

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Манкаев Бадма Николаевич

**Эффективные металлосодержащие инициаторы синтеза
полиэфиров**

1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

- Научный руководитель** – **Карлов Сергей Сергеевич**
доктор химических наук, профессор РАН
- Официальные оппоненты** – **Чвалун Сергей Николаевич**
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
НИЦ «Курчатовский институт», главный
научный сотрудник
- Пискунов Александр Владимирович**
доктор химических наук, профессор РАН,
ФГБУН «Институт Металлоорганической
химии имени Г.А. Разуваева Российской
академии наук (ИМХ РАН)», заместитель
директора по научной работе
- Корлюков Александр Александрович**
доктор химических наук, профессор РАН,
ФГБУН «Институт элементоорганических
соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)»,
ведущий научный сотрудник лаборатории
рентгеноструктурных исследований

Защита диссертации состоится «__» _____ 20__ г. в __ часов __ минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.1 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: maloshitskaya@org.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.1/2544>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук

О.А. Малошицкая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Комплексы металлов и металлоидов, содержащих различные по структуре органические лиганды, связанные с атомом металла(металлоида) ковалентными и/или координационными связями, нашли широкое применение в синтетической органической химии, химической технологии, фармацевтике. Одним из важнейших направлений исследований координационных соединений является их применение в металлокомплексном катализе.

Каталитические свойства комплексов в первую очередь определяются природой металла. Тонкую настройку стереоэлектронных свойств комплексов осуществляют за счет использования лигандов различных типов. Дентатность, набор ковалентно и координационно связанных групп, топология, наличие солубилизирующих групп, стерическая нагрузка лиганда определяют возможность эффективного использования комплексов в катализе. Поэтому продолжает оставаться актуальным синтез металлокомплексов с новыми типами лигандов или с модифицированными лигандами известных типов.

В течение последних 30 лет одним из наиболее быстро развивающихся направлений фундаментальной и прикладной химии стал синтез биоразлагаемых полимеров на основе циклических сложных эфиров – полилактида (PLA), поли-ε-капролактона (PCL), других полиэфиров. Рост производства подобных полимеров обусловлен экологической повесткой – замена упаковочного материала на основе классических полимеров там, где это возможно, на биоразлагаемые материалы существенно упростит процесс утилизации мусора. С другой стороны биоразлагаемые полимеры находят все большее применение в медицине, в качестве шовного материала, скаффолдов для тканевой инженерии, и в фармацевтике для использования в препаратах пролонгированного действия. Наиболее удобным и часто используемым методом получения полиэфиров является полимеризация лактонов с раскрытием цикла (ROP, ring-opening polymerization) в присутствии инициаторов на основе комплексов металлов. В промышленности для синтеза гомополимеров наиболее широко используется бис(октаоат) олова (II). Однако у этого катализатора есть ряд недостатков: токсичность и высокие температуры в технологических процессах. Поэтому актуальными являются исследования по поиску новых стабильных в условиях промышленного применения инициаторов на основе комплексов нетоксичных металлов, которые позволяют получать PCL и PLA контролируемым образом при низких температурах с высокой активностью. Также важным направлением является разработка инициаторов для синтеза сополимеров циклических сложных эфиров. Наиболее перспективным типом катализаторов для решения этой задачи являются комплексы три- и тетрадентатных лигандов ONO и ONNO типов с Al(III), Ga(III), Ge(II), Sn(II) и Ti(IV). Направленный синтез, исследование геометрии и электронного строения таких комплексов является **актуальной фундаментальной задачей**. В то же время, исследование их каталитической активности в процессах гомо- и со-полимеризации L-, рац-лактида и ε-капролактона, изучение влияния структуры инициатора на свойства получаемых гомо- и сополимеров, поиск каталитических систем, перспективных для промышленного применения является **актуальной прикладной задачей**.

Степень разработанности темы. К началу наших исследований было получено и протестировано в качестве инициаторов полимеризации L- и *рац*-лактида (L-LA, *рац*-LA) и ϵ -капролактона (CL) значительное количество комплексов переходных металлов и непереходных металлов и металлоидов, однако следует отметить, что «идеальный инициатор» полимеризации указанных циклических эфиров пока не найден. Используемый в промышленности бис(октаноат) олова (II) стабильно работает в реакторах в течение длительного времени, однако требует значительных времен проведения реакции, а также высоких температур. В литературе описаны заметно более активные инициаторы, например, на основе редкоземельных элементов, но условия их использования не применимы в промышленности для ROP (малая стабильность по отношению к кислороду и влаге). Что касается синтеза сополимеров лактида и ϵ -капролактона, то в этом случае в литературе описано крайне мало инициаторов, позволяющих получать статистические сополимеры с равномерным распределением звеньев мономеров по цепи. Это связано в первую очередь с тем, что в большинстве случаев сополимеризация LA и CL приводит к образованию блок-, поли(LA-блок-CL) или градиентных поли(LA-град-CL) сополимеров из-за разных скоростей полимеризации этих мономеров при использовании большинства изученных инициаторов. Интересно, что гомополимеризация CL обычно протекает быстрее, чем LA, в то время как сополимеризация обоих мономеров часто приводит к первоочередному расходованию LA из смеси мономеров. Квантово-химические расчеты для исследования сополимеризации LA и CL практически не использовались.

Целью работы являются синтез на основе дианионных три- и тетрадентатных лигандов новых комплексов алюминия, галлия, титана и низковалентных производных германия и олова, стабилизированных внутримолекулярным взаимодействием азот-элемент; поиск корреляций «структура комплекса»: «полезное свойство»; изучение каталитической активности полученных соединений в ROP, в том числе в сополимеризации экспериментально и методами квантовой химии.

Задачами работы являлись: 1) оптимизация синтетических подходов к семейству лигандов на основе замещенных 2,6-ди(2-гидроксифенил)пиридинов; 2) синтез ранее неописанных комплексов Al, Ga, Ge(II), Sn(II), Ti на основе содержащих разные по объему заместители тридентатных лигандов NOO- и комплексов Al, Ti, Ge(II), Sn(II) на основе содержащих разные по объему заместители тетрадентатных лигандов NNOO-типов; 3) детальное исследование молекулярной и электронной структуры полученных комплексов, выявление факторов, отвечающих за образование в ходе синтеза разных по структуре продуктов; 4) экспериментальное тестирование полученных комплексов в гомо- и сополимеризации L-LA, *рац*-LA и CL, выявление закономерностей «структура»: «активность свойство» и «структура»: «свойства полимера» в том числе с использованием квантово-химических расчетов.

Объектами исследования являются бис-фенолы, содержащие в качестве заместителей, связывающих две фенольные группы, фрагменты с пиридиновым и алкиламиновым атомом азота; диспирты, содержащие в качестве заместителя, связывающего две гидрокси-группы, 2,9-диалкиленфенантролиновый или 2,6-диалкиленпиридиновый фрагменты; алкильные, алкоксидные, амидные комплексы Al, Ga, Ti, и комплексы Ge(II), Sn(II), не содержащие других заместителей на атомах металла.

Предметом исследования являлись синтетические подходы к комплексам Al, Ga, Ge(II), Sn(II), Ti на основе тридентатных NOO- и тетрадентатных NNOO-лигандов, определение геометрии и электронного строения, оценка влияния структуры комплекса на активность его в полимеризации циклических сложных эфиров и свойства получаемых полимеров.

Научная новизна работы состоит в: 1) впервые предложенного для синтеза 2,6-ди(гидроксифенил)пиридинов использовании реакции Крёнке, и определении границы ее применимости; 2) разработанной методологии синтеза ранее неописанных содержащих разные по объему заместители 2,9-ди(2-гидроксиэтил)-1,10-фенантролинов; 3) разработке методов синтеза Al, Ga, Ge(II), Sn(II), Ti на основе содержащих разные по объему заместители тридентатных лигандов N,O,O- и тетрадентатных лигандов NNOO-типов; 4) в синтезе 59 ранее неописанных комплексов указанных типов; 5) в исследовании структуры 9 комплексов методом РСА, 1-го комплекса - методом Мёссбауэровской спектроскопии; 2-х комплексов методом циклической вольтамперометрии и УФ-спектроскопии; 6) в использовании синтезированных новых комплексов в гомополимеризации и сополимеризации L-LA и CL, полученные полимеризационные экспериментальные и расчетные (DFT) данные позволили определить зависимости «строение – свойства» для инициаторов указанных типов на основе Al, Ga, Sn(II) и Ti; 7) в исследовании каталитической активности комплексов алюминия и галлия в синтезе циклических органических карбонатов в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам.

Теоретическая и практическая значимость. Впервые получены комплексы Al, Ge(II), Sn(II), Ti на основе замещенных 2,6-ди(гидроксифенил)пиридинов, производные Al и Ti оказались эффективными инициаторами полимеризации циклических сложных эфиров, а один из комплексов алюминия оказался эффективным инициатором сополимеризации L-LA и CL, приводящим к статистическому полимеру в условиях, сравнимых с используемыми в промышленности. Было установлено существенное влияние заместителей в *орто*-положениях к гидроксигруппам в лиганде на природу образующихся комплексов Al, Ge(II), Sn(II), Ti.

Найдено, что амидные комплексы галлия на основе аминокислот проявляют экстремально высокую активность в полимеризации L-лактида и, особенно, ε-капролактона, что позволяет рассматривать производные галлия на основе аминокислот, как перспективные инициаторы

На основании экспериментальных данных и данных квантово-химических расчетов сформулированы принципы дизайна NOO-типа лигандов галлия и алюминия для использования их в качестве эффективных инициаторов сополимеризации L-LA и ε-CL.

Методология диссертационного исследования заключалась в поиске и анализе литературы по теме исследования; разработке плана исследования, дизайне структуры лигандов, подходящих для использования в ROP; проведении непосредственного синтеза лигандов и соответствующих комплексов с использованием реакций переалкоксилирования алкокси(арокси)деалкилирования, ароксидеаминирования; выделения и очистке полученных продуктов; исследовании структуры комплексов методами ЯМР-спектроскопии, Мёссбауэровской спектроскопии, УФ-спектроскопии, циклической вольтамперометрии, РСА; полимеризации циклических сложных эфиров с

фиксацией параметров реакций и определения характеристик получаемых полимеров методом гель-проникающей хроматографии и ЯМР-спектроскопии; квантово-химических расчетах сополимеризации методам функционала плотности.

Положения, выносимые на защиту: — При взаимодействии тетриленов Лапперта и свободных лигандов NOO- и NNOO-типов образуются новые гермилены и станнилены на основе 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридинов и 1,10-фенантролинсодержащих диспиртов, причем в случае 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридинов стерический объем лиганда и размер атома элемента 14 группы определяет структуру получающегося продукта (тетрилен, мономерное производное в степени окисления 4+ или полимер).

— Полученные тетрилены на основе 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридинов окисляются и восстанавливаются электрохимически в доступной области потенциалов, что было показано методом циклической вольтамперометрии.

— Синтезированные комплексы алюминия на основе 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридинов и 1,10-фенантролинсодержащих диспиртов оказались эффективными инициаторами ROP: установлено, что сополимеризация L-лактида и ϵ -капролактона комплексом алюминия на основе 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридина приводит к образованию статистического поли-со(L-LA-стат-CL) в соотношении 1:1.

— Амидные комплексы галлия на основе аминокфенольных лигандов, демонстрируют крайне высокую активность в полимеризации ϵ -капролактона - на данный момент наивысшую среди всех исследованных соединений галлия.

— Хлоридные комплексы галлия на основе аминокфенолов катализируют синтез циклических карбонатов и из диоксида углерода и замещенных оксиранов.

— На основе фенантролинсодержащих диспиртов и 2,6-пиридинсодержащего диспирта получены новые комплексы титана. Установлено, что тип получаемого комплекса титана ($LTi(OAlk)_2$ или $LTi=O$) зависит от структуры лиганда, а именно его дентатности.

Личный вклад автора состоял в подборе и анализе литературных данных по теме исследования, постановке экспериментальных задач, проведении синтетических и спектральных экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке материалов к публикации, представлении полученных результатов на конференциях.

Степень участия в работах, опубликованных в соавторстве. В 16 опубликованных работах вклад автора является определяющим. В 2 научных статьях вклад автора был частичным (Kuchuk E. A., Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Zaitseva G. S., Karlov S. S. Titanium complexes based on pyridine containing dialcohols: Effect of a ligand. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2016. - V. 92. – P. 1–5; Зайцев К. В., Кучук Е. А., Манкаев Б. Н., Чураков А. В., Зайцева Г. С., Леменовский Д. А., Карлов С. С. Синтез, структура и каталитическая активность новых комплексов алюминия на основе стерически затрудненных лигандов. // *Известия Академии наук, Серия Химическая*. – 2014. – V. 92 P. 2630–2634.). Автор принимал активное участие в постановке научных задач, анализе литературы, разработке метода синтеза, а также интерпретации результатов физико-химических методов анализа, анализе полученных результатов и предоставлении их в печати. Автором была проведена первичная подготовка текстов статей, а также переписка с редакторами и рецензентами.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ, среди которых 11 научных статей и 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Апробация результатов. Результаты работы были представлены в виде докладов на следующих конференциях: XIII Андриановская конференция «Кремнийорганические Соединения. Синтез, Свойства, Применение» (Москва, Россия, 28 июня - 1 июля 2015), XXI European Conference on Organometallic Chemistry (Братислава, Словакия, 5-9 июля 2015), International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges.” (Нижний Новгород, Россия, 18-23 сентября 2015), XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2017», МГУ имени М. В. Ломоносова (Москва, Россия, 10 апреля - 14 апреля 2017), 23rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIII) (Хельсинки, Финляндия, 16-20 июня 2019).

Структура и объем работы. Работа состоит из пяти разделов: введения, обзора литературы, содержащего данные по изучению трехкоординированных станиленов физико-химическими методами (ЯМР ^{119}Sn , РСА, Мёссбауэровская спектроскопия) и по методам синтеза, структуре нейтральных (неионного строения) комплексов галлия, их применения в ROP лактида (L, D, *rac*-La), ϵ -CL, а также в сополимеризации этих мономеров, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 195 страницах текста и включает 49 рисунков, 52 схемы, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 270 наименований.

Нумерация соединений в автореферате идентична нумерации, использованной в диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

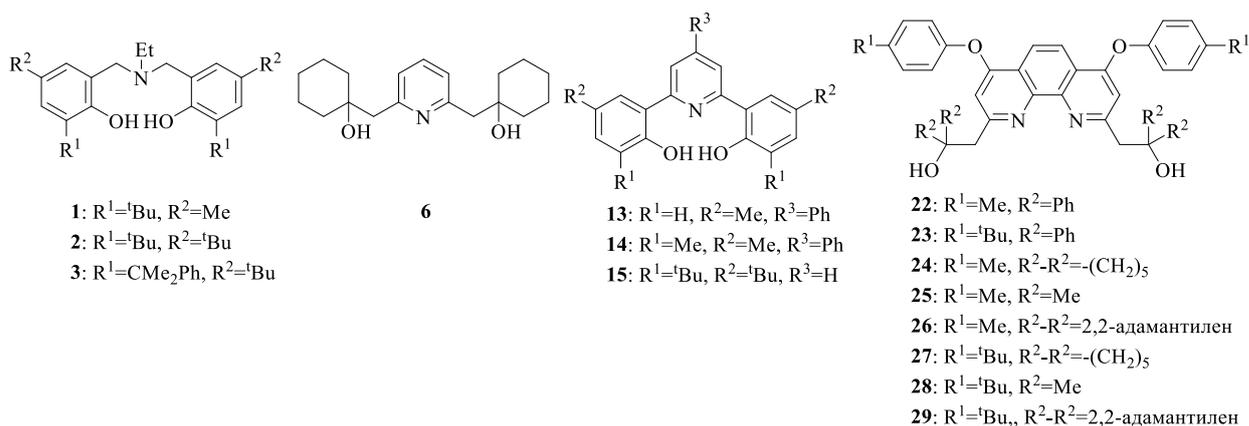
Исследование, выполненное в данной диссертации, построено по классической для подобных работ схеме. Был синтезирован некоторый набор лигандов, которые могут рассматриваться, как соединения, создающие в комплексе металла геометрию, подходящую для присоединения мономера. Следует отметить, что именно структура лиганда определяет параметры протекания полимеризации и характеристики получаемых полимеров. На основе синтезированных лигандов были получен набор комплексов, исследована их структура и поведение части этих соединений как в гомополимеризации циклических сложных эфиров, так и в их сополимеризации. Традиционными направлениями улучшения параметров каталитических процессов, в том числе и изученных в этой работе являются повышение выхода целевого продукта, оптимизация условий проведения реакции, например, снижение температуры, уменьшение стоимости используемых реагентов, уменьшение их токсичности, а также в случае полимеров, управление структурой и характеристиками получаемых производных. Следует отметить, что в настоящее время наиболее используемым в промышленности инициатором ROP является бис(октаноат)олова(II), к числу недостатков которого относятся невысокая активность и токсичность, хотя с точки зрения выхода продукта, стоимости катализатора и характеристик получаемого полимера данное соединение близко к идеальному. Выбор синтезируемых комплексов в данной работе был направлен на решение одной или обеих указанных выше проблем, при этом получаемые инициаторы должны быть не хуже бис(октаноата)олова в трех других аспектах. Отдельное внимание было уделено синтезу

сополимеров лактид-капролактон, для которого бис(октаноат)олова не является эффективным инициатором.

1. Синтез лигандов

В качестве металлов (металлоидов) для получения комплексов и последующего изучения строения, а также каталитической активности в ходе данной работы были выбраны элемент 4 группы Ti^{4+} , элементы 13-й группы Al^{3+} , Ga^{3+} , элементы 14-й группы Ge^{2+} , Sn^{2+} . В данной работе были использованы 3-х и 4-х-дентатные лиганды ONO- и ONNO-типов, ковалентно связывающиеся с атомом металла(металлоида) с образованием двух связей M–O, которые достаточно стабильны к действию влаги, что улучшает возможность практического применения комплексов на их основе. Мы полагали также, что наличие плоского ароматического ядра (ядер) в лиганде позволит сформировать геометрию комплекса, удобную для атаки мономером атома металла.

К соединениям ONO-типа относятся: а) полученные с использованием реакции Манниха аминобисфенолы **1-3**, различающиеся стерическим объемом заместителей и ранее не использовавшиеся в синтезе галлийсодержащих соединений; б) новый пиридинсодержащий диспирт **6**, полученный в результате последовательной обработки 2,6-лутидина $n-BuLi$ и циклогексаноном; в) пиридинсодержащие дифенолы **13-15**, также различающиеся стерическим объемом заместителей. Синтез неописанных ранее **13** и **14** включал в себя в качестве ключевой стадии реакцию Кренке между α,β -непредельным кетоном и кетоном, содержащим метиленаммонийную функцию. Нами установлено, что использования метода Крэнке для синтеза стерически более затрудненных лигандов приводит к продукту внутримолекулярной реакции Михаэля в качестве основного продукта. Лиганд **15** был получен по ранее описанной методике с использованием реакции кросс-сочетания 2,6-дибромпиридина с соответствующим защищенным метоксиметильной группой бромфенолом (реакция Негиши).



Соединения ONNO-типа представляют собой тетрадентатные замещенные фенантролины **22-29**, содержащие в положениях 2 и 9 гидроксиэтильные группы с заместителями различной стерической нагруженности. Ключевым интермедиатами для синтеза этих соединений являлись замещенные 2,9-диметилфенантролины, которые последовательно обрабатывали LDA и соответствующими кетонами с образованием целевых лигандов **22-29**.

2. Комплексы германия и олова

Структура лиганда является основным фактором, определяющим стабильность тетрилена, способность участвовать в реакциях внедрения, строение тетрилена и координационное число атома элемента 14 группы. Важным направлением исследований является синтез ряда тетриленов на основе родственных лигандов, отличающихся объемом заместителей. Систематические исследования ряда подобных производных, изучение влияния природы атомов элементов 14-й группы чрезвычайно важны для установления корреляций «структура-свойство».

2.1. Синтез комплексов германия и олова на основе ONO-координирующих лигандов

Одним из наиболее подходящих методов к синтезу тетриленов (Ge, Sn) является реакция между тетриленом Лапперта и свободным лигандом. Известно, что структура лиганда и размер атома элемента 14 группы может влиять на структуру продукта реакции. Нами установлено, что взаимодействие незамещенного в *орто*-положении лиганда **13** с $[(Me_3Si)_2N]_2M$ (M = Ge, Sn) приводит к бис-лигандным комплексам олова и германия (+4) **34** и **37**, соответственно (Схема 8¹). Мы предположили, что первоначально образовавшиеся тетрилены **34a** и **37a** реагируют со вторым эквивалентом свободного лиганда **13** через внедрение по связи O-H с последующим выделением водорода. В то же время более стерически нагруженные лиганды **14** и **15** реагируют с $[(Me_3Si)_2N]_2M$ (M = Ge, Sn) с образованием ожидаемых тетриленов **35**, **36**, **38**, **39**. Следов бис-лигандных комплексов в этих реакциях обнаружено не было, то есть с увеличением объема заместителя в *орто*-положении к атому кислорода наблюдается усиление кинетической стабилизации тетрилена, что приводит к снижению реакционной способности. Следует отметить, что гермилены **38** и **39**, а также станнилен **35** (содержащий в орто-положениях наиболее объемные трет-бутильные заместители) обладают хорошей растворимостью в органических растворителях (толуол, бензол). Напротив, соединение олова **36** является нерастворимым в органических растворителях соединением (толуол, бензол, ДМСО), можно предположить, что **36** обладает олигомерной структурой из-за большей склонности атома олова по сравнению с атомом германия к образованию дополнительных координационных связей.

Для подтверждения вывода о разнице в реакционной способности мы провели квантово-химический расчет (PBE/TZ2P) энтальпии (ΔH) реакции $M(+2)L + LH_2 \rightarrow M(+4)L_2 + H_2$ (L = **13-15**), из которого было установлено, что в случае лигандов **13** и **14** реакция протекает с выделением тепла (для реакции, где M=Ge, L=**13** $\Delta H = -1.6$ ккал/моль; M=Sn, L=**13** $\Delta H = -2.6$ ккал/моль; M=Ge, L=**14** $\Delta H = -1.1$ ккал/моль; M=Sn, L=**14** $\Delta H = -2.9$ ккал/моль), а в случае лиганда **15** энтальпия реакции положительна (для M=Ge $\Delta H = 9.4$ ккал/моль, M=Sn $\Delta H = 3.4$ ккал/моль). Не образование бис-лигандных производных в случае лиганда **14**, объясняется кинетическими факторами, большей энергией активации процесса.

¹ Здесь и далее нумерация Схем соответствует нумерации Схем в диссертации

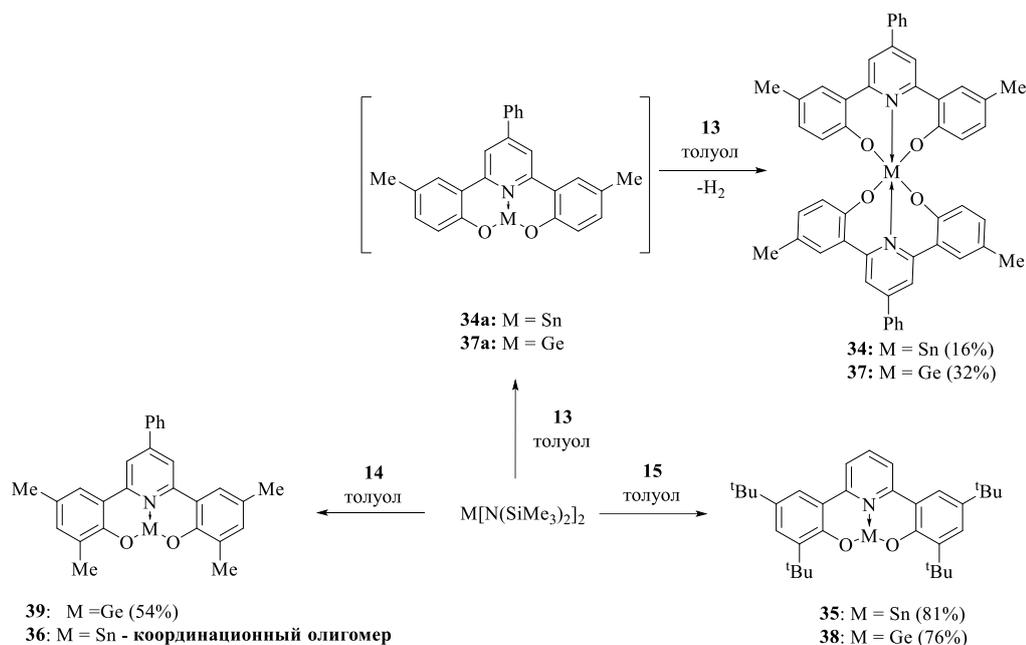
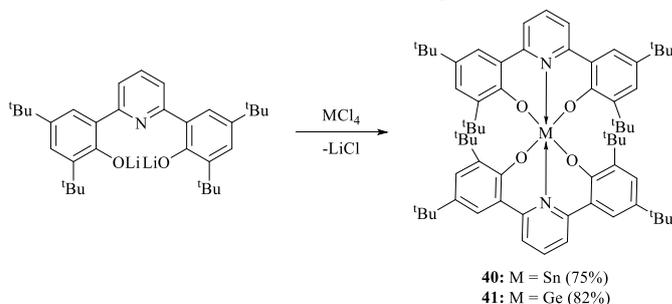


Схема 8. Синтез комплексов германия **37-39** и олова **34-36**.



Возможность образования бис-лигандных комплексов **40** и **41** была продемонстрирована другим способом, а именно через взаимодействие дилитиевой соли лиганда **15** с MCl_4 ($M = Ge, Sn$) (схема 9).

Схема 9.

Структуры в твердой фазе соединений **35**, **37**, **38**, **40** были исследованы методом РСА. Тетрилены **35**, **38** – мономерны в твердом состоянии, координационное число атомов олова **35** и германия **38** равно трем (две ковалентные связи $M-O$ и одна координационная связь $M \leftarrow N_{py}$). В тетриленах **35**, **38** (рис. 7, рис. 8) Sn и Ge имеют искаженную тетраэдрическую геометрию, в которой электронная неподеленная пара центральных атомов занимает одно координационное место. Значения углов $O-M-O$ и $N-M-O$ ($\sim 81-94^\circ$) указывают на значимый s -характер неподеленной пары в **35** и в **38**.

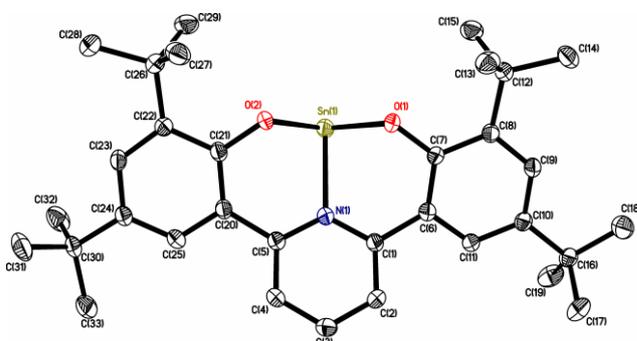


Рисунок 7. Молекулярная структура **35**. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Sn(1)-O(1) 2.0572(17), Sn(1)-O(2) 2.0609(17), Sn(1)-N(1) 2.217(2); O(1)-Sn(1)-O(2) 93.49(7), O(1)-Sn(1)-N(1) 81.69(7), O(2)-Sn(1)-N(1) 81.88(7).

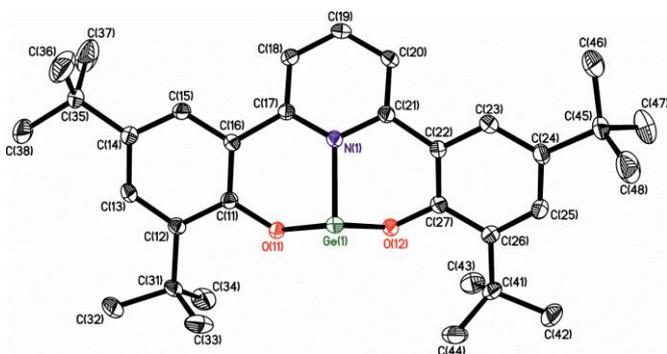


Рисунок 8. Молекулярная структура **38**.
Избранные длины связей [Å] и углы [°]:
Ge(1)-O(11) 1.8570(11); Ge(1)-O(12) 1.8771(11); Ge(1)-N(1) 2.0604(13); O(11)-Ge(1)-O(12) 94.15(5); O(11)-Ge(1)-N(1) 87.29(5); O(12)-Ge(1)-N(1) 84.96(5).

Важным представлялось сравнить данные о структуре станилена **35**, полученные методом РСА, с данными другого метода исследования соединений олова в твердой фазе, а именно мёссбауэровской спектроскопии² (γ -резонансная спектроскопия, исследование проводилось при температуре 77 К). Измеренный спектр представляет собой хорошо разрешенный квадрупольный дублет, химический сдвиг $IS \approx 2.80$ мм/с которого соответствует атомам олова в степени окисления “+2”. Высокое значение квадрупольного расщепления $QS \approx 2.19$ мм/с свидетельствует, что на ядра ^{119}Sn действует сильный градиент электрического поля (ГЭП). Координационное число атома олова в **35** равно 3 (не считая положение, которое занимает НЭП атома олова). Экспериментальные значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления непосредственно связаны с заселенностью $5s$ и $5p$ валентных орбиталей. По результатам полуколичественного расчета заселенности $5s$ - и $5p$ -орбиталей, электронную конфигурацию олова в станилене можно записать как $5s^{0.93}5p^{1.45}$, что дает формальную степень окисления $\sim \ll +2.4 \gg$, и подтверждает вывод о заметном s -характере НЭП, сделанный по данным РСА.

2.2. Синтез гермиленов и станиленов на основе ONNO-координирующих лигандов

Было получено шесть новых станиленов **48-53** и шесть новых гермиленов **42-47** на основе тетрадентатных лигандов ONNO-типа. Тетрилены получали также по стандартной методике с использованием реакции гермилена и станилена Лапперта $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$) со свободным лигандом (схема 10).

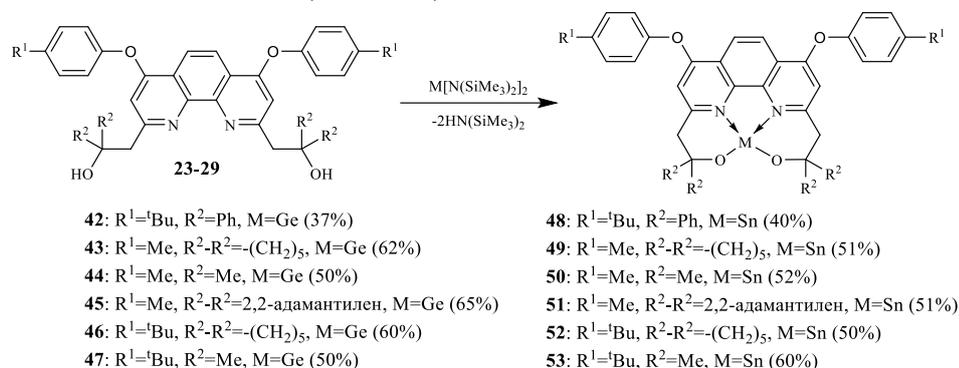


Схема 10. Синтез тетриленов **42-53** на основе замещенных фенантролинов.

² Данная часть работы выполнена совместно с к.х.н., доц. Соболевым А. В. (МГУ им. М. В. Ломоносова).

Строение комплексов подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn (в случае производных олова) и элементного анализа.

2.3. Исследование структуры комплексов германия и олова методами ЯМР-спектроскопии

Важной задачей для синтезированных в ходе данной работы комплексов германия и олова является установить степень олигомерности данных производных как в растворе, так и в твердой фазе. Как было сказано выше, мономерные производные обладают более высокой реакционной активностью, чем олигомерные.

Данные ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **35**, **38**, **39** и фенантролинсодержащих тетриленов **42-53** свидетельствуют о наличии симметричных мономерных комплексов в растворе хлороформа или дейтеробензола. Во всех случаях в спектрах наблюдается один набор сигналов, соответствующих симметричной молекуле C_s . Димер может образоваться за счет возникновения связи между атомом кислорода одной мономерной ячейки и атомом элемента 14 группы другой, в этом случае две части лиганда становятся неэквивалентными, что должно проявляться в удвоении сигналов в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР.

Степень ассоциации комплекса **35** (в C_6D_6) была исследована с помощью спектроскопии ЯМР DOSY. Избыток свободного лиганда **15** также присутствовал в исследуемом образце. Согласно этим данным комплекс **35** на основе стерически затрудненного лиганда **15** мономерен в C_6D_6 (для **35** $D = 5.12 \cdot 10^{-10} \cdot \text{м}^2/\text{с}$, $MW_{\text{найденно}} = 794$, $MW_{\text{расч}}$ для мономера 604; для **15** $D = 5.44 \cdot 10^{-10} \cdot \text{м}^2/\text{с}$, $MW_{\text{найденно}} = 695$, $MW_{\text{расч}} = 478$).

Производные олова на основе замещенных дифеноксипиридинов **34**, **35**, **40**, а также замещенных фенантролинов **48-53** были исследованы с помощью спектроскопии ЯМР ^{119}Sn . Сравнение значения химического сдвига атома олова для станниленов **35** (-496 м.д.), **48-53** (от -130 до -350 м.д.) с ранее полученными данными для родственных структур позволяет утверждать, что соединения **35**, **48-53** мономерны в растворе. Что касается связей $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$, то, по-видимому, в молекулах **48-53** присутствуют две координационные связи $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$, однако эти связи, не являются прочными. В спектрах ЯМР ^{119}Sn соединений **34** и **40** значения химического сдвига атома олова = -709/-744 м.д., соответственно, что отвечает шестикоординированному атому $\text{Sn}(\text{IV})$.

2.4. Исследование электрохимических свойств тетриленов³.

В последнее время тетрилены часто рассматриваются как перспективные каталитические системы, способные участвовать как в окислительном присоединении, так и выступать в роли кислот Льюиса. В этом случае важно представлять уровни ВЗМО и НСМО в этих молекулах. Подобная экспериментальная информация может быть получена при исследовании их электрохимического поведения и свойств по поглощению в УФ диапазоне. Редокс-свойства гермилена **38** и станнилена **35** были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Исследованный гермилен **35** может выступать участником как восстановительных (-1850 мВ), так и окислительных процессов (1315 мВ).

³ Данная часть работы выполнена совместно с Институтом органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (к.х.н., Сыроежкин М.А.).

При этом разницу в энергиях его ВЗМО и НСМО можно оценить в 3.17 эВ. Станнилен **35** восстанавливается при гораздо более отрицательных потенциалах (-2302 мВ). Таким образом, НСМО станнилена **35** намного выше, чем НСМО гермилена **38**. Напротив, окисление станнилена **35** протекает гораздо легче, чем окисление гермилена **38** с пиком при 831 мВ. Можно сделать вывод, что **35** относительно **38** (в отличие от НСМО) имеет значительно более доступную ВЗМО, что потенциально делает его гораздо более предпочтительным участником реакций окислительного присоединения. Кроме того, примечательно, что уже при скорости сканирования потенциала 0.1 В/с пик окисления **35** обладает химической обратимостью, которую при увеличении скорости до 1 В/с можно качественно оценить, как достаточно высокую. Таким образом, по сравнению с гермиленом **38**, станнилен **35** не только высокодоступен для окисления, но и образует достаточно стойкий радикальный катион.

3. Комплексы алюминия

Ряд комплексов алюминия продемонстрировали высокую каталитическую активность в отношении полимеризации с раскрытием цикла лактида и циклических сложных эфиров. Согласно механизму ROP «координация-внедрение» каталитические системы, способные к полимеризации, представляют собой алкоксиды алюминия, которые могут быть предварительно получены реакцией алкоголиза алюминийалкильных комплексов или получены *in situ* путем обработки спиртами соответствующих алюминий-алкильных производных.

3.1 Комплексы алюминия на основе лигандов ONO- и ONNO-типа

На основе пиридинсодержащих дифенолов и диспиртов ONO-типа были получены комплексы алюминия **54**, **55** (**55a** и **55b**) и **56**, **57** (Схема 12). В качестве исходных соединений использовали эквимолярное количество коммерчески доступного AlMe_3 (2.0 М раствор в толуоле) или генерируемого *in situ* из AlMe_3 и метанола $\text{Al}(\text{OMe})_3$.

Комплексы **54**, **56** и **57** на основе стерически нагруженных лигандов **6** и **15** представляют собой монолигандные комплексы, содержащие метильную группу (схемы 12, 14). Данные комплексы существуют в виде мономеров или по крайней мере в виде быстро обменивающейся в шкале времени ЯМР системы мономер⇌димер. Напротив, взаимодействие менее нагруженного лиганда **13** с триметилалюминием приводит к смеси трудноидентифицируемых по ЯМР соединениям. По данным MALDI-TOF-MS, что соединение **55** представляет смесь **55a** (Al_2L_3 , где L – это дианион лиганда **13** $m/z = 1149$) и **55b** (Al_3L_4 , где L – это дианион лиганда **13**, $m/z = 1542$) (схема 12).

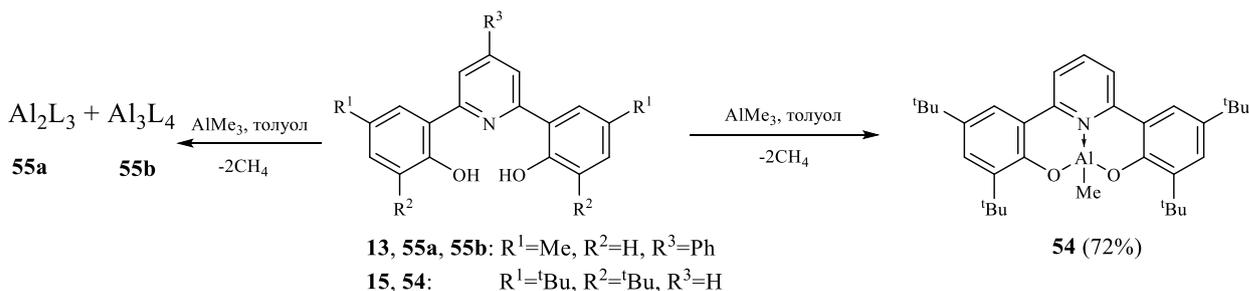


Схема 12. Синтез комплексов алюминия **54**, **55a**, **55b**.

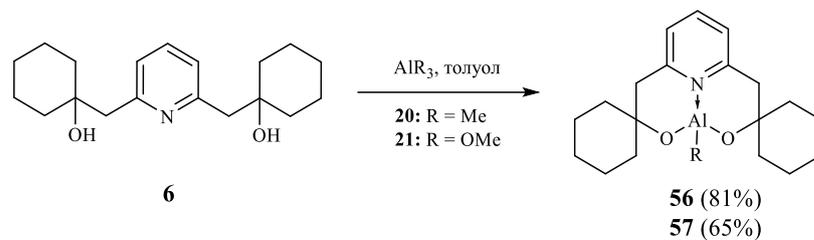


Схема 13. Синтез комплексов алюминия **56** и **57**.

Структура комплексов алюминия **54** и **56** исследована РСА (рис. 16). Комплекс **56** по данным РСА димерен в твердой фазе за счет образования четырехчленного цикла $\cdots\text{Al}-\text{O}\cdots\text{Al}-\text{O}\cdots$. Димеризация осуществляется за счет образования координационной связи атома алюминия с атомом кислорода второй мономерной ячейки. Координационное число (КЧ) атома алюминия в комплексе **56** равно пяти, а координационный полиэдр центрального атома представляет собой искаженную тригональную бипирамиду с атомами азота и кислорода второй мономерной ячейки в аксиальных положениях. Таким образом, димерная структура комплекса **56** в твердом состоянии отличается от мономерной структуры того же комплекса в растворе, либо комплекс **56** может находиться в быстром равновесии мономер-димер.

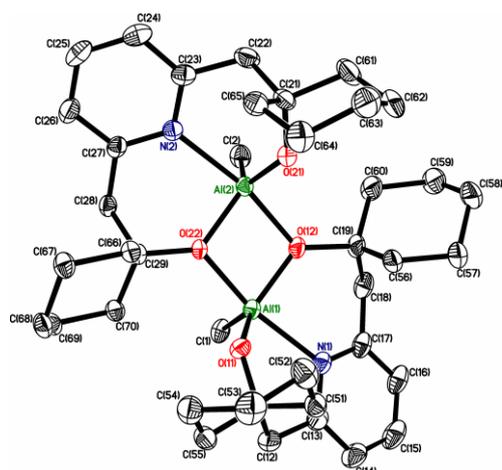


Рисунок 16. Молекулярная структура **56**.

Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Al(1)-O(11) 1.7457(12), Al(1)-O(12) 1.8239(12), Al(1)-O(22) 1.9276(11), Al(1)-C(1) 2.0196(17), Al(1)-N(1) 2.1584(15), Al(1)-Al(2) 2.9379(7), Al(2)-O(21) 1.7552(12), Al(2)-O(22) 1.8347(12), Al(2)-O(12) 1.9422(12), Al(2)-C(2) 1.9897(19), Al(2)-N(2) 2.1732(14); O(11)-Al(1)-O(12) 122.10(6), O(11)-Al(1)-O(22) 93.82(5), O(12)-Al(1)-O(22) 77.69(5), O(21)-Al(2)-O(12) 93.26(5), O(22)-Al(2)-O(12) 77.07(5), O(21)-Al(2)-C(2) 124.67(7).

В отличие от комплекса **56** комплекс **54** (в котором в мономерной единице аналогичное комплексу **56** $\text{N}_{(\text{коорд})}, \text{O}, \text{O}$ -окружение атома Al) по данным РСА мономерен в твердой фазе (рис. 17). Координационное число атома алюминия равно четырем, а КП атома Al представляет собой искаженную тригональную монопирамиду, в которой атом азота занимает апикальную позицию. Очевидно, что именно варьирование природы лиганда позволяет управлять степенью олигомерности соединений алюминия.

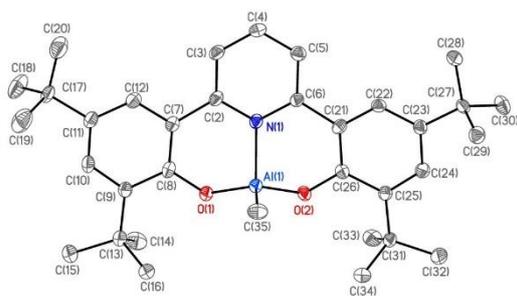
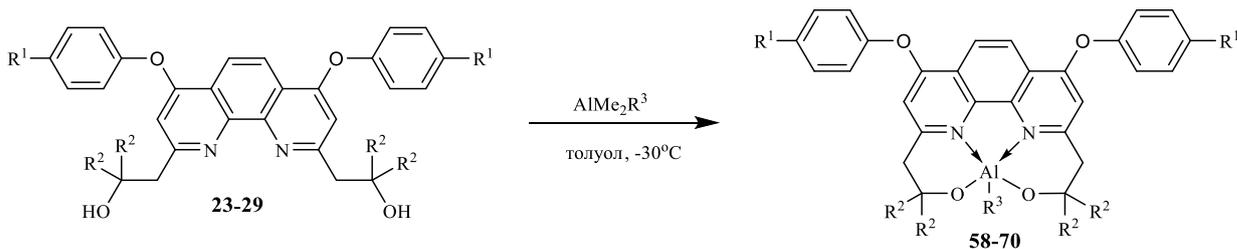


Рисунок 17. Молекулярная структура **54**.

Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Al(1)-O(2) 1.747(2); Al(1)-O(1) 1.743(2); Al(1)-N(1) 1.910(2); Al(1)-C(35) 1.930(3); O(2)-Al(1)-O(1) 111.17(9); O(2)-Al(1)-N(1) 95.71(9); O(1)-Al(1)-N(1) 96.53(9); O(2)-Al(1)-C(35) 116.63(1); O(1)-Al(1)-C(35) 117.52(1).

Также в ходе данной работы на основе фенантролинов ONNO-типа были получены алкильные комплексы алюминия **58-64** и хлоридные комплексы алюминия **65-70**. Последние могут выступать как кислоты Льюиса в каталитических процессах, например, являются катализаторами реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам. В качестве исходных соединений для комплексов алюминия использовали коммерчески доступные AlMe₃ (2.0 М раствор в толуоле) и AlMe₂Cl (1.0 М раствор в гексане). Соединения алюминия **58-70** были получены с удовлетворительными выходами (схема 15). Спектры ЯМР метильных производных алюминия **58-70** характеризуются наличием одного набора сигналов, что с большой долей вероятности указывает на мономерное строение данных соединений.



- 58:** R¹=^tBu, R²=Ph, R³=Me (59%)
59: R¹=Me, R²-R²=(CH₂)₅, R³=Me (58%)
60: R¹=Me, R²=Me (15%), R³=Me
61: R¹=Me, R²-R²=2,2-адамантилен, R³=Me (60%)
62: R¹=^tBu, R²-R²=(CH₂)₅, R³=Me (59%)
63: R¹=^tBu, R²=Me, R³=Me (50%)
64: R¹=^tBu, R²-R²=2,2-адамантилен, R³=Me (62%)

- 65:** R¹=Me, R²-R²=(CH₂)₅, R³=Cl (34%)
66: R¹=Me, R²=Me, R³=Cl (49%)
67: R¹=Me, R²-R²=2,2-адамантилен, R³=Cl (54%)
68: R¹=^tBu, R²-R²=(CH₂)₅, R³=Cl (61%)
69: R¹=^tBu, R²=Me, R³=Cl (48%)
70: R¹=^tBu, R²-R²=2,2-адамантилен, R³=Cl (56%)

Схема 14. Синтез алкильных комплексов алюминия **58-70**.

4. Комплексы галлия

По сравнению с множеством работ, посвященных комплексам алюминия активных в ROP циклических сложных эфиров, комплексам галлия уделялось относительно мало внимания. Очень многообещающим является тот факт, что комплексы Ga обладают относительно низким профилем токсичности, поскольку они практически не метаболизируются живыми организмами при проглатывании или вдыхании.

4.1. Комплексы галлия на основе лигандов ONO-типа

В данной работе было получено четыре амидных (**72**, **81-83**), четыре хлоридных (**71**, **73-75**), а также три алкоксидных (**73-75**) комплекса галлия. Для синтеза амидных комплексов была использована обработка свободного лиганда раствором [Ga(NMe₂)₃]₂ в толуоле. Для синтеза хлоридных комплексов – обработка GaCl₃ дилитиевой солью лиганда (схема 16). Алкоксидные комплексы галлия были получены в результате взаимодействия хлоридных комплексов **73-75** с одним эквивалентом *трет*-бутилата калия. Однако следует отметить, что с течением времени при перемешивании реакционной смеси полученные *трет*-бутиллаты **76** и **78** претерпевают распад с образованием галлоксанов **79** и **80**, в то время как **77** при перемешивании остается стабильным и был выделен в аналитически чистом виде. В тоже время конверсия **74** в **77** протекает заметно медленнее (несколько часов), чем **76** и **78** в **79** и **80**, соответственно (несколько минут). То есть на скорость распада (как и на скорость замещения (хлор-*трет*-бутиллат) критическое влияние оказывает

строение лиганда, а именно стерический объем заместителей около атома металла (Схема 22).

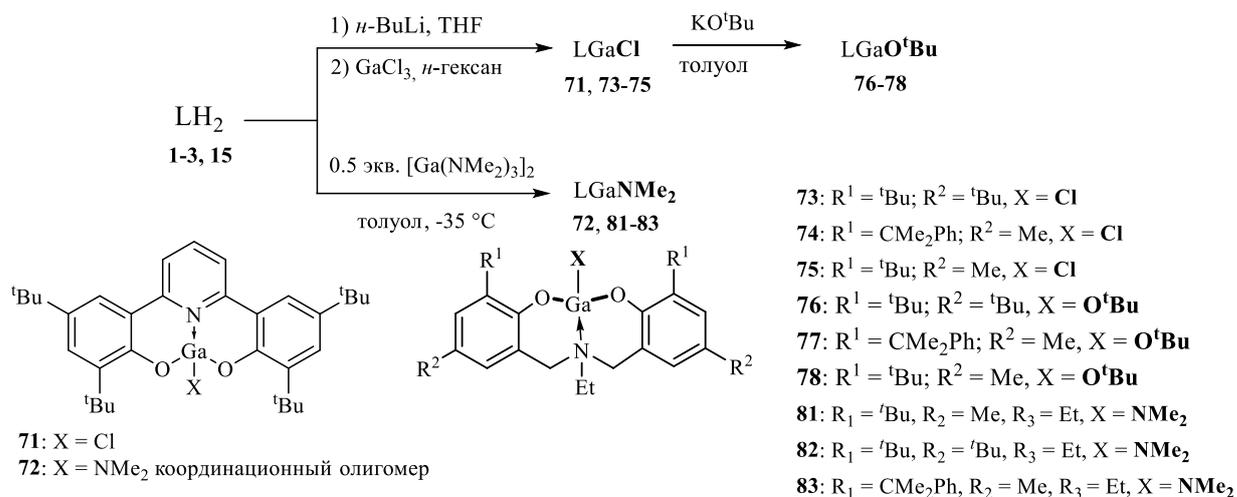


Схема 16. Общая схема синтеза комплексов галлия.

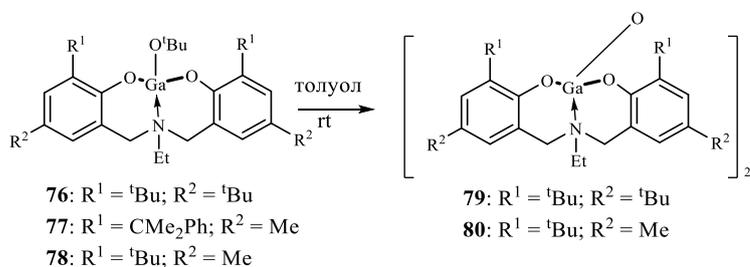


Схема 22.

Молекулярная структура комплексов **75** и **83'** в твердой фазе были исследованы методом РСА (рис. 18, 19). В твердой фазе комплекс **75** мономерен, при этом атом галлия представляет собой искаженный тетраэдр, координационное число атома галлия равно четырем. При медленном упаривании маточного раствора, оставшегося после перекристаллизации **83**, был получен кристалл соединения **83'** (Рис. 19), который изучен методом РСА. Соединение **83'** представляет собой аддукт диметиламина с EtN[CH₂-(3-R¹-(5-R²)-C₆H₂-2-O)₂]₂Ga-OMe. Это соединение образовалось при взаимодействии **83** с метанолом, который, по-видимому, оставался в следовых количествах в лиганде **3** после перекристаллизации его из метанола при его очистке (схема 20). Структура **83'** представляет собой мономерную структуру с пятикоординированным галлиевым центром. Длины связей Ga-OAr, а также координационных связей Ga-N аминодонора близки к таковым для родственных производных, содержащих фрагмент GaO₃N₂.

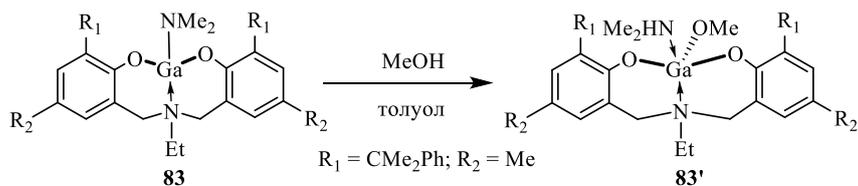


Схема 20. Вероятный синтетический путь образования комплекса **83'**.

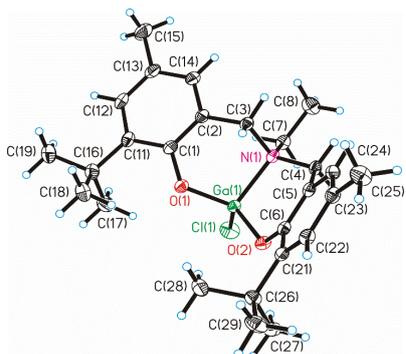


Рисунок 18. Молекулярная структура **75**. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-O(2) 1.8098(14), Ga(1)-O(1) 1.8202(15), Ga(1)-N(1) 2.0062(17), Ga(1)-Cl(1) 2.1360(6); O(2)-Ga(1)-O(1) 114.92(7), O(2)-Ga(1)-N(1) 102.19(7), O(1)-Ga(1)-N(1) 101.36(7), O(2)-Ga(1)-Cl(1) 109.71(5), O(1)-Ga(1)-Cl(1) 113.99(5), N(1)-Ga(1)-Cl(1) 113.92(5).

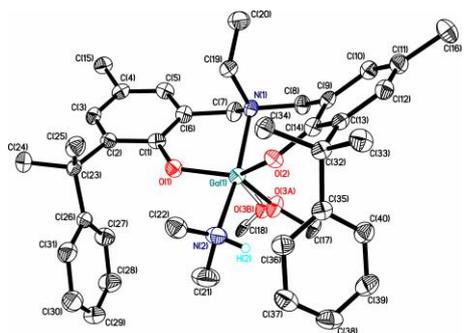


Рисунок 19. Молекулярная структура **83'**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-O(3A) 1.839(14), Ga(1)-O(1) 1.874(3), Ga(1)-O(2) 1.878(3), Ga(1)-O(3B) 1.89(2), Ga(1)-N(2) 2.091(5), Ga(1)-N(1) 2.119(4); O(1)-Ga(1)-O(2) 132.65(15), O(1)-Ga(1)-N(2) 88.54(18), O(2)-Ga(1)-N(2) 82.62(17), O(1)-Ga(1)-N(1) 89.12(15), O(2)-Ga(1)-N(1) 87.71(14), N(2)-Ga(1)-N(1) 164.46(17).

5. Комплексы титана

Комплексы титана могут представлять заметный интерес как инициаторы ROP, так как этот элемент малотоксичен, а также является седьмым по распространенности металлом в природе.

5.1. Комплексы титана на основе ONO- и ONNO-координирующих лигандов

Комплексы **84-86** на основе лигандов **6**, **13** и **15** были получены с хорошими выходами с использованием реакции перэтерификации между соответствующими лигандами и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ в толуоле при комнатной температуре (схема 25). Использование менее нагруженного лиганда **13** приводит к образованию бислигандного комплекса **86** вне зависимости от молярного соотношения реагентов.

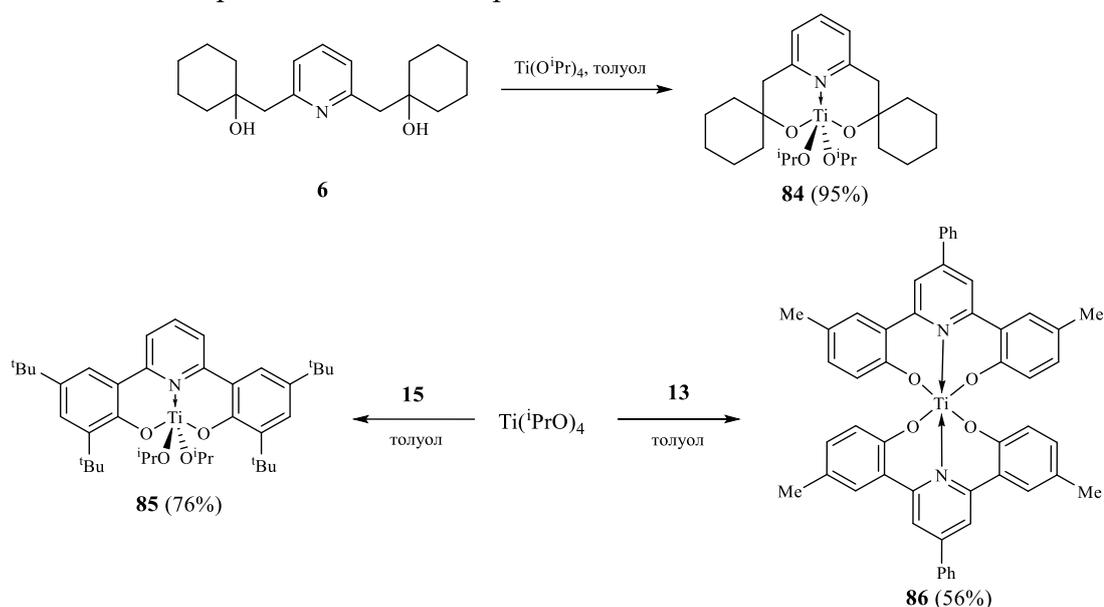


Схема 25. Синтез комплексов титана на основе лигандов ONO-типа.

Строение комплексов **84-86** установлено на основании данных ЯМР-спектроскопии, элементного анализа, а также в случае соединения **86** – с помощью рентгеноструктурного анализа. Комплексы **84** и **85** по данным ЯМР спектроскопии представляют собой мономерные структуры.

При обработке $Ti(O^iPr)_4$ эквимольным количеством фенантролинсодержащих лигандов ONNO-типа **23**, **27**, **29** в течение нескольких часов в растворе толуола при комнатной температуре образуются соответствующие комплексы титана $LTi(O^iPr)_2$ (**87-89**) (схема 26). Соединения **87-89** были охарактеризованы данными ЯМР спектроскопии (1H , ^{13}C). Однако в аналитически чистом виде эти производные выделить не представляется возможным, так как они содержат примеси соответствующих комплексов титанила $LTi=O$. При кипячении полученных на предыдущей стадии смесей в толуоле образуются чистые производные **90-92**, охарактеризованные данными ЯМР спектроскопии (1H , ^{13}C) и элементного анализа (схема 27).

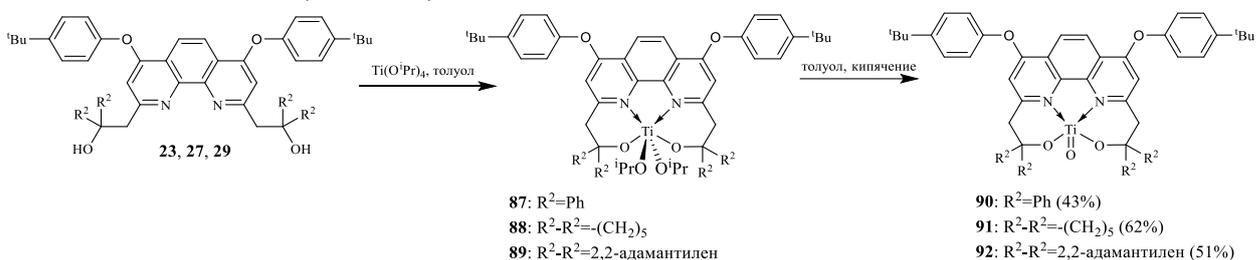


Схема 26. Синтез комплексов титана на основе лигандов O,N,N,O-типа.

Наличие в комплексе **90** фрагмента $Ti=O$ однозначно подтверждено данными ИК-спектроскопии⁴ - полоса $1015\text{—}1018\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям $Ti=O$, что согласуется с данными квантово-химических расчетов⁵. Также была исследована возможность образования димерной формы соединения **90** за счет связи $Ti=O \cdots Ti=O$. Расчет показал, что пространственные затруднения, вызванные фенильными кольцами (CPh_2 -фрагменты), не позволяют молекулам сблизиться на расстояние, достаточное для образования димерной структуры такого рода.

6. Полимеризационная активность

Ряд полученных комплексов Al, Ga, Ti, Ge (II) и Sn (II) был исследован в качестве инициаторов полимеризации L-лактида, ϵ -капролактона и их сополимеризации.

В ROP ϵ -капролактона, L-LA и их сополимеризации на основе фенантролинсодержащих лигандов ONNO-типа были изучены комплексы германия (II) **43-45**, олова (II) (**49**, **51**, **53**), алюминия (**58-61**) и титанила **90**. Анализ результатов полимеризации ϵ -Cl под действием трех синтезированных стanniленов в массе в присутствии внешнего нуклеофила (бензиловый спирт) **49**, **51** и **53** показал, что наиболее активным инициатором среди исследованных стanniленов является соединение **49**, в данном случае конверсия мономера достигает 93% за 3 часа. Комплексы германия **43-45** оказались не активны в полимеризации с раскрытием кольца.

⁴ Данная часть работы выполнена совместно с к.х.н., доц. Тарасевичем Б. Н. (МГУ им. М. В. Ломоносова).

⁵ Данная часть работы выполнена совместно с к.х.н., с.н.с. Глориозовым И. П. (МГУ им. М. В. Ломоносова).

Комплексы алюминия **58-61** были исследованы в качестве инициаторов полимеризации ϵ -CL (табл. 5), для соединения **58** также изучена активность в качестве инициатора сополимеризации ϵ -CL и L-LA. В качестве внешнего нуклеофила использовался бензиловый спирт. Для комплекса **58** полимеризацию проводили в растворе, в случае комплексов **59-61** — в расплаве мономера (табл. 5). Установлено, что в полимеризации ϵ -CL соединение **58**, содержащее группировки CPh_2O , демонстрирует максимальную активность, при этом давая PCL с достаточно высокой молекулярной массой и узким ММР, в то время как изученные соединения **59-61**, содержащие $CAIk_2O$ -группы, оказались практически не активны в полимеризации ϵ -CL даже в более жестких условиях (расплав). К сожалению, соединение **58** оказалось малоактивно как в синтезе поли-L-лактида, так и сополимера ϵ -CL и L-LA. Исследованный титанил **90** проявляет умеренную каталитическую активность. Для титанила **90** зависимость конверсии мономера от времени имеет линейный характер (табл. 5), что наряду с узким ММР ($PDI = 1.66$; $M_w = 35062$ г/моль, $M_n = 21087$ г/моль) поли- ϵ -капролактона указывает на контролируемый характер полимеризации.

Таблица 5. Полимеризация с раскрытием цикла, иницируемая комплексами Al, Ge, Sn и Ti на основе фенантролинсодержащих лигандов ONNO-типа.

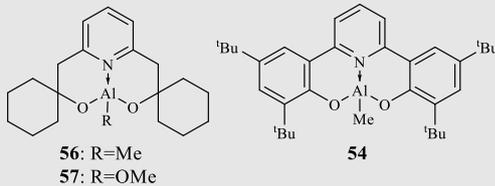
№	Инициатор, (кат)	t, (ч)	Конверсия, (%)	M_n^d (ЯМР), (г/моль)	M_n^f , (г/моль)	M_w/M_n
Тетрилены						
			43: $R^1=Me, R^2-R^2=-(CH_2)_5, M=Ge$ 44: $R^1=Me, R^2=Me, M=Ge$ 45: $R^1=Me, R^2-R^2=2,2\text{-адамантилен}, M=Ge$ 49: $R^1=Me, R^2-R^2=-(CH_2)_5, M=Sn$ 51: $R^1=Me, R^2-R^2=2,2\text{-адамантилен}, M=Sn$ 53: $R^1=^tBu, R^2=Me, M=Sn$			
1	49^a	10	>99	14267	5969	1.41
2	53^a	16	93	31730	6788	1.38
3	51^a	7	92	-	7019	1.57
Комплексы алюминия						
			58: $R^1=^tBu, R^2=Ph$ 59: $R^1=Me, R^2-R^2=-(CH_2)_5$ 60: $R^1=Me, R^2=Me$ 61: $R^1=Me, R^2-R^2=2,2\text{-адамантилен}$			
4	60^a	10	18	2282	-	-
5	58^b	20	53	22059	25270	1.55
6	61^a	10	25	1141	-	-
Титанил						
			90			
7	90^c	21	42	-	21087	1.66

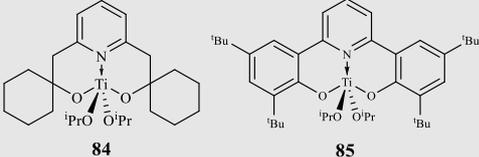
Условия: ^aполимеризация в массе, 100°C; $[M]_0/[BnOH]_0/[Cat]=300:1:1$ (M — мономер, Cat — катализатор). ^bПолимеризация в растворе толуола, 100°C, $[\epsilon\text{-CL}] = 0.5$ моль/л; $[M]_0/[BnOH]_0/[кат]=300:1:1$. ^cПолимеризацию проводили в растворе толуола ($[\epsilon\text{-CL}] = 0.88$ М, $[\epsilon\text{-CL}]_0/[кат] = 300:1$) при температуре 100°C. ^dОпределено по ЯМР 1H . ^eвычислено в соответствии $M_n = 0.56 \times M_n(\text{ГПХ})$ для поликапролактона, $M_n = 0.58 \times M_n(\text{ГПХ})$ для полилактида.

В ROP на основе пиридинсодержащих лигандов ONO-типа были изучены комплексы алюминия **54**, **56**, **57** и титана **84**, **85**. Данные по полимеризации приведены в таблице 6. Все изученные комплексы проявили высокую активность в ROP. С точки зрения использования комплекса **54** в сополимеризации ϵ -CL и L-LA следует отметить их низкую активность при полимеризации в растворе толуола. В продолжении исследования поведения комплекса **54** в сополимеризации ϵ -CL и L-LA были подобраны оптимальные условия синтеза поли(L-LA-CL) сополимера, приводящего к полимеру с удовлетворительной массой, однако следует отметить все же высокую температуру и продолжительное время реакции (табл. 6, №6). Для определения вида полученного сополимера мы проанализировали спектр ЯМР ^{13}C карбонильной области от 169 до 174 м.д. Было обнаружено восемь резонансов триад с одинаковой интегральной интенсивностью, что говорит о статистическом виде сополимера. Следует отметить, что сигнал при 171 м.д., указывающий на реакции переэтерификации в процессе полимеризации, не обнаружен. Об отсутствии реакций переэтерификации также свидетельствует узкое ММР ($M_w/M_n = 1.49$), которое указывает на то, что процесс сополимеризации протекает контролируемым образом. Для комплекса алюминия **56** при полимеризации в растворе толуола ϵ -CL было установлено, что (табл. 6, №7) увеличение количества ВnOH ([кат]/[ВnOH] 1:1.7) наряду с увеличением скорости полимеризации, наблюдается снижение M_n и более широкое ММР поликапролактона, по сравнению с экспериментом № 8 табл. 6, где в качестве катализатора использовался родственный комплекс **57** (содержащий фрагмент MeO–Al, что формально соответствует соотношению [кат]/[MeOH] 1:1). Предполагается, что избыток ВnOH работает как переносчик цепи полимера. Соединения титана **84** и **85** оказались менее активны (в полимеризации ϵ -CL и L-LA), хотя демонстрируют приемлемые результаты (особенно для капролактона).

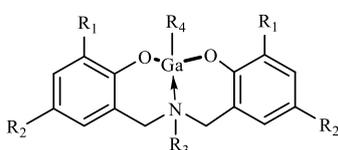
Необходимо отметить, что изменение типа лигандов с пиридинсодержащих диспиртов (**56**, **57**, **84**) на дифенолы (**54**, **85**) увеличивает активность комплексов алюминия и титана в ROP. Однако наряду с увеличением активности для комплексов алюминия **54** и титана **85**, получаемые полимеры характеризуются более широким ММР.

Таблица 6. Полимеризация с раскрытием цикла ϵ -капролактона, инициируемая комплексами Al и Ti на основе пиридинсодержащих лигандов ONO-типа.

№	Инициатор, (кат)	$[M]_0/[кат]/[ВnOH]_0$	t, (ч)	Конверсия ^e , (%)	M_n^f (ЯМР), (г/моль)	M_w/M_n
Комплексы алюминия  56: R=Me 57: R=OMe						
1	54^a	300(ϵ -CL):1:1	0.25	96	36670	1.60
2	54^b	300(ϵ -CL):1:1	0.75	84	35939	1.45
3	54^b	300(L-LA):1:1	6	65	68848	1.16
4	54^a	300(L-LA):1:1	24	63	27308	1.11
5	54^b	100(ϵ -CL):100(L-LA):1:1	24	ϵ -CL 20%, L-La 76% Состав сополимера: 22% PCL, 78% PLA	13800	1.25

6	54^d	100(ε-CL):100(L-LA):1:1	120	52% (ε-CL), 60% (L-La) Состав сополимера: 50% PCL, 50% PLA	20300	1.49
7	56^a	300(ε-CL):1:1.7	1	>99	16524	1.05
8	57^b	300(ε-CL):1	3	>99	34232	1.03
Комплексы титана						
						
9	84^b	300(ε-CL):1	19	85	11400	1.05
10	84^b	600(ε-CL):1	18	60	2341	1.04
11	85^a	300(ε-CL):1	22	>99	25938	1.58
12	85^b	300(L-LA):1	24	74	19001	1.40

Условия: ^aполимеризация в растворе толуола (5 мл), 100°C, [M] = 1 моль/л. ^bПолимеризация в массе: 100 °С. ^cПолимеризация в массе: 130°C. ^dПолимеризация в массе: 150°C. ^eОпределено по ЯМР ¹H. ^fвычислено в соответствии M_n = 0.56×M_n(ГПХ) для поликапролактона, M_n = 0.58×M_n(ГПХ) для полилактида.



76: R₁ = ^tBu; R₂ = ^tBu; R₃ = Et, R₄ = O^tBu

81: R₁ = ^tBu; R₂ = Me; R₃ = Et, R₄ = NMe₂

82: R₁ = ^tBu; R₂ = ^tBu; R₃ = Et, R₄ = NMe₂

83: R₁ = CMe₂Ph; R₂ = Me; R₃ = Et, R₄ = NMe₂

Комплексы галлия **76**,

81–83 были также испытаны в качестве катализаторов ROP ε-CL, L-LA и их сополимеризации

(табл. 7). Полимеризацию ε-CL проводили в массе при 80°C. Соединение **82** также тестировали в качестве катализатора ROP ε-CL при 25°C и 100°C; все полимеризации L-LA проводились также в условиях отсутствия растворителя при 100°C.

Комплекс **82** чрезвычайно активен в отношении контролируемой полимеризации ε-капролактона, на что указывают превращения мономеров и относительно узкая полидисперсность PCL. Следует отметить, что активность инициатора **82** (табл. 7, № 6) является самой высокой (100% конверсия, 15 мин, 25 °С) среди комплексов галлия, исследованных ранее в качестве инициаторов полимеризации капролактона.

Анализ концевых групп выделенного PCL-200 (табл. 7, № 8) из спектра ¹H показывает, что цепь PCL закрыта одним диметиламидным и одним гидроксильным концом цепи. Этот факт подтверждает, что в данном случае реализуется механизм ROP «координация-внедрение» с переносом amino группы от атома металла на конец цепи полимера. Значения M_n, полученных образцов PCL (табл. 7, № 3–8), были ниже ожидаемых значений, основанных на % конверсии. Это отклонение, вероятно, означает, что имели место побочные реакции переэтерификации и/или медленная стадия инициации. Чтобы продемонстрировать возможность синтеза PCL с большим M_n и хорошо контролируемым характером, мы выполнили ROP ε-CL с [ε-CL]/[**82**] = 500 при 100°C в течение 30 мин (табл. 7, № 11). Все синтезированные комплексы были протестированы также в ROP L-LA (табл. 7, № 9–16) и показали несколько меньшую активность по сравнению с ε-CL.

В качестве инициатора для сополимеризации L-LA и ε-CL нами был выбран алкоксидный комплекс галлия **76**, так как данный комплекс в ROP показывает схожую активность для ε-CL и L-LA. При сополимеризации ε-CL и L-LA гомополимеризация ε-CL протекала быстрее по сравнению с L-LA, что согласуется с проведенными расчетами методом теории функционала плотности.

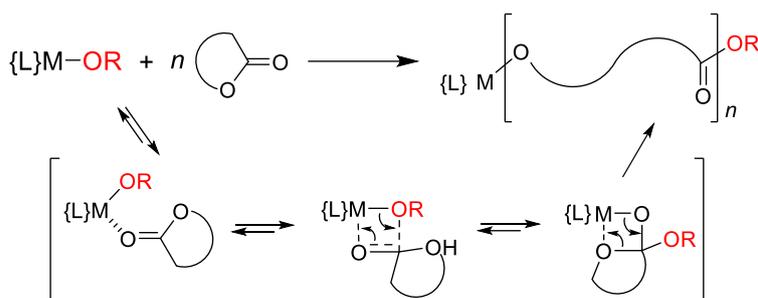


Схема 23. Механизм «координация-внедрение» ROP.

аминобисфенолятным лигандом $\text{MeN}\{\text{CH}_2[(3\text{-}^t\text{Bu})\text{C}_6\text{H}_3(2\text{-O---})]\}_2\text{M}-\text{OMe}$ ($\text{LM}-\text{OMe}$) (где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) (схема 23). Для начальных этапов полимеризации CL и LA оптимизированы структуры переходных состояний и интермедиатов, установлены величины энергии активации лимитирующих стадий. На стадиях роста цепи относительно низкие энергетические барьеры найдены только если на предшествующей стадии происходило присоединение CL, при этом присоединение следующего CL также выгоднее, чем LA. После присоединения LA образуется устойчивый хелат, что приводит к росту активационного барьера следующей стадии, причем при присоединении любого мономера. Такие энергетические барьеры стадий сополимеризации должны приводить к более быстрому расходованию CL в реакции, что соответствует полученным нами экспериментальными данными, см. табл. 7, № 17–19.

Таблица 7. Полимеризация с раскрытием цикла ϵ -капролактона и L-LA, инициируемая комплексами галлия **76, 81-83**.

№	Инициатор, [кат]	t, [мин]	Конверсия, [%]	M_n^a (calc), (г/моль)	M_n^b (эксн), (г/моль)	M_w/M_n
ϵ -капролактон (80 °C, $[M]_0/[кат] = 200:1$)						
1	76	30	72	-	-	-
2		60	100	22800	8700	1.40
3	81	15	100	22800	9172	1.80
4	82	15	100	22800	15407	1.51
5	83	15	100	22800	28538	1.47
ϵ -капролактон (100 °C, $[M]_0/[кат] = 500:1$)						
6	82	15	86	-	-	-
7		30	100	72000	42023	1.79
ϵ -капролактон (25 °C, $[M]_0/[кат] = 200:1$)						
8	82	15	100	22800	12270	1.38
L-лактид (100 °C, $[M]_0/[кат] = 200:1$)						
9	76	30	64	-	-	-
10		60	98	28200	15400	1.58
11	81	15	75	-	-	-
12		30	100	28800	28620	1.36
13	82	15	79	-	-	-
14		30	100	28800	21595	1.17
15	83	15	71	-	-	-
16		30	100	28800	21834	1.26
ϵ -капролактон/L-лактид (100 °C, $[\epsilon\text{-CL}]_0/[L\text{-LA}]_0/[кат] = 100:100:1$)						
17	76	60	11(CL)/6(LA)	-	-	-
18		120	29(CL)/20(LA)	-	-	-

⁶ Данная часть работы выполнена совместно с Федеральным исследовательским центром химической физики имени Н. Н. Семенова РАН (к.х.н. Забалов М.В.).

19		240	68(CL)/52(LA)	15240	24800	1.67
----	--	-----	---------------	-------	-------	------

^aРассчитано по конверсии мономера: $M_n(\text{calc}) = M_w(\varepsilon\text{-CL}) \times ([\varepsilon\text{-CL}]_0/[\text{кат}]) \times (\text{конверсия})$ или $M_n(\text{calc}) = M_w(\text{LA}) \times ([\text{LA}]_0/[\text{кат}]) \times (\text{конверсия})$. ^bМолекулярные массы и PDI полимеров определяли с помощью ГПХ относительно стандартов полистирола и умножали на поправочный коэффициент 0.58 для полилактида и 0.56 для поликапролактона.

7. Каталитическая активность комплексов в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам⁷

Каталитическая активность комплексов алюминия **58**, **68** и хлоридных комплексов галлия **73-75** была исследована в реакции циклоприсоединения CO_2 к 2-фенилоксирану (схема 27, табл. 8).

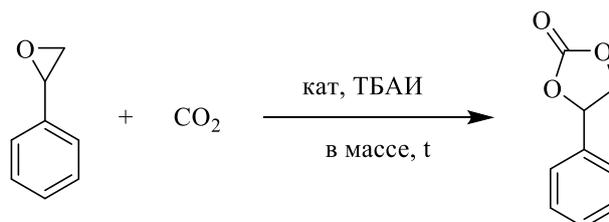


Схема 27. Реакция циклоприсоединения CO_2 к 2-фенилоксирану.

Таблица 8. Данные по реакции циклоприсоединения CO_2 к 2-фенилоксирану.

Катализатор (мол.%)	Со-катализатор (мол.%)	t, ч	конверсия, (%)
56 (1)	ТБАИ (1)	16	24
68 (1)	ТБАИ (1)	16	50
73 (1)	ТБАИ (1)	20	80
74 (1)	ТБАИ (1)	20	76
75 (1)	ТБАИ (1)	20	73

Условия: 80°C , давление CO_2 3 атм.

В данном случае катализатор для реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам представлен в виде бинарной системы с компонентом кислоты Льюиса (комплексы **68**, **73-75**), и нуклеофильной компонентой (тетрабутиламмоний йодид).

Алкильный комплекс алюминия **58** проявил низкую активность в реакции циклоприсоединения CO_2 к 2-фенилоксирану, в данном случае реакция пошла в другом направлении - полимеризация эпоксида. Напротив, выход исследуемой реакции с использованием хлоридного комплекса алюминия **68** по сравнению с алкильным комплексом алюминия **58** превысил более чем в 2 раза, (табл. 8) за счет увеличения Льюисовской кислотности у комплекса **68**. Комплексы галлия **73-75** оказались наиболее активными в реакции циклоприсоединения CO_2 к 2-фенилоксирану.

⁷ Данная часть работы выполнена совместно с к.х.н., м.н.с. Бондаренко Г. Н. (МГУ им. М. В. Ломоносова).

Выводы

1. Взаимодействием пиридинсодержащих спиртов и фенолов, а также 1,10-фенантролинсодержащих диспиртов с тетриленами Лапперта получено 15 новых стабильных гермиленов и станниленов, существующих в виде мономеров за счет стерически объемных лигандов. Исследование методом циклической вольтамперометрии показало, что тетрилены могут как окисляться, так и восстанавливаться электрохимически в доступной области потенциалов.

2. На основе полидентатных лигандов ONNO и ONO типов получено 18 ранее неизвестных алкильных и хлоридных комплексов алюминия. На основе данных ^1H ЯМР спектроскопии было установлено, что комплексы алюминия на основе тетрадентатных лигандов ONNO типа имеют мономерное строение в растворе.

3. На основе аминобисфенольных лигандов было получено 6 новых амидных и хлоридных комплексов галлия. При взаимодействии хлоридных комплексов галлия с трет-бутилатом калия образующийся трет-бутоксигаллиевый комплекс распадается, образуя галлоксан: увеличение стерической нагруженности лиганда приводит к образованию более стабильных производных трет-бутоксидов галлия, которые практически не претерпевают распад до галлоксана.

4. С использованием реакции переалкоксилирования $\text{Ti}(\text{OR})_4$ было получено 9 комплексов титана. Установлено, что структура полидентатного лиганда оказывает влияние на тип получаемого комплекса. В случае стерически незатрудненных лигандов образуются бислигандные комплексы титана, увеличение стерической нагруженности лигандов приводит к образованию диалкоксидных комплексов титана. При увеличении дентатности лигандов, переходе от ONO- к ONNO-типу, образуются титанилы ($\text{LTi}=\text{O}$).

5. Исследована каталитическая активность 15 комплексов в процессах гомо- и сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона. Изученные комплексы показали активность от умеренной до отличной в этих процессах. Наибольшую активность показали комплексы галлия на основе аминобисфенолов: полная конверсия ϵ -CL при комнатной температуре за 15 минут. Сополимеризация L-лактида и ϵ -капролактона в присутствии комплекса алюминия на основе 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридина приводит к образованию статистического поли(L-LA-стат-CL) сополимера в соотношении PLA:PCL = 1:1, что говорит об одинаковой скорости полимеризации L-LA и ϵ -CL.

6. Была исследована каталитическая активность комплексов алюминия и галлия в синтезе циклических органических карбонатов в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам. Установлено, что активность комплексов в исследуемой реакции растет одновременно с увеличением их Льюисовской кислотности. Наибольшую каталитическую активность в синтезе циклических органических карбонатов проявили аминобисфенольные хлоридные комплексы галлия.

Основные результаты работы изложены в публикациях:
Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для
защиты в диссертационном совете МГУ:

1. Mankaev, B. N.; Serova, V. A.; Syroeshkin, M. A.; Akyeva, A. Y.; Sobolev, A. V.; Churakov, A. V.; Lermontova, E. K.; Minyaev, M. E.; Oprunenko, Y. F.; Zabalov, M. V.; Zaitsev, K. V.; Zaitseva, G. S.; Karlov, S. S., Synthesis of ONO-Ligated Tetrylenes Based on 2,6-bis(2-Hydroxyphenyl)pyridines: Influence of Ligand Sterics on the Structure of the Products. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2023. – P. e202200690. IF = 2.551 (Web of Science)
2. Mankaev B. N., Hasanova L. F., Churakov A. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Gallium (iii) complexes based on aminobisphenolate ligands: Extremely high active rop-initiators from well-known and easily accessible compounds. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – V. 23. – P. 15649. IF = 6.208 (Web of Science)
3. Zabalov M. V., Mankaev B. N., Egorov M. P., Karlov S. S. The novel gallium aminobisphenolate initiator of the ring-opening copolymerization of l-lactide and ϵ -caprolactone: A computational study. // *International Journal of Molecular Sciences*. - 2022. – V. 23. – P. 15523. IF = 6.208 (Web of Science)
4. Забалов М. В., Манкаев Б. Н., Егоров М. П., Карлов С. С. Сополимеризация L-лактида и ϵ -капролактона с использованием в качестве инициатора аминокисфенолята алюминия: квантово-химическое исследование. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2023. – V. 72. – P. 602–616. IF = 1.502 (РИНЦ) [Zabalov M. V., Mankaev B. N., Egorov M. P., Karlov S. S. Copolymerization of L-lactide and ϵ -caprolactone using aluminum aminobisphenolate as an initiator: a quantum chemical study. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2023. – V. 72. – P. 602–616. IF = 1.704 (Web of Science)]
5. Манкаев Б. Н., Агаева М. У., Егоров М. П., Карлов С. С. Комплексы алюминия на основе 1,10-фенантролинсодержащих диолов: синтез и применение в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2022. – V. 4. – P. 712–716. IF = 1.502 (РИНЦ) [Mankaev B. N., Agaeva M. U., Egorov M. P., Karlov S. S. Aluminum complexes based on 1,10-phenanthroline-containing diols: synthesis and application as initiators of polymerization of ϵ -caprolactone // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – V. 71. – P. 712–716. IF = 1.704 (Web of Science)]
6. Манкаев Б. Н., Агаева М. У., Тарасевич Б. Н., Глориезов И. П., Егоров М. П., Карлов С. С. Комплексы титанила на основе 1,10-фенантролинсодержащих диолов. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2022. – V. 2. – P. 330–336. IF = 1.502 (РИНЦ) [Mankaev B. N., Agaeva M. U., Tarasevich B. N., Gloriozov I. P., Egorov M. P., Karlov S. S. Titanil complexes with 1,10-phenanthroline-based diols // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – V. 71. – P. 330–336. IF = 1.704 (Web of Science)]
7. Манкаев Б. Н., Зайцев К. В., Зайцева Г. С., Чураков А. В., Егоров М. П., Карлов С. С. Стерически затрудненные тетрилени на основе новых 1,10-

фенантролинсодержащих диспиртов: инициаторы полимеризации ϵ -капролактона. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – V.2. - P. 380–388. IF = 1.502 (РИНЦ) [Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Zaitseva G. S., Churakov A. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Sterically hindered tetrylenes based on new 1,10-phenanthroline-containing diols: initiators for ϵ -caprolactone polymerization // Russian Chemical Bulletin. – 2019. – V. 68. – P. 380–388. IF = 1.704 (Web of Science)]

8. Манкаев Б. Н., Зайцев К. В., Тимашова В. С., Зайцева Г. С., Егоров М. П., Карлов С. С. Тетрилены на основе 1,10-фенантролинсодержащего диола: синтез и применение в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – V. 3. – P. 542–547. IF = 1.502 (РИНЦ) [Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Timashova V. S., Zaitseva G. S., Egorov M. P., Karlov S. S. Tetrylenes based on 1,10-phenanthroline-containing diol: the synthesis and application as initiators of ϵ -caprolactone polymerization // Russian Chemical Bulletin. – 2018. – V. 67. – P. 542–547. IF = 1.704 (Web of Science)]

9. Kuchuk E. A., Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Zaitseva G. S., Karlov S. S. Titanium complexes based on pyridine containing dialcohols: Effect of a ligand. // Inorganic Chemistry Communications. – 2016. – V. 67 - P. 1–5. IF = 3.428 (Web of Science)

10. Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Karlov S. S., Egorov M. P., Churakov, A. V. Crystal structure of 2,6-bis(2-hydroxy-5-methylphenyl)-4-phenylpyridinium bromide dichloromethane hemisolvate hemihydrate. // Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications. – 2015. - V. 71. - P. 953–954. IF = 0.26 (Web of Science)

11. Зайцев К. В., Кучук Е. А., Манкаев Б. Н., Чураков А. В., Зайцева Г. С., Леменовский Д. А., Карлов С. С. Синтез, структура и каталитическая активность новых комплексов алюминия на основе стерически затрудненных лигандов. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – V. 12. – P. 2630–2634. IF = 1.502 (РИНЦ) [Zaitsev K. V., Kuchuk E. A., Mankaev B. N., Churakov, A. V., Zaitseva G. S., Lemenovskii D. A., Karlov S. S. Synthesis, structure, and catalytic activity of new aluminum complexes formed with sterically bulky ligands // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – V. 63. – P. 2630–2634. IF = 1.704 (Web of Science)]