** (рис. 8), координационное число 4 реализуется за счет образования димерных молекул с мостиковыми метильными группами.

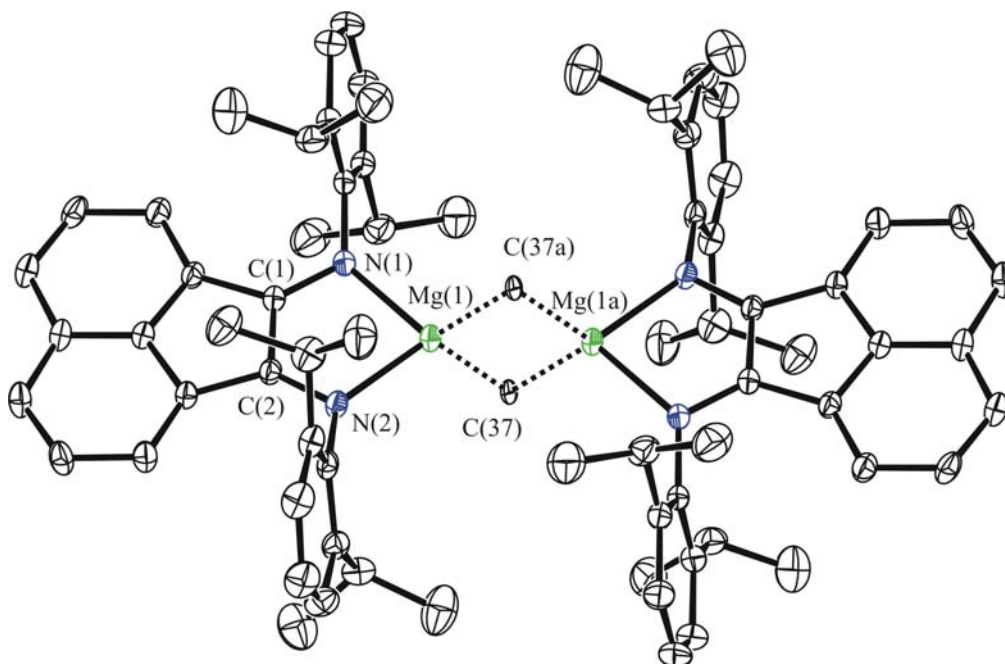


Рис. 8. Молекулярная структура **10**. Атомы водорода не показаны.

В координационной сфере магния в мономерных соединениях **11** (рис. 9) и **12** (рис. 10) находится также молекула диэтилового эфира. Укорочение связей Mg–N в комплексе **10** (ср. 2.0584 Å) по сравнению с таковыми в **11** (ср. 2.103 Å) и **12** (ср. 2.096 Å) отражает усиление взаимодействий металл-лиганд, что, в свою очередь, компенсирует в некоторой степени дефицит электронов на атомах магния в **10** по сравнению с **11** и **12**.

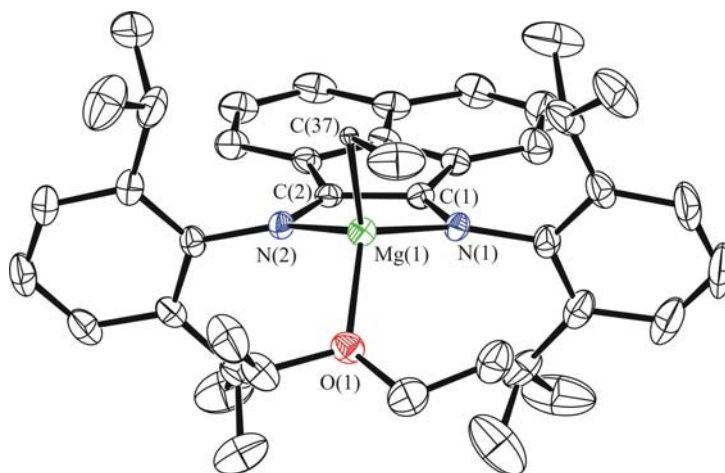


Рис. 9. Молекулярная структура **11**. Атомы водорода не показаны.

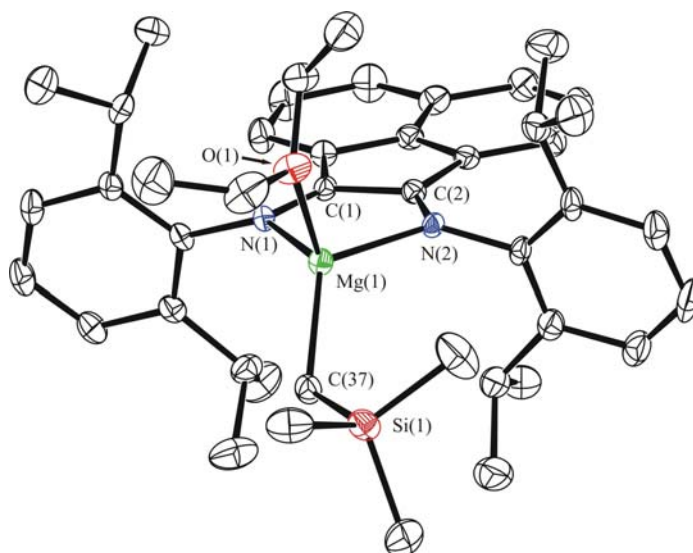


Рис. 10. Молекулярная структура **12**. Атомы водорода не показаны.

Длины связей Mg–N в соединениях **10-12** лежат в интервале соответствующих значений в других магниевых комплексах, содержащих анион-радикальный лиганд *dpp*-BIAN. Как и ожидалось, длины связей Mg–C(алкил) укорачиваются

при переходе от димерного комплекса **10** (ср. 2.284 Å) к мономерным производным **11** (2.220/2.1161 Å) и **12** (2.124 Å), однако все они вписываются в ряд длин связей Mg–C(алкил) известных магниевых соединений с азотсодержащими лигандами. Как и в других комплексах металлов с анион-радикальным лигандом dpp-BIAN длины связей C(1)–N(1) и C(2)–N(2) в соединениях **10-12** (1.326-1.343 Å) удлиннены по сравнению со свободным dpp-BIAN (обе 1.282 Å) и нейтральным, координированным атомами металлов, dpp-BIAN лигандом, например в (dpp-BIAN)SnCl₄ (1.291 и 1.286 Å) и (dpp-BIAN)SnCl₂ (1.283 и 1.269 Å).

Комплексы **10-12** чувствительны к кислым субстратам: при обработке соединения **10** *трет*-бутиловым спиртом выделяется метан и образуется соответствующий алкоксид **13** с выходом 65 % (схема 5).

Молекула **13** представляет собой димер, образованный за счет мостиковых *трет*-бутоксидных групп. Как и в соединениях **10-12**, центральный атом магния в **13** является четырехкоординационным, а хелатирующий лиганд dpp-BIAN – анион-радикалом. Длины связей Mg–N (ср. 2.109 Å) в **13** находятся в пределах, характерных для соединений с анион-радикальным dpp-BIAN.

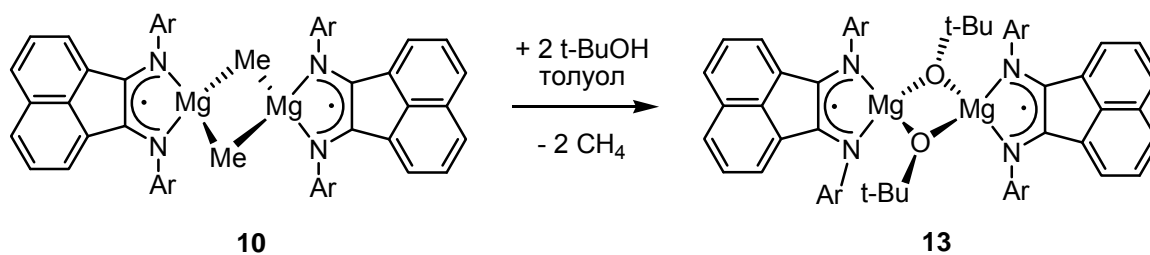


Схема 5

Окислительное присоединение свободного радикала TEMPO к комплексу **2** дает соединение **14** (Схема 6). Одноэлектронный перенос с дианиона dpp-BIAN на свободный радикал TEMPO ведет к окислению dpp-BIAN до анион-радикала и восстановлению радикала TEMPO до нитроксид-аниона (Схема 6).

Восстановление dpp-BIAN магнием в присутствии 0.5 мольных эквивалента MgI₂ (в расчете на dpp-BIAN) в эфире ведет к образованию соединения (dpp-

BIAN)MgI(Et₂O), обработка которого бис(триметилсилил)амидом калия *in situ* даёт комплекс (dpp-BIAN)Mg(N(SiMe₃)₂)(Et₂O) (**15**) (схема 7).

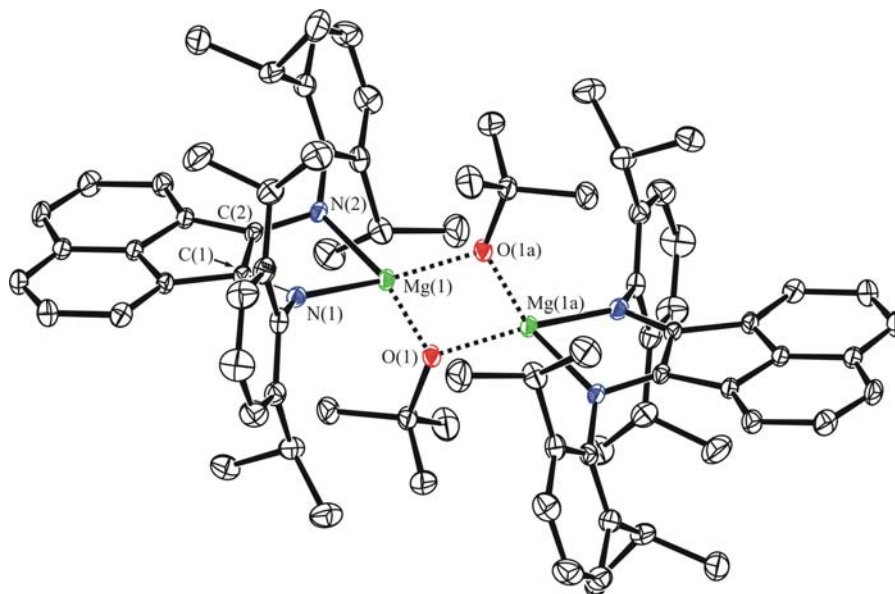


Рис. 11. Молекулярная структура **13**. Атомы водорода не показаны.

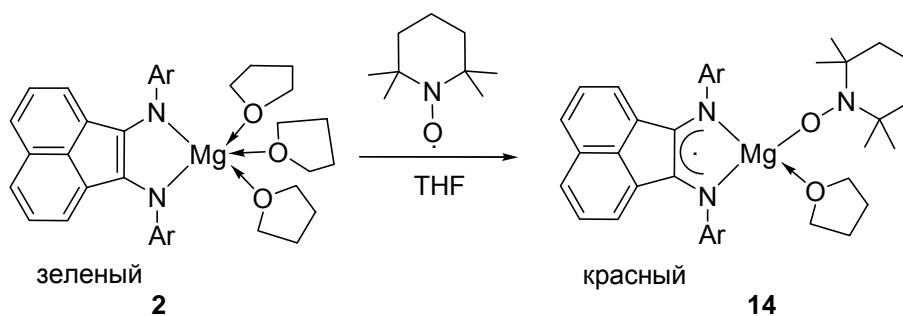


Схема 6

Соединение (dpp-BIAN)Mg[N(SiMe₃)₂] (**16**), – бессольтватный аналог комплекса **15**, было получено реакцией (dpp-BIAN)MgI (*in situ* из dpp-BIAN, натрия и MgI₂ в толуоле) с (Me₃Si)₂NK (Схема 8).

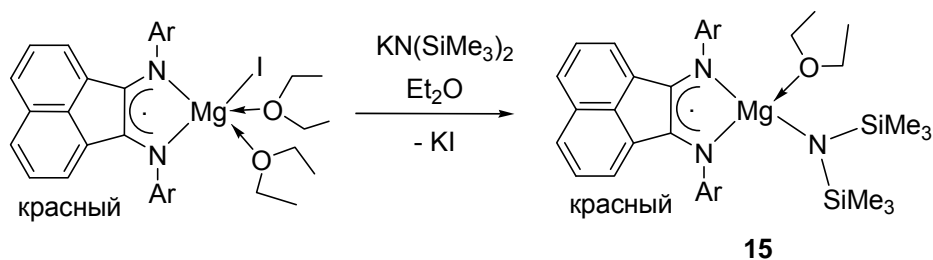


Схема 7

Реакция комплекса **10** с дифенилацетонитрилом протекает с выделением метана и приводит к образованию мономерного кетениминатного производного магния $(\text{dpp-BIAN})\text{Mg}(\text{N}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{Et}_2\text{O})$ (**17**) (схема 9).

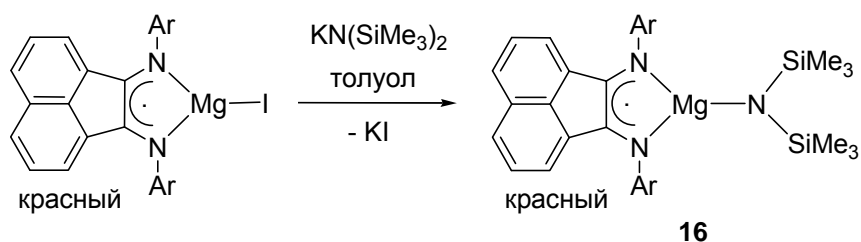


Схема 8

Процесс не сопровождается каким-либо изменением цвета реакционной смеси, поскольку оба соединения – **10** и **17** – содержат лиганд dpp-BIAN в анион-радикальной форме.

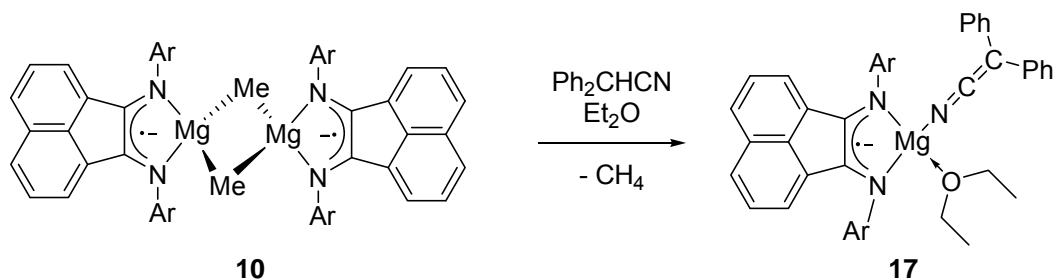


Схема 9

Комплексы **14-17** парамагнитны в твердом состоянии и в растворе. Их ЭПР-спектры при комнатной температуре в толуоле представляют собой квинтеты, что указывает на присутствие в них анион-радикала dpp-BIAN ($S = 1/2$).

Соединения **14**, **15** и **17** (рисунки 12, 13 и 15 соответственно) представляют собой мономерные четырехкоординационные комплексы. Комплекс **16** (рис. 14) представляет собой редкий пример мономерного трехкоординационного производного магния. Во всех четырех соединениях лиганд dpp-BIAN является анион-радикалом. Сравнение длин связей C–N в дииминовых фрагментах комплексов **14-17** с таковыми в других dpp-BIAN производных магния и в свободном диимине dpp-BIAN, так же как и данные спектроскопии ЭПР указывают на анион-радикальный характер dpp-BIAN лиганда в **14-17**. Длина

связи Mg–O(ТЕМРО) в **14** (1.9061 Å) существенно короче связей Mg–O(ТНФ) и Mg–O(эфир) в соединениях **14** и **15** соответственно.

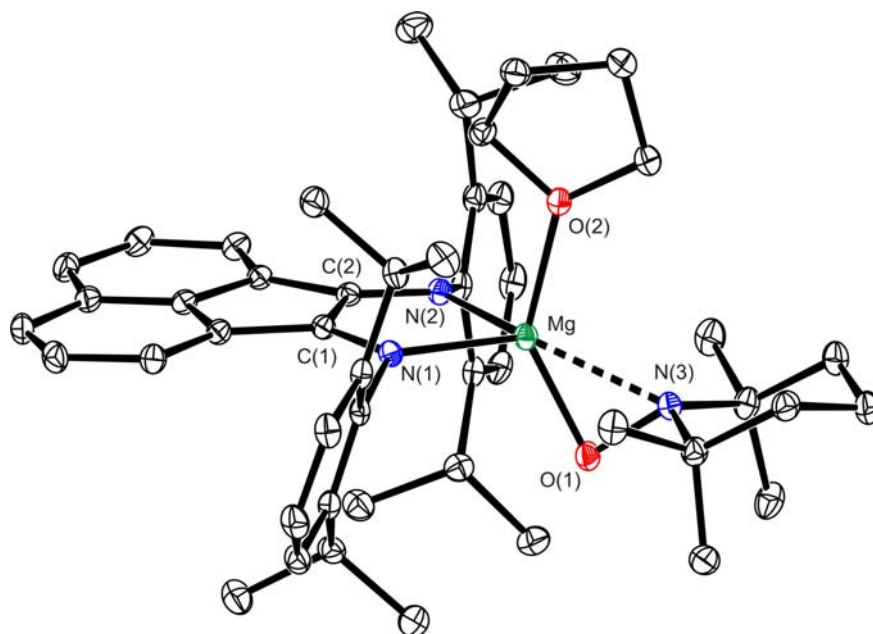


Рис. 12. Молекулярная структура **14**. Атомы водорода не показаны.

В обоих соединениях **14** и **15** расстояния от атома магния до атомов азота dpp-BIAN лиганда близки между собой (**14**: 2.1280 и 2.1365; **15**: 2.1173 и 2.1366 Å) и попадают в интервал соответствующих значений в других комплексах магния с анион-радикалом dpp-BIAN.

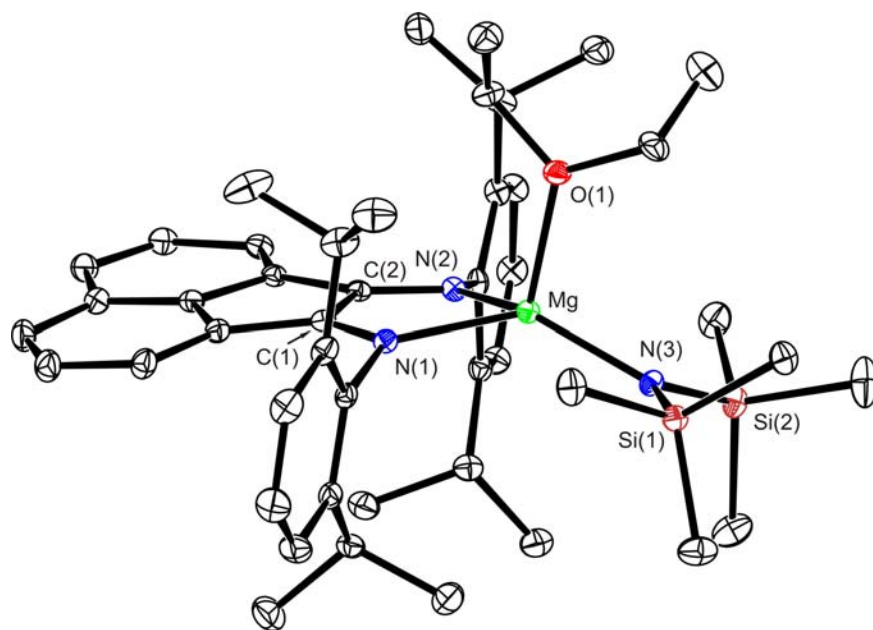


Рис. 13. Молекулярная структура **15**. Атомы водорода не показаны.

Расположение лиганда ТЕМПО в **14** относительно атома магния позволяет говорить о $O,N-\eta^2$ -типе связывания лиганда ТЕМПО с атомом магния.

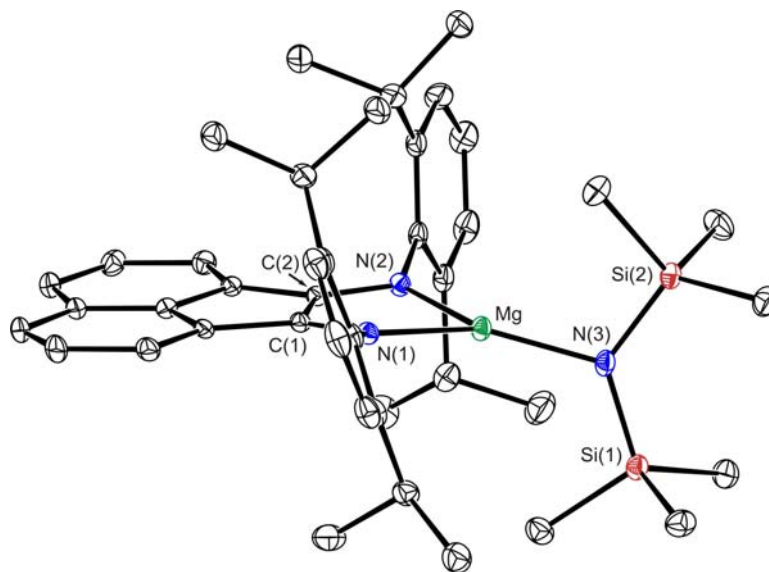


Рис. 14. Молекулярная структура **16**. Атомы водорода не показаны.

Как и следовало ожидать, в соединении **15** расстояние $Mg-N(\text{амидо})$ (2.0111 Å) заметно короче всех других связей $Mg-N$ в **14** и **15**. При переходе от **15** к **16** понижение координационного числа металла приводит к заметному укорочению связи $Mg-N(\text{SiMe}_3)_2$ (**15**: 2.011; **16**: 1.952 Å).

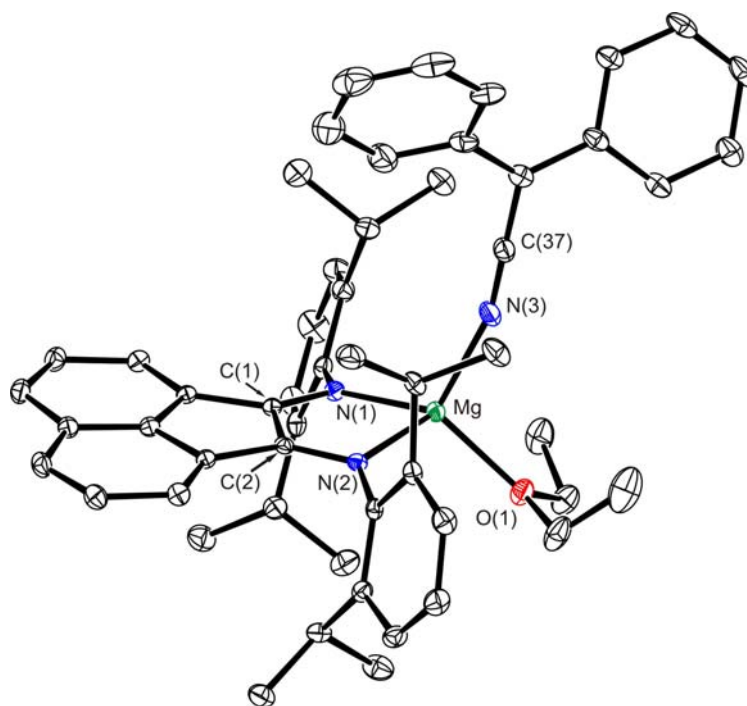


Рис. 15. Молекулярная структура **17**. Атомы водорода не показаны.

Примечательно, что в кетениминатном производном **17** все валентные связи металла короче таковых в комплексе **15**. Это можно объяснить меньшим объёмом кетениминатного лиганда по сравнению с бис-триметилсилиламидным.

Полимеризация *l*- и *rac*-лактида с раскрытием цикла на дииминовых комплексах магния. Выбор комплексов **2**, **13**, **14**, **15** в качестве катализаторов полимеризации лактида обусловлен рядом причин. Во-первых, магний охотно образует связи с кислородом. Во-вторых, в комплексах **2**, **13**, **14**, **15** атом магния связан с конформационно-жестким хелатирующим лигандом. Поэтому, координация субстрата и его превращение возможно только со стороны противоположной дииминовому фрагменту *dpp*-BIAN лиганда. Это, по нашему мнению, должно было обеспечить региоселективность процесса раскрытия цикла лактида при его координации атомом магния.

Таблица 1. Полимеризация с раскрытием цикла *l*- и *rac*-лактида, инициируемая комплексами **2**, **13**, **14**, **15**.

№	Комплекс	[LA]/[Mg]	Среда	T (°C)	Время, ч	Конв., %	$M_{n,эксп}$, 10^3	M_w/M_n
<i>l</i>-лактид								
1	2	400	THF	80	2.0	95	65.4	1.38
2	14	400	THF	80	2.0	99	78.7	1.40
3	15	400	THF	80	2.0	93	57.3	1.46
4	2	100	расплав	195	0.2	91	23.2	1.82
5	2	1000	расплав	180	2.0	85	41.1	1.51
6	2	2000	расплав	190	2.0	80	46.5	1.62
<i>rac</i>-лактид								
8	2	100	THF	20	24.0	96	82.9	1.53
9	14	200	THF	80	1.0	98	68.8	1.49
10	14	500	THF	80	6.0	89	116.2	1.65
11	14	200	толуол	80	3.0	94	59.2	1.40
12	15	100	толуол	20	24.0	99	74.5	1.49
13	2	860	расплав	180	14.0	92	39.7	1.21
14	13	200	THF	20	0.2	95	75	1.36

Соединения **2**, **13**, **14**, **15** инициируют полимеризацию *rac*-лактида как в растворе (толуол и THF), так и в расплаве лактида. Добавление комплекса **2** к растворам *l*- и *rac*-лактида вызывало мгновенное изменение цвета раствора с зеленого (**2**) на вишнево-красный – цвет, характерный для анион-радикала dpp-BIAN , например, в соединениях **10-17**. По-видимому, в случае комплекса **2** лактид выступает в качестве одноэлектронного окислителя по отношению к **2**.

Соединения **2**, **13**, **14**, **15** показали себя как весьма активные катализаторы полимеризации с раскрытием цикла *l*- и *rac*-лактида. Несмотря на некоторые различия в строении, каталитическая активность комплексов **2**, **13**, **14**, **15** примерно одинакова. При комнатной температуре уже через несколько секунд после прибавления катализатора к раствору мономера, вязкость раствора резко возрастает. Высокая вязкость реакционной смеси приводила к снижению скорости полимеризации: при 20 °С конверсия 90 % и более достигается лишь за 24 часа. Однако при 80 °С высокие значения конверсии можно получить уже в течение 2 часов. Сравнение экспериментов 9 и 11 (Табл. 1) показывает, что скорость полимеризации в THF выше, чем в толуоле: это объясняется лучшей, чем в толуоле растворимостью мономера и образующегося полилактида в THF и, как следствие, более быстрой диффузией мономера к каталитическим центрам. Кроме того, из этого можно заключить, что конкуренция молекул THF и лактида за место в координационной сфере металла практически отсутствует.

Микроструктуры полимеров, полученных на комплексах **2**, **13**, **14**, **15**, исследованы методом ^1H ЯМР спектроскопии. Область метиновых протонов в спектрах как *l*- и *rac*-лактидов, так и полимеров показана на рис. 16. Во всех случаях полимеризация с раскрытием цикла *l*-лактида с использованием в качестве инициаторов комплексов **2**, **13**, **14**, **15** приводит к образованию изотактического поли-*l*-лактида (PLLA). Сигнал метиновых протонов PLLA (Рис. 16b) смещен на 0.11 м.д. в область слабого поля по сравнению с мономером (Рис. 16a). Полимеризация с раскрытием цикла *rac*-лактида на комплексах **2**, **13**, **14**, **15** дает во всех случаях стереоблочные полилактиды (PLLA–PDLA).

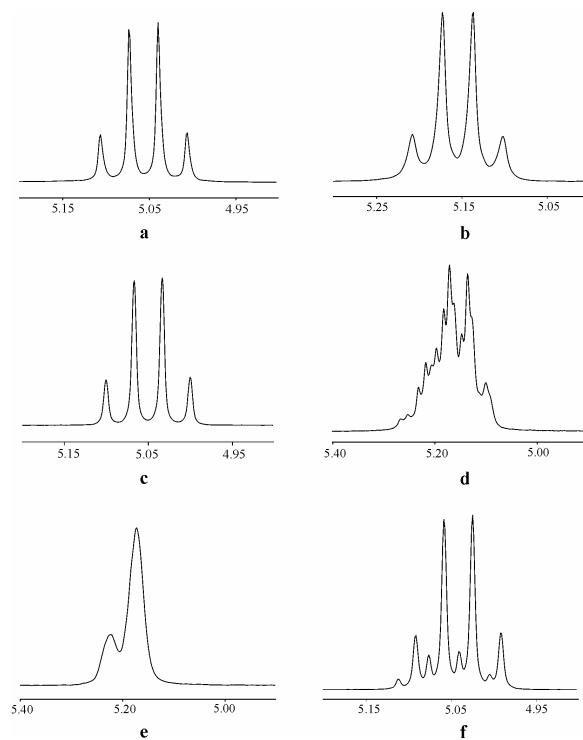


Рис. 16. Сигналы метиновых протонов в спектре ^1H ЯМР *L*-лактида (а), поли-*L*-лактида (b), *rac*-лактид (c), поли-*rac*-лактида (d), его двойной резонанс (e), смесь *rac*- и *meso*-лактида, полученная при разложении поли-*rac*-лактида.

Сигналы метиновых протонов PLLA–PDLA, полученного с использованием комплекса **15**, находятся в интервале 5.08-5.28 м.д. (Рис. 16d). Метод двойного резонанса позволяет получить более простую спектральную картину: в спектре наблюдается только два сигнала при δ 5.22 и 5.16 м.д., интегральные интенсивности которых соотносятся как 1 к 2.8 (Рис. 16e). Меньший по интенсивности сигнал соответствует синдиотактическим фрагментам, в то время как основной сигнал указывает на присутствие изотактических участков в полимере. Таким образом, идеализированная линейная последовательность стереоцентров в сополимере PLLA–PDLA, полученном на комплексе **15** может быть представлена в виде: $(-R-R-R-R-R-R-R-R-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-)_n$. Для подтверждения данной гипотезы полученный полимерный образец был подвергнут деполимеризации. Предполагалось, что при этом стереоблочный полилактид должен давать либо только *rac*-лактид, либо приводить к образованию также и *meso*-лактида в зависимости от прочности сложноэфирных связей *R–R* и *R–S* фрагментов. Деполимеризация дает смесь

meso- и *rac*-лактидов в соотношении 1 к 5. Данное соотношение лишь немного отличается от ожидаемого (1 к 5.6) для идеализированной линейной последовательности стереоцентров в сополимере PLLA–PDLA.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза алкильных, амидных и кетениминатных комплексов щелочноземельных металлов с конформационно-жестким аценафтен-1,2-дииминовым лигандом dpp-BIAN.
2. Комплексы магния, стронция и бария с дианионом dpp-BIAN присоединяют нитрилы с образованием кетениминатов. Данный тип реакций становится возможным благодаря высокой основности атомов азота дианиона dpp-BIAN.
3. Конформационная жесткость аценафтен-1,2-дииминового лиганда, а также экранированность неподеленных электронных пар атомов азота обеспечивают образование мономерных комплексов металлов 2 группы, а именно их алкильных, амидных, кетениминатных и нитроксидных производных.
4. Алкильные производные магния, не содержащие атомов водорода в β -положении алкильных групп, а именно метильные и триметилсилилметильные производные устойчивы и не испытывают одноэлектронного восстановительного элиминирования, в отличие от, например, изопропильного и *трет*-бутильного производных.
5. Метильное производное магния не присоединяется по связи $C\equiv N$ дифенилацетонитрила, но депротонирует его кетениминную форму. Это нетрадиционное направление реакций магнийорганических соединений обусловлено экранированием метильных групп при атомах магния объемными заместителями dpp-BIAN лиганда.
6. Амидные и алкоксидные комплексы магния на основе анион-радикального dpp-BIAN являются активными катализаторами полимеризации с раскрытием цикла *l*- и *rac*-лактидов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Fedushkin I.L., Morozov A.G., Rassadin O.V., Fukin G.K. «Addition of Nitriles to Alkaline Earth Metal Complexes of 1,2-Bis[(phenyl)imino]acenaphthenes» // Chem. Eur. J. – 2005. – № 11. – P. 5749-5757.
2. Fedushkin I.L., Morozov A.G., Hummert M., Schumann H. «Alkylmagnesium Complexes with the Rigid dpp-bian Ligand {dpp-bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene}» // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – P. 1584-1588.
3. Fedushkin I.L., Morozov A.G., Chudakova V.A., Fukin G.K., Cherkasov V.K. «Magnesium(II) Complexes of the dpp-BIAN Radical-Anion: Synthesis, Molecular Structure, and Catalytic Activity in Lactide Polymerization» // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – № 33. – P. 4995-5003.
4. Fedushkin I.L., Morozov A.G., Rassadin O.V., Fukin G.K. «Addition of Nitriles to Alkaline Earth Metal Complexes of 1,2-Bis[(phenyl)imino]acenaphthenes» // Abstract of the International Conference «From Molecules toward Materials». – Nizhny Novgorod. – 2005. – P. 78
5. Морозов А.Г., Федюшкин И.Л. «Комплексы магния с аценафтендииминным лигандом dpp-BIAN и их применение в полимеризации лактида с раскрытием цикла» // XI Нижегородская сессия молодых ученых. – Нижний Новгород. – 2006. – С. 156.
6. Морозов А.Г., Федюшкин И.Л. «Новые моноалкильные производные магния» // XII Нижегородская сессия молодых ученых. – Нижний Новгород. – 2007. – С. 167.