

УДК 547.1+542.9

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ (μ^2 -OP(O)Ph₂)-СВЯЗАННОГО ДИМЕРНОГО АМИДНОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА {[Pzl]^{Me2}CP(O)Ph₂]La[N(SiMe₃)₂](μ^2 -OP(O)Ph₂)}₂, СОДЕРЖАЩЕГО ТРИДЕНТАТНЫЙ ГЕТЕРОСКОРПИОНАТНЫЙ ЛИГАНД. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *рац*-ЛАКТИДА И ϵ -КАПРОЛАКТОНА

© 2023 г. Н. Ю. Радькова¹, А. В. Черкасов¹, А. А. Трифонов^{1, 2, *}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: trif@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 03.05.2023 г.

Получен димерный амидный комплекс лантана {[Pzl]^{Me2}CP(O)Ph₂]La[N(SiMe₃)₂](μ^2 -OP(O)Ph₂)}₂ (Pzl)^{Me2} = 3,5-диметилпиразол), содержащий N,N,O-тридентатный гетероскорпионатный лиганд. Методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2212274) установлено, что комплекс имеет бивалентное строение, в котором ионы лантана связаны двумя мостиковыми моноанионными дифенилфосфинатными лигандами. Полученный комплекс лантана продемонстрировал высокую каталитическую активность в полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида и ϵ -капролактона, обеспечивая количественную конверсию 500 эквивалентов мономера в полимер при комнатной температуре в течение 360–720 мин для *рац*-лактида и 10–30 мин для ϵ -капролактона. Образующиеся полилактиды характеризуются атактической микроструктурой (*P_r* = 0.54–0.56) и индексами полидисперсности 1.6–2.5; для поликапролактона PDI = 2.1–2.8.

Ключевые слова: амидный комплекс, гетероскорпионатный лиганд, полимеризация, *рац*-лактид, ϵ -капролактон, PCA

DOI: 10.31857/S0132344X23600273, **EDN:** WOGTMD

Алкильные, амидные и боргидридные комплексы редкоземельных металлов интенсивно изучаются в качестве компонентов каталитических систем полимеризации различных мономеров: диенов [1–6], циклических эфиров [7–10], олефинов [1, 3, 11–15], а также в реакциях образования связей C–E (E = Si, N, P, S) [16–19]. В силу больших ионных радиусов [20, 21], высокой электрофильности, люисовской кислотности ионов лантаноидов [22], высокой степени ионности связи металл–лиганд стабильность и реакционная способность органических производных этих металлов в значительной степени определяются координационной и стерической насыщенностью металлоцентра. Кроме того, рациональный дизайн координационной сферы иона металла является одним из важнейших инструментов, позволяющих обеспечивать контроль над селективностью металл-промотируемых реакций [7, 23–27].

Скорпионатные лиганды приобретают все большую популярность в химии переходных ме-

таллов и лантаноидов, благодаря своей способности координироваться с ионами металлов по k^3 -типу [28–38], а также возможности модификации их стерических и электронных свойств в широких пределах. На сегодняшний день в химии редкоземельных металлов скорпионатные лиганды представлены главным образом *трис*(пиразолил)боратными анионами [29, 39–43] и их нейтральными структурными аналогами на основе *трис*(пиразолил)метана [32, 44]. Известен также ряд примеров соединений с гетероскорпионатными лигандами *бис*(пиразолил)метанового ряда [31, 33, 39, 40, 45, 46], содержащими дополнительную функциональную группу, способную ковалентно связываться с ионом металла. Введение в такие лиганды объемных заместителей позволяет значительно расширить возможности молекулярного дизайна и повысить стабильность комплексов на их основе [12, 13, 24, 33].

В настоящей работе описывается синтез амидного комплекса лантана, содержащего N,N,O-ге-

тероскорпионатный лиганд на базе бис(пиразолил)метана $[\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]$, его строение и каталитическая активность в полимеризации с раскрытием цикла рац-лактида и ϵ -капролактона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению продуктов проводили в вакуумной аппаратуре с использованием стандартной техники Шленка или в атмосфере высокочистого аргона в главбоксе. После высушивания ТГФ гидроксидом калия его перегоняли над бензофенонкетилем натрия. Гексан и толуол сушили кипячением и перегонкой над металлическим натрием. $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [47] получали в соответствии с опубликованной методикой. ϵ -Капролактон (Acros) сушили над CaH_2 с последующей перегонкой при пониженном давлении и хранили в вакууме. Рац-лактид (Acros) перекристаллизовывали из ТГФ, а затем — два раза из сухого толуола, далее сушили в вакууме. ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker-Vertex 70. Образцы соединений готовили в атмосфере сухого аргона в виде суспензий в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли на приборе Perkin-Elmer Series II CHNS/O “Analyser 2400”. Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ регистрировали на приборах Bruker DPX 200 и Bruker Avance III 400 (25°C, C_6D_6). Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к известным сдвигам остаточных протонов дейтерированных растворителей. Гельпроникающую хроматографию выполняли на хроматографе Knauer Smartline с колонками Phenogel Phenomenex 5u (300 × 7.8 мм), средний диаметр пор 10^4 , 10^5 Å и Security Guard Phenogel Column (детектор — УФ-рефрактометр, 254 нм). В качестве подвижной фазы использовали ТГФ, скорость потока — 2 мл мин⁻¹, $T = 40^\circ\text{C}$. Калибровку проводили с использованием полистирольных стандартов со значением молекулярных масс в диапазоне от 2700 до 2 570 000. Молекулярные массы (M_n) полимерных образцов рассчитывали с учетом коэффициента 0.56 для поликапролактона и 0.58 для полилактида [48], учитывающего различия в гидродинамическом поведении полиэфиров и полистирола. Микроструктуру полилактидных образцов определяли методом спектроскопии ЯМР ^1H .

Синтез $\{[\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}(\mu^2\text{-OP}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$ (I). К раствору $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (0.27 г, 0.44 ммоль) в ТГФ (10 мл) добавляли раствор лиганда $\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (HL) (0.18 г, 0.44 ммоль) в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при 25°C в течение 24 ч. Летучие вещества удаляли в вакууме. Твердый остаток перекристаллизовывали из смеси ТГФ–гексан (1 : 7). Получили

соединение I в виде светло-желтых прозрачных кристаллов. Выход I 0.28 г (34%).

Найдено, %: C 53.25; H 5.69; N 7.39; La 15.17.

Для $\text{C}_{82}\text{H}_{106}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Si}_4\text{P}_4\text{La}_2$ ($M = 1841.82$)

вычислено, %: C 53.47; H 5.80; N 7.60; La 15.08.

ЯМР ^1H (400 МГц; 25°C; C_6D_6 ; δ , м.д.): 0.39 (с., 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.96 (с., 12H, $\text{PzI}(\text{CH}_3)_2$), 2.20 (с., 12H, $\text{PzI}(\text{CH}_3)_2$), 5.51 (с., 4H, $\text{C}_3\text{HN}_2(\text{CH}_3)_2$), 6.73–8.41 (м., 40H, Ar–H). ЯМР ^{13}C (100 МГц; 25°C; C_6D_6 ; δ , м.д. ($J/\text{Гц}$)): 5.2 (с., $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 12.8, 14.6 ($\text{PzI}(\text{CH}_3)_2$), 104.8, 125.4, 126.2, 127.6, 127.8, 128.0, 128.5, 129.0, 129.8, 131.3, 131.7, 131.9, 132.1, 132.5, 133.0, 133.4, 135.2 (д., $J_{\text{C-P}} = 7.2$), 139.4 (д., $J_{\text{C-P}} = 8.1$), 145.0 (д., $J_{\text{C-P}} = 7.2$), 146.4 (д., $J_{\text{C-P}} = 8.1$), 147.9 (Ar–C). ЯМР ^{31}P (162 МГц; C_6D_6 ; 298 K; δ , м.д.): 30.6, 37.4.

ИК (KBr; ν , см⁻¹): 1959 сл, 1946 ср, 1899 ср, 1749 ср, 1589 ср, 1550 с, 1305 сл, 1276 сл, 1232 с, 1192 с, 1176 ср, 1158 сл, 1124 с, 1085 с, 1030 с, 961 с, 998 с, 930 ср, 843 с, 772 с, 754 с, 730 с, 722 с, 704 сл, 693 сл, 662 с, 607 с, 557 с, 530 с, 478 сл.

РСА монокристаллического образца соединения I (0.28 × 0.24 × 0.10 мм) проведен на дифрактометре Bruker D8 Quest (MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 100.0(2)$ K, $2\theta = 54.58^\circ$). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [49], SADABS [50] и SHELX [51]. Соединение I ($\text{C}_{82}\text{H}_{104}\text{La}_2\text{N}_{10}\text{O}_6\text{P}_4\text{Si}_4$) кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ ($a = 13.2526(5)$, $b = 17.3718(6)$, $c = 20.9349(8)$ Å, $\alpha = 84.7410(10)^\circ$, $\beta = 80.9320(10)^\circ$, $\gamma = 69.0990(10)^\circ$, $V = 4443.0(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1.375$ г/см³, $\mu = 1.129$ мм⁻¹). Измерено 126114 отражений; 19911 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0559$) использованы для решения структуры и последующего уточнения 993 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в I помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.2U(\text{C})_{\text{экви}}$ ($U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5U(\text{C})_{\text{экви}}$ для метильных групп). После финального уточнения $wR_2 = 0.0797$ и $S(F^2) = 1.042$ для всех отражений ($R_1 = 0.0401$ для всех 16057 отражений, удовлетворяющих условию $F^2 > 2\sigma(F^2)$). Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили 1.63/–1.02 е/Å³. Основные длины связей и валентные углы в соединении I представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в соединении I

Связь	d , Å	Угол	ω , град
La(1)–N(1)	2.655(2)	N(1)La(1)N(4)	76.46(8)
La(1)–N(4)	2.701(2)	N(6)La(2)N(9)	75.82(8)
La(2)–N(6)	2.610(3)		
La(2)–N(9)	2.665(3)		
La(1)–O(5)	2.453(2)	O(5)La(1)N(5)	156.35(8)
La(2)–O(6)	2.457(2)	O(6)La(2)N(10)	156.19(8)
La(1)–N(5)	2.434(2)		
La(2)–N(10)	2.489(3)		
La(1)–O(1)	2.420(2)	O(1)La(1)O(4)	103.68(7)
La(2)–O(2)	2.387(2)	O(2)La(2)O(3)	102.93(7)
La(2)–O(3)	2.403(2)	O(2)P(1)O(1)	116.5(2)
La(1)–O(4)	2.396(2)	O(3)P(2)O(4)	116.5(2)

Таблица 2. Полимеризация *rac*-лактида и ϵ -капролактона в присутствии комплекса I*

Опыт	М	[M]/[La]	τ , мин	C, %	$M_n^{\text{calc}} \times 10^{-3}$	$M_n^{\text{exp}} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	<i>rac</i> -LA	100 : 1	360	99	14.3	17.6	1.8
2	<i>rac</i> -LA	250 : 1	480	64	23.1	36.8	2.5
3	<i>rac</i> -LA	500 : 1	720	97	69.9	70.4	1.6
4	ϵ -CL	100 : 1	10	99	11.3	12.3	2.1
5	ϵ -CL	250 : 1	20	99	28.2	30.6	2.1
6	ϵ -CL	500 : 1	30	99	56.5	57.2	2.8

* М – мономер. Условия полимеризации: толуол, [*rac*-LA] = 1.0 моль/л^{–1}, [ϵ -CL] = 1.0 моль/л^{–1}, T = 20°C, продолжительность реакции (τ) не оптимизировалась. C – конверсия. Молекулярные массы M_n^{exp} и M_w/M_n определены методом гелепроникающей хроматографии в растворе ТГФ по полистирольным стандартам с учетом коэффициента 0.58 для полилактида и 0.56 для поликапролактона. Молекулярные массы M_n^{calc} рассчитаны из предположения, что на одном металлоцентре развивается одна полимерная цепь, по формуле $C(\%) \times [\text{rac-LA}]/[\text{La}] \times 144.14$ (для полилактида), либо $C(\%) \times [\epsilon\text{-CL}]/[\text{La}] \times 114.14$ (для поликапролактона).

Структура I зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2212274) и доступна по адресу ccdc.cam.ac.uk/structures.

Полимеризация *rac*-лактида (общая методика). Полимеризацию проводили в главбоксе в инертной атмосфере азота (см. табл. 2, опыт 1). К раствору комплекса I (15 мг, 0.008 ммоль) в толуоле (1.0 мл) добавляли *rac*-лактид (0.117 г, 0.8 ммоль, 100 экв.). Реакционную смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 360 мин при 20°C. Затем отбирали аликвоту реакционной смеси для определения конверсии методом спектроскопии ЯМР ¹H. Реакцию останавливали добавлением к реакционной смеси 1 мл 10%-ного раствора воды в ТГФ. Удаляли растворители в вакууме, полученный остаток растворяли в ТГФ (2 мл) и пересаждали полимер гексаном (50 мл). Полученный полимер сушили в вакууме до постоян-

ной массы, после этого отбирали пробы для проведения гелепроникающей хроматографии.

Полимеризация ϵ -капролактона (общая методика). Полимеризацию проводили в главбоксе в инертной атмосфере азота (см. табл. 2, опыт 4). К раствору комплекса I (10.0 мг, 0.005 ммоль) в толуоле (1.0 мл) приливали ϵ -капролактон (0.06 мл, 0.062 г, 0.5 ммоль, 100 экв.). Реакционную смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 10 мин при 20°C. Реакцию останавливали добавлением к реакционной смеси 1 мл 10%-ного раствора воды в ТГФ. Удаляли растворители в вакууме, полученный остаток растворяли в ТГФ (2 мл) и пересаждали полимер гексаном (50 мл). Полученный полимер сушили в вакууме до постоянной массы, после этого отбирали пробы для проведения ГПХ. Конверсию мономера определяли гравиметрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что амидные производные редкоземельных металлов являются активными катализаторами полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров [8]. Реакция $\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (HL) ($\text{PzI}^{\text{Me}_2} = 3,5$ -диметилпиразол), полученного по известной методике [52], с $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ проводилась в ТГФ при комнатной температуре (24 ч) и при-

водила к образованию неожиданного продукта — комплекса лантана $\{\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2\}[\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2-(\mu^2\text{-OP}(\text{O})\text{Ph}_2)_2]$ (I) (схема 1). После удаления растворителя и летучих продуктов реакции в вакууме и перекристаллизации твердых остатков из смеси ТГФ—гексан (1 : 7) амидный комплекс I был выделен в виде светло-желтых кристаллов с выходом 34%.

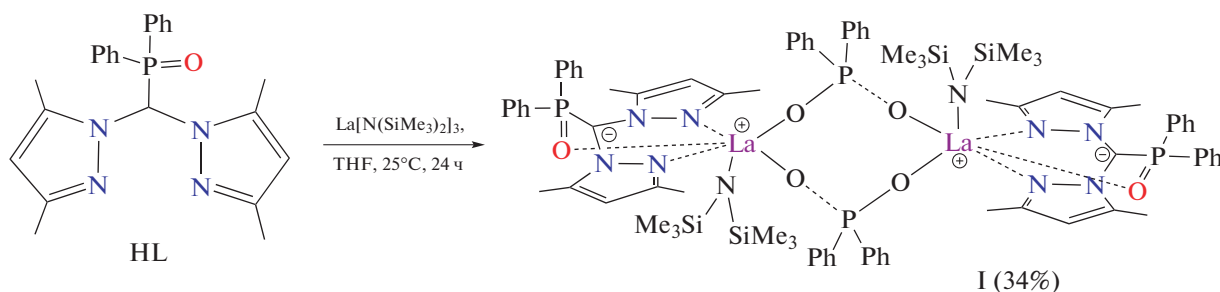


Схема 1.

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P исходного лиганда HL подтверждают отсутствие в нем $\text{NOP}(\text{O})\text{Ph}_2$. По всей видимости, образование данного комплекса является следствием непреднамеренного окисления дифенилфосфиноксидной группы кислородом воздуха. Таким образом, I является результатом реакции, заключающейся в разрыве связи $\text{C}-\text{P}$ исходного лиганда. Образование подобных фрагментов было ранее описано в [53–55]. Соединение I хорошо растворимо в эфирных и ароматических растворителях и ограниченно растворимо в алифатических растворителях (гексан, пентан). Комплекс очень чувствителен к кислороду и влаге воздуха, однако в инертной атмосфере или вакууме может храниться длительное время без признаков распада. В ИК-спектре комплекса I амидная группа $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ проявляется в виде полосы поглощения 1232 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ метильных групп, и полосы поглощения 961 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей $\text{Si}-\text{N}$. ИК-спектр содержит сильные полосы поглощения: 1550 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$, 1192 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{P}=\text{O}$ в пиразольном лиганде $\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2$. Сильная полоса поглощения при 1030 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{P}-\text{O}$ в мостиковых моноанионных дифенилфосфинатных группах. В ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 298 К) спектре комплекса I протоны метильных заместителей амидных групп $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ проявляются в виде синглета при 0.39 м.д., а водороды метильных групп пиразолильных фрагментов дают синглеты при 1.98 и 2.20 м.д. Ароматическим

протонам соответствует набор мультиплетов в интервале 6.73–8.41 м.д. Спектр $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса лантана I содержит два синглета с химическими сдвигами 30.6 и 37.4 м.д., подтверждая, таким образом, наличие в молекуле двух типов атомов фосфора различной природы. Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ для I представлено в Экспериментальной части. Строение комплекса I показано на рис. 1.

Рентгеноструктурное исследование показало, что соединение I кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ и представляет собой димерный бис-триметилсиламидный комплекс лантана с тридентатным гетероскорпионатным лигандом L^- . В независимой области кристаллической ячейки содержится одна молекула комплекса. Каждый из катионов La^{3+} связан с одним атомом кислорода и двумя атомами азота одного гетероскорпионатного лиганда, одним атомом азота одной амидной группы и с двумя атомами кислорода двух μ^2 -мостиковых $\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2$ -лигандов. Таким образом, координационное число атома лантана в I равно шести, а его координационное окружение представляет собой искаженный октаэдр.

Пиразольные фрагменты $\text{N},\text{N},\text{O}$ -гетероскорпионатного лиганда в I координированы на ионах La^{3+} практически симметрично. Расстояния $\text{La}-\text{N}_{\text{pzI}}$ в комплексе I лежат в интервале значений $2.610(2)$ – $2.701(2)\text{ Å}$, сопоставимы с длинами координационных связей $\text{La}-\text{N}$ в шестикоординационных амидных комплексах лантана $[\text{ONNO}]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{THF}$ ($2.669(4)$ – $2.721(3)\text{ Å}$) [56] и заметно длиннее расстояний $\text{La}-\text{N}_{\text{Tp}}$ в комплексе $[(\text{Tp}^{\text{Bu, Me}})\text{La}\{(\mu\text{-CH}_2)\{(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2\}]$

ретически рассчитанные значения (M_n^{calc}) в ~ 1.2 раза, что говорит о хорошем контроле над молекулярными массами полученных полимеров. При соотношении $[M_0]/[I_0] = 250$ значения M_n^{exp} полимеров несколько превосходят теоретически рассчитанные M_n^{calc} . По-видимому, это обусловлено относительно медленным иницированием полимеризации. Полимеризация *рац*-лактида, иницируемая амидным комплексом I, протекает с образованием полимеров со средними величинами индексов полидисперсности ($M_w/M_n = 1.8\text{--}2.5$) (табл. 2, опыты 1 и 2). Наиболее высокий контроль над процессом полимеризации достигается при соотношении $[M_0]/[I_0] = 500$ (табл. 2, опыт 3): среднечисловая молекулярная масса близка к теоретически рассчитанной, и полимер характеризуется достаточно низким индексом полидисперсности ($M_w/M_n = 1.6$).

Полимеризация с раскрытием цикла ϵ -капролактона, иницируемая комплексом I, была исследована в условиях, аналогичных полимеризации *rac*-LA. Полимеризация ϵ -капролактона, катализируемая комплексом I, протекает быстрее и в течение 10–30 мин позволяет достигать количественной конверсии 100–500 экв. мономера. Полученные полимеры характеризуются мономодальным, несколько уширенным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 2.1\text{--}2.8$). Экспериментальные молекулярные массы превышают рассчитанные значения в 1.0–1.1 раза, обеспечивая при этом достаточно высокую степень контроля полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона (табл. 2, оп. 4–6).

С целью снижения полидисперсности образующихся полилактидов были проведены каталитические тесты полимеризации в присутствии изопропанола. Предполагалось, что добавление двух эквивалентов *i*-PrOH к I приведет к протонолизу связей La–N и образованию соответствующих изопророксидов, за счет чего будет снижено различие в константах скоростей иницирования и роста цепи, приводя, таким образом, к снижению полидисперсности. Однако оказалось, что комплекс I в присутствии 2 экв. изопропанола не иницирует полимеризации *рац*-лактида и ϵ -капролактона: за 12 ч образуются лишь следы полимера.

Комплекс I позволяет проводить полимеризацию *рац*-лактида в более мягких условиях ($T = 20^\circ\text{C}$) в сравнении с известными димерными амидными комплексами, содержащими дикетиминатный лиганд, (2-гидрокси-5-*трет*-бутилфенил)имино-2-пентанон [60], в случае которых полимеризация *рац*-лактида требует значительно более высокой температуры ($T = 70^\circ\text{C}$). В то же время активность комплекса I в иницировании полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида не-

сколько ниже по сравнению с ранее опубликованными димерными амидными комплексами лантана $\{(o\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NCH}_2(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ и $\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{NCH}_2(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]-(\text{THF})\}_2$, позволяющими проводить полимеризацию *рац*-лактида за более короткое время (в течение 12–20 мин, $T = 25^\circ\text{C}$), позволяя достигать 73–82% конверсии 3000–4000 экв. мономера [61].

Таким образом, было обнаружено, что реакция $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с $\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ в мольном соотношении 1 : 1 неожиданно приводит к образованию моноамидного комплекса лантана $\{[\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\mu^2\text{-OP}(\text{O})\text{Ph}_2)\}_2$, имеющего димерное строение за счет двух мостиковых моноанионных дифенилфосфинатных групп. Координация гетероскорпионатного лиганда с ионом лантана осуществляется по $\text{K}^3\text{-N,N,O}$ -типу. Комплекс I иницирует полимеризацию с раскрытием цикла *рац*-лактида и ϵ -капролактона. При этом количественная конверсия 500 экв. *рац*-лактида достигается за 720 мин, тогда как для полимеризации такого же количества ϵ -капролактона требуется лишь 30 мин. Комплекс I обеспечивает образование атактических полилактидов ($P_r = 0.54\text{--}0.56$). Образующиеся полимеры характеризуются относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.6\text{--}2.5$ и $2.1\text{--}2.8$ для полилактида и поликапролактона соответственно). Было установлено, что амидный комплекс I катализирует полимеризацию *рац*-лактида при соотношении $[M_0]/[I_0] = 500$, позволяя достигать высокого контроля над процессом полимеризации. Полимеризация ϵ -капролактона, катализируемая комплексом I, приводит к образованию полимеров, характеризующихся хорошим соответствием между значениями экспериментальных и расчетных M_n .

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИНЭОС РАН благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Рентгеноструктурное и ЯМР-исследование соединений выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hou Z., Nishiura M. // Nat. Chem. 2010. V. 2. P. 257. <https://doi.org/10.1038/nchem.595>
2. Trifonov A.A., Lyubov D.M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.013>
3. Carpentier J.-F., Gromada J., Mortreux A. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 397. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.002>
4. Friebe O.N., Obrecht W., Zimmermann M. // Adv. Polym. Sci. 2006, V. 204. P. 1. https://doi.org/10.1007/12_094
5. Anwender R., Törnroos K.W., Zimmermann M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 775. <https://doi.org/10.1002/anie.200703514>
6. Cui D., Liu B., Wang B. et al. // Struct. Bond. 2010. V. 137. P. 49. <https://doi.org/10.1007/430.2010.16>
7. Cotton S.A. // Coord. Chem. Rev. 1997. V. 160. P. 93. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(96\)01340-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(96)01340-9)
8. Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 392. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.04.013>
9. Aubrecht K.B., Chang K., Hillmyer M.A., Tolman W.B. // J. Polym. Sci. A. 2001. V. 39. P. 284. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010115\)39](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010115)39)
10. Tolpygin A.O., Linnikova O.A., Glukhova T.A. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 17913. <https://doi.org/10.1039/C5RA27960G>
11. Nakayama Y., Yasuda H. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 4489. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.05.056>
12. Piers W.E., Emslie D.J.H. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 233–234. P. 131. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00016-4)
13. Howe R.G., Tredget C.S., Lawrence S.C. et al. // Chem. Commun. 2006. P. 223. <https://doi.org/10.1039/B513927A>
14. Zeimentz P.M., Arndt S., Elvidge B.R., Okuda J. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 2404. <https://doi.org/10.1021/cr050574s>
15. Hou Z., Luo Y., Li X. // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 3114. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.01.055>
16. Molander G.A., Romero J.A.C. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2161. <https://doi.org/10.1021/cr010291+>
17. Trifonov A.A., Basalov I.V., Kissel A.A. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 19172. <https://doi.org/10.1039/C6DT03913H>
18. Kissel A.A., Lyubov D.M., Mahrova T.V. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 9211. <https://doi.org/10.1039/C3DT33108C>
19. Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Trifonov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 529. <https://doi.org/10.1070/RCR4992>
20. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. Jia Y.Q. // J. Solid State Chem. 1991. V. 95. P. 184. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90388-x](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90388-x)
22. Morss L.R. // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827. <https://doi.org/10.1021/cr60304a007>
23. Trifonov A.A. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 1327. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.01.008>
24. Otero A., Lara-Sanchez A., Castro-Osma J.A. et al. // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 7672. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00930H>
25. Bochkarev M.N., Zakharov L.N., Kalinina G.S. // Top Organomet. Chem. 1999. P. 285.
26. Barker J., Kilner M. // Coord. Chem. Rev. 1994. V. 133. P. 219. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(94\)80059-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(94)80059-6)
27. Trifonov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. P. 1051. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n11ABEH003693>
28. Yap G.P.A. // Acta Crystallogr. C. 2013. V. 69. P. 937. <https://doi.org/10.1107/S0108270113019902>
29. Trofimenko S. Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands, London: Imperial College Press, 1998.
30. Reger D.L. // Comments Inorg. Chem. 1999. V. 21. P. 1. <https://doi.org/10.1080/02603599908020413>
31. Otero A., Fernandez-Baeza J., Antinolo A. et al. // Dalton Trans. 2004. P. 1499. <https://doi.org/10.1039/B401425A>
32. Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 525. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.010>
33. Mou Z., Liu B., Liu X. et al. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 2233. <https://doi.org/10.1021/ma500209t>
34. Ballard D.G.H., Coutis A., Holton J. et al. // Chem. Commun. 1978. P. 994. <https://doi.org/10.1039/C39780000994>
35. Burger B.J., Thompson M.E., Cotter W.D., Bercaw J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1566. <https://doi.org/10.1021/ja00160a041>
36. Hou Z., Zhang Y., Nishiura M., Wakatsuki Y. // Organometallics. 2003. V. 22. P. 129. <https://doi.org/10.1021/om020742w>
37. Li X., Hou Z. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 6767. <https://doi.org/10.1021/ma051323o>
38. Otero A., Lara-Sánchez A., Nájera C. et al. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 2244. <https://doi.org/10.1021/om2011672>
39. Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 663. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.08.017>
40. Otero A., Fernández-Baeza J., Antinolo A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 1330. <https://doi.org/10.1021/ja0391558>
41. Schädle D., Maichle-Mössmer C., Schädle C., Anwender R. // Chem. Eur. J. 2014. V. 21. P. 662. <https://doi.org/10.1002/chem.201404792>
42. Marques N., Sella A., Takats J. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2137. <https://doi.org/10.1021/cr010327y>
43. Trofimenko S. // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.11.013>

44. *Bigmore H.R., Lawrence S.C., Mountford P., Tredget C.S.* // Dalton Trans. 2005. P. 635.
<https://doi.org/10.1039/B413121E>
45. *Gibson V.C., Spitzmesser S.K.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 283.
<https://doi.org/10.1021/cr980461r>
46. *Martínez J., Otero A., Lara-Sánchez A. et al.* // Organometallics. 2016. V. 35. P. 1802.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00203>
47. *Bradley D.C., Ghotra J.S., Hart F.A.* // Dalton Trans. 1973. V. 10. P. 1021.
<https://doi.org/10.1039/DT9730001021>
48. *Barakat I., Dubois P., Jerome R., Teyssie P.* // J. Polym. Sci. A. 1993. V. 31. P. 505.
<https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310222>
49. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
50. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
51. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
52. *Krieck S., Koch A., Hinze K. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 2332.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501263>
53. *Wingenter S., Pfeiffer M., Baier F. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 1121.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(200005\)626:5<1121::AID-ZAAC1121>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(200005)626:5<1121::AID-ZAAC1121>3.0.CO;2-I)
54. *Beswick M.A., Cromhout N.L., Harmer C.N. et al.* // Chem. Commun. 1997. P. 583.
<https://doi.org/10.1039/A608202E>
55. *Al-Shboul T.M.A., Volland G., Görls H. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 7903.
<https://doi.org/10.1021/ic300975s>
56. *Zhang Z., Xu X., Li W. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 5715.
<https://doi.org/10.1021/ic802177y>
57. *Litlabø R., Zimmermann M., Saliu K. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 9560.
<https://doi.org/10.1002/anie.200803856>
58. *Dong X., Robinson J.R.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 8184.
<https://doi.org/10.1039/D0SC03507F>
59. *Sugiyama H., Korobkov I., Gambarotta S.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 5771.
<https://doi.org/10.1021/ic049820t>
60. *Gu X.-Y., Han X.-Z., Yao Y.-M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 2726.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.07.037>
61. *Zhang J., Qiu J., Yao Y. et al.* // Organometallics. 2012. V. 31. P. 3138.
<https://doi.org/10.1021/om300036a>