

На правах рукописи



**ДОДОНОВ
ВЛАДИМИР АЛЕКСЕЕВИЧ**

**РЕДОКС-АКТИВНЫЙ ДИГАЛЛАН
С АЦЕНАФТЕНДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2018

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

Научный руководитель: **Федюшкин Игорь Леонидович**
д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты: **Вацадзе Сергей Зурабович**
д.х.н., профессор, профессор РАН, профессор кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Конченко Сергей Николаевич
д.х.н., доцент, главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «26» сентября 2018 года в 14:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.130.02 при Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского и Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <http://diss.unn.ru/838>

Автореферат разослан «19» августа 2018 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.х.н., профессор

Гущин

А.В. Гущин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Объектом исследования настоящей работы является дигаллан, $[(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)]$, в котором присутствуют два типа реакционных центров: связь металл–металл и редокс-активный лиганд, 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian).

В отличие от «лигандов-зрителей» редокс-активные лиганды принимают непосредственное участие в химических процессах. Они способны придавать металлокомплексам совершенно новую реакционную способность. Особенности редокс-активных лигандов позволяют, например, переходным металлам третьего периода имитировать некоторые каталитические свойства благородных металлов, проводить химические реакции, напоминающие процессы в живых системах, синтезировать молекулы с необычной геометрией или энергетически невыгодными связями. Иногда их присутствие в металлокомплексе делает возможным осуществление превращений, которые невозможно провести иным образом.

Металлорганические соединения элементов главных подгрупп выступают реагентами в тонком и крупнотоннажном органическом синтезе, в процессах получения полимеров и нефтепереработки, а также в научных исследованиях. Главным образом это связано с высокой распространённостью этих элементов в природе, их низкой стоимостью и низкой токсичностью, а также разнообразием реакционной способности их органических производных. Здесь можно упомянуть Li-органические соединений, реакцию Барбье и реактивы Гриньяра, катализаторы Циглера-Натты, Альфол процесс, реакции Реформатского, Тищенко, Меервейна-Понндорфа-Верлея, гидроборирования и получения силоксанов. Несмотря на широту применения металлорганических соединений элементов главных подгрупп в качестве стехиометрических реагентов, круг химических превращений, где они бы выступали в качестве катализаторов, гораздо уже, чем у переходных металлов. Остается открытым вопрос, могут ли соединения элементов главных подгрупп демонстрировать реакционную способность типичную для комплексов переходных металлов и катализировать реакции аналогичным образом? Каким образом можно расширить спектр каталитических реакций непереходных элементов?

Другим интригующим вопросом современной химии непереходных элементов является вопрос построения на их основе молекул, подобных молекулам органических веществ, содержащих связи $E-E$, $E=E$, $E\equiv E$, $C=E$, $C\equiv E$ и др. (E = непереходный элемент). Непреходящее значение имеют исследования производных элементов главных подгрупп в гипер- и субвалентных состояниях, а также нетривиальных степенях окисления. Такие соединения демонстрируют удивительную реакционную способность и имеют большие перспективы применения. Недавно

было открыто, что синглетные бирадикалоиды фосфора(II), дифосфадиазидилы $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ ($Ter = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$), активируют малые молекулы, H_2 , CO_2 , NH_3 , O_2 , S_8 , а диазидифосфапенталены вступают в реакции окислительного присоединения. Тяжелый аналог этилена, терфенильный диметаллен $Ar^{iPr4}GaGaAr^{iPr4}$ ($Ar^{iPr4} = C_6H_3\text{-}2,6\text{-}(C_6H_3\text{-}2,6\text{-}iPr_2)_2$), реагирует с водородом и простыми алкенами при нормальных условиях, а тяжелый аналог ацетилен, терфенильный дистаннин $Ar^{iPr4}SnSnAr^{iPr4}$, образно присоединяет H_2 . β -Дикетиминатное производное магния(I), $[Mg_2(Nacnac)_2]$, проявило себя как селективный и универсальный восстановитель в органической и неорганической химии. Исследования в области непереходных элементов заметно дополнили понятие «химической связи». Получены соединения со связью щелочноземельный металл–галлий, а также лантаноид–алюминий/галлий. Впечатляют недавние открытия стабильного нейтрального радикала $Cl^2LA^{\cdot}$ (L = циклический аминокарбеновый лиганд CAAC), а также получение стабильного нейтрального соединения со связью $Al=Al$. Таким образом, как было отмечено авторами в двух недавних работах, «возрождение химии элементов основных подгрупп продолжается» (Dalton Trans. **2008**, 4334–4335; The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, John Wiley & Sons, Ltd, **2011**, 148–245).

Но не только фундаментальный интерес вызывают эти соединения. Комплексы щелочноземельных элементов катализируют полимеризацию стирола и метилметакрилата, реакции олигомеризации альдегидов и алкинов, а также полимеризацию с раскрытием цикла лактида. Активно развивается химия тяжелых аналогов реактивов Гриньяра. Комплексы f-элементов, которые по некоторым свойствам близки соединениям щелочноземельных металлов, являются эффективными катализаторами меж- и внутримолекулярного гидроаминирования алкенов и алкинов, метатезиса сигма связей и полимеризации 1,3-диенов. Одним из наиболее волнующих открытий последних лет явилось получение хиральных катализаторов на основе непереходных элементов, позволивших добиться контроля над стереоселективностью реакций гидроаминирования алкенов и алкинов. Новые комплексы щелочноземельных металлов и актиноидов активно катализируют реакции карбонилирования аминов, гидрофосфинирования алкинов.

Именно на стыке этих двух актуальных областей – химии редокс-активных лигандов и координационной химии непереходных элементов, проводятся исследования в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук. Концептуальной идеей является предположение о том, что наличие в координационной сфере непереходного металла редокс-активных аценафтен-1,2-дииминовых лигандов (R-bian), демонстрирующих развитые стерео-электронные свойства, может кардинально изменить реакционную способность металлокомплекса. Наиболее популярным лигандом этого класса является dpp-bian.

На его основе были получены и детально исследованы комплексы элементов I, II, XII, XIII, XIV, XV групп периодической системы, а также лантаноидов. Большой интерес вызывают химические свойства соединений этого типа. Около 10 лет назад был получен дигаллан $[(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)]$. В первых же работах была выявлена его уникальная реакционная способность: способность восстанавливаться под действием щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов с образованием связей Ga-M; способность обратимо «координировать» алкины и катализировать гидроаминирование алкинов анилинами; способность генерировать галлены – аналоги карбенов Ардуэнго, выступающие в роли лиганда для переходных металлов. Понимание того, что не все аспекты реакционной способности дигаллана были раскрыты, и инициировало наше исследование.

Степень разработанности темы. В данной области активно ведется работа в научных группах профессоров A. Cowley, P. Power, W. Uhl, M. Hill, P. Roesky, H. Roesky, C. Jones, S. Dagorne, W. Kaim, J. Arnold, B. de Bruin, X.-J. Yang и др., а также в отечественных группах акад. Г.А. Абакумова, проф. С.Н. Конченко, проф. А.А. Трифонова и др. Публикации, затрагивающие вопросы химических свойств соединений элементов главных подгрупп, лантаноидов, актиноидов характеризуются высокими показателями цитирования, что свидетельствует об актуальности исследований в этой области. Хотя органические производные s-, f- и p-элементов активно исследуются на протяжении многих лет, идея о том, что комплекс редокс-активного лиганда и непереходного металла, например, галлия, может эмулировать реакционную способность соединений переходных металлов, была высказана лишь несколько лет назад.

Цели и задачи. Цель работы состояла в реализации на дигаллане с редокс-активным дииминовым лигандом, $[(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)]$, процессов превращения органических и неорганических субстратов в координационной сфере металла при участии редокс-активного лиганда. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- I. Исследование реакций дигаллана с органическими субстратами, содержащими сопряженные и кумулированные связи.
- II. Исследование реакций дигаллана с малыми молекулами.
- III. Реализация ключевых стадий каталитических реакций кросс-сочетания при участии дигаллана.
- IV. Синтез электрон-дефицитных катионных комплексов элементов XIII группы, содержащих $dpp-bian$ в анион-радикальной или дианионной форме.
- V. Идентификация полученных веществ современными физико-химическими методами, исследование их строения и свойств в растворе и кристаллическом состоянии, в том числе обнаружение динамических процессов.

Научная новизна.

- I. Впервые осуществлены реакции циклоприсоединения изоцианатов, дифенилкетена к комплексу непереходного металла с редокс-активным лигандом.
- II. Впервые проведено обратимое присоединение изотиоцианатов к комплексу непереходного металла.
- III. Впервые на соединении галлия реализован обратимый сольвато-индуцированный внутримолекулярный перенос электрона.
- IV. Впервые на соединении галлия наблюдали реакции восстановления оксида серы(IV) до дитионитного дианиона.
- V. Впервые при непосредственном участии редокс-активного лиганда реализован процесс двухэлектронного окислительного присоединения органического галогенида к комплексу непереходного металла.
- VI. Впервые получен катионный комплекс элемента XIII группы с редокс-активным лигандом в анион-радикальной форме.
- VII. Получены первые примеры структурно охарактеризованных комплексов непереходного металла с диазанимидным лигандом, Ad-N=N-N^{2-} ; тетрафторфосфитным лигандом, PF_4 и $[\text{Ga}(\text{Tos})_6]^{3-}$.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные новые dpp-bian комплексы галлия, алюминия и магния с редокс-активными лигандами дополняют базовые представления о строении и свойствах координационных соединений и позволяют разработать новые эффективные методы трансформации органических и неорганических веществ. На основе новых молекулярных металлосодержащих систем возможно создание новых типов реагентов для функционализации органических и неорганических веществ.

Методология и методы исследования. В работе используются проверенные современные методологические приёмы и методики международного уровня. Объектом исследования являются вещества, обладающие высокой реакционной способностью, чувствительностью к кислороду и влаге, (а иногда термолabile) поэтому манипуляции, связанные с их синтезом, выделением, идентификацией и проведением реакций, выполнялись с использованием техники Шленка, N_2/Ar глывбокса, а также с использованием оригинальных методик получения и выделения соединений на основе bian лигандов, разработанных в лаборатории Органических производных непереходных металлов ИМХ РАН. Состав и строение новых соединений устанавливали с использованием спектральных (ЭСП, ЭПР, ИК, ЯМР), магнетохимических, рентгеноструктурных (РСА) методов. Динамические процессы в растворах исследованы с использованием методов ЭСП, ЯМР и ЭПР спектроскопии, и в кристаллическом состоянии – с помощью ТГА. Сравнительный анализ получен-

ных результатов с литературными данными проведен с использованием актуальных поисковых систем Web of Science и SciFinder, а также Кембриджской базы структурных данных (CCDC).

Положения, выносимые на защиту.

- I. Результаты исследования реакций [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] с органическими субстратами, содержащими сопряженные и кумулированные связи.
- II. Результаты исследования реакции оксида серы(IV) с дигалланом
- III. Результаты исследований реакции окислительного присоединения на дигаллане.
- IV. Результаты синтеза диорганических галлиевых комплексов на основе dpp-bian и исследования их стабильности.
- V. Результаты исследования строения продуктов циклоприсоединения изоцианатов, изотиоцианатов, дифенилкетена к [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] и их поведения в растворе и твердом состоянии.
- VI. Методы получения катионных комплексов на основе нейтрального и анион-радикального dpp-bian.
- VII. Сравнение реакционной способности соединений [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] и [(dpp-bian)Mg(THF)₃].

Личный вклад автора. Все ключевые экспериментальные результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Постановка целей и задач, подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Автор выполнена интерпретация и обобщение полученных результатов, сформулированы выводы и основные положения, выносимые на защиту. Автор выражает искреннюю благодарность всем людям, принимавшим участие в экспериментальной работе и обсуждении результатов: д.х.н. Г.К. Фукину, к.х.н. Е. В. Баранову, А.В Черкасову, к.х.н. М.А. Самсонову, Р.В. Румянцеву, S. Schneider, L. Hartenstein (PCA); д.х.н. Ю.А. Курскому, к.х.н. А.С. Шавырину, Н. Berberich (ЯМР); д.х.н. А.В. Пискунову (ЭПР); к.х.н. О.В. Кузнецовой, к.х.н. Н.М. Хамалетдиновой (ИК); к.х.н. S. Demeshko (Магнетохимия); к.х.н. М.А. Лопатину, Т.И. Лопатиной (ЭСР). Особая благодарность чл.-корр. РАН И.Л. Федюшкину, д.х.н. А.А. Скатовой и проф. P. Roesky.

Степень достоверности и апробация результатов. Все описанные процессы исчерпывающе исследованы современными физико-химическими методами, новые соединения охарактеризованы кристаллографически и спектрально, их состав подтвержден элементным анализом.

Результаты исследований представлены на международных, российских и зарубежных конференциях: «International Chugaev Conference on Coordination Chemistry» (Н. Новгород, 2017, Казань, 2014), «13. Koordinationschemie-Treffen» (Потсдам,

Германия, 2017), «Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016»» (Санкт-Петербург, 2016), «Нижегородская сессия молодых ученых (естественные, математические науки)» (Н. Новгород, 2018 (диплом I степени), 2016 (поощрительный диплом), 2015), «Всероссийская конференция молодых ученых-химиков с международным участием» (Н. Новгород, 2018, 2016 (диплом I степени), 2014), International conference “Razuvaev Lectures” (Н. Новгород, 2015 (диплом III степени), 2013), «8-th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and molecular Spin Devices» (Казань, 2014).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы отражено в 4 статьях, опубликованных в журналах Inorganic Chemistry, Chemistry A European Journal, Известия Академии Наук Серия химическая, рекомендованных ВАК.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, экспериментальной части, заключения, списка литературы, списка сокращений и условных обозначений и приложения. Работа изложена на 197 страницах машинописного текста, включает 3 таблицы, 80 схем и 75 рисунков.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Дуализм реакций переноса электрона

Два реакционных центра дигаллана позволяют ему гибко реагировать на присутствие других субстратов в реакционной смеси. Это проявляется в том, что комплекс может образовывать связи с субстратом как за счет лиганда так и металлического центра; при этом электроны для образующихся связей могут поставляться как с редокс-активных лигандов так и металлического центра. Оба реакционных центра в дигаллане могут действовать, как независимо, так и согласованно.

Например, при действии одного эквивалента бензилиденацетона на дигаллан происходит сочетание субстрата, где восстановителем являются лиганды, а связь металл-металл сохраняется. Выделенный в кристаллическом виде комплекс **2** парамагнитен и в замороженной матрице толуола демонстрирует бирадикальный ЭПР спектр. При этом действие бипиридила на раствор дигаллана ведет к образо-

ванию парамагнитного комплекса **3**, в реакции образования которого, наоборот, в задействуется связь металл-металл, а лиганд *dpp-bian* сохраняет свое дианионное состояние (Схема 1).

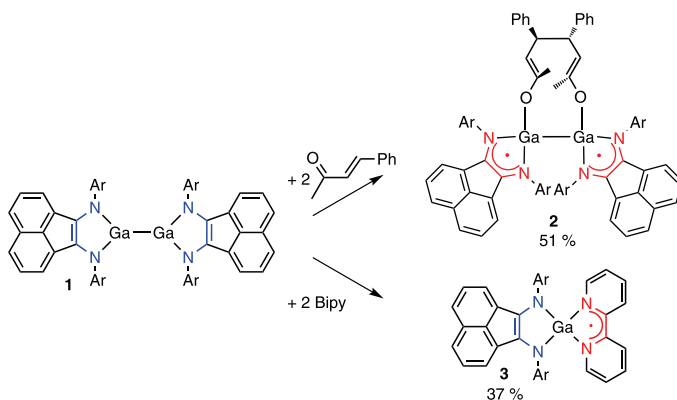


Схема 1

Комплекс **2** термически лабилен – нагревание толуольного раствора в течение 10 мин при 95 °С, приводит к появлению хорошо разрешённого изотропного сигнала ЭПР, свертонкая структура которого позволяет говорить об образовании комплекса **5**. Однако кристаллизация раствора привела нас к выделению диамагнитного органического продукта **4**, являющегося изомером *dpp-bian* (Схема 2).

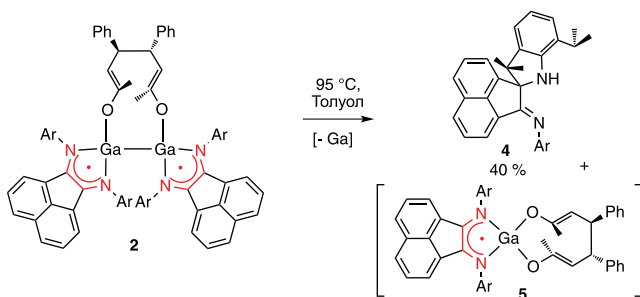


Схема 2

Более того, реакционные центры в дигаллане способны реагировать между собой внутри самой молекулы, приводя к процессам, напоминающим редокс-изомерный переход. При действии пиридина на комплекс присоединения йода к дигаллану **6** происходит перенос электрона с металла на лиганд и образуется диамагнитный комплекс **7**. Если же на полученную реакционную смесь подействовать сильной кислотой Льюиса, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, реакция идет в обратном направлении и

исходный комплекс **6** был выделен в кристаллическом состоянии с выходом 28 % и идентифицирован PCA (Схема 3).

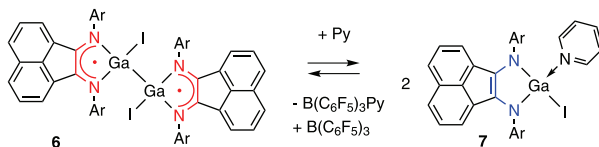
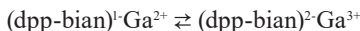


Схема 3

Можно предположить, что, меняя природу основания, можно добиться равновесия между двумя формами:



Поскольку комплексы дианиона и анион-радикала dpp-bian имеют различную реакционную способность и физические (оптические, магнитные) свойства, такая система, где можно было бы легко и контролируемо изменять ее реакционную способность и свойства, выглядит очень перспективной в плане применения, например, в качестве молекулярных сенсоров и переключателей.

Реакцией, где в комплексе **1** одновременно задействуются оба реакционных центра протекает при действии одного эквивалента $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Несмотря на то, что для ее протекания требуется разрыв связи Ga–Ga, которая хорошо экранирована от внешних агентов и внутримолекулярный перенос электрона, реакция протекает легко: в стехиометрическом соотношении реагентов при 90 °C в течении 1 ч (Схема 4). Согласно PCA соединение **8** содержит донорно-акцепторную связь Ga–B, а также локализованный на лиганде неспаренный электрон, что подтверждается данными ЭПР.

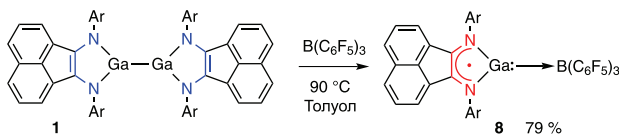


Схема 4

В реакции с азидами дигаллан также выступает в качестве восстановителя, и в нем задействуются оба реакционных центра. Продуктами реакций с триметилсилиазидом, тозилазидом являются димерные коричневые парамагнитные имиды **9** и **10** (Схема 5, 6). Реакции протекают даже при охлаждении (до –40 °C) и сопровождаются кипением реакционной смеси, связанным с выделением азота. Иначе в реакции с дигалланом ведет себя адамантанилазид. Продуктом реакции является не симметричный имид **11**, содержащий триазенувую группировку (Схема 6). Любопытно, что соединение **11** термически весьма устойчиво. По-видимому стерические взаи-

модействия диизопропилфенильных и адамантанильного заместителей вызывают изменение геометрии молекулы таким образом, что триазотная группа на другой стороне оказывается полностью экранированной, чем и достигается необычная стабильность соединения.

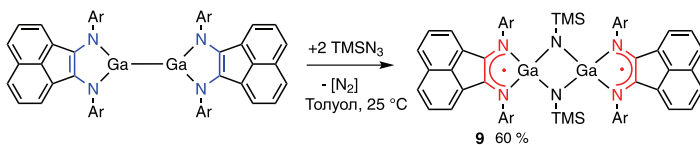


Схема 5

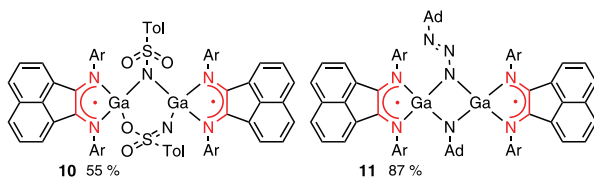


Схема 6

Согласно РСА соединения **9–11** структурно аналогичны и содержат лиганды в анион радикальном состоянии, а расстояние металл-металл составляет 2.65-2.74 Å, что, принимая во внимание значительный ионный характер атомов галлия, исключает какие-либо взаимодействия между ними (Рисунок 1). Структурная близость отражается и в близости значений констант сверхтонкого расщепления в ЭПР спектрах растворов соединений **9–11**.

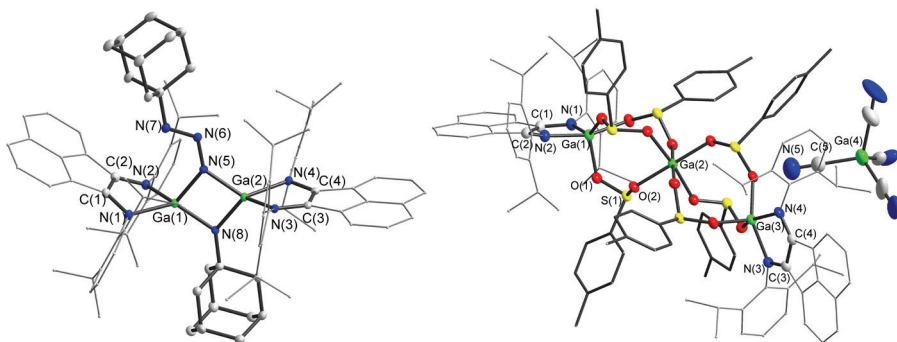


Рисунок 1. Молекулярные структуры **11** (слева) и **12** (справа)

Неожиданный продукт реакции был получен при действии тозилцианида, который реагирует с дигалланом, давая ионно-построенное соединение **12**, содержащее трехядерный катион (Схема 7). Дигаллан, инертный в отношении органических

цианидов, в случае активированного тозилцианида не стал образовывать циклоаддукт, хотя известно, что с алкинами дигаллан дает циклоаддукт.

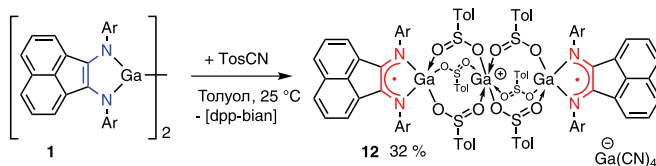


Схема 7

2. Активация SO₂ дигалланом

Активация малых молекул представляет собой актуальную проблему современной неорганической и металлоорганической химии. Направлены значительные усилия на разработку новых процессов селективной и устойчивой трансформации распространённых малых молекул как H₂O, N₂, CO₂ в ценное химическое сырьё и энергоресурсы (Chem. Eur. J. **2015**, 21, 15749-15758).

Обнаружено, что дигаллан обладает способностью связывать SO₂, давая дитионитные комплексы. При этом первые два эквивалента связываются дигалланом уже при комнатной температуре и давлении, давая [(dpp-bian)Ga(O₂SSO₂)Ga(dpp-bian)] **13**, а при добавлении еще двух эквивалентов и нагревании при 90 °C в растворе толуола образуется [(dpp-bian)Ga(O₂SSO₂)₂Ga(dpp-bian)] **14** (Схема 8). Предполагается, что в ходе реакции происходит одноэлектронное восстановление SO₂, которые затем димеризуются с образованием дитионитных лигандов S₂O₄²⁻ (Рисунок 2). Синергизм редокс-активных лигандов и металлического центра очевиден: формирование первого дитионитного лиганда происходит только за счет электронов, поставляемых с dpp-bian лигандов, а связь металл–металл при этом не затрагивается. При действии же еще двух эквивалентов SO₂ в реакцию вступает и металлический центр.

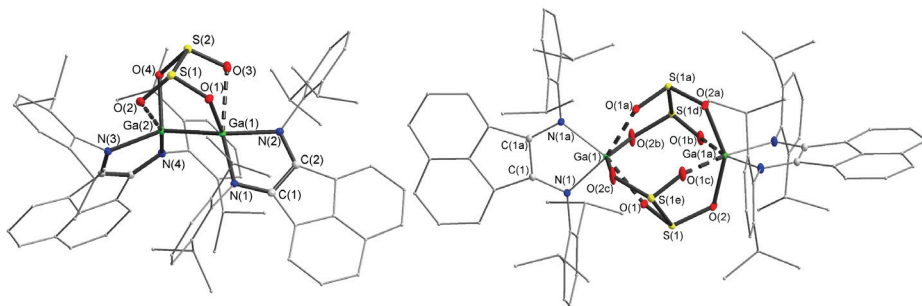


Рисунок 2. Молекулярные структуры **13** (слева) и **14** (справа)

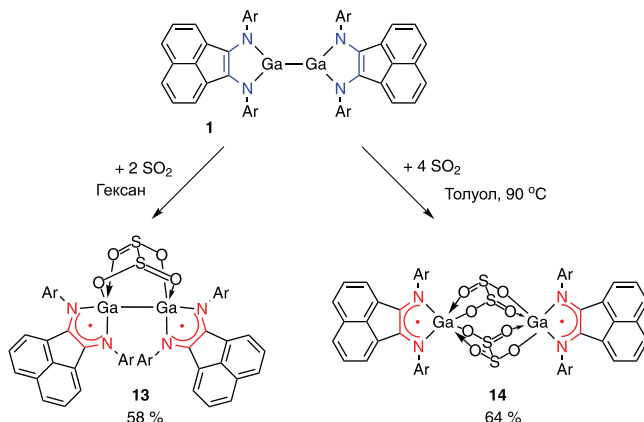


Схема 8

Для уточнения электронного строения соединений **13–14**, их поведение было исследовано методами магнетохимии. Магнитный момент соединения **13** близок к значению, вычисленному для двух не взаимодействующих лиганд-локализованных неспаренных электронов ($\mu_{\text{eff}} = [(1.73)^2 + (1.73)^2]^{1/2} = 2.45 \mu\text{B}$). Он не зависит от температуры. В тоже время, в молекуле комплекса **14** был обнаружен антиферромагнитный обмен между неспаренными электронами dpp-bian лигандов.

3. Окислительное присоединение RX к дигаллану

Принципиальная трудность в реализации каталитических процессов на комплексах металлов главных подгрупп заключается в отсутствии у них способности вступать в реакции окислительного присоединения подобно комплексам переходных металлов (Схема 9), претерпевать в данном состоянии некоторые химические превращения и затем посредством восстановительного элиминирования давать исходный комплекс и продукт; комплексы металлов главных подгрупп в данных реакциях могут играть роль только стехиометрических реагентов.

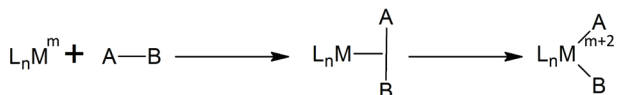


Схема 9

В качестве решения этой задачи в нашей группе было предложено, что комплексы редокс-активного dpp-bian лиганда с металлами главных подгрупп могут имитировать процессы окислительного присоединения и восстановительного элиминирования за счет частичного проведения реакции на лиганде.

Действительно, добавление одного эквивалента аллилхлорида к раствору дигаллана в ТГФ при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вызывает изменение цвета раствора с темно-синего на красно-коричневый, характерного для анион-радикального состояния dpp-bian. Кристаллизация гексанового раствора дает $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\eta^1\text{-All})\text{Cl}]$ **15** с выходом 31 % в виде коричневых кристаллов, строение которого было подтверждено РСА и ЭПР (Схема 10). Дальнейшее исследование смеси позволило выделить второй продукт – комплекс **16**.

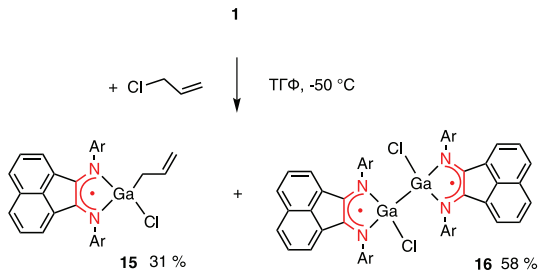


Схема 10

Аналогичным образом, добавление одного мольного эквивалента аллилбромида к раствору дигаллана в толуоле ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) вызывает изменение цвета реакционной смеси с синего на коричневый. Исследование реакционной смеси методом ЭПР спектроскопии свидетельствует об образовании $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\eta^1\text{-All})\text{Br}]$ **17** (Схема 11).

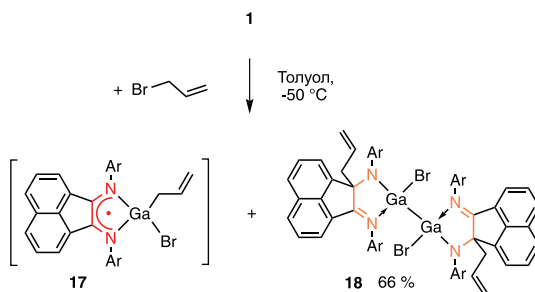


Схема 11

При попытке выделить данное соединение был получен диамагнитный комплекс $[(\text{dpp-bian-All})(\text{Br})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{Br})(\text{dpp-bian-All})]$ **18** с выходом 66 %. Рассчитывая на галлиевый фрагмент комплексы **17** и **18** имеют одинаковый состав, при этом комплекс **17** является формально продуктом двухэлектронного металлцентрированного окислительного процесса, а продукт **18** – лиганд сопряженного окислительного присоединения. Поскольку провести РСА кристаллов соединения **18** не удалось, для установления его строения был проведен ряд ЯМР экспериментов. ЯМР спектры содержат набор сигналов характерный для асимметричного комплекса dpp-bian:

восемь дублетов и четыре септета неэквивалентных изопропильных групп; один псевдотриплет и четырех дублета протонов нафталинового фрагмента; аллильные протоны дают пять сигналов при 4.62, 4.57, 4.20, 4.17 и 3.44 м.д. (Рисунок 3). Соотнесение 39 сигналов ^{13}C ЯМР спектра, свидетельствует о том, что все атомы углерода в каждой части димерной молекулы не эквивалентны. Сигнал ^{13}C ЯМР при 195 м.д. соответствует атому углерода имино группы ($>\text{C}=\text{N}(\text{Ar})\rightarrow\text{Ga}$), а при 80 м.д. атому углерода, стоящему при амидной группе ($>\text{C}(\text{All})-\text{N}-\text{Ga}$). Гетероядерные ^1H - ^{13}C ЯМР корреляции однозначно подтверждают данные соображения.

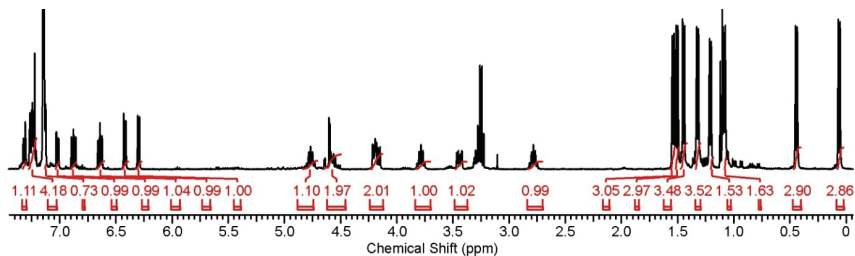


Рисунок 3. ^1H ЯМР спектр **18** (C_6D_6 , 400 МГц)

Нагревание дигаллана с двумя мольными эквивалентами Ph_3SnNCO в диэтиловом эфире ведет к образованию смеси, при обработке которой были выделены два типа кристаллов: красные иглы $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{SnPh}_3)_2]$ **19** и коричневые призмы $[(\text{dpp-bian})(\text{NCO})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{NCO})(\text{dpp-bian})]$ **20** с суммарным выходом 42 % (Схема 12).

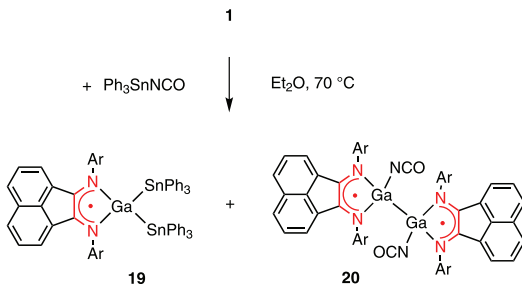


Схема 12

Примечательна сверхтонкая структура ЭПР спектра соединения **19** (Рисунок 4), которая определяется взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами атомов водорода, азота, галлия и олова. Двадцать одна узкая линия в центральной части спектра соответствует молекулам, содержащим одновременно магнитные и не магнитные изотопы олова. А молекулы **19**, содержащие два ^{117}Sn или ^{119}Sn магнитных изотопа дают сателлиты с низкой интенсивностью слева и справа от центральной части спектра. Сигналы, отмеченные звездочками, являются сател-

литами спутников. Такой компонент спектра появляется в случае если в молекуле присутствует одновременно ^{117}Sn и ^{119}Sn изотоп. Благодаря бирадикальному строению соединение **20** не имеет разрешенного сигнала ЭПР. ИК спектр вручную отделенных кристаллов **20** демонстрирует поглощение при 2220 см^{-1} соответствующее валентным колебаниям $\text{N}=\text{C}=\text{O}$.

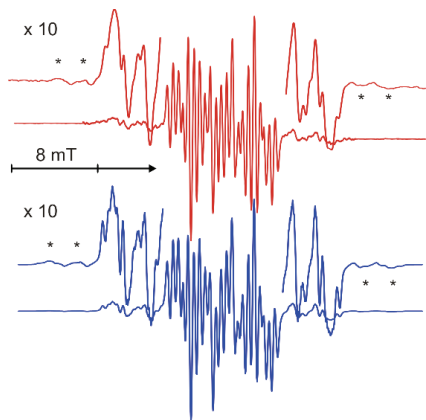


Рисунок 4. ЭПР спектр **20**: экспериментальный (красный) и симулированный (синий)

Таким образом, мы впервые продемонстрировали поддерживаемое лигандами образование продукта двухэлектронного окислительного присоединения органического галогенида к комплексу металла главной подгруппы. Данные исследования были продолжены для прояснения вопроса о реализуемости непосредственно связанного противоположного процесса – восстановительного элиминирования.

4. Синтез диорганильных комплексов галлия и их стабильность

Синтез диорганильных галлиевых комплексов был достигнут действием МОС лития и натрия на комплексы $[(\text{dpp-bian})\text{GaCl}_2]$ **21** и $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\eta^1\text{-All})\text{Cl}]$ **15**. Комплекс **21** под действием PhLi дает $[(\text{dpp-bian})\text{GaPh}_2]$ **22**, в то время как обработка $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\eta^1\text{-All})\text{Cl}]$ **15** одним эквивалентом $n\text{BuLi}$ и CpNa дает $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\eta^1\text{-All})n\text{Bu}]$ **26** и $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\eta^1\text{-All})\text{Cp}]$ **27** соответственно (Схема 13).

При этом исследование методом ЯМР реакционной смеси двух эквивалентов $t\text{BuMgCl}$ и одного эквивалента $[(\text{dpp-bian})\text{GaCl}_2]$ **20** в диэтиловом эфире свидетельствует об образовании дигаллана. Основываясь на этом факте, мы предположили, что реакция комплекса **21** с $t\text{BuMgCl}$ дает нестабильный промежуточный продукт $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}t\text{Bu}_2]$, который затем претерпевает восстановительное элиминирование тетраметилбутана и дает дигаллан. Примечательно, что обработка $t\text{Bu}_2\text{GaCl}$ раство-

ром $(\text{dpp-bian})\text{Na}$ позволяет получить коричневые кристаллы соединения $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{tBu})_2]$ **23** (47 %), которое оказывается стабильным при комнатной температуре. Диметилные $[(\text{dpp-bian})\text{GaMe}_2]$ **24** и дибензильные $[(\text{dpp-bian})\text{GaBn}_2]$ **25** галлиевые комплексы dpp-bian были получены аналогично – метатезисом Me_2GaCl , Bn_2GaCl и $(\text{dpp-bian})\text{Na}$. Комплексы **22–27** демонстрируют хорошо разрешенные изотропные сигналы ЭПР, а соединения **23** и **27** были охарактеризованы структурно.

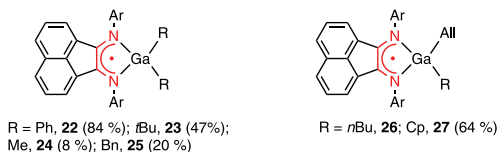


Схема 13

Другим примером восстановления анион-радикала dpp-bian металлоорганическим реагентом является реакция $[(\text{dpp-bian})\text{GaCl}_2]$ **21** с объемным реактивом гриньяра MentMgCl (Ment = ментил). Получающийся продукт $[(\text{dpp-bian})\text{GaCl}_2][\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_6]$ **28** был выделен в виде зеленых диамагнитных кристаллов с выходом 42 % (Схема 14).

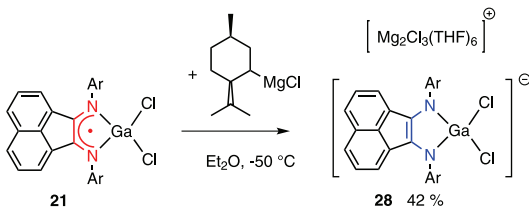


Схема 14

Продолжая поисковые работы по кросс-сочетанию, было исследовано поведение соединений $[(\text{dpp-bian})\text{GaR}_2]$ **22–27** в растворе при повышенных температурах. Удивительно, но все производные кроме комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{tBu})_2]$ **23** оказались устойчивыми при нагревании их толуольных растворов до 130 °C и при УФ облучении. Нагревание толуольного раствора $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{tBu})_2]$ **23** при 90 °C в течение 3 ч инициирует разрушение соединения, сопровождаемое изменением цвета раствора с коричневого на зеленый, обусловленного образованием $[(\text{dpp-bian-tBu})\text{Ga}(\text{tBu})_2]$ **29** (Схема 15). Растворы ассиметрического комплекса **29**, были исчерпывающе исследованы методом ЯМР, а позднее его структура была подтверждена РСА.

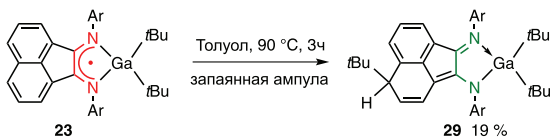


Схема 15

Итак, из всех полученных диорганических субстратов $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{R}')\text{R}]$ лабильным оказалось только дитретбутильное производное **29**, которое при нагревании элиминирует *трет*-бутильный радикал. Вероятно, ключ к решению проблемы восстановительного элиминирования лежит в тонкой настройке редокс потенциала и стерической нагрузки лиганда, что позволит наблюдать истинный двухэлектронный процесс восстановительного элиминирования на комплексе металла главной подгруппы.

5. Циклоприсоединение гетерокумуленов к дигаллану

Несмотря на наличие привлекательной черты активировать SO_2 , не решенным вопросом осталась не способность дигаллана вступать в превращения с другим промышленным газом, CO_2 . В этой ситуации плодотворным стал альтернативный подход – исследования в отношении изоэлектронных SO_2 и CO_2 систем – гетерокумуленов.

Добавление одного эквивалента тозилизоцианата или фенилизоцианата к раствору дигаллана сопровождается изменением цвета раствора на почти бесцветный, и образуются желто-оранжевые диамагнитные кристаллы (Схема 16). Согласно PCA кристаллы составлены из молекул циклоаддуктов $[(\text{dpp-bian})(\text{TosN}=\text{C}=\text{O})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{O}=\text{C}=\text{NTos})(\text{dpp-bian})]$ **30** и $[(\text{dpp-bian})(\text{PhN}=\text{C}=\text{O})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{O}=\text{C}=\text{NPh})(\text{dpp-bian})]$ **31** соответственно (Рисунок 5). Вещества практически нерастворимы в эфирных и углеводородных растворителях, что не позволило наблюдать ЯМР.

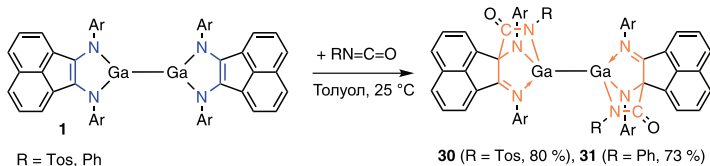


Схема 16

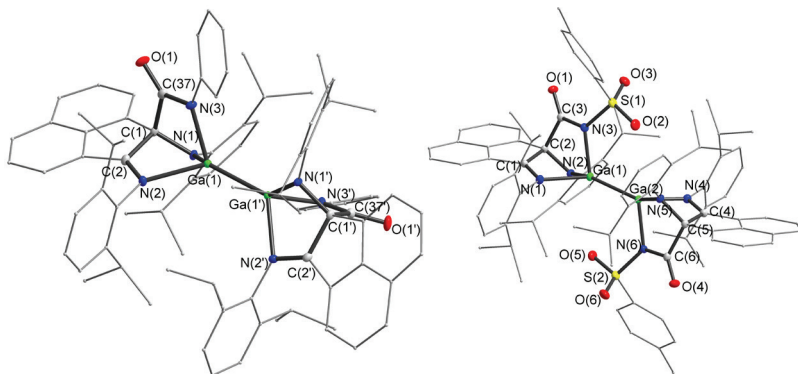


Рисунок 5. Молекулярные структуры **30** (слева) и **31** (справа)

При этом, продукт реакции с аллилизотиоцианатом, $[(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{O}=\text{C}=\text{NAlI})_2(\text{dpp-bian})]$ **32**, напротив, – хорошо растворимое соединение (Схема 17). Данная реакция нарушает наблюдаемые закономерности в присоединении изотиоцианатов. Очевидно, что присоединение одной молекулы аллилизотиоцианата сопровождается внедрением еще одной молекулы аллилизотиоцианата, причем вторая половина дигаллана остается незатронутой. Соединение было выделено в виде коричневых кристаллов с выходом 28%. Строение соединения **32** было установлено РСА и подтверждено ЯМР и ИК спектроскопией (Рисунок 6).

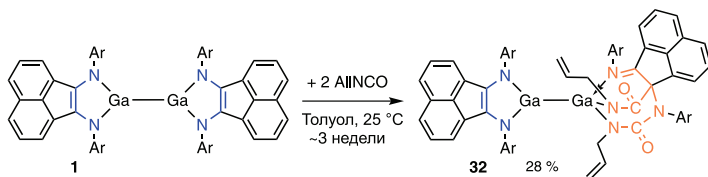


Схема 17

Для сравнения, реакция дигаллана дифенилкетеном также протекает легко, и образующийся комплекс $[(\text{dpp-bian})(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})\text{Ga-Ga}(\text{O}=\text{C}=\text{Ph}_2)(\text{dpp-bian})]$ **33** был выделен в виде светло красных диамагнитных кристаллов (Схема 18). Циклоприсоединение происходит по связи $\text{C}=\text{O}$, а не $\text{C}=\text{C}$. ИК спектр подтверждает это: в нем отсутствуют линии, которые можно было бы отнести к колебаниям кетеновой или карбонильной группы. Комплекс плохорастворим, однако зарегистрировать разрешенный ^1H ЯМР возможно – в спектре соединение демонстрирует набор сигналов характерный для centrosymmetric adducts.

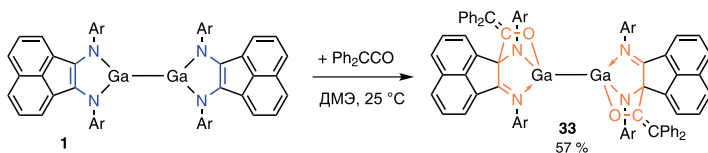


Схема 18

Реакционная способность $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{THF})_3]$ в отношении карбонильных соединений изучена довольно хорошо. В реакциях с енолизуемыми кетонами магниевый комплекс претерпевает протонирование лиганда, и дает магниевый енолят, в то время как не енолизуемые кетоны восстанавливаются им до кетильных частиц. Однако дифенилкетен в реакции с комплексом $[(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{THF})_3]$ в отличие от карбонильных соединений выступает в качестве электрофила и внедряется по связи металл–азот (Схема 19, Рисунок 6).

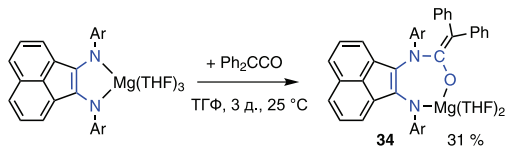


Схема 19

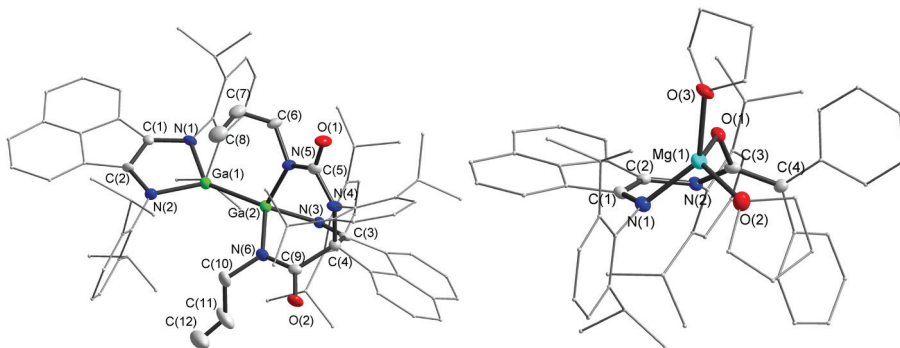


Рисунок 6. Молекулярные структуры **32** (слева) и **34** (справа)

Аллил- и фенил- изотиоцианаты также реагируют с дигалланом и дают циклоаддукты $[(\text{dpp-bian})(\text{AllN}=\text{C}-\text{S})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{S}-\text{C}=\text{NAll})(\text{dpp-bian})]$ **35** и $[(\text{dpp-bian})(\text{PhN}=\text{C}-\text{S})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{S}-\text{C}=\text{NPh})(\text{dpp-bian})]$ **36** (Схема 20). При этом, циклоприсоединение происходит по связи $\text{C}=\text{S}$, а не $\text{C}=\text{N}$, как в случае изотиоцианатов. Дигаллан присоединяет изотиоцианаты обратимо и это было подтверждено целым набором физико-химических методов.

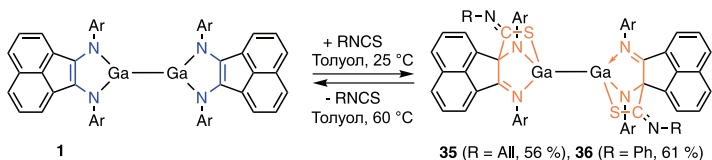


Схема 20

Так, при повышении температуры раствор комплекса визуально меняет свой цвет на синий, что имеет свое отражение в Уф спектре (Рисунок 7). При комнатной температуре поглощение в видимой области отсутствует практически полностью, поскольку сопряжение в хромофорной группе нарушено. А при нагревании появляется интенсивная линия 580 нм, соответствующая поглощению дигаллана. В ЯМР спектрах, сравнительно сложный набор сигналов циклоаддукта при 60 °С сменятся упрощенным набором сигналов C_{2v} симметричного дигаллана и свободного аллилизотиоцианата (Рисунок 8). Согласно ТГА образец аллильного циклоаддукта, в температурном диапазоне 60 – 180 °С претерпевает потерю 15 % массы, что соответ-

ствует элиминированию молекулой комплекса двух молекул аллилизотиоцианата (Рисунок 7).

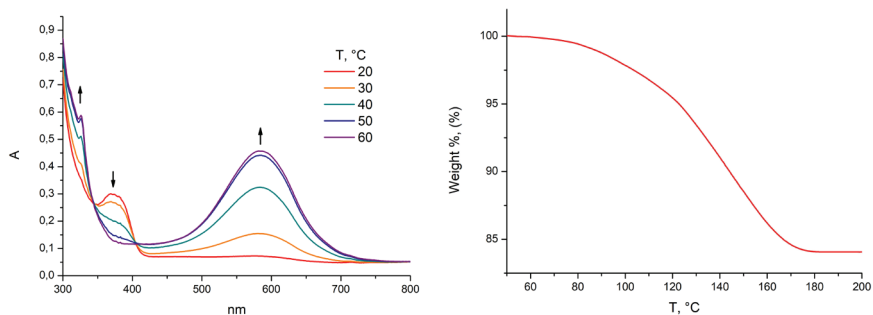


Рисунок 7. ЭСП толуольного раствора (слева) и кривая ТГА (справа) комплекса **35**

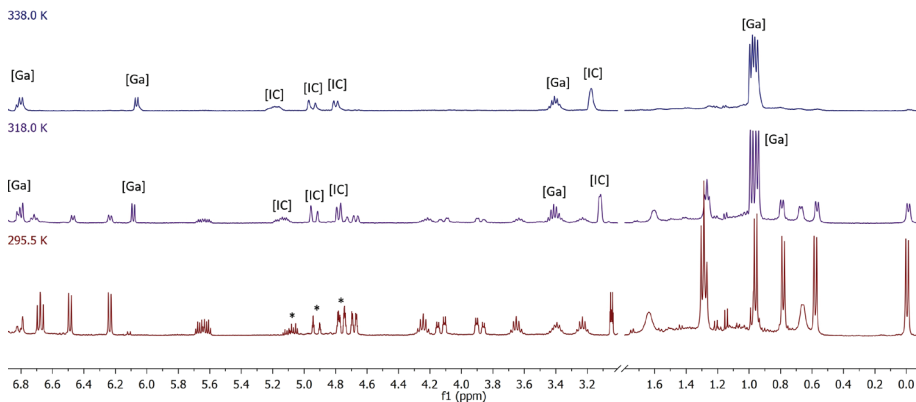


Рисунок 8. ¹H ЯМР спектры соединения **35** при разных температурах (Толуол-d₈, 400 МГц). [Ga] = дигаллан [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)], [IC] = аллилизотиоцианат

6. Получение катионных dpp-bian комплексов металлов XIII группы

В экономически важных процессах полимеризации этилена и метилметакрилата производные непереходных металлов не способны конкурировать с системами на основе переходных металлов. Однако было показано, что в ряде случаев катионные комплексы, содержащие объемные амидо-иминные лиганды могут активно катализировать полимеризацию этилена и в отсутствии переходных металлов (J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 8277-8278). В этой связи, особый интерес представляют частицы, в которых бы удалось бы скомбинировать развитые стерео-электронные свойства и синергетическое действие dpp-bian лиганда и высокую активность катионных металлических центров элементов XIII группы.

Применение субстратов для получения катионных комплексов содержащих слабо координирующие анионы BF_4^- или PF_6^- обычно приводило к многократному окислению галлиевых комплексов. Так, в случае реакции дигаллана с AgPF_6 и Ph_3CPF_6 продуктами реакции являются полифторированные производные **37** и **38** (Схема 21).

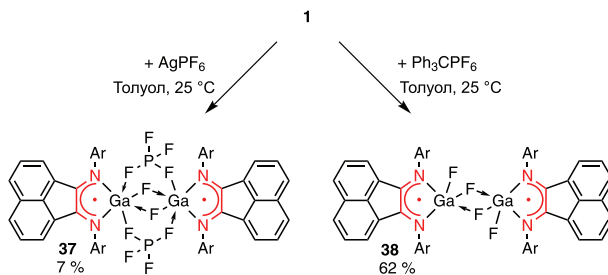


Схема 21

Обработка комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{AlEt}_2]$ с помощью органического катионного активатора, тритилбората $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, приводит не к элиминированию EtCPh_3 и образованию катионного производного $[(\text{dpp-bian})\text{AlEt}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, но протекает с переносом электрона с анион-радикала dpp-bian на карбениевый катион и образованием катионного комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{AlEt}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **39**, охарактеризованного РСА и ЯМР (Схема 22).

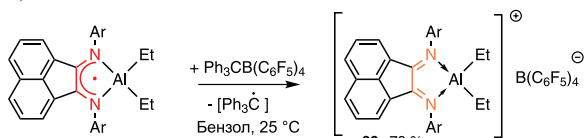


Схема 22

Наконец, катионный комплекс $[(\text{dpp-bian})\text{AlEt}_2\text{F}][\text{EtB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ **40**, содержащий dpp-bian лиганды в анион-радикальном состоянии был получен в кристаллическом состоянии взаимодействием диэтильного производного $[(\text{dpp-bian})\text{AlEt}_2]$ с одним эквивалентом $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Схема 23). Соединение было охарактеризовано РСА и несмотря на то, что содержит анион-радикалы dpp-bian , демонстрирует сигналы ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B , относящиеся к диамагнитному боратному аниону.

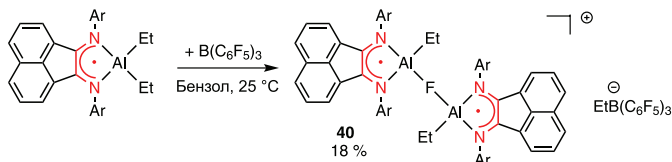


Схема 23

ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

- I. Показано, что в зависимости от субстрата в химических реакциях дигаллана $[(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)]$ принимает участие либо редокс-активный лиганд, либо связь галлий–галлий, либо оба реакционных центра. Установлено, что в комплексе $[(dpp-bian)(I)Ga-Ga(I)(dpp-bian)]$ анион-радикалы $dpp-bian$ могут быть обратимо восстановлены до дианионов металлоцентром.
- II. Восстановлением ряда субстратов дигалланом получены комплексы галлия с уникальными лигандами: γ -сдвоенный бензилиденацетон, диазаимид, $[PF_4]^-$, $[Ga(Tos)_6]^{3-}$.
- III. Реакцией дигаллана с диоксидом серы SO_2 получено первое дитионитное производное со связью металл–металл, а также биядерное производное галлия с мостиковыми дитионитными лигандами.
- IV. Впервые при непосредственном участии редокс-активного лиганда реализован процесс двухэлектронного окислительного присоединения органического галогенида к комплексу непереходного металла.
- V. Синтезирована серия галлийорганических соединений состава $[(dpp-bian)GaR_2]$ (R = алкил, аллил, бензил, фенил, цикlopentadiенил). Установлено, что эти диорганилгаллиевые производные не претерпевают восстановительного элиминирования. В то же время, соединение $[(dpp-bian)Ga(tBu)_2]$ элиминирует *трет*-бутильный радикал.
- VI. Открыты реакции циклоприсоединения различных гетерокумуленов к дигаллану. Обратимое присоединение изотиоцианатов является первым примером такого рода реакций в химии непереходных металлов.
- VII. Получены электронодефицитные катионные комплексы алюминия с $dpp-bian$ лигандом в нейтральной и анион-радикальной форме. Анион-радикальная форма $bian$ лиганда впервые стабилизирована в катионном комплексе непереходного металла.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Fedushkin I. L. Redox-Active Ligand-Assisted Two-Electron Oxidative Addition to Gallium(II) / I. L. Fedushkin, **V. A. Dodonov**, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, A. V. Piskunov, G. K. Fukin // Chemistry – A European Journal. – 2018. – Т. 24, № 8. – С. 1877-1889.

2. Fedushkin I. L. Ligand “Brackets” for Ga–Ga Bond / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, **V. A. Dodonov**, X.-J. Yang, V. A. Chudakova, A. V. Piskunov, S. Demeshko, E. V. Baranov // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – Т. 55, № 17. – С. 9047-9056.
3. **Dodonov V. A.** Synthesis and structure of bischelate gallium complexes (dpp-bian)Ga(acac) and (dpp-bian)Ga(2,2'-bipy) (dpp-bian is 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) / **V. A. Dodonov**, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, I. L. Fedushkin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2016. – Т. 65, № 5. – С. 1171-1177.
4. Fedushkin I. L. Digallane with Redox-Active Diimine Ligand: Dualism of Electron-Transfer Reactions / I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, **V. A. Dodonov**, V. A. Chudakova, N. L. Bazyakina, A. V. Piskunov, S. V. Demeshko, G. K. Fukin // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Т. 53, № 10. – С. 5159-5170.
5. **Dodonov V. A.** Two-electron and ligand-cooperated addition reactions on gallium diimine complex / **V. A. Dodonov**, V. G. Sokolov, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin, M. T. Gamer, P. W. Roesky // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, N. Novgorod, Russia, October 2-6, 2017, Сборник тезисов, С. Y42
6. **Dodonov V. A.** Addition reactions on gallium diimine complex / **V. A. Dodonov**, V. G. Sokolov, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin, M. T. Gamer, P. W. Roesky // 13. Koordinationschemie-Treffen, Potsdam-Griebnitzsee, Deutschland, 5.-8. März 2017, Buch der Abstracts S. 46
7. **Dodonov V. A.** (Dpp-bian)R₂: синтез, строение и реакционная способность / **V. A. Dodonov**, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016», Санкт-Петербург (пос. Репино), 27 июня – 1 июля 2016, Сборник тезисов, С. 735
8. **Dodonov V. A.** Reactivity of gallium complexes with redox-active ligand / **V. A. Dodonov**, A. A. Skatova, I. L. Fedushkin // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges.”, N. Novgorod, Russia, September 18-23, 2015 Book of abstracts, Y4
9. **Додонов В. А.** Новые реакции комплекса галлия ((dpp-bian)Ga)₂ с O-, S-, В-содержащими молекулами / **В. А. Додонов**, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // XXVI international Chugaev coordination chemistry conference, Kazan, Russia, 6-10 October, 2014, Book of abstracts p. 632
10. Skatova A. A. The redox transformations of the digallium complex with redox-active acenaphthene-1,2-diimine ligand / A. A. Skatova, I. L. Fedushkin, N. L. Bazyakina, **V. A. Dodonov** // International conference “Organometallic and Coordination chemistry: Fundamental and Applied Aspects” N. Novgorod, Russia, September 1-7, 2013, Book of abstracts, O29

ДОДОНОВ ВЛАДИМИР АЛЕКСЕЕВИЧ

**РЕДОКС-АКТИВНЫЙ ДИГАЛЛАН
С АЦЕНАФТЕНДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ**

АВТОРЕФЕРАТ

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

Подписано в печать 29.06.2018. Формат 60×84/16
Отпечатано с электронного носителя
603122, г. Нижний Новгород, ул. Ванеева, 203
Тираж – 100 экз.

