

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Манкаев Бадма Николаевич

**Эффективные металлосодержащие инициаторы синтеза
полиэфиров**

1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор РАН

Карлов Сергей Сергеевич

Москва – 2023

Оглавление

1. Введение	4
2. Обзор литературы	9
2.1. Биополимеры	9
2.1.1. Полилактид	10
2.1.2. Поликапролактон	12
2.1.3. Сополимеризация лактида и ϵ -капролактона	13
2.2. Инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров	16
2.3. Станнилены	17
2.3.1. Исследование структуры трехкоординированных станниленов методом РСА и ЯМР-спектроскопии ^{119}Sn	17
2.3.2. Исследование станниленов методом мессбауэровской спектроскопии	32
2.4. Комплексы галлия как инициаторы полимеризации	37
циклических сложных эфиров	37
2.4.1. Общая методика и закономерности синтеза комплексов галлия	38
2.4.2. Комплексы галлия в полимеризации ROP	38
3. Обсуждение результатов	49
3.1. Синтез лигандов	50
3.1.1. Синтез аминобисфенолов	50
3.1.2. Синтез пиридинсодержащих диспиртов и дифенолов	50
3.1.3. Синтез замещенных фенантролинов	53
3.2. Синтез и исследование строения комплексов	56
3.2.1. Комплексы германия и олова	56
3.2.1.1. Синтез комплексов германия и олова на основе ONO-координирующих лигандов	57
3.2.1.2. Синтез гермиленов и станниленов на основе ONNO-координирующих лигандов	61
3.2.1.3. Исследование структуры комплексов германия и олова методами ЯМР-спектроскопии	62
3.2.1.4. Исследование структуры комплексов германия и олова методом РСА	66
3.2.1.5. Исследование электрохимических свойств тетриленов	70
3.2.1.6. Исследование станниленов методом мессбауэровской спектроскопии	73
3.2.2. Комплексы алюминия	76
3.2.2.1. Комплексы алюминия на основе лигандов ONO- и ONNO-типа	76

3.2.3. Комплексы галлия	83
3.2.3.1. Комплексы галлия на основе лигандов ONO-типа	83
3.2.3.1.1. Синтез хлоридных комплексов галлия	84
3.2.3.1.2. Синтез амидных комплексов галлия.....	85
3.2.3.1.3. Синтез алкоксидных комплексов галлия.....	88
3.2.4 Моделирование методом DFT сополимеризации с раскрытием кольца ϵ -капролактона и L-лактида в присутствии комплексов галлия и алюминия.....	90
3.2.5. Комплексы титана	102
3.2.5.1. Комплексы титана на основе ONO- и ONNO-координирующих лигандов	103
3.3. Полимеризационная активность.....	109
3.4. Каталитическая активность синтезированных комплексов в реакции циклоприсоединения CO ₂ к эпоксидам	117
4. Экспериментальная часть	120
4.1. Синтез лигандов и промежуточных соединений	123
4.2. Синтез комплексов	137
4.2.1. Синтез комплексов германия и олова.....	137
4.2.2. Синтез комплексов алюминия	145
4.2.3. Синтез комплексов галлия	153
4.2.4. Синтез комплексов титана	158
4.3. Каталитическая активность синтезированных комплексов.....	162
5. Заключение.....	163
6. Список литературы	165
7. Приложение.....	190

1. Введение

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 сольбилизирующих 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(октаноат) 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 являются **актуальной фундаментальной задачей**. В то же время, исследование их каталитической активности в процессах гомо- и со-полимеризации L-, *rac*-лактида и ϵ -капролактона, изучение влияния структуры инициатора на свойства получаемых гомо- и сополимеров, поиск каталитических систем, перспективных для промышленного применения являются **актуальной прикладной задачей**.

Степень разработанности темы. К началу наших исследований было получено и протестировано в качестве инициаторов полимеризации L- и *rac*-лактида (L-LA, *rac*-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 ϵ -CL обычно протекает быстрее, чем LA, в то время как сополимеризация обоих мономеров часто приводит к первоначальному 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 тетраденатных 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 триденатных 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, *rac*-LA и ϵ -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 гидроксигруппы, 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 Крэнке, 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 ϵ -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 ϵ -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 аминобисфенолов проявляют экстремально высокую активность в полимеризации L-лактида и, особенно, ϵ -капролактона, что позволяет рассматривать производные галлия на основе аминобисфенолов, 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 переоокисления алкокси(арокси)деалкилирования, ароксидеаминирования; выделения и очистке полученных продуктов; исследовании структуры комплексов методами ЯМР-спектроскопии, Мёссбауэровской спектроскопии, УФ-спектроскопии, циклической вольтамперометрии, PCA; полимеризации циклических сложных эфиров с фиксацией параметров реакций и определения характеристик получаемых полимеров методом гель-проникающей хроматографии и ЯМР-спектроскопии; квантово-химических расчетах сополимеризации методом 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 аминифенолятных лигандов, демонстрируют крайне высокую активность в полимеризации ϵ -капролактона - на данный момент наивысшую среди всех исследованных соединений галлия.

— Хлоридные комплексы галлия на основе аминобисфенолов катализируют синтез циклических карбонатов 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.

2. Обзор литературы

2.1. Биополимеры

Полимеры широко распространены в современном обществе. Они могут быть легко получены, обработаны и, следовательно, обеспечить широкий спектр применений в различных отраслях. Обычные пластмассы, такие как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС), и полиэтилентерефталат (ПЭТ) обладают такими свойствами, как легкость, прочность, устойчивость к воздействию с кислотами и щелочами. Тем не менее, высокая прочность этих синтетических полимеров вызвало кризис в утилизации твердых отходов, что вместе с повышением цен на нефтепродукты и растущим осознанием экологических проблем приводит к современным подходам в сторону зеленой химии, которые сосредоточены на замене на биовозобновляемые и биоразлагаемые материалы [1; 2; 3].

Термин биопластик (также называемый органическим пластиком биологического происхождения [2]) не имеет до сих пор соответствующего определения. В целом он включает в себя полимеры, которые получают из возобновляемых источников биомассы и/или являются биоразлагаемыми пластиками. Важно, что биопластик не является биополимером. Биополимером в соответствии с терминологией ИЮПАК являются макромолекулы (в том числе белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды), образованные живыми организмами [4].

Класс биопластик включает, главным образом четыре полимерных типа: полисахариды, сложные полиэфиры, полиуретаны и полиамиды (табл. I), которые имеют полезные свойства характерные для пластмасс. Биопластики, полученные из возобновляемых источников, обеспечивают новый источник дохода для сельскохозяйственного сектора, а также независимы от ископаемых ресурсов, таких как нефть или газ. Кроме того, способность к биологическому разложению пластмасс помогает решить проблемы утилизации твердых отходов.

Таблица I. Обзор наиболее важных групп и типов биопластиков

Тип полимеров	Примеры
Полисахариды	Полимеры на основе крахмала и целлюлозы
Полиэфиры	Полилактид (PLA), полигликолид (PGA), поли-ε-капролактон (PCL)
Полиуретаны	Полиуретаны
Полиамиды	Нейлоны

2.1.1. Полилактид

Полилактид представляет собой алифатический полиэфир, который может быть получен путем полимеризации либо молочной кислоты, либо лактида (номенклатура ИЮПАК: 3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион), циклического диэфира молочной кислоты. Полилактиды оказались наиболее привлекательным и полезным классом биоразлагаемых полиэфиров среди многочисленных полиэфиров, изученных до настоящего времени.

На основе 12 принципов зеленой химии, введенных П. Т. Анастасом и Д. К. Вомером PLA может быть описан как устойчивый полимер в контексте зеленой химии и синтезирован из недорогих ежегодно возобновляемых ресурсов, так же имеет способность к переработке или деградации путем гидролиза сложноэфирных связей с помощью микроорганизмов, ферментов, простого кислотного или щелочного катализа в нетоксичные, безвредные, натуральные продукты. Таким образом, PLA является полимером с низкой отдачей газа, влияющего на парниковый эффект, так как CO_2 , генерируемый во время биodeградации, уравнивается равным количеством CO_2 взятого из атмосферы в процессе роста сырья растений.

Так как сама молочная кислота участвует в метаболизме живых организмов, PLA обладает хорошей биосовместимостью, благодаря чему может быть использован в медицинской отрасли.

Физические свойства, поведение при гидролизе и биodeградацию PLA можно контролировать не только путем изменения усредненной молекулярной массы и его распределения. Поскольку мономер лактид может существовать в различных энантиомерных формах (рис. I), то можно контролировать стереохимию полимера, которая зависит от соотношения энантиомеров в исходном материале и стереоселективности в процессе роста полимерной цепи, что обеспечивает синтез универсальных семейств гомополимеров с различными микроструктурами, которые имеют существенное влияние на физико-механические свойства PLA.

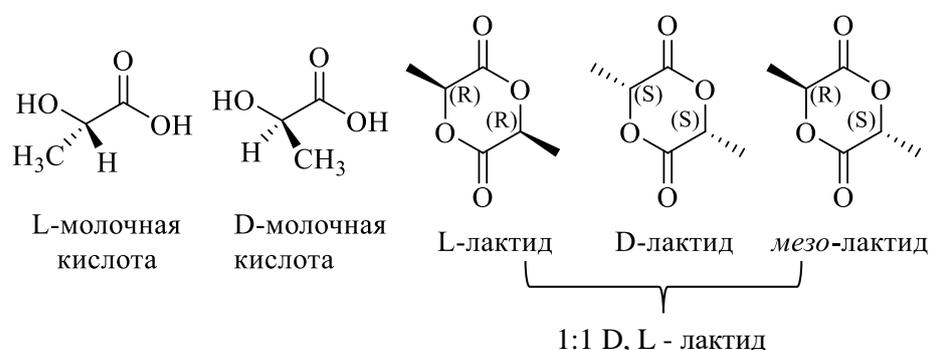


Рисунок I. Производные молочной кислоты.

При полимеризации D- или L-лактида, получаются оптически чистые поли(D-лактид) ((RRRR)_n) и поли(L-лактид) ((SSSS)_n) в виде изотактических полимеров, соответственно. Полимеризация *мезо*-лактида дает синдиотактический PLA ((RSRS)_n). Поли(D-, L-лактид) может быть атактическим со случайным распределением конфигураций лактида или гетеротактическим, содержащего чередующиеся единицы D- и L-лактида ((RRSS)_n). Последовательная сополимеризация D- и L-лактида генерирует стереоблоки полимеров (рис. II [3]).

Оптически чистый изотактический PLA является полукристаллическим, твердым и довольно хрупким материалом и имеет температуру плавления 207°C, но из-за примесей, небольшой рацемизации и кристаллических дефектов типичная температура плавления колеблется от 170 до 180 °C. У смеси 1:1 D-PLA и L-PLA температура плавления выше (T_{пл.} 230°C) [5]. Тем не менее, синдиотактический, гетеротактический и атактический PLA являются аморфным, прозрачным полимером с температурой размягчения около 60°C [6]. Аморфный полимер растворим в большинстве органических растворителях, в таких как ацетон, ТГФ, бензол, ацетонитрил, диоксан и хлорсодержащих растворителях, тогда как кристаллический материал растворим только в хлорсодержащих растворителях или бензоле при нагревании.

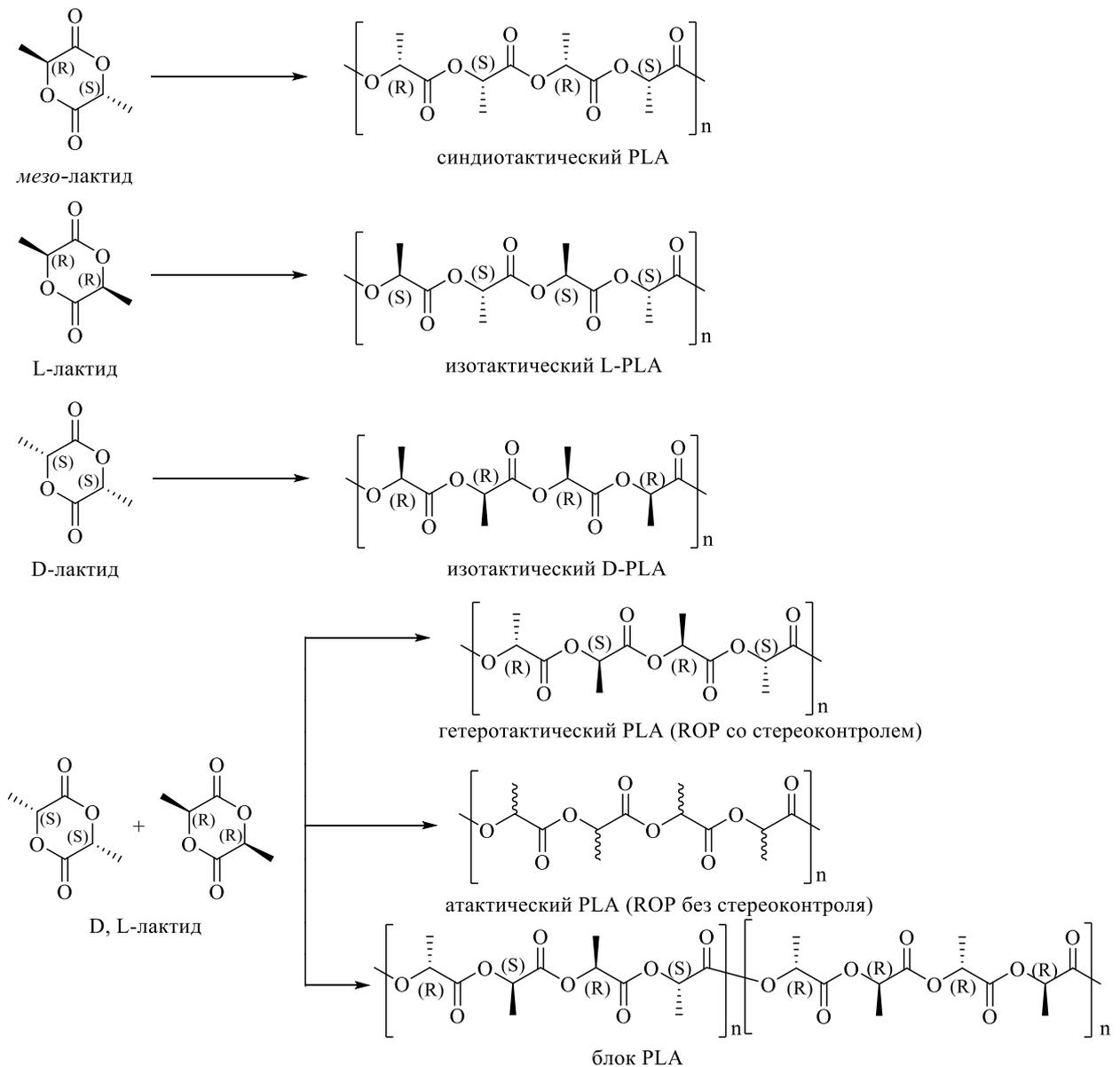


Рисунок II. Разновидности полилактида.

Дальнейшее изменение архитектуры макромолекул может быть достигнуто путем полимеризации с раскрытием цикла в присутствии полифункциональных спиртов (например, пентаэритрит, сорбитол) или дендритных полимеров. Также одним из методов модификации свойств полимера является сополимеризация. Например, сополимеризации лактида с аналогичными циклическими мономерами (ϵ -капролактон или гликолид) [2].

2.1.2. Поликапролактон

Среди синтетических полимеров поли(ϵ -капролактон) (PCL) также показал большой потенциал в биомедицинской отрасли, а именно, из-за легкости обработки, возможности в большом диапазоне изменять форму и размеры готовых полимерных изделий, за счет низкой температурой плавления и вязкоупругих свойств полимера [7]. PCL может быть изготовлен в

виде различных полимерных форм, таких как нановолокна, микросферы, микрокапсулы, наночастицы, гранулы, имплантаты и пленки, что позволяет широко использовать его в медицине [8]. Системы доставки лекарств на основе PCL предоставили множество возможностей для улучшения терапевтической эффективности, а также фармакокинетических параметров медицинских препаратов [9; 10; 11]. Недавно сополимеры, содержащие PCL, привлекли большое внимание в тканевой инженерии благодаря их нецитотоксичности, биосовместимости и их механическим свойствам [12].

2.1.3. Сополимеризация лактида и ϵ -капролактона

PLA имеет ряд недостатков, таких как хрупкость, плохая эластичность, низкая термическая стабильность и плохая газо-/водопроницаемость, которые ограничивают диапазон его потенциального применения [13; 14; 15; 16].

Одна из стратегий, направленных на преодоление этих недостатков, включает в себя сополимеризацию с раскрытием кольца LA с другими сомономерами, в этом случае получается полимерная цепь с повторяющимися звеньями химически различных ковалентно связанных сомономеров. Тем самым возможно решить проблемы несмешиваемости или плохой межфазной адгезии, которые могут возникнуть во время пластификации полимера [17; 18].

Сополимеризация LA в основном проводится в присутствии лактона, в особенности ϵ -капролактона (ϵ -CL), что позволяет включить свойства, присущие каждому гомополимеру, в полученный сополимер. Два гомополимера обладают противоположными физическими и термическими свойствами, что делает их взаимодополняющими. Например, поликапролактон ($T_g(\text{PCL}) = -60^\circ\text{C}$) обладает хорошей эластичностью и проницаемостью, но плохими механическими характеристиками (вязкостью) [19; 20], что противоположно PLA ($T_g(\text{PLA}) \approx 57^\circ\text{C}$). Тонкая настройка этих свойств может быть достигнута путем изменения состава, микроструктуры (распределение сомономеров, стереорегулярность) и макромолекулярных значений (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение). Таким образом, биоразлагаемые материалы с улучшенными свойствами могут быть получены путем сополимеризации LA и ϵ -CL. Однако разница в соотношениях реакционной способности LA и ϵ -CL затрудняет получение статистического сополимера (рис. III).

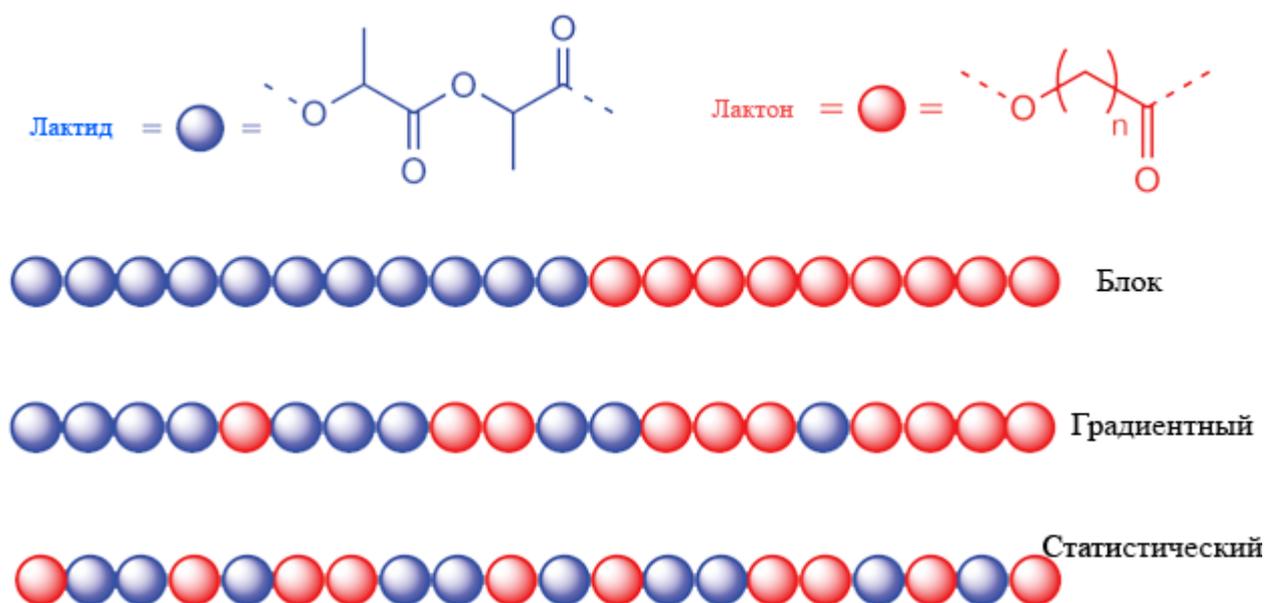


Рисунок III. Возможные микроструктуры сополимеров лактид–лактон в соответствии с правилами ИЮПАК.

Несмотря на то, что скорость полимеризации ϵ -CL обычно выше, чем у LA в их соответствующих гомополимеризациях, сополимеризация обоих мономеров часто приводит к предпочтительному потреблению LA по сравнению с ϵ -CL. Следовательно, сополимеризация LA и ϵ -CL в большинстве случаев приводит к образованию блочных (поли(LA-блок-CL)) или градиентных (поли(LA-град-CL)) сополимеров (рис. III) [21; 22; 23]. Для получения статистического сополимера отношения коэффициентов реактивности растущей цепи полимера r_{LA} и r_{CL} должны быть равны 1, что дает средние значения длины последовательности, равные 2, для CL и LA звеньев ($L_{LA} = L_{CL} = 2$) [24]. С 1990-х годов большинство исследований сополимеризации LA/ ϵ -CL проводилось при высокой температуре и/или в массе, и/или при высокой конверсии мономера. Это неизменно приводило к неконтролируемому статистическому распределению обоих мономеров из-за протекания реакций переэтерификации, которые реорганизуют последовательности полимеров. Тем не менее, несмотря на неконтролируемый характер этих процессов, эти статистические сополимеры на основе PLA демонстрируют промежуточные свойства, сочетая проницаемость и эластичность PCL в дополнение к довольно быстрой биodeградации PLA [25; 26; 27]. Таким образом, в работе [28] провели сравнение термомеханических свойств гомо-PLA и поли(LA-стат-CL), приготовленных в аналогичных экспериментальных условиях с использованием $Sn(Oct)_2$ при $130^\circ C$ в массе в течение 48 ч с $[L-LA]:[Sn_{кат}] = 8000:1$ и $[L-LA]:[\epsilon-CL]:[Sn_{кат}] = 4800:3200:1$ соответственно. Они получили следующие значения $T_g = 62^\circ C$, кристалличность = 29.3%, предел прочности при растяжении = 52.1 МПа и деформация при разрыве = 89.7% для гомо-

PLA и $T_g = 14^\circ\text{C}$, предел прочности при растяжении = 20.5 МПа и деформация при разрыве = 541.8% для сополимера (состав LA/CL = 62/38), подчеркивая, что статистическое включение CL в цепь PLA может давать материалы с различными механическими свойствами.

2.2. Инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров

Инициаторы не только диктуют механизм, но и, следовательно, могут существенно влиять на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение (ММР), а также на степень конверсии и в некоторых случаях управляют стереохимией полученных полимеров. Общие требования к инициаторам являются контролируемый характер полимеризации, высокая активность, быстрое инициирование относительно стадии роста цепи, минимальные побочные реакции (переэтерификация), высокая устойчивость к примесям в мономере, простота в обращении, отсутствие цвета и запаха, а также низкие затраты и токсичность [29]. Важной характеристикой инициатора является степень стереоконтролируемого роста полимера, так как хорошо известно, что свойства получаемого полимера зависят от его стереохимии (например, изотактический полилактид – кристаллический, в то время как атактический является аморфным). Стереоконтроль получаемого полимера может обеспечиваться либо за счет хиральности применяемого катализатора (энантиоморфный контроль) либо, если катализатор ахиральный, за счет так называемого «контроля концевой группы», который заключается в том, что благодаря структуре инициатора, конфигурация каждого нового стереоцентра, присоединяемого к полимеру, связана с конфигурацией стереоцентра концевой группы полимера [30].

Другие ключевые параметры инициатора полимеризации – это скорость реакции (активность инициатора) и степень контролируемого характера полимеризации, который зависит от выполнения следующих критериев: линейное увеличение M_n с увеличением % конверсии, линейное увеличение M_n с увеличением $1/[I]_0$ ($[I]_0$ -концентрация инициатора), узкое молекулярно-массовое распределение, способность к полимеризации после добавления дополнительной порции мономера.

Важной задачей в изучении процессов полимеризации является не только поиск «идеального катализатора», но и однозначное установление структуры получаемых катализаторов. Таким образом обзор литературы будет состоять из двух частей: в первой части будут обобщены данные по изучению трехкоординированных станиленов физико-химическими методами (ЯМР ^{119}Sn , рентгеноструктурный анализ и Мессбауэровская спектроскопия) с целью дальнейшей возможности установления обратимой взаимосвязи между этими методами: ЯМР $^{119}\text{Sn} \leftrightarrow \text{РСА} \leftrightarrow \text{Мёссбауэровская спектроскопия}$; вторая часть включает в себя информацию по методам синтеза, структуре нейтральных (неионного строения) комплексов галлия, их применения в ROP лактида (L, D, *rac*-La), ϵ -CL и в сополимеризации этих мономеров.

2.3. Станнилены

В последние десятилетия большое внимание уделяется низковалентным производным элементов 14-й группы ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Валентность центрального атома в этих «тяжелых карбенах» (R_2M , $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) равна двум. То есть его степень окисления равна M^{2+} , и его стабильность увеличивается по мере увеличения главного квантового числа (n). В отличие от атома углерода более тяжелые атомы 14 группы обладают низкой способностью образовывать гибридные орбитали. Поэтому в своих двухвалентных формах для них предпочтительна конфигурация валентных электронов $ns^2 np^2$ [31]. Поскольку два электрона остаются в виде синглетной пары на ns -орбитали, основное состояние является синглетным, в отличие от карбенов. Стабилизация таких низковалентных производных достигается введением объемных заместителей (кинетическая стабилизация) или взаимодействием вакантной орбитали атома M с электронной плотностью лиганда (термодинамическая стабилизация).

Далее мы рассмотрим трехкоординированные станнилены. Их в общем можно разделить на две группы: донор-стабилизированные станнилены (ДС), в которых возможно либо внутримолекулярное (ДС_{внутр}), либо межмолекулярное (ДС_{меж}) взаимодействие электрондонирующей группы (D) с атомом Sn.

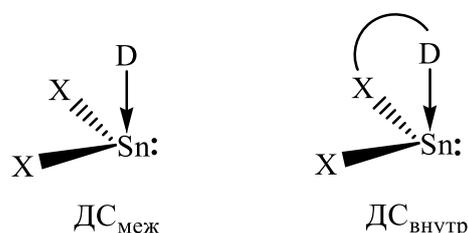


Рисунок IV.

2.3.1. Исследование структуры трехкоординированных станниленов методом РСА и ЯМР-спектроскопии ^{119}Sn

NNN- лигандное окружение

Рассмотрим мономерные станнилены с NNN - лигандным окружением (табл. II). Авторами работы [32] при взаимодействии дилитиевых солей лиганда на основе диэтилентриаминна с SnCl_2 в диэтиловом эфире при -78°C были получены станнилены **Ia** и **Ia** (схема I). Значения химических сдвигов в ЯМР ^{119}Sn сдвинуты в сильное поле [$(\text{C}_6\text{D}_6, 298 \text{ K})$: **Ia**, +129; **Ia**, +158], что предполагает наличие координации атома азота аминогруппы и центрального атома олова с образованием бициклической структуры. Это также подтверждается наличием сателлитов олова для сигналов N_2Me в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C (**Ia**:

$\delta(^{13}\text{C}) = 49.0$, $^2J(^{119}\text{SnC}) = 50.2$ Гц; $\delta(^1\text{H}) = 2.11$, $^3J(^{119}\text{SnH}) = 20.0$ Гц). По данным рентгеноструктурного анализа для **Иб** мономерная природа комплекса и внутримолекулярная координация сохраняются в твердом состоянии. Координационный полиэдр центрального атома олова приближен к параметрам тригональной монопирамиды, что указывает на значительный *s*-характер для неподеленной пары.

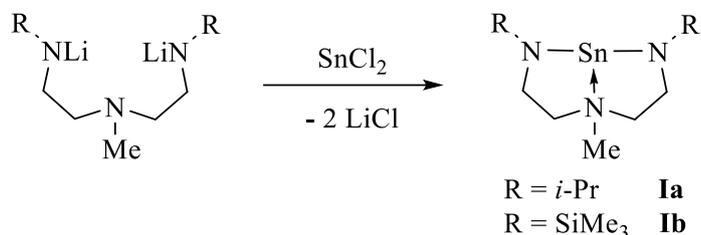


Схема I. Синтез станниленов **Ia**, **Ib**.

В работе [33] авторы показали, что N-пентафторфениламинохелатные лиганды с диэтилентриаминовым остовом могут также выступать в качестве матриц для стабилизации соединений олова(II), несмотря на их более слабый донорный характер, чем изученные ранее электронобогатые N-силильные и N-алкильные производные. Станнилены **IIa** и **IIb** были получены в результате реакции переаминирования легкодоступных аминостанниленов, таких как станнилен Лапперта ($\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$) с соответствующими вторичными аминами (схема II).

Сдвиг сигналов ЯМР ^{119}Sn (для **IIa** и **IIb** -127 и -128 м.д. в CDCl_3 соответственно) в сильное поле в станниленах **IIa** и **IIb** относительно **Ia** и **Ib**, вероятно, обусловлен электроноакцепторными заместителями при атомах азота (C_6F_5 в **IIa** и **IIb** по сравнению с SiMe_3 и $i\text{Pr}$ в **Ia** и **Ib** соответственно).

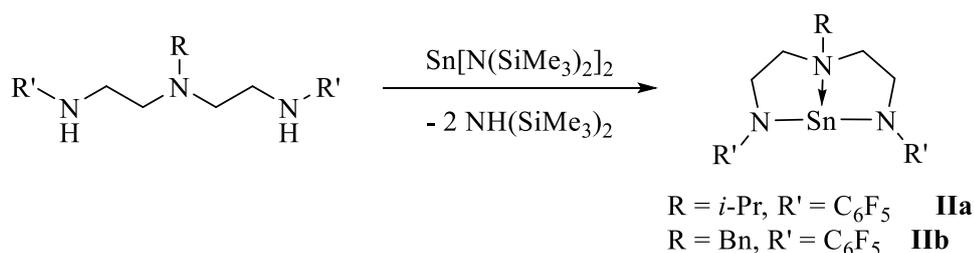


Схема II. Синтез станниленов **IIa**, **IIb**.

По данным РСА станнилены **IIa** и **IIb** являются мономерными. Мономерное состояние комплексов стабилизировано наличием стерически объемных пентафторфенильных групп у атомов азота, что препятствует образованию дополнительной координационной связи с арилированными атомами азота других молекул. Кроме того, основность этих атомов азота сильно снижена из-за сопряжения неподеленной электронной пары с электроноакцепторной

группой C_6F_5 . Координационный полиэдр атомов олова в **IIa** и **IIb** - искаженный тетраэдр с одной вершиной, занятой неподеленной электронной парой.

Гетеролептический комплекс олова (II) **III** был получен в результате реакции моноанионного лиганда пиррольного типа со станниленом Лапперта в соотношении 1:1 [34]. Стоит отметить, что первоначальные попытки получить аналогичные гетеролептические соединения моно(диметиламино)олова (II) исходя из более основного $Sn(NMe_2)_2$ не увенчались успехом, реакция проходила с образованием гомолептических бис(пирролидных) соединений олова (II). В твердом состоянии по данным РСА **III** мономерен с псевдо-тригонально-пирамидальной геометрией вокруг центрального атома Sn(II). Сигнал в спектре ЯМР ^{119}Sn был найден со значением химического сдвига при 49.90 м.д. в дейтеробензоле.

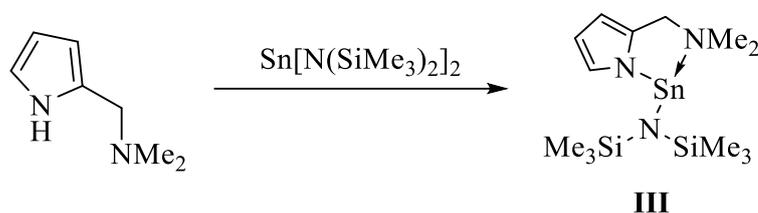


Схема III. Синтез станнилена **III**.

В работе [35] были получены бисстаннилены с мостиковой группой $CH_2C-(CH_3)_2CH_2$ и *N*-неопентильным (**IVa**) или *N*-3-диметиламинопропильным заместителями (**IVb**) (рис. V). Молекулярная структура бисстаннилена **IVb**, содержащего *N*-донорный заместитель, была определена с помощью рентгеноструктурного анализа. Оба атома олова в **IVb** дополнительно стабилизированы внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием с NMe_2 группой. Помимо внутримолекулярной стабилизации, для **IVb** наблюдалось межмолекулярное взаимодействие незанятой *p*-орбитали при атомах олова с π -системой бензольного кольца антипараллельно ориентированной соседней молекулы. Это взаимодействие приводит к полимерному расположению бисстаннилена молекул в кристаллической решетке. Расстояния между атомами олова и центром бензольного кольца соседних молекул составляют 3.338 и 3.807 Å. В спектре ЯМР ^{119}Sn бисстаннилена **IVb** не наблюдается зависимости химического сдвига ($\delta = 95.0$ м.д./ТГФ- d_8 ; $\delta = 95.6$ м.д./толуол- d_6) от растворителя, что говорит о сохранении внутримолекулярной координации $Sn \leftarrow NMe_2$ в **IVb** в обоих растворителях.

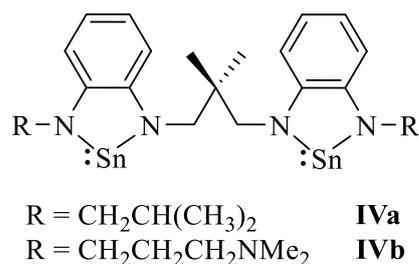


Рисунок V. Структура станниленов **IVa**, **IVb**.

В статье [36] синтезировали N-гетероциклический станнилен **Va** из N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-о-фенилендиамина (opda) и $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (схема IV). Далее полученный станнилен **Va** ввели в реакцию с мезитилазидом (MesN_3), который потенциально является двухэлектронным окислителем. Внедрение нитрена в бензильную связь C-H привело к образованию **Vb**, для которого также наблюдали смещение химического сдвига в ЯМР ^{119}Sn в C_6D_6 в более сильное поле от 216.1 м.д. до 69.1 м.д. По данным PCA в структуре **Vb** межмолекулярные взаимодействия, обнаруженные в аналогичном плюмбилене, отсутствуют (КЧ = 3, КП - искаженная тригональная пирамида). Реакционная способность станнилена по отношению к азидам в общем случае включает образование станнаимина ($\text{R}_2\text{Sn}=\text{NR}'$). Однако для **Va** авторы статьи наблюдали активацию C-H с образованием новой связи C-N и сохранению степени окисления олова +2.

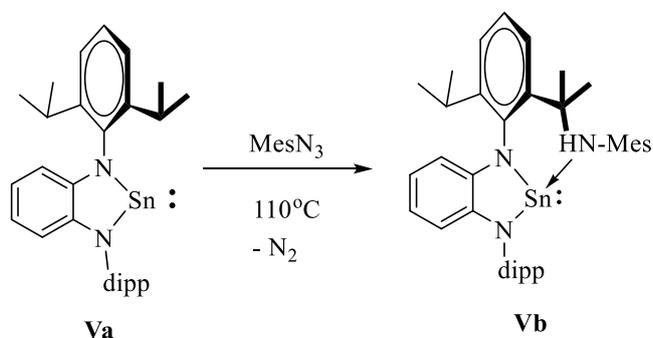


Схема IV. Синтез станнилена **Vb**.

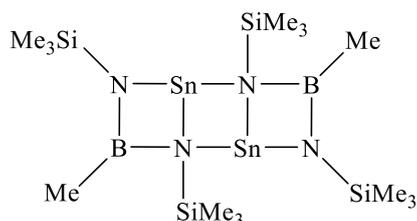
Таблица II. Значения химического сдвига атома олова в мономерных станниленах с NNN - окружением.

Соединение	^{119}Sn , (δ, м. д.)	Растворитель	PCA	Ссылка
Ia	129	C_6D_6	✓	[32]
Ib	158	C_6D_6	Нет	[32]
IIa	-127	CDCl_3	✓	[33]

IIb	-128	CDCl ₃	✓	[33]
III	49.9	C ₆ D ₆	✓	[34]
IVa	178	ТГФ- <i>d</i> ₈	Нет	[35]
	200.9	ТГФ- <i>d</i> ₈ /толуол- <i>d</i> ₈		
IVb	95.0.	ТГФ- <i>d</i> ₈	✓	[35]
	95.6	толуол- <i>d</i> ₈		
Vb	69.1	C ₆ D ₆	✓	[36]

Далее рассмотрим димерные комплексы олова (II), которые также содержат NNN-лигандное окружение. (табл. III). В большинстве таких соединений при димеризации происходит образование четырехчленного цикла Sn₂N₂.

В работе [37] взаимодействием SnCl₂ с (CH₃)₃Si-NLi-B(CH₃)₂ был получен димерный комплекс олова (II) **VI** с отщеплением B(CH₃)₂ (рис. VI). По данным РСА имеет структуру в виде трициклической ванны, состоящую из трех конденсированных четырехчленных колец. Сигнал олова в спектре ЯМР ¹¹⁹Sn был найден со значением химического сдвига равным 120 м.д. в пентане.



VI

Рисунок VI. Структура станнилена **VI**.

Взаимодействием дилитиевых солей лигандов и SnCl₂ были получены станнилены **VIIa** и **VIIb** (рис. VII) [38]. Соединение **VIIa** было выделено в кристаллическом состоянии, а соединение **VIIb** в виде вязкого масла. В спектрах ЯМР ¹¹⁹Sn обнаружен один сигнал при δ = 698.7 и 592.6 (²J_{SnP} = 74.8 Гц) м.д. для **VIIa** и **VIIb** соответственно, что говорит о мономерном состоянии комплексов в растворе и наличием двухкоординированного центрального атома олова. Однако в твердом состоянии станнилен **VIIa** образует димер через межмолекулярные N→Sn контакты, который состоит из трех плоских четырехчленных циклов.

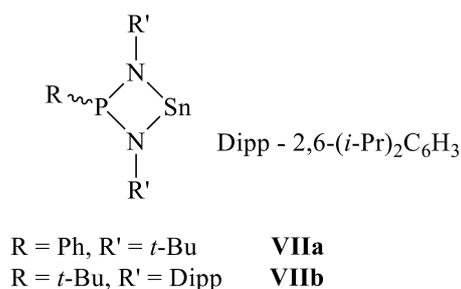


Рисунок VII. Структура станниленов **VIIa** и **VIIb**.

Переаминирование станнилена Лапперта со свободным лигандом в некоординирующих растворителях быстро приводило к образованию нерастворимого белого осадка. Однако, применение ТГФ-*d*₈ в качестве координирующего растворителя, в разбавленных условиях позволило провести анализ гомогенной реакционной смеси. По данным спектроскопии ¹¹⁹Sn ЯМР в реакционной смеси наблюдали сигнал при +67 м.д. Эта область характерна для 3-координированных станниленов, т.е. комплекс **VIII** является димерными за счет дополнительных дативных связей N→Sn (рис. VIII). Монокристалл **VIII** пригодный для РСА, был выращен из насыщенного раствора ТГФ. Структура **VIII** включает нейтральное флуоренильное кольцо с тетраэдрическим окружением [39].

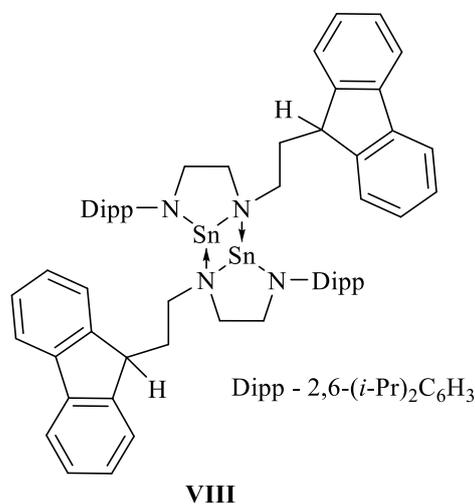


Рисунок VIII. Структура станнилена **VIII**.

Авторами работы [40] при взаимодействии тетраамина **IXa** с Sn[N(SiMe₃)₂]₂ в ТГФ был получен диазастаннилен **IXb**. Сигнал атома олова в спектре ¹¹⁹Sn ЯМР соединения **IXb** сильно смещен в сильное поле по сравнению с наблюдаемым для аналогичных N-гетероциклических диазастанниленов (например, 1,2-C₆H₄[N(CH₂¹Bu)]₂Sn в C₆D₆ δ=269. м.д. [41]). Кроме того, резонанс ¹¹⁹Sn соединения **IXb** не зависит от типа используемого растворителя (в C₆D₆ δ=49

м.д., в ТГФ- d_8 $\delta = 50$ м.д.). Молекулярная структура **IXb** в твердом состоянии установлена с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла. По данным РСА установлено, что в **IXb** присутствует как внутримолекулярный, так и межмолекулярный способ координации донорных атомов азота, за счет димеризации.

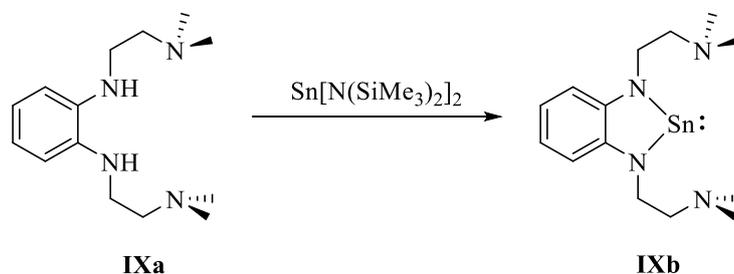


Схема V. Синтез станнилена **IXb**.

Авторами работы [42] были получены комплексы **Xa**, **Xb** на основе лигандов диамидного типа с силильными заместителями (рис. IX), которые димерны в растворе, а также и в твердом состоянии. Сигналы в спектре ЯМР ^{119}Sn ($\delta = -158.13(\text{Xa})$, $\delta = -154.18(\text{Xb})$) находятся в области трехкоординированных комплексов олова. По данным РСА атомы олова в структурах **Xa** и **Xb** имеют тетраэдрическое окружение и образуют плоские кольца $(\text{SnN})_2$.

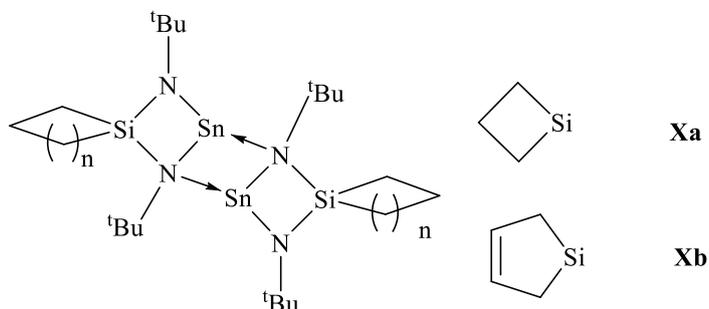


Рисунок IX. Структура станниленов **Xa** и **Xb**.

В работе (схема VI) [43] взаимодействием моноалкилированных о-фенилендиаминов с $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ были получены протонные бензимидазолин-2-станнилены **XIa,b**. В спектрах ЯМР ^{119}Sn авторы обнаружили сильную зависимость сигнала атомов олова от растворителя. Так сигнал ЯМР ^{119}Sn для **XIa** в C_6D_6 ($\delta = 223$ м.д.) смещен в слабое поле ($\Delta\delta \approx 46$ м.д.) по сравнению с резонансом, наблюдаемым в ТГФ- d_8 ($\delta = 177$ м.д.). Эту разницу в химическом сдвиге можно объяснить дополнительной координацией ТГФ с атомом олова и одновременным увеличением электронной плотности на металле, что вызывает наблюдаемый сдвиг резонанса в сильное поле. По данным РСА было установлено, что комплекс **XIa** в твердой состоянии димерен и сокристаллизуется с одной молекулой ТГФ. Димеризация молекул **XIa** достигается

за счет межмолекулярного взаимодействия $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$. Также наблюдаются дополнительные межмолекулярные взаимодействия между димером **XIa** и ароматической π -системой соседней молекулы.

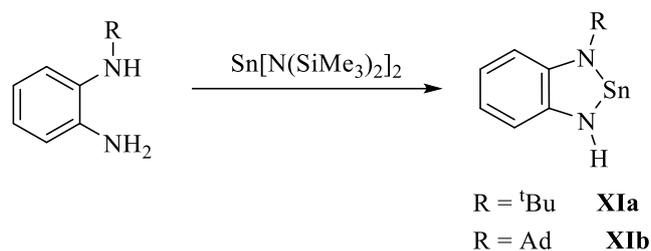


Схема VI. Синтез станниленов **XIa** и **XIb**.

В результате реакции дилитиевой соли диамина и SnCl_2 в Et_2O был получен димерный комплекс **XII** (схема VII) [44]. Значение сигнала химического сдвига в спектре ЯМР ^{119}Sn равно 386 м.д. в C_6D_6 . В твердой фазе по данным рентгеноструктурного анализа комплекс **XII** димерен. Димеризация происходит за счет межмолекулярной координации $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$.

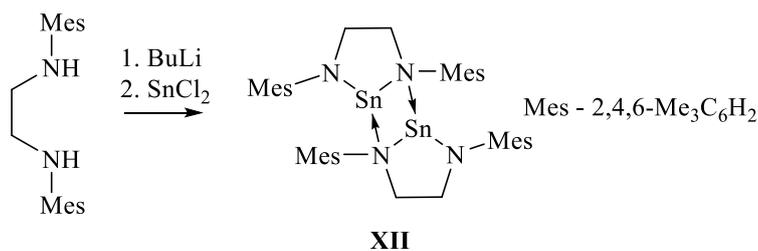


Схема VII. Синтез станнилена **XII**.

В ходе реакции переаминирования между станниленом Лапперта и N,N -координирующего лиганда с фосфорными заместителями был получен димерный станнилен **XIII** [45] (схема VIII). В спектре ЯМР ^{119}Sn наблюдается триплет при 46 м.д. со слабой константой связи $\text{Sn} \cdots \text{P}$ 173 Гц. Изученный в твердой фазе станнилен димерен **XIII**, стабилизация атома олова (II) в **XIII** происходит за счет донирования электронной плотности от атома азота соседней молекулы. Стоит отметить, что внутримолекулярной стабилизации центрального атома за счет донирования электронной пары от атома фосфора не происходит. Авторы предполагают, что присутствие метиленового мостика и большой объем фосфиновой группы препятствуют образованию координационной связи $\text{P} \rightarrow \text{Sn}$.

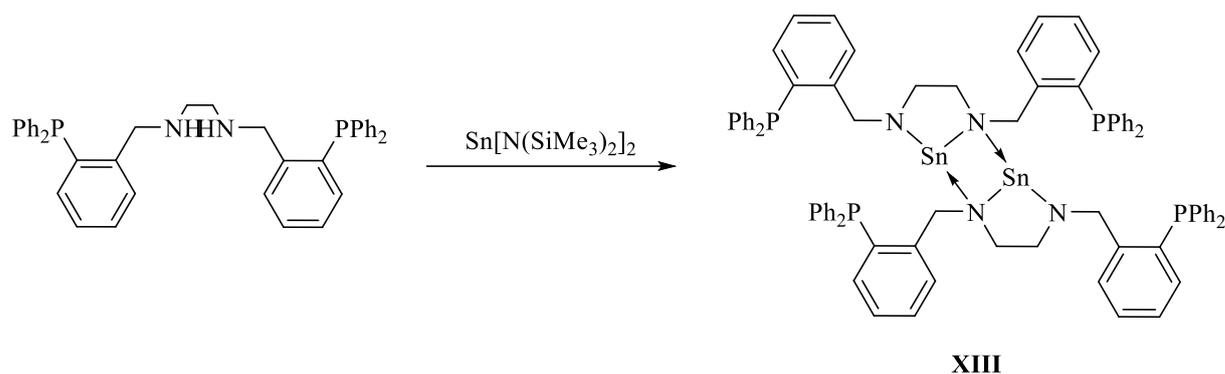


Схема VIII. Синтез станнилена XIII.

Таблица III. Значения химического сдвига атома олова в димерных станниленах с NNN -лигандным окружением.

Соединение	^{119}Sn , (δ , м. д.)	Растворитель	РСА	Ссылка
VI	120	пентан	✓	[37]
VIIa	698.7	C_6D_6	✓	[38]
VIIb	592.6	C_6D_6	Нет	[38]
VIII	67	TGF-d_8	✓	[39]
IXb	49.0	C_6D_6	✓	[40]
	50.6	TGF-d_8		
Xa	-158.13	CDCl_3	✓	[42]
Xb	-154.18	CDCl_3	✓	[42]
XIa	223	C_6D_6	✓	[43]
	177	TGF-d_8		
XIb	183	TGF-d_8	Нет	[43]
XII	386	C_6D_6	✓	[44]
XIII	46.12	Толуол- d_8	✓	[45]

CNN -лигандное окружение

К настоящему времени известно небольшое количество станниленов с CNN -лигандным окружением (табл. IV).

Так, авторами работы [46] при исследовании реакции гетеролептического аминостаннилена $[\text{Ar}(\text{SiMe}_3)]\text{NSnCl}_2$ с литиевой солью C,N -хелатного лиганда был получен станнилен XIV (рис. X). В спектре ЯМР ^{119}Sn имеется только один сигнал при 326.9 м.д. (толуол- d_8). По данным РСА координационный полиэдр атома олова представляет собой треугольную пирамиду, состоящую из одного атома углерода и двух атомов азота с почти идеальными межатомными углами вокруг атома олова.

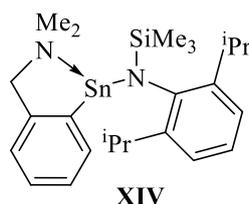


Рисунок X. Структура станнилена **XV**.

Авторами работы [47] были описаны два мономерных CNN -станнилена (рис. XI) с внутримолекулярной стабилизацией. Структура полученных станниленов **XVa,b** изучена методом РСА, примечательно, что кристаллы соединения **XVa** стабильны при комнатной температуре, однако кристаллы соединения **XVb** являются метастабильными, и кристаллическая структура последнего определялась при низкой температуре. По данным РСА плоское циклопентадиенильное кольцо в комплексе **XVa** ориентировано почти параллельно четырехчленному кольцу SiN_2Sn , и олово-циклопентадиенильное взаимодействие может быть описано как $\eta^{2/3}$ или как асимметричная π -связь. Появление $\eta^{2/3}$ -связывания связано с тем, что *трет*-бутильная группа и атом водорода на атоме азота, по-видимому, отталкивают циклопентадиенильное кольцо от SnN_2Si -кольца. Атом Sn имеет пирамидальную геометрию с углами почти 90° . Соединение **XVb** отличается от **XVa**, так как атом Sn связан только с одним атомом углерода. Атом водорода при атоме N взаимодействует с инденовым кольцом таким образом, что разрушается параллельность между SiN_2Sn и органическим кольцом. В спектрах ЯМР ^{119}Sn найдено по одному сигналу при 257.1 м.д. в дейтеробензоле для комплекса **XVa** и при 120.8 м.д. в толуоле- d_8 для комплекса **XVb**.

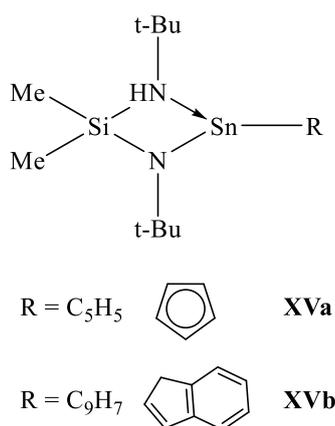


Рисунок XI. Структура станниленов **XVa** и **XVb**.

Таблица IV. Значения химического сдвига атома олова в димерных станниленах с CNN -лигандным окружением

Соединение	^{119}Sn , (δ , м. д.)	Растворитель	РСА	Ссылка
XIV	326.9	толуол- d_8	✓	[46]
XVa	257.1	C_6D_6	✓	[47]
XVb	120.8	C_6D_6	✓	[47]

QNO-лигандное окружение

Станнилены с QNO-окружением, где один атом кислорода связан координационно, представлены в общем случае только в димерном виде с межмолекулярной стабилизацией атома олова.

В работе [48] протолиз $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ эквимольным количеством *гем*-диметил 2-(Me_2NCH_2)- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OH}$ приводил к гетеролептическим комплексам **XVIa,b** (схема IX). Молекулярные структуры соединений **XVIa,b** были установлены методом РСА. Показано, что все они кристаллизуются в виде мостиковых О-димеров. Авторам не удалось обнаружить координацию «мягкого» атома серы с оловом, и даже координацию бокового амино-плеча, по причине наличия электрононасыщенного атома кислорода в этих лигандах, который является хорошим π -донором. В спектрах ЯМР ^{119}Sn обнаружены сигналы в области сильного поля: для комплекса **XVIa** при -40 м.д., для комплекса **XVIb** при -69 м.д.

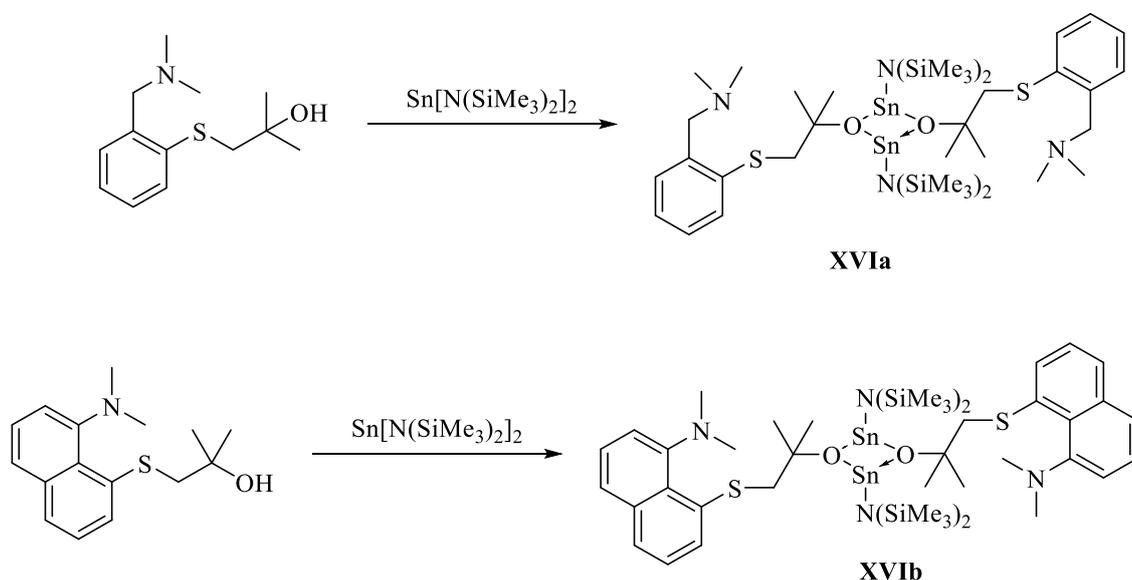


Схема IX. Синтез станниленов **XVIa** и **XVIb**.

Реакция 1 экв. пирокатехина с 1 экв. станнилена Лапперта привела к образованию трис-станнилена **XVII** [49] (схема X). Авторы предполагают, что одним из возможных путей образования трис-станнилена **XVII** является внутримолекулярная циклизация линейного трис-станнилена. В спектре ЯМР ^{119}Sn для соединения **XVII** было обнаружено 2 сигнала при 6.9 и

-388.5 м.д. Широкий сигнал при 6.9 м.д. соответствует трехкоординированным атомам олова, а сигнал при -388.5 м.д. соответствует тетракоординированному атому. По данным РСА **XVII** имеет тригонально-пирамидальное окружение, в котором два атома олова связаны с двумя атомами кислорода и атомом азота.

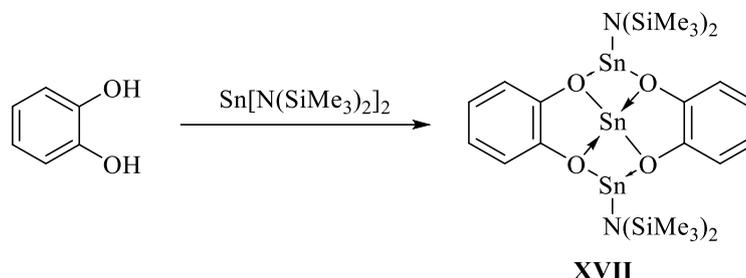


Схема X. Синтез станнилена **XVII**.

Таблица V. Значения химического сдвига атома олова в димерных станниленах с ONO -лигандным окружением.

Соединение	^{119}Sn , (δ , м. д.)	Растворитель	РСА	Ссылка
XVIa	-40	толуол $-d_8$	✓	[48]
XVIb	-69	толуол $-d_8$	✓	[48]
XVII	6.9	толуол $-d_8$	✓	[49]

OON - и NON -лигандное окружение

На текущий момент только на основе аминобисфенолов известны трехкоординированные станнилены с OON -окружением, которые одновременно изучены методом РСА и ЯМР ^{119}Sn .

Аминобисфенольные лиганды, которые были использованы в синтезе станниленов в работах [50; 51], оказались удобными для стабилизации станниленов **XVIIIa,b** (схема XI) в мономерном виде, поскольку они обеспечивают как стерическую защиту объемными трет-бутильными группами, так и термодинамическую стабилизацию за счет дополнительного трансаннулярного взаимодействия с атомом азота лигандов. Данные спектров ЯМР ^{119}Sn , полученные для **XVIIIa** и **XVIIIb**, следующие: $\delta = -420.4$ м.д. и $\delta = -514.2$ м.д. (C_6D_6). Величина химического сдвига резонанса ^{119}Sn в **XVIIIa** сдвинута в слабое поле по сравнению **XVIIIb**, за счет образования в **XVIIIb** дополнительного трансаннулярного взаимодействия $\text{RuN} \rightarrow \text{Sn}$, что согласуется с данными РСА. В отличие от **XVIIIa** координационное число атома олова в **XVIIIb** 4. Координационный полиэдр атома олова в **XVIIIa** представляет собой искаженный тетраэдр, в котором одна из вершин занята неподеленной парой электронов.

Сравнение длин связей в **XIXa** с аналогичными связями в станнилене **XVIIIb** свидетельствует о том, что образование дополнительной связи Sn←NPy в **XVIIIb** не оказывает заметного влияния на свойства других связей атома олова. Координационный полиэдр атома Sn в **XVIIIb** - искаженная тетрагональная пирамида.

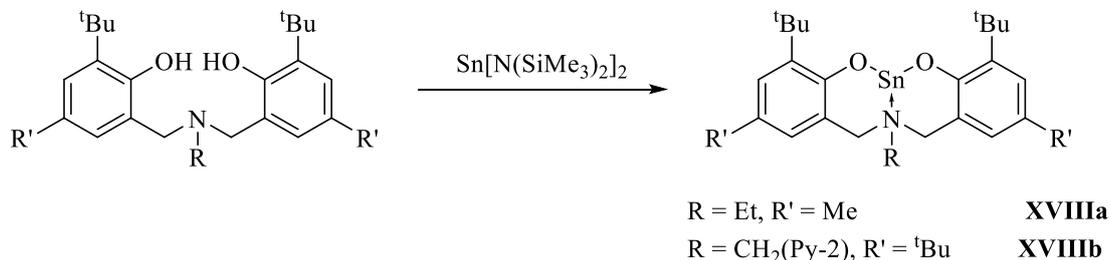


Схема XI. Синтез станниленов XVIIIa,b.

Далее рассмотрим трехкоординированные станнилены с трансаннулярным взаимодействием N→Sn и двумя ковалентными связями с атомом азота и кислорода, которые представлены в виде аминофенольных гетеролептических или гомолептических (при недостаточной стабилизации атома олова (II)) станниленов.

В отличие от алкоксидов $\text{M}(\text{OR})_2$, которые часто являются полиметаллическими (R = алкил)[52], стерически стабилизированные (и значительно менее основные) гомолептические $\text{M}(\text{OAr})_2$ фенолятные комплексы мономерны для M = Ge и Sn (Ar = 2,6-^tBu₂-4-MeC₆H₂)[53]. Наличие в *орто*-положении заместителей, содержащих гетероатомы (N, O), способствует кинетической стабилизации трехкоординированных двухвалентных гетеролептических комплексов олова, за счет внутримолекулярной координации гетероатома с металлическим центром.

В работе [54] был получен гетеролептический амидный комплекс олова (II) **XIX**, где металл связан с моноанионным хелатирующим лигандом на основе аминфенола. В спектре ЯМР ¹¹⁹Sn для соединения **XIX** был обнаружен сигнал при - 49.9 м.д. По данным РСА комплекс олова **XIX** в твердом состоянии мономерен, для олова КЧ = 3. Все углы гетероатом-олово-гетероатом достаточно близки к 90°. Это указывает на очень ограниченную или отсутствующую гибридизацию между валентными s- и p-орбиталями.

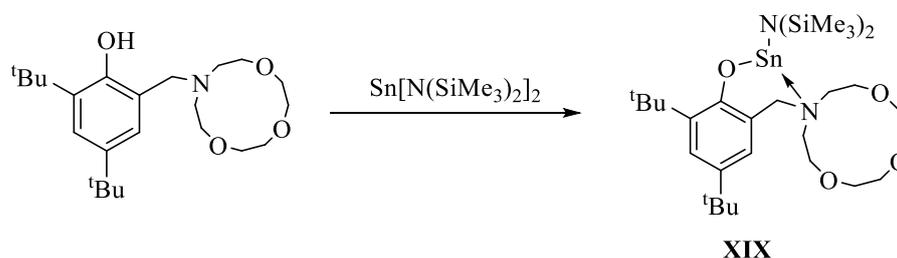


Схема XII. Структура станнилена XIX.

Авторами работ [55; 56] была расширена серия гетеролептических станниленов на основе аминофенолов. Так, при эквимольном взаимодействии $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ и соответствующих аминофенолов были получены гетеролептические комплексы **XXa-XXc** (схема XIII). В спектре ЯМР¹¹⁹Sn станниленов обнаружены сигналы для **XXa** при -64 м.д. в C_6D_6 , для **XXb** при -57 м.д. в толуоле-*d*₈, для **XXc** при -63 м.д. в C_6D_6 . Эти данные свидетельствуют о том, что координационная сфера в трех комплексах вокруг атома олова очень похожа, и, следовательно, атомы О боковой цепи в соединении **XXa-XXc** не играют существенной роли в стабилизации металла, по крайней мере, в толуольном или бензольном растворе. По данным РСА геометрия вокруг металлического центра в комплексах **XXa-XXc** очень похожа: атом олова является трехкоординированным, взаимодействие между атомами О боковой цепи и металлом отсутствует. Углы вокруг металлического центра ($\approx 85\text{--}98^\circ$) позволяют предположить, что неподеленная пара электронов имеет в основном характер $5s^2$ с минимальным вкладом пустой р-орбитали в формирование гибридной орбитали.

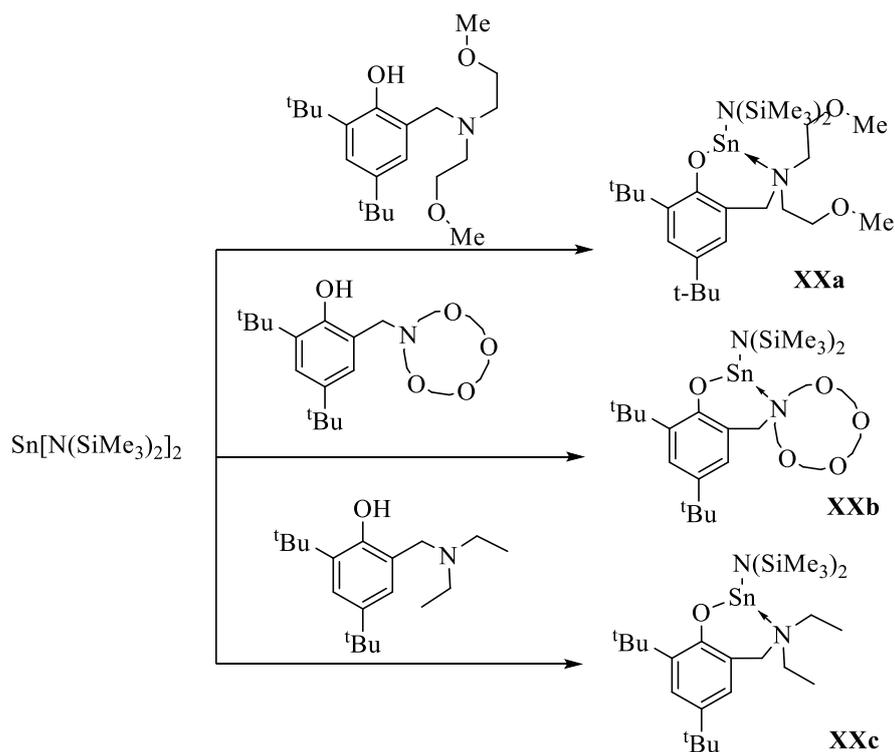


Схема XIII. Синтез станниленов XXa-с.

Данные значений химических сдвигов в димерных станниленах с OON- окружением суммированы в таблице VI.

Таблица VI. Значения химического сдвига атома олова в димерных станниленах с OON-лигандным окружением.

Соединение	^{119}Sn , (δ , м. д.)	Растворитель	РСА	Ссылка
XVIIIa	-420.4	C_6D_6	✓	[50; 51]
	-490.8	ДМСО- d_6		
	-482.4	$\text{Py}-d_5$		
XVIIIb	-514.2	C_6D_6	✓	[50]

Таблица VII. Значения химического сдвига атома олова в димерных станниленах с NON-лигандным окружением.

Соединение	^{119}Sn , (δ , м. д.)	Растворитель	РСА	Ссылка
XIX	-49.9	толуол- d_8	✓	[54]
XXa	-63.8	толуол- d_8	✓	[55]
XXb	-55	C_6D_6	✓	[56]
	-57	толуол- d_8		
XXc	-62.8	C_6D_6	✓	[55]
	-63	толуол- d_8		

2.3.2. Исследование станиленов методом мессбауэровской спектроскопии

Наряду со стандартными физико-химическими методами анализа (^{119}Sn ЯМР – изучение структуры в растворе, РСА – изучение структуры в твердом состоянии) в оловоорганической химии ряд структурных вопросов может быть решен с помощью мессбауэровской спектроскопии (γ -резонансная спектроскопия), данный метод позволяет проводить исследования оловоорганических соединений в твердом состоянии, без наличия кристаллической формы вещества, которая необходима для РСА.

Эффект Мессбауэра заключается в резонансном поглощении ядрами атомов монохроматического γ -излучения с последующей эмиссией без потери энергии. Основными параметрами в Мессбауэровской спектроскопии являются изомерный сдвиг IS (isomer shift) и квадрупольное расщепление QS (quadrupole splitting). В зависимости от состояния спина (возбужденное или основное) ядро атома имеет разный радиус, а также и различную силу взаимодействия с внешней s -электронной оболочкой. Поэтому разность между возбужденной и основной энергией состояний может быть частично определено плотностью s -электронов, что для различных соединений позволяет судить об их электронном окружении. Как правило, энергии возбуждения приводятся относительно стандартного значения (SnO_2) и называются изомерным сдвигом IS (положительный сдвиг соответствует увеличению s -плотности). Далее будут рассмотрены станилены, изученные методом Мессбауэровской спектроскопии (табл. VIII).

Для циклического станилена **XXI** (рис. XII) [57; 58], в котором возникает внутримолекулярная связь Sn-PPh₂, были получены следующие параметры Мессбауэровской спектроскопии: IS = 2.65 мм/с, QS = 2.74 мм/с, соответствующие двухвалентному олову, несущему неподеленную пару электронов.

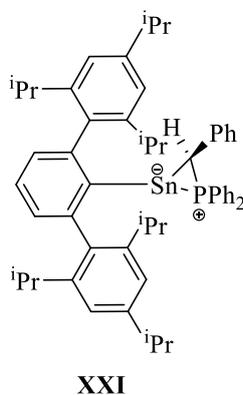


Рисунок XII. Структура станилена **XXI**.

Авторами работы [59; 60] при восстановлении арилгалогенидов Sn(II) с использованием К или КС₈ были получены различные оловянные аналоги алкиновых производных **XXIIa-c**. По данным РСА в зависимости от заместителя в *para*-положении центрального арильного кольца, наблюдаются два совершенно разных типа связывания. Так, для заместителей Cl и H в *para*-положении обнаружена изомерная форма с множественными связями в Ar'SnSnAr', 4-Cl-Ar'SnSnAr'-4-Cl, которые имеют короткие расстояния связи Sn-Sn в диапазоне от 2.64(3) до 2.66(4) Å (ср. одинарная связь Sn-Sn 2.81 Å)[61]. Напротив, введение заместителя *para* -SiMe₃ приводит к образованию изомеров с одинарной связью (расстояние Sn-Sn 3.0577(2) и 3.077(12) Å). Дистаннины **XXIIa-c** согласно данным Мессбауэровской спектроскопии имеют значения IS в диапазоне 2.60-2.91 мм/с и значения QS между 3.0 и 4.7 мм/с. Значения QS зависят от типа связывания Sn-Sn. Для **XXIIb** и **XXIIc** значения IS близки к тем, которые наблюдались ранее для терфенильных двухкоординированных станниленов [62; 63; 64; 65; 66]. В случае для **XXIIa** изомерный сдвиг значительно ниже, что говорит о меньшем объеме электронной плотности неподеленной пары на атоме олова, в результате более широкого угла C-Sn-C.

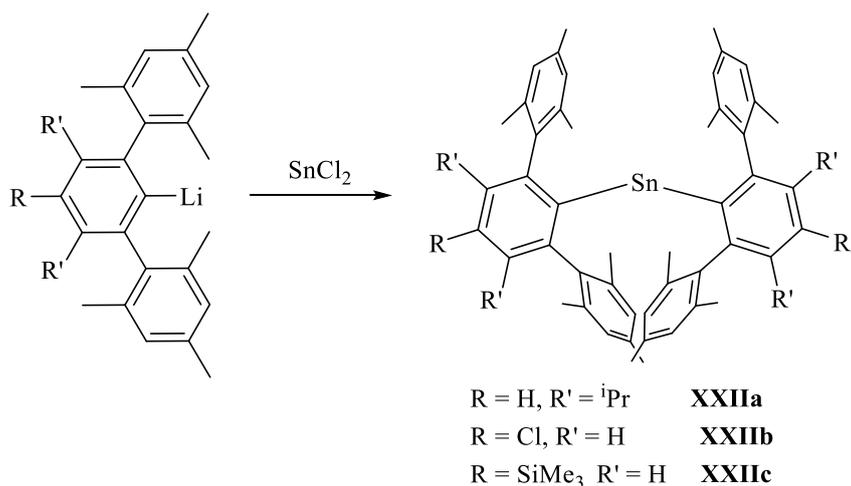


Схема XIV. Синтез станниленов **XXIIa-c**.

Бензаннулированные N-гетероциклические станнилены **XIIIa-d** были получены по реакции переаминирования между Sn[N(SiMe₃)₂]₂ и N,N'-замещенными 1,2-диаминобензолами (схема XV) [67]. Соединения **XIIIa,c,d** в твердом состоянии были охарактеризованы с помощью РСА. Станнилен **XIIIb** практически нерастворим во всех испытанных авторами растворителями. Поэтому авторами для получения информации о кристаллической структуре станнилен **XIIIb** был исследован методом Мессбауэровской спектроскопии на ¹¹⁹Sn. Мессбауэровский спектр показывает дублет с изомерным сдвигом (IS) $\delta = 2.39$ мм/с и квадрупольным расщеплением (QS) равным 1.87 мм/с. Для сравнения также был записан Мессбауэровский спектр станнилена **XIIIc** (IS = 2.43 мм/с, QS = 1.88 мм/с), который был охарактеризован с помощью РСА. На основании схожести мессбауэровских данных для **XIIIb** и

XIII_d, можно предположить, что станнилен **XIII_b** существует в твердом состоянии в сходном с **XIII_d** агрегатном состоянии с образованием лишь слабых межмолекулярных взаимодействий.

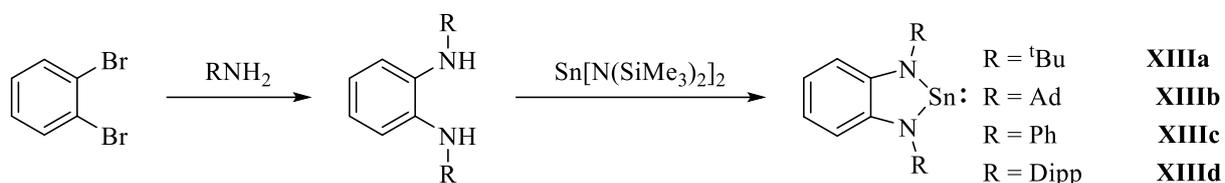


Схема XV. Синтез станниленов **XIII_a-c**.

В работе [44; 68] с помощью Мессбауэровской спектроскопии были охарактеризованы N-гетероциклических станнилены **XXIV_{a,b}** (рис. XIII). Параметры мессбауровского спектра ¹¹⁹Sn для **XXIV_a** и **XXIV_b** (изомерный сдвиг 2.27 мм/с и 2.17 мм/с; квадрупольное расщепление 2.25 мм/с и 2.28 мм/с соответственно) похожи, что говорит о несущественном влиянии размера цикла на электронное состояние олова.

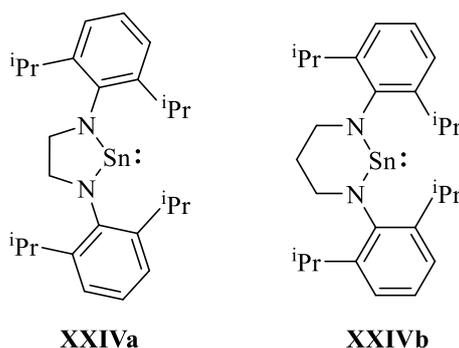


Рисунок XIII. Структура станниленов **XXIV_{a,b}**.

В продолжение исследования строения гетероциклических станниленов на основе аминифенолов в твердом состоянии, авторами работы [56] были охарактеризованы соединения **XX_b** и **XXV_{a-c}** методом Мессбауэровской спектроскопии ¹¹⁹Sn (рис XIV). Параметры изомерного сдвига (IS), так и квадрупольного расщепления (QS) находились на нижней границе диапазона, характерного для Sn (II). Для соединений **XXV_a** (IS = 2.85 мм/с), **XXV_b** (IS = 2.77 мм/с) и **XXV_c** (IS = 3.37 мм/с) в мессбауэровском спектре был найден только один пик, в отличие от **XXI_b**, в спектре которого присутствует дополнительный незначительный сигнал (вклад около 4 %), как IS, так и QS, который соответствует продуктам гидролитического разложения (оксид и/или гидроксид олова (IV)). Соединения **XXV_a** и **XXV_b**, обладающие схожим строением, характеризуются одинаковыми значениями квадрупольного расщепления (для обоих станниленов QS = 2.09 мм/с), что согласуется с данными PCA. Для катионного

комплекса **XXVc** значение $IS = 3.37$ мм/с больше, а значение $QS = 1.91$ мм/с меньше, чем у нейтральных комплексов **XXVa** и **XXVb**. Соединение **XXVc** является первым примером молекулярного катионного соединения Sn (II), которое было охарактеризовано методом Мессбаэровской спектроскопии ^{119}Sn .

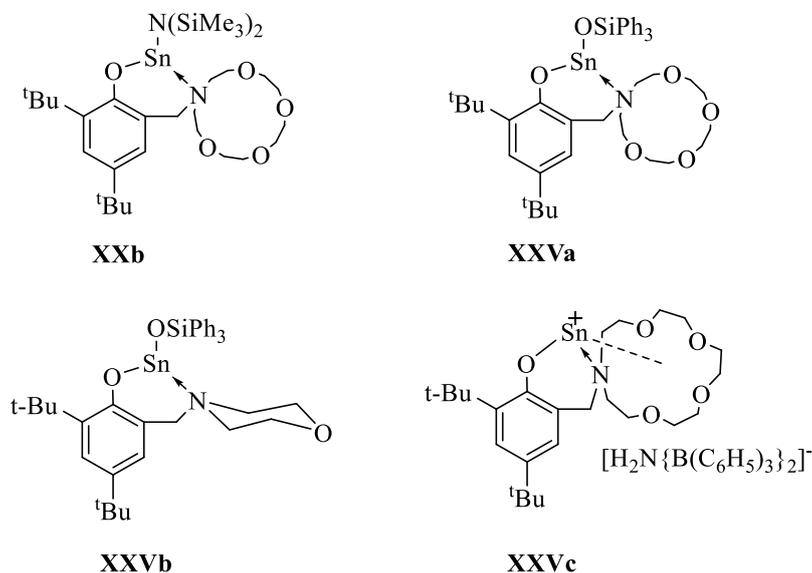


Рисунок XIV. Структура станниленов **XXb**, **XXVa-c**.

Таблица VIII. Станнилены, исследованные Мессбаэровской спектроскопией.

Соединение	IS, мм/с	QS, мм/с	^{119}Sn , (δ, м. д.)	Растворитель	РСА	Ссылка
XXI	2.65	2.74	716.3	C_6D_6	✓	[57; 58]
XXIIIb	2.39	1.87	–	–	–	[67]
XXIIIc	2.43	1.88	166.2	ТГФ- d_8	✓	[67]
XXIIa	2.194	4.412	2080.89	C_6D_6	✓	[62]
XXIIb	2.892	4.487	1890.76	C_6D_6	✓	[62]
XXIIc	2.864	4.459	1974.85	C_6D_6	✓	[62]
XXIVa	2.27	2.25	366	C_6D_6	✓	[44; 68]
XXIVb	2.17	2.28	291	C_6D_6	✓	[44; 68]
XXb	2.81	2.29	–55	C_6D_6	✓	[56]
			–57	толуол- d_8		

XXVa	2.85	2.09	-459	C ₆ D ₆	✓	[56]
XXVb	2.77	2.09	-353	C ₆ D ₆	✓	[56]
XXVc	3.37	1.91	-753	C ₆ D ₆	✓	[56]

2.4. Комплексы галлия как инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров

Химия галлия привлекает к себе все больший интерес со стороны как ученых, занимающихся фундаментальными исследованиями, ввиду общей малоизученности производных галлия, которые, однако, демонстрируют ряд полезных свойств, имеющих практическое применение, так и со стороны промышленности. Одним из главных направлений применения соединений галлия в промышленных масштабах является использование арсенида галлия в качестве полупроводника, который является частью дорогостоящих высокоэффективных солнечных элементов, детекторов и светоизлучающих устройств [69]. В этой области продолжаются исследования, направленные на поиск новых более эффективных прекурсоров, содержащих галлий, а также на оптимизацию методов получения данных соединений. Синтез новых производных галлия, которые перспективны в качестве биологически активных веществ в фармацевтике, особенно в радиофармацевтике – это еще одно важное направление развития химии соединений галлия. Противоопухолевые свойства соединений галлия были впервые описаны в 1971 г. Хартом и соавторами работы [70]. Активность производных галлия как лекарственных соединений, основывается на близости химических свойств солей Ga (III) и Fe (III), что объясняет способность галлия образовывать комплексы с белками и лигандами, связывающими белок транспорта железа в крови [71]. С другой стороны, ^{67}Ga в форме радиофармацевтических препаратов с длительным периодом полураспада используется в качестве широко распространенного диагностического средства при диагностике некоторых видов рака, инфекционных и воспалительных заболеваний в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) [72]. Важно отметить, что соли Ga (III) обладают низким профилем токсичности, поскольку они не метаболизируются живыми организмами при проглатывании или вдыхании [72].

Невысокая токсичность производных галлия открывает новые горизонты использования этих веществ. Одно из подобных применений – синтез биоразлагаемых полимеров с использованием комплексов металлов в качестве инициаторов ROP циклических сложных эфиров. На сегодняшний день дизайн структуры и получение менее токсичных инициаторов на основе комплексов переходных металлов (по сравнению с используемыми в настоящее время на основе олова), проявляющих в тоже время высокую каталитическую активность в синтезе указанных полимеров, является одной из важных задач современной химии. Производные галлия весьма привлекательны с этой точки зрения, так как являются кислотами Льюиса, и благодаря степени окисления +3 и координационному числу, достигающему 6, обладают богатым структурным разнообразием. Варьирование структуры лиганда позволяет

менять как эффективный заряд на атоме металла, так и стерическую доступность этого атома, что оказывает решающее влияние на каталитические свойства комплекса.

В группе 13 комплексы алюминия были наиболее тщательно исследованы в качестве инициаторов для ROP циклических эфиров, есть многочисленные обзоры, в которых подробно описывается прогресс в этой области за последнее десятилетие [73; 74]. Напротив, исследования, касающиеся более тяжелых комплексов металлов группы 13 (например, Ga, In), остаются малоизученными, несмотря на общеизвестную лучшую стабильность частиц Ga (по сравнению с Al) в полярной/протонной среде [75]. Данный факт представляет особый интерес, учитывая, что для любого ROP-катализатора в промышленном использовании важна устойчивость к протонным примесям.

2.4.1. Общая методика и закономерности синтеза комплексов галлия

В отличие от алкильных комплексов алюминия в ряде случаев нельзя получить алкильные производные галлия напрямую при взаимодействии триалкилгаллия и свободного лиганда, что напрямую зависит от структуры лиганда. Так авторы работы [76] обнаружили, что взаимодействие селеновых лигандов со стехиометрическим количеством GaMe_3 , ввиду невысокой нуклеофильности метильной группы, привела при различных условиях реакции к сложной смеси трудноидентифицируемых соединений, что согласуется с выводами из обзора [77]. В таких случаях получить метильные производные галлия возможно только через образование литиевой или натриевой соли соответствующего лиганда и взаимодействия этой соли с тригалогенидом галлия, приводящее к целевому соединению после реакции обмена с MeLi . Хлоридные комплексы галлия являются также отправной точкой для синтеза других производных галлия (LGaX , $\text{X} = \text{Me}$, OAlk , CH_2SiMe_3).

2.4.2. Комплексы галлия в полимеризации ROP

Хорегальдом и его сотр. [78] в 2010 г. был описан первый успешный пример инициатора на основе галлия, способного полимеризовать циклические сложные эфиры. Ранее был описан только пример комплекса галлия $(\text{BDI})\text{GaClX}$ (где $\text{X} = \text{Cl}$, OSO_2CF_3 , OSi^tBu_3 ; BDI = моноанионный β -дииминатный лиганд), который был неактивен в полимеризации с раскрытием цикла [79].

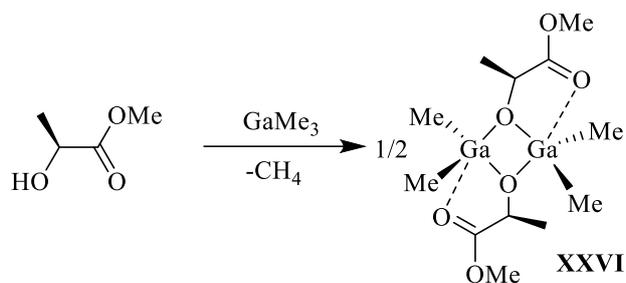


Схема XVI. Синтез комплекса галлия **XXVI**.

Соединение **XXVI** было получено с практически количественным выходом в эквимолярной реакции между Me_3Ga и (*S*)-метил лактатом. На основании рентгеноструктурного анализа соединение **XXVI** представлено в виде *S,S*-гомохирального димера с двумя кристаллографически неэквивалентными пятикоординированными галлиевыми центрами (схема XVI). Координационная сфера обоих атомов галлия имеет искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию.

Соединение **XXVI** эффективно инициирует ROP *rac*-LA с образованием узкодисперсного атактического PLA (наилучший опыт: конверсия 62%, [*rac*-LA]:[**XXVI**] = 250:1, 40°C, CH_2Cl_2 , 48 ч, $M_w/M_n = 1.1$). Примечательно, что добавление основания Льюиса, такого как γ -пиколин, к соединению **XXVI** привело к стереоселективному процессу ROP *rac*-LA с получением гетеротактически обогащенного PLA (P_r , до 78%), тем самым указывая на то, что в таких системах координация внешнего основания Льюиса с центром Ga явно выгодна.

При добавлении оснований [80] диазабициклоундецена (ДБУ) и 7-метил-1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ена (МТБД) к соединению **XXVI** происходит существенное ослабление мостика Ga–O_{алкоксид}–Ga, что оказывает влияние на стереоселективность комплекса в полимеризации ROP *rac*-LA, тем самым был получен диблочный полилактид, состоящий из изотактически и гетеротактически обогащенных блоков.

В ходе дальнейшего развития этого класса соединений были получены комплексы Ga (III), но с использованием N-гетероциклического карбена (в данном случае SIMes) в качестве внешнего основания Льюиса, что позволило получить соответствующие алкоксидные комплексы (SIMes)Ga **XXVIIa** и **XXVIIb** (схема XVII) [81]. На основании данных РСА в **XXVIIb** сильная координация лиганда SIMes с галлием вызывает значительное увеличение угла NCN (108.6 (1)°), что приводит к стабилизации соединения в мономерном виде.

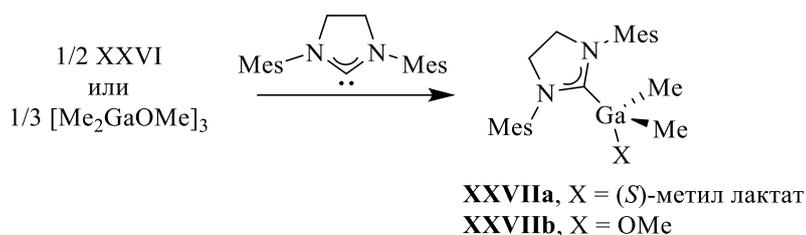


Схема XVII. Синтез комплекса галлия **XXVIIa**, **XXVIIb**.

Интересно, что соединения **XXVIIa** и **XXVIIb** продемонстрировали значительно более высокую скорость полимеризации (по сравнению с **XXVI**) в ROP *rac*-LA и, как утверждается, дают высокоизотактический PLA (наилучший опыт с **XXVIIa**: количественная конверсия, [*rac*-LA]:[**XXVIIa**] = 50:1, -20°C, CH₂Cl₂, 30 мин, M_w/M_n = 1.11, P_m > 0.99). Улучшенная активность **XXVIIa** и **XXVIIb** в ROP была обусловлена повышенной основностью фрагмента Ga-OR, а также, в случае производного лактата галлия **XXVIIa**, отсутствию координации C=O в отличие от соединения **XXVI**. Таким образом, в этих системах с лактатом галлия переключение стереоселективности с гетеро- на изоселективность может быть легко достигнута при изменении природы внешнего основания Льюиса (переход от γ-пиколина к SIMes).

Тетракоординированный комплекс Ga(III) типа (NON)GaNMe₂ **XXVIII**, в котором дианионный лиганд N,O,N-диамидоэфира задает тригонально-монопирамидальную геометрию галлиевого центра обладает высокой реакционной способностью в качестве инициаторов ROP циклических эфиров (*rac*-LA и CL) и триметиленкарбоната (TMC) [82].

Комплекс галлия **XXVIII**, был получен в результате реакции элиминирования амина Ga(NMe₂)₃ с соответствующим лигандом.

Соединение **XXVIII** инициирует контролируемую ROP *rac*-LA в мягких условиях с получением PLA с регулируемой длиной цепи (конверсия количественная, [*rac*-LA]:[**XXVIII**] = 50:1, 80°C, в растворе толуола, 1 ч, M_n = 12 390 г×моль⁻¹, M_w/M_n = 1.11). Примечательно, что активность в ROP комплекса Ga **XXVIII** выше комплекса Al на аналогичном лиганде. Также для **XXVIII** была изучена ROP *rac*-LA в присутствии соинициатора бензилового спирта (BnOH), было установлено, что иницирующая система **XXVIII**/BnOH (в соотношении 1:5) количественно полимеризует до 600 экв. ε-CL в течение 3 ч при комнатной температуре в CH₂Cl₂ (M_n = 12 507 г×моль⁻¹, M_w/M_n = 1.05).

Близкородственный комплекс галлия **XXIX** не проявляет активности в процессе ROP, вероятнее всего, из-за стерических факторов: в молекуле присутствуют два довольно коротких контакта Ga←F(*o*-C₆F₅), что препятствует подходу мономера к галлиевому центру [82; 83] (схема XVIII).

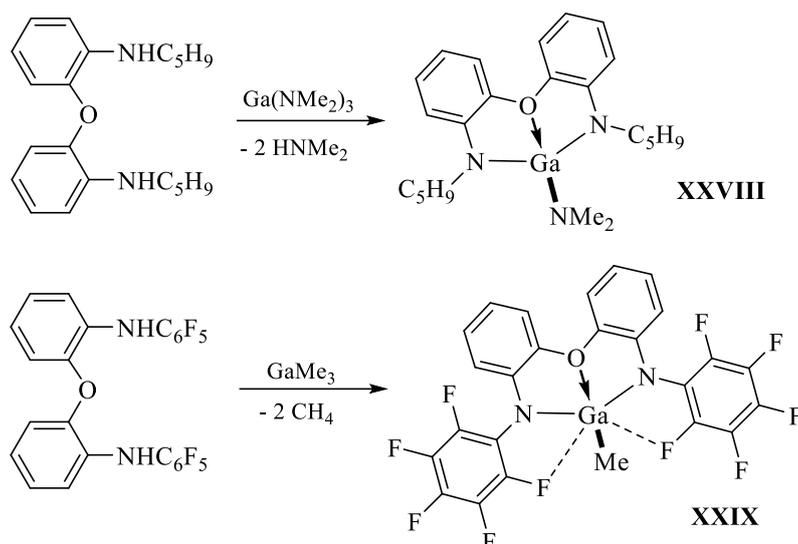


Схема XVIII. Комплексы галлия **XXVIII** и **XXIX**.

Успешные результаты и выводы о том, что комплексы галлия (**XXVIII**) обладали более высокой реакционной способностью в ROP по сравнению с аналогичными комплексами галлия, сподвигли авторов работы [84] к синтезу и изучению реакционной активности комплексов Ga **XXXa** и **XXXb**. Ранее авторы сообщали о серии бис(8-хинолиolato)алюминий этильных комплексов, которые в присутствии изопропилового спирта были эффективными изоселективными инициаторами ($P_m = 0.76$) в ROP *рац*-LA [85].

Комплексы бис(8-хинолиolato)хлорида галлия **XXXa** и **XXXb** были получены в результате взаимодействия лигандов **a** и **b** с хлоридом галлия (III) в толуоле при 25 °C (схема XIX). Соединения были выделены в виде желтых кристаллических твердых веществ.

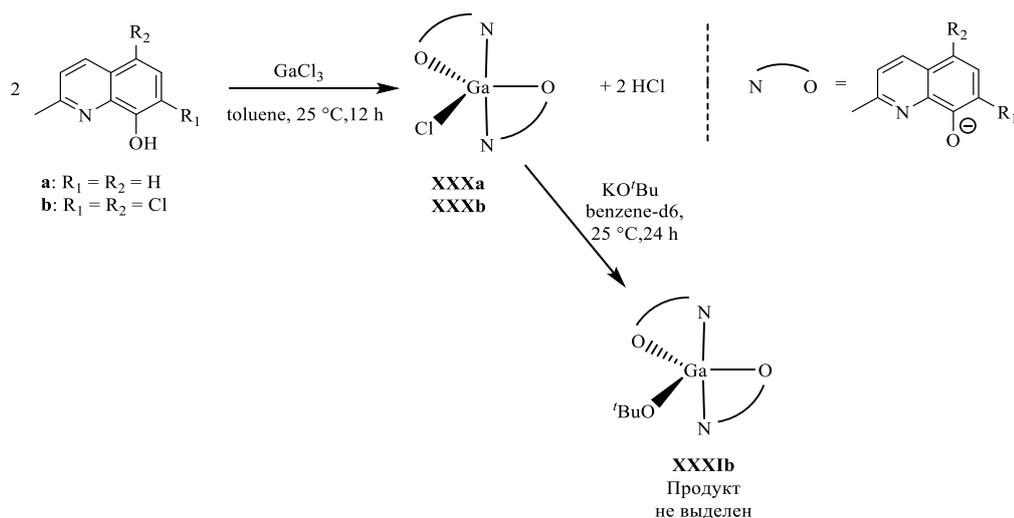


Схема XIX. Синтез комплексов галлия **XXXa,b** и **XXXIb** на основе лигандов N,O - типа.

Соединения **XXXa** и **XXXb** были исследованы в качестве инициаторов ROP *рац*-LA (1 М раствор LA в ТГФ, 298 К, 20 ч), но не проявили активности. Это согласуется с выводами других

исследователей о том, что комплексы галогенидов металлов редко являются эффективными инициаторами, по-видимому, из-за высокой прочности связи M–Cl (481 кДж×моль⁻¹ против 285 кДж×моль⁻¹ для Ga–O) [79].

Для синтеза активных инициаторов комплексы хлорида галлия подвергали дальнейшей реакции с образованием новых алкоксидных и амидных комплексов. Таким образом, были предприняты попытки проведения различных реакций метатезиса солей с соответствующими солями калия (схема XIX). Все реакции соединения **XXXa** и **XXXb** с *трет*-бутилатом калия, этилатом калия или бис(триметилсилил)амидом калия привели к смеси продуктов. Реакция между **XXXb** и *трет*-бутилатом калия дает желтый порошок, спектр ¹H ЯМР которого указывает на присутствие желаемого алкоксидного комплекса **XXXIb** и второго комплекса, содержащего только хинолинолатные фрагменты, монокристалл которого авторам удалось выделить. По данным РСА было установлено, что продукт представляет собой димерный комплекс с оксо-мостиками [(L₂Ga)₂(μ-O)], который образовался из-за нежелательного окисления целевого алкоксидного комплекса **XXXIb**. Авторы предположили, что кислород/вода, необходимые для такой реакции разложения, возникают из остаточного кислорода/воды в растворителях из реакции или при съемке ЯМР спектра. Также они отмечают, что одни и те же растворители успешно применялись для выделения алкильных комплексов алюминия и галлия без какого-либо подобного разложения, что свидетельствует о высокой чувствительности производных алкоксидов. Чистый алкоксидный комплекс **XXXIb** был приготовлен в результате реакции в пробирке ЯМР с краном Юнга и центрифугированием для удаления побочного продукта KCl. Спектр ¹H ЯМР показывает, что все хинолиновые сигналы сдвинуты в более низкое поле, и, кроме того, синглет при 1.17 м.д. с относительным интегралом 9 подтверждает присутствие *трет*-бутоксидов.

В качестве альтернативы комплексам алкоксида галлия алкильные комплексы галлия [L₂GaR] (R = алкил) рассматривались как подходящие прекурсоры для дальнейшей реакции протонолиза с различными спиртами. Реакция 2 эквивалентов лигандов **a** и **b** с триметилгаллием приводило только к образованию монолигандных комплексов **XXXIIa** и **XXXIIb** (схема XX). Важно отметить, что реакцию проводили в тех же условиях, которые ранее позволили выделить бислигандные алюминий этильные комплексы [L₂AlEt] [85]. Изменение условий, например, путем использования более полярных растворителей, таких как ТГФ или пиридин, приводило исключительно к образованию того же монолигандного продукта. **XXXIIIb** был получен только при кипячении в растворе толуола с выходом 25%.

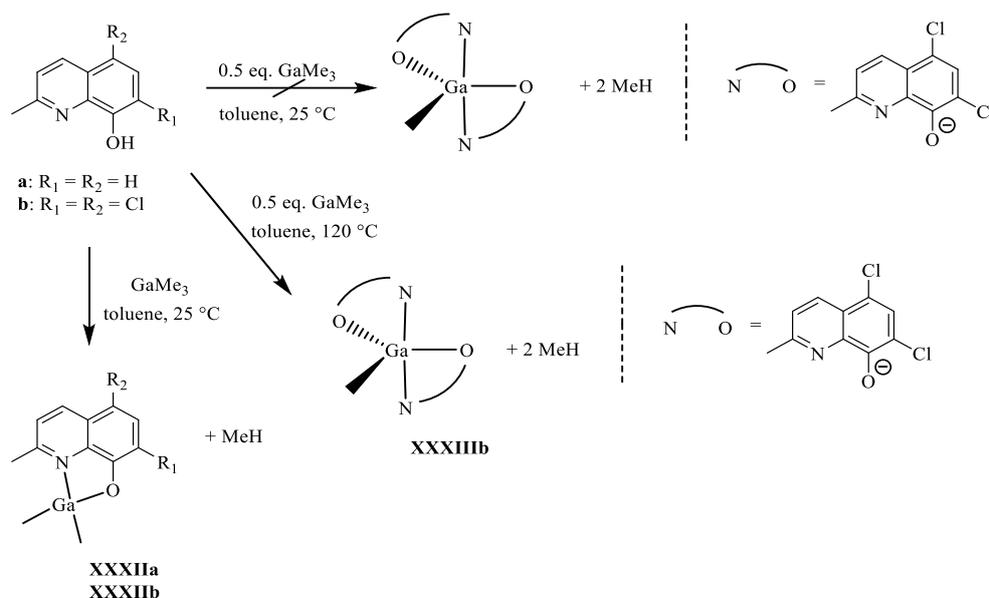


Схема XX. Синтез комплексов галлия **XXXIIa,b** и **XXXIIIb**.

Кристаллы соединений **XXXa** и **XXXb**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были выращены из растворов толуола и бензол-*d*₆/гексан соответственно. Обе молекулы имеют пентакоординированные центры галлия с одинаковой искаженной тригонально-бипирамидальной координационной геометрией. Большее отклонение **XXXb** относительно **XXXa** от тригонально-бипирамидальной геометрии связано со стерическим объемом трет-бутоксидной группы.

Соединения **XXXIb**, **XXXIIa, b** и **XXXIIIb** были изучены в качестве инициаторов в ROP *rac*-LA. Полимеризацию осуществляли в толуоле при 75 °C с добавлением соинициатора ⁱPrOH. ($[rac\text{-}LA] = 1 \text{ M}$, $[I] = 0.01 \text{ M}$). Активность инициаторов изменялась следующим образом: **XXXIIIb** > **XXXIIa** > **XXXIb**. В случае же комплекса **XXXIb** полимеризация проводилась в отсутствие ⁱPrOH, конверсия мономера достигла 91% за 51 ч., такая скорость была схожа с ранее описанными аналогичными алюминиевыми инициаторами [78; 82; 85]. Авторы предполагают, что повышенная активность соединений галлия связана с пониженной Льюисовской кислотностью Ga, которая приводит к более слабой или более лабильной алкоксидной связи галлия. В дополнение комплекс Ga также демонстрирует высокую изоселективность и хороший контроль полимеризации (в сравнении с аналогом Al).

Взаимодействие три-трет-бутилгаллия с различными бис(имино)фенолятными лигандами в стехиометрическом соотношении 1:1 в сухом толуоле при комнатной температуре привело к образованию гетеролептических комплексов **XXXIVa-d** (схема XXI). Комплекс галлия **XXXV** был получен в случае добавления избытка GaCl₃ к соответствующему лиганду в сухом толуоле. Комплексы **XXXIVb** и **XXXIVd** мономерны в твердой фазе (КП – искаженный тетраэдр). Рентгеноструктурный анализ монокристалла **XXXV** показал, что он кристаллизуется

в орторомбической пространственной группе $P2_12_12_1$ с четырьмя молекулами, присутствующими в элементарной ячейке. На основе данных РСА можно сказать, что **XXXV** существует в виде катион-ионных ионных пар. Это согласуется с существованием дискретного аниона $[GaCl_4]^-$ вместе с соответствующим лигандом в качестве противокатиона. Для комплексов **XXXIVa-d** были проведены полимеризационные исследования с использованием *рац*-LA в качестве мономера (полимеризация проводилась в массе, при температурах 140 °С). В ходе полимеризации PDI полимеров варьировалось в пределах от 1.02 до 1.08, также наблюдалось хорошее соответствие между $M_{теор}$ и $M_{гпх}$ при загрузках мономера до 2000. Каталитическая активность уменьшалась в следующем порядке: **XXXIVd**>**XXXIVc**>**XXXIVb**>**XXXIVa**. Данные комплексы при полимеризации *рац*-лактида приводят к образованию изотактического полилактида ввиду наличия двух объемных групп, непосредственно связанных с металлическим центром [86].

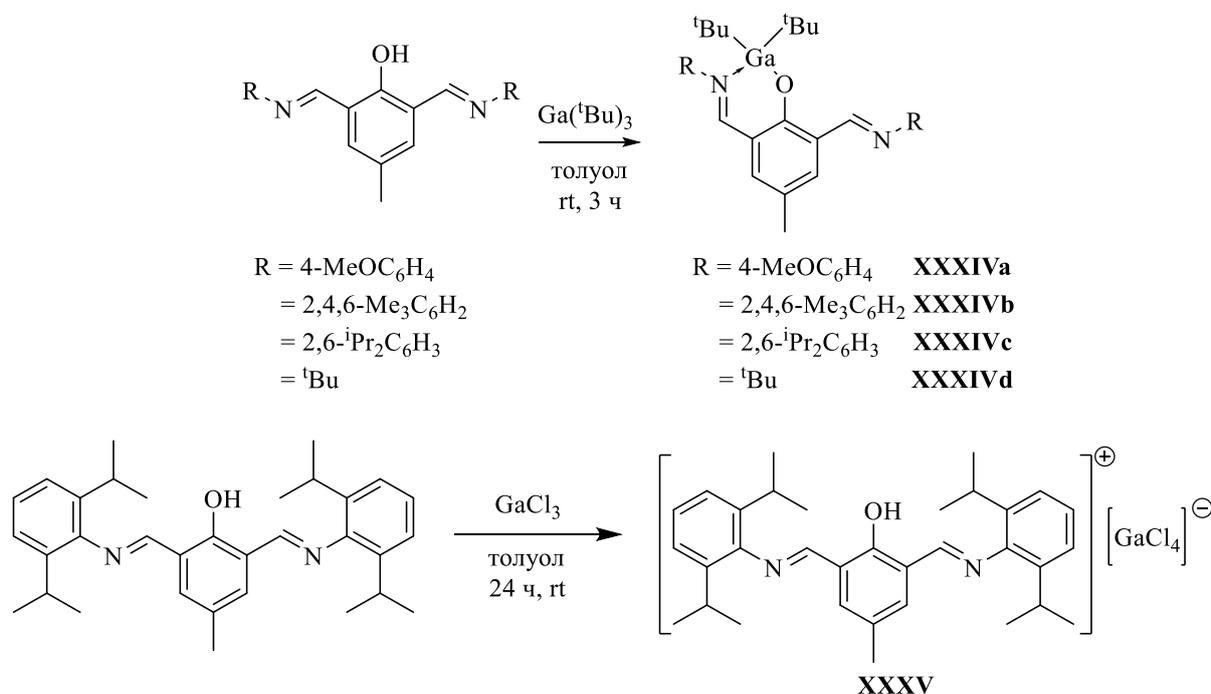


Схема XXI. Синтез комплексов **XXXIVa-d** и **XXXV**.

Аминофенолы, используемые в качестве лигандов для комплексов галлия, являются очень привлекательными из-за их многофункциональности. Группы OH и NH могут реагировать с алкилгаллиевыми соединениями с отщеплением алкильных групп и образованием связей кислород-металл и азот-металл. Кроме того, атомы кислорода и азота способны координироваться с металлическими центрами. Аминофенольные звенья могут также действовать как хелатирующие лиганды или являться мостиками между металлическими центрами.

При взаимодействии ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ с аминифенольными лигандами в молярном соотношении 1:1 [87] были получены мономерные комплексы галлия: $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{L}'\text{H})]$ (**XXXVI**) и $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{L}''\text{H})]$ (**XXXVII**) (схема XXII).

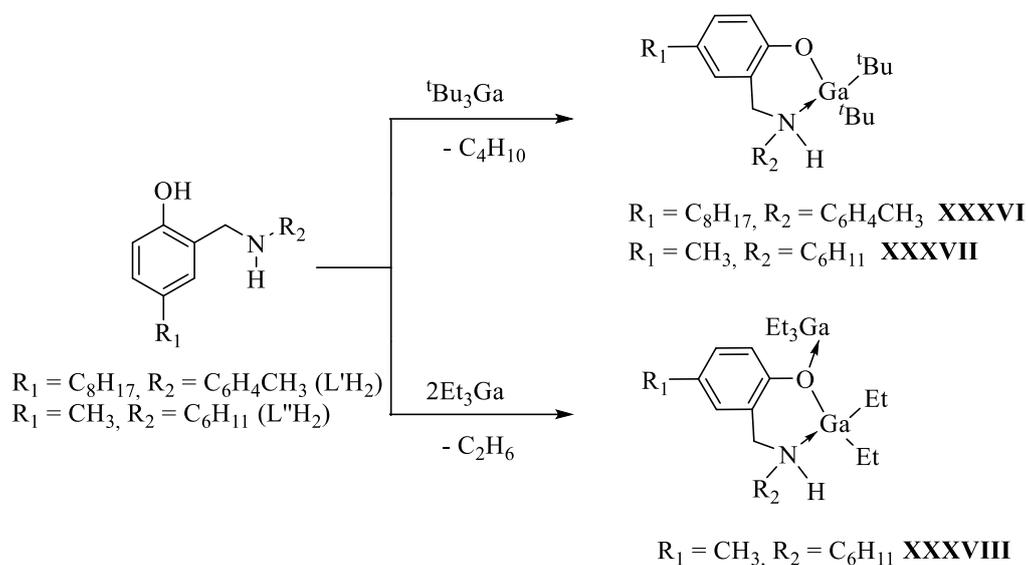


Схема XXII. Синтез аминифенольных комплексов галлия **XXXVI-XXXVIII**.

Стоит отметить, что замена исходного алкилгаллиевого производного ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ на R_3Ga ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) приводит в реакции аминифенолов $\text{L}'\text{H}_2$ и $\text{L}''\text{H}_2$ с R_3Ga ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) к смеси трудноидентифицируемых соединений. Авторам удалось выделить и охарактеризовать только один этильный комплекс галлия $\text{Et}_2\text{Ga}(\text{L}''\text{H})\text{Et}_3\text{Ga}$ (**XXXVIII**) (схема XXII). Анализ ЯМР-спектров производного этилгаллия **XXXVIII** подтвердил структуру этого соединения. По данным РСА в элементарной ячейке комплекса галлия **XXXVIII** присутствуют две независимые молекулы А и В. Молекула состоит из одного фрагмента хелатирующего лиганда $\text{L}''\text{H}$, звена Et_2Ga (А) и молекулы Et_3Ga (В), координированной с атомом кислорода лиганда.

Каталитическая активность для комплексов **XXXVI-XXXVIII** была исследована в ROP $\varepsilon\text{-CL}$ ($110\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии, а также без добавления бензилового спирта). Согласно результатам, каталитическая активность **XXXVIII** выше **XXXVII**, а комплекс **XXXVI** продемонстрировал полное отсутствие каталитической активности. Получаемые полимеры характеризуются узким индексом полидисперсности ($M_w/M_n = 1.30$).

В работе [88] были получены алкоксиды галлия на основе диаминофенолов и лигандов саленового типа для прямого сравнения с индиевыми катализаторами с аналогичными лигандами. На основе лигандов саленового типа $(\pm)\text{-H}_2(\text{ONNO})$ авторы получили хлоридный комплекс $(\text{ONNO})\text{GaCl}$, $(\pm)\text{-XXXIX}$ (схема XXIII). Дальнейшее взаимодействие $[\text{ONNO}]\text{GaCl}$ с одним эквивалентом KOEt приводит к образованию алкоксидных комплексов $[\text{ONNO}]\text{Ga}(\text{OEt})$. Альтернативным методом, комплекс $(\pm)\text{-XL}$ может быть получен с лучшим общим выходом,

если не выделять промежуточно образующийся хлоридный комплекс галлия, а сразу провести реакцию до полного превращения в целевой комплекс **XL** в присутствии избытка KOEt.

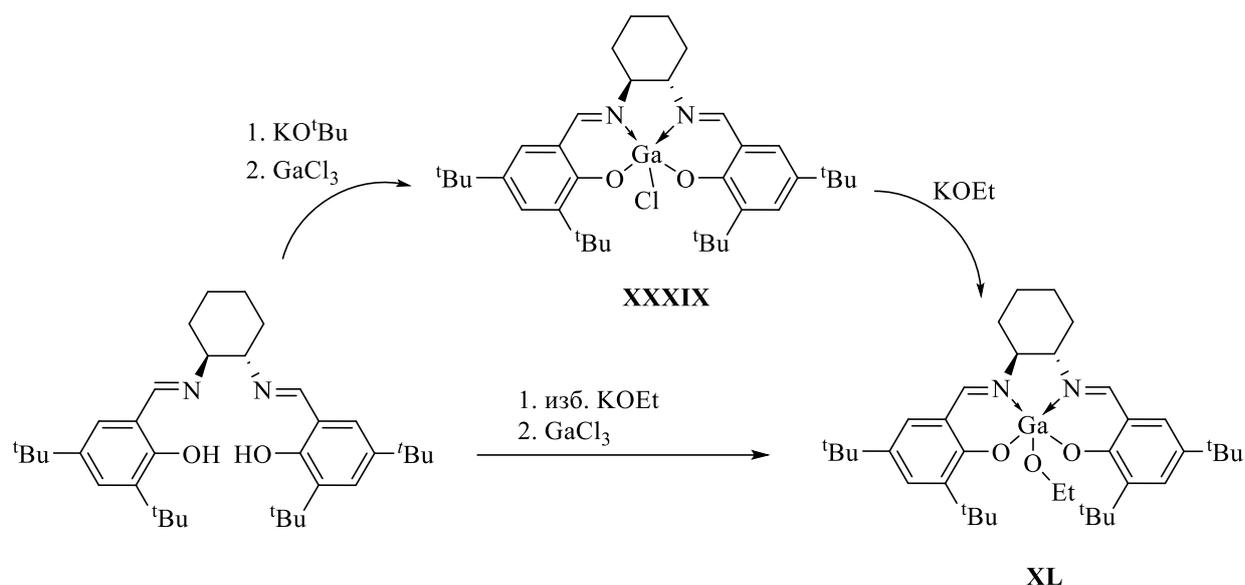


Схема XXIII. Пути синтеза (±)-**XXXIX** и (±)-**XL**.

Дихлоридные комплексы галлия **XLI**, **XLII** были получены в результате реакции метатезиса между дикалиевой солью лиганда K(NNO) и (±)-K(NNO) и GaCl₃. В отличие от их аналогов индия, [89; 90; 91; 92; 93] дихлорогаллиевые комплексы **XLI** и (±)-**XLII** не реагируют с KOEt при комнатной температуре (схема XXIV). При добавлении бензилата калия комплексы **XLI** и (±)-**XLII** образуют смесь веществ, независимо от используемых условий, однако из реакционной смеси был выделен монокристалл целевого продукта (схема XXV).

По данным РСА комплекс галлия (продукт **XLII** с VnOH) мономерен. КП атома металла – искаженная тетрагональная пирамида. Стоит отметить, что аналогичные комплексы индия неизменно представляют собой димеры с алкокси-мостиками и октаэдрическими центрами, ввиду большого ионного радиуса [89; 90; 91; 92; 93].

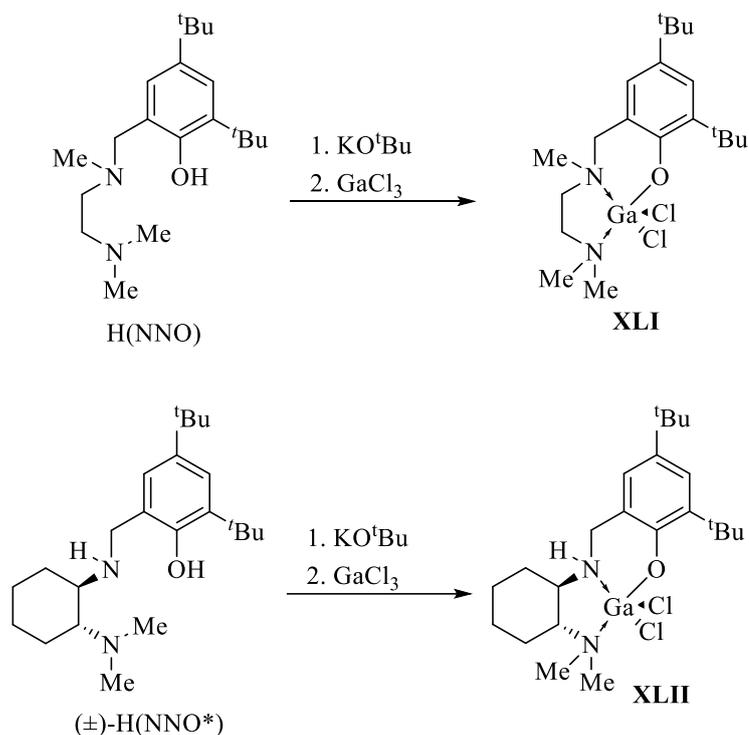


Схема XXIV. Получение диаминофенольных комплексов галлия **XLI** и **XLII**.

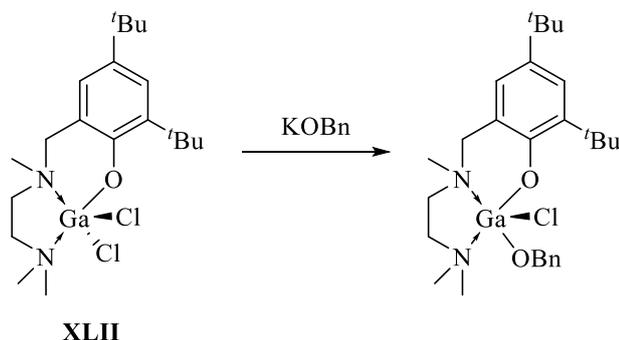


Схема XXV. Синтез $(\text{NNO})\text{Ga}(\text{Cl})(\text{OBn})$.

Комплекс галлия $(\pm)\text{-XLII}$ показывает низкую активность в ROP LA (7 дн., без соинициатора, толуол, 100 °C, $M_w/M_n = 1.5$, конверсия 81%). Комплекс **XLII** оказался не активен для полимеризации ϵ -капролактона. Реакции в различных растворителях, а также увеличения температуры полимеризации до 100°C, не привели к получению поликапролактона.

Реакция лигандов **a-f** со стехиометрическим количеством GaMe_3 во всех случаях приводила к сложной смеси соединений при различных условиях реакции. Выделение амина, в случае $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (по сравнению с GaMe_3) в качестве предшественника Ga (III), позволило осуществить прямой синтез соответствующих (саленовых) комплексов Ga – NMe_2 при комнатной температуре (**XLIIIb-d** и **XLIIIe-f**; Схема XXV). Данные ЯМР для **XLIIIb-d** и **XLIIIe-f** согласуются с ожидаемыми структурами, в частности с C_3 -симметрией для этиленовых и CH_2 -

СMe₂-CH₂-связанных производных салена, как сообщалось для родственных соединений Salen-Ga и Salen-Al [94; 95; 96]. Данные ЯМР также согласуются с присутствием фрагмента Ga-NMe₂ для **XLIIIb-d** и **XLIIIf** (¹H ЯМР-синглет 2.32-2.71 м.д.).

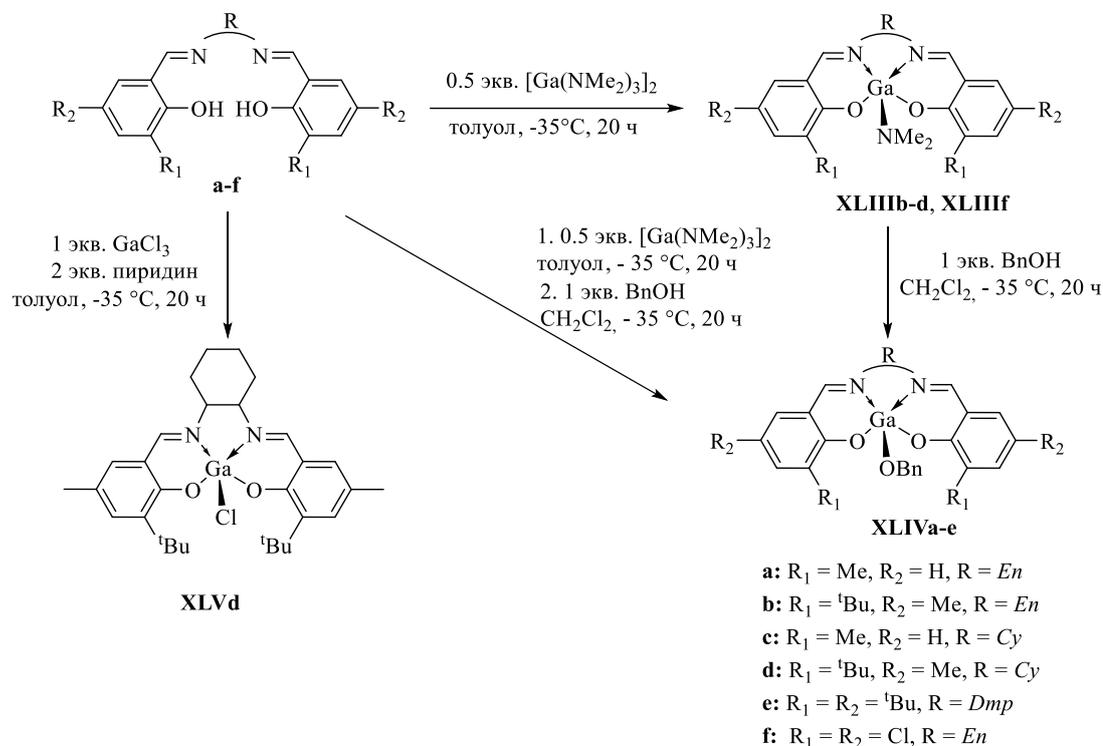


Схема XXV. Синтез комплексов галлия саленового типа.

Бензилоксидные комплексы (сален)галлия **XLIVa-e** [76] были получены взаимодействием BnOH и соответствующими амидными комплексами (сален)галлия (**XLIIIa-e**), все они были выделены с умеренными выходами в виде аналитически чистых желтых твердых веществ (схема XXV).

Авторами также была оценена активность комплексов галлия **XLIIIf** и **XLIVa-e** по отношению к *rac*-LA и ε-CL. Комплексы **XLIVa-c**, **XLIVe** и **XLIIIf** инициировали контролируемую ROP *rac*-LA (толуол, 90 °C, конверсия от 40 до 95%) с получением изотактически обогащенного PLA (P_m = 0.68-0.77) и узкими MMP (1.10-1.16). Напротив, ROP лактида, инициируемого **XLIVd**, приводил к гетеротактически обогащенному PLA (P_m = 0.38). Активность комплексов Ga изменяется в ряду: **XLIIIf**/BnOH ≈ **XLIVa** > **XLIVe**/BnOH > **XLIVc** > **XLIVd** > **XLIVb**.

Комплекс **XLIVa** как и в случае *rac*-LA, также легко инициирует полимеризацию ε-CL ([ε-CL]₀ = 1 М, 2 ч., толуол, 90 °C, конверсия 93%) с получением узкодисперсного PCL (M_w/M_n = 1.19).

3. Обсуждение результатов

Хорошо известно, что наиболее частое прикладное применение металлоорганических производных заключается в использовании их в органическом синтезе: как в качестве реагентов, так и в качестве катализаторов. Типы реакций, в которых используются комплексы металлов в качестве катализаторов, крайне разнообразны: реакции кросс-сочетания, полимеризация различных органических мономеров и многие другие. В связи с этим одним из основных направлений исследований в области элементоорганической химии является создание новых лигандных систем, способных фиксировать для металлического центра заданную геометрию, являющуюся оптимальной для целевого каталитического процесса. В первую очередь, требования к структуре и электронному строению органических лигандов зависят от природы атома металла в комплексе, и, конечно же, от типа каталитического процесса. К примеру, решающее влияние на активность комплекса в ROP циклических сложных эфиров и на свойства получаемых полимеров оказывает дизайн лиганда при условии, что металл в принципе активен в подобного рода процессах. Варьируя структуру лиганда, с одной стороны можно управлять эффективным зарядом на атоме металла, а с другой – некоторое увеличение стерической нагруженности лиганда обычно приводит к фиксации комплекса в виде мономерной структуры, которые, как правило, проявляют высокую активность по причине большей доступности каталитического центра для атаки органическим мономером. В то же время слишком нагруженные лиганды могут уменьшить активность комплекса, если они создают затруднения для атаки металлического центра мономером. Поэтому актуальным с точки зрения фундаментальных исследований является продолжение изучения влияния строения лиганда на геометрию координационного полиэдра атома металла и на активность комплекса.

В качестве металлов (металлоидов) для получения комплексов и последующего изучения строения, а также каталитической активности в ходе данной работы были выбраны элемент 4 группы титан (степень окисления +4), элементы 13-й группы алюминий, галлий (степень окисления +3), элементы 14-й группы германий, олово (степень окисления +2). Безусловно, для каждой группы из представленных выше элементов требуются лиганды определенного дизайна. В данной работе были использованы лиганды ONO-, ONNO-типа. К соединениям ONO-типа относятся хорошо известные аминокислоты, которые ранее не использовались в химии галлийсодержащих соединений, а также пиридинсодержащие диспирты и фенолы, которые в данной работе были использованы для получения комплексов алюминия, галлия, титана, германия и олова. Указанные лиганды ONO-типа связываются с атомом металла двумя ковалентными связями (O-) и одной координационной (N-). Соединения ONNO-типа

представлены в данной работе 1,10-фенантролинсодержащих диспиртов, на основе которого были получены производные алюминия, титана, германия и олова.

3.1. Синтез лигандов

3.1.1. Синтез аминобисфенолов

Аминобисфенолы, прочно вошедшие в практику синтетической химии комплексов металлов, до сих пор не использовались для синтеза комплексов галлия. Хотя аналогичные комплексы на основе ближайшего аналога галлия – алюминия – активно исследовались как инициаторы ROP [97]. Важным моментом при выборе данных лигандов являются довольно простой синтез лигандов и, что особенно важно, возможность варьирования заместителей в лиганде.

Аминобисфенольные лиганды ONO-типа **1-3** были получены с использованием реакции Манниха по описанной ранее методике при кипячении водно-метанольного (или водного раствора в случае **3**) раствора этиламина, формальдегида и соответствующего фенола с удовлетворительными выходами (рис. 1).

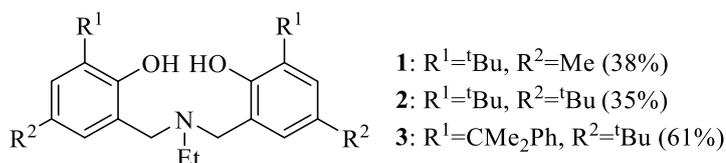


Рисунок 1.

Ранее в нашей научной группе было установлено, что данная реакция оказалась чувствительной к природе заместителей (в частности, к изменению объема заместителя) в феноле и осложняется образованием нежелательных продуктов замыкания цикла – бензоксазинов, что приводит к низким выходам целевых продуктов. Поэтому лиганд **3**, содержащий объемный кумильный заместитель в α -положении к OH-группе, удастся получить только при замене растворителя: водно-метанольной смеси на воду.

3.1.2. Синтез пиридинсодержащих диспиртов и дифенолов

Вторая группа лигандов представляет собой диспирты, полученные из 2,6-лутидина (**5**, **6**), а также пиридинсодержащие лиганды на основе фенола (**13-15**) (рис.2). Мы полагали, что подобные системы смогут эффективно стабилизировать наиболее приемлемую для полимеризации геометрию комплексов алюминия, галлия, титана, германия и олова.

Так нами были получены последовательной обработкой 2,6-лутидина *n*-BuLi и циклогексаноном ранее неохарактеризованные лиганды **5**, **6** (схема 1). Результаты представлены в работе [98].

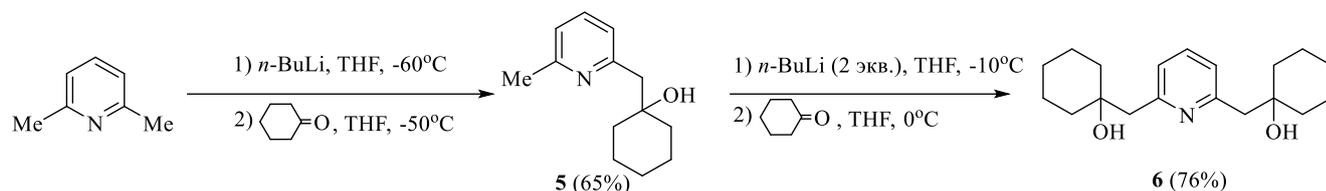
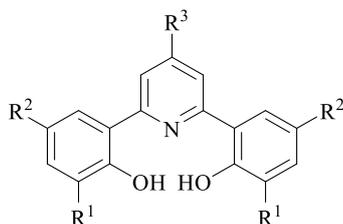


Схема 1. Синтез лигандов **5**, **6**.

Далее мы получили серию пиридинсодержащих лигандов на основе фенолов. Синтезированные лиганды **13-15** различаются стерическим объемом заместителей (H, Me и ^tBu соответственно) в *орто*-положении относительно гидроксильной группы, то есть в непосредственной близости от каталитического центра (атом металла в комплексе). Лиганды этого типа использовались для получения производных Ti [99], Zr [99], Mo [100], W [100], Cu [101], Al [102].



13: R¹=H, R²=Me, R³=Ph

14: R¹=Me, R²=Me, R³=Ph

15: R¹=^tBu, R²=^tBu, R³=H

Рисунок 2.

Синтез новых лигандов **13** и **14** включал в себя несколько последовательных стадий (схема 2). Ключевой стадией всего синтеза была реакция Кренке [103] - получение замещенных пиридинов из двух структурных фрагментов: α,β -непредельного кетона и кетона, содержащего метиленаммонийную функцию.

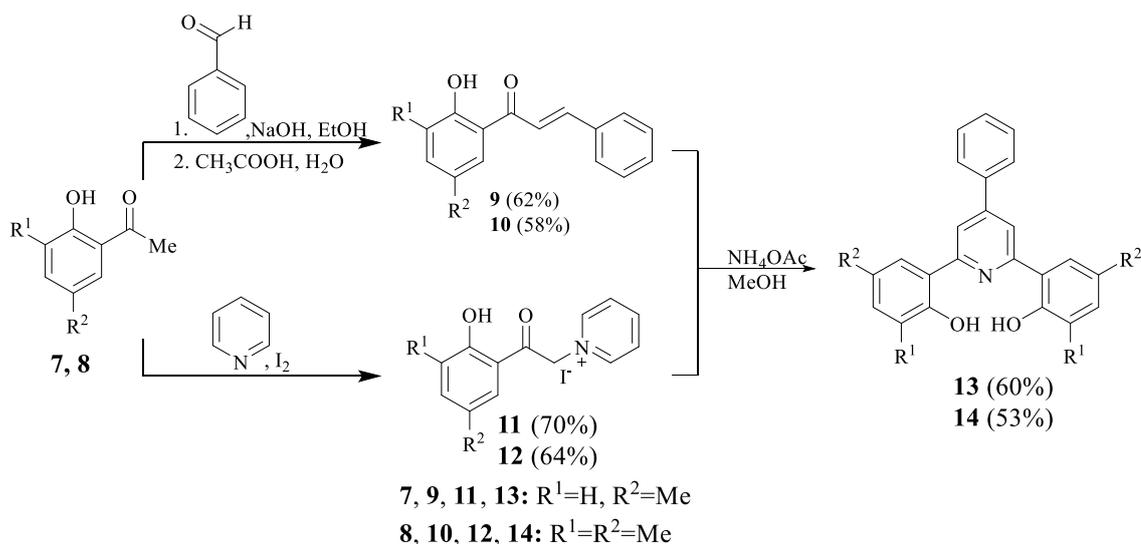


Схема 2. Синтез лигандов **13** и **14**.

Важным интермедиатами для синтеза лигандов **13** и **14** (схема 2) являлись *орто*-ацетилфенолы **7**, **8**, которые были получены согласно литературным данным [104; 105].

При получении целевых халконов **9** и **10** из ацетофенона в стандартных условиях, описанных в литературе (конденсация в сильнощелочной среде, обработка реакционной смеси соляной кислотой) [106], в качестве побочного продукта был выделен хромон, который образуется в результате внутримолекулярной реакции Михаэля. Были оптимизированы условия реакции образования халконов на примере соединения **9**. В результате установлено, что процесс присоединения по Михаэлю происходит, если на любом этапе реакции, в том числе и при выделении реакционной смеси, pH среды становится меньше 5. Минимальное содержание количества соединения **9a** в реакционной смеси, которое удалось достигнуть, составляет 14% (схема 3).

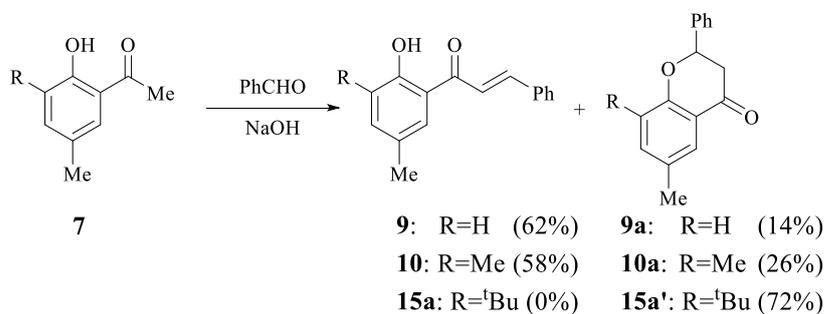


Схема 3.

Следует отметить, что с точки зрения трудозатрат и стоимости реагентов этот метод синтеза 2,6-бис(2-гидроксифенил)пиридинов является оптимальным, однако при попытке использовать метод Крёнке для синтеза стерически более затрудненных лигандов мы

обнаружили, что конденсация ацетилфенола с бенальдегидом приводит к продукту внутримолекулярной реакции Михаэля в качестве основного продукта, и поэтому целевой продукт не может быть получен. Лиганд **15** был получен по ранее описанной методике [99] с использованием реакции кросс-сочетания 2,6-дибромпиридина с соответствующим защищенным бромфенолом (реакция Негиши) с последующим удалением защитной метоксиметильной группы.

3.1.3. Синтез замещенных фенантролинов

Третья группа лигандов представляет собой тетраденатные замещенные фенантролины **22-29**, содержащие в положениях 2 и 9 гидроксиэтильные группы с заместителями различной стерической нагруженности. Фенантролиновый фрагмент лиганда представляет собой жесткую плоскую структуру, в которых атомы азота способны к совместному трансаннулярному взаимодействию с атомом металла.

Ключевым интермедиатом для этих соединений являлся дихлорфенантролин **18** (схема 4). Соединение **16** было получено в результате реакции Конрада-Лимпах (конденсация ариламинов с β -кетозэфирами). Кетозэфиры содержат карбонильные группы двух типов, ароматические амины конденсируются с наиболее активной карбонильной компонентой кетона. В тоже время, стоит отметить, что в зависимости от условий реакции атака аминогруппы может происходить как по кетонному карбонилу (кинетически контролируемый процесс, который протекает при низких температурах ($\sim 20^\circ\text{C}$)), так и по сложноэфирной группе (термодинамически контролируемый процесс, проходит при $110-140^\circ\text{C}$) [107]. В ходе реакции внутримолекулярной циклизации соединения **16** был выделен с приемлемым выходом 2,9-диметил-1,10-фенантролин-4,7-дион **17**. Дальнейшее кипячение соединения **17** в POCl_3 привело к получению соединения **18**.

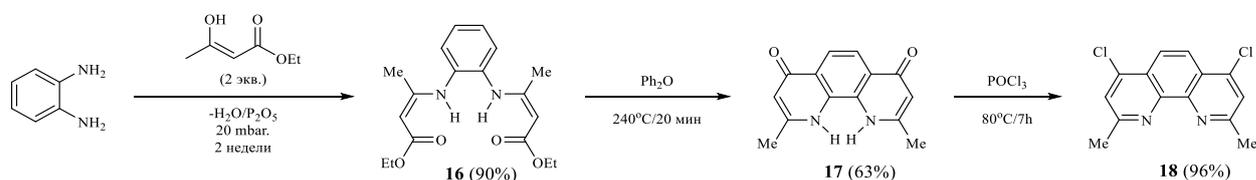


Схема 4. Синтез 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролина **18**.

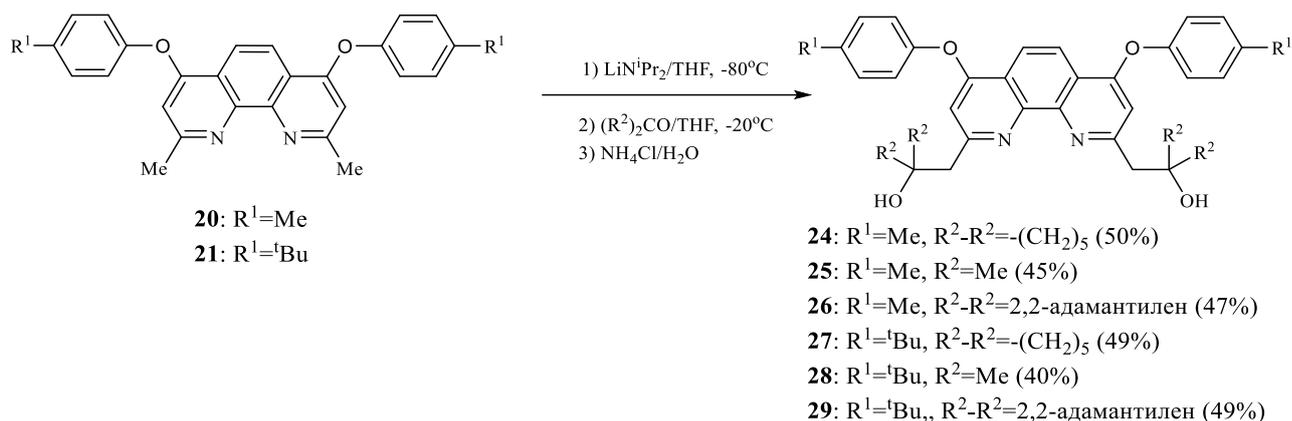


Схема 7. Литирование замещенных фенантролинов.

В случае лигандов **26** и **29**, отщипку производили в две стадии, сначала удалили избыток адамантанона с помощью колоночной хроматографии, затем остаток перекристаллизовали из смеси этилацетат/ацетонитрил.

Литирование **20**, **21** *n*-бутиллитием привело к образованию смеси неидентифицируемых соединений, вероятно, вследствие координации *n*-бутиллития к фенантролиновой системе.

Структура диспирта **27** была изучена методом РСА (рис. 3), и, по данным банка CCDC, это первое подобное исследование структуры диспиртов 1,10-фенантролинового ряда. В кристалле диспирта **27** наблюдаются две прочные внутримолекулярные водородные связи O—H···N, а межмолекулярные связи типа O···H—O отсутствуют. Аналогичный тип связывания был найден в родственных диспиртах пиридинового ряда 2,6-ди-(HO—A—CH₂)₂C₃H₃N (A = CPh₂, C(4-FC₆H₄)₂) [108; 109].

В то же время в адамантиленовом диспирте 2,6-ди(OH—A—CH₂)₂C₃H₃N (A = 2,2-адамантилен) найдены как прочные внутримолекулярные водородные связи типа O—H···N, так и межмолекулярные связи O···H—O-типа [110].

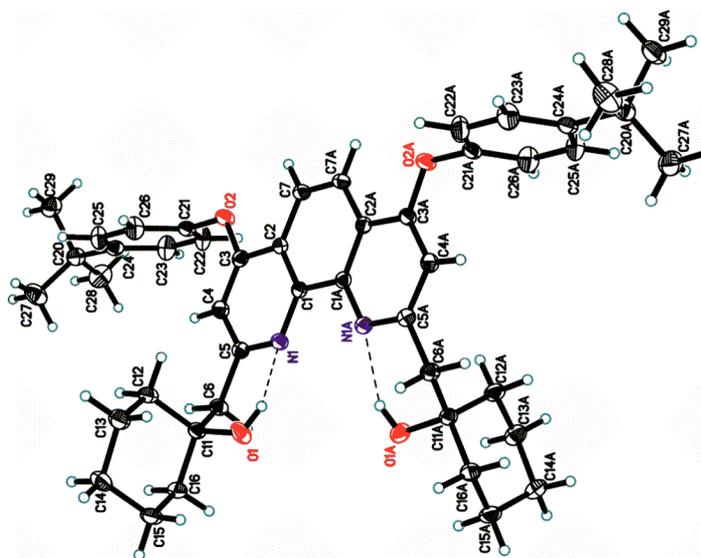


Рисунок 3. Молекулярная структура **27**. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: O(1)-H(1) 0.81(2), O(1)-C(11) 1.4386(16), O(2)-C(3) 1.3644(16), C(11)-O(1)-H(1) 107.3(14).

3.2. Синтез и исследование строения комплексов

Большая библиотека полученных лигандов различной дентатности и стерической нагруженности позволила подойти индивидуально к синтезу комплексов металлов (металлоидов). На основе представленных лигандов были синтезированы производные элементов 14 группы (германий, олово), 13 группы (алюминий, галлий) и 4 группы (титан).

При выполнении синтетических экспериментов особое внимание уделялось изучению влияния структуры лиганда на геометрию и электронную структуру комплексов, а также на каталитическую активность в реакциях полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров и циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам.

3.2.1. Комплексы германия и олова

Одним из важных классов соединений металлоорганической химии являются «тяжелые» аналоги карбенов: гермилены, станнилены, которые часто называют тетриленами (по общему названию элементов 14-й группы таблицы Менделеева - тетрагены) [111; 112]. Нестабилизированные тетрилены являются электронодефицитными, поэтому они легко вступают в реакции внедрения и циклоприсоединения, в ходе которых повышают степень окисления до +4, тем самым атом элемента 14-й группы в полученном соединении

соответствует правилу октета. Альтернативным способом стабилизации электронодефицитной молекулы является образование атомом элемента 14-й группы дополнительных донорно-акцепторных внутримолекулярных или межмолекулярных связей за счет донирования неподеленной электронной пары от гетероатома. Следует отметить, что наиболее устойчивыми тетриленами являются производные, содержащие в качестве одного или двух ковалентно связанных заместителей атомы элементов 15 или 16 группы, которые способны отдавать электронную плотность неподеленной пары на вакантную *p* орбиталь атома 14 группы. В то же время высокостабильные тетрилены обычно обладают низкой реакционной способностью в реакциях внедрения и циклоприсоединения [113; 114]. Очевидно, что 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».

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

Несмотря на то, что известно большое количество тетриленов, комплексы Ge (II) и Sn (II) на основе арилоксидов встречаются довольно редко. В частности, описанные в литературе тетрилены на основе арилоксидов, можно разделить на 3 типа, которые отличаются типом стабилизации низковалентного центра. Первый тип – арилоксиды без дополнительной внутримолекулярной координации $(Ar'O)_2M$ ($Ar' = 2,6\text{-}^tBu_2C_6H_3$, $2,6\text{-}^tBu_2\text{-}4\text{-}Me\text{-}C_6H_2$, $2,4,6\text{-}^tBu_3C_6H_2$) (тип А), стабилизированные электронными (за счет донирования неподеленной электронной пары кислорода) и стерическими (за счет объёмных арильных групп) эффектами [53; 115; 116; 117; 118; 119; 120; 121]. Тетрилены этого типа являются как мономерными, так и димерными, структура димера включает два концевых и два мостиковых арилоксидных лиганда, в результате чего образуется параллелограмм Ge_2O_2 . Строение комплексов напрямую зависит от стерических факторов арилоксидных лигандов, так, например, комплексы $Ge(OAr)_2$ ($ArO = OC_6H_2Me_3\text{-}2,4,6$ или $OC_6H_3\text{-}^iPr\text{-}2,6$) являются димерными, а $Ge(OAr)_2$ ($ArO = OC_6H_3Ph_2\text{-}2,6\text{-}OC_6H_3\text{-}^tBu_2\text{-}2,6$ или $OC_6H_2\text{-}^tBu_2\text{-}2,6\text{-}Me\text{-}4$) – мономерными (тип А). Второй тип — тетрилены, дополнительно стабилизированные внутримолекулярным взаимодействием атома германия или олова основанием Льюиса [50; 51; 120; 122; 123; 124; 125; 126; 127; 128; 129] (тип Б). Дополнительная стабилизация достигается за счет наличия донорной группы у фенолов

$((\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ [123], а также других аминогрупп [50; 51; 120], иминогрупп [128; 129; 130] (тип **Б**). Третий тип – арилоксиды, стабилизированные полидентатными дианионными лигандами (тип **В**). Следует отметить, что тетрилены на основе дианионных тетрадентатных лигандов саленового типа [сален = этилен-N,N'-бис(салицилиденимин)] и аминокислот, были выделены только в мономерном состоянии, благодаря способности лиганда к стерической и электронной стабилизации тетрилена [131; 132; 133; 134; 135; 136; 137] (рис. 4). Помимо перечисленных типов тетриленов, стоит отметить отдельный класс соединений, полученных при взаимодействии элементарных Ge или Sn с редокс-активными лигандами (на основе бензохинона [138; 139] и на основе иминобензохинона [140]).

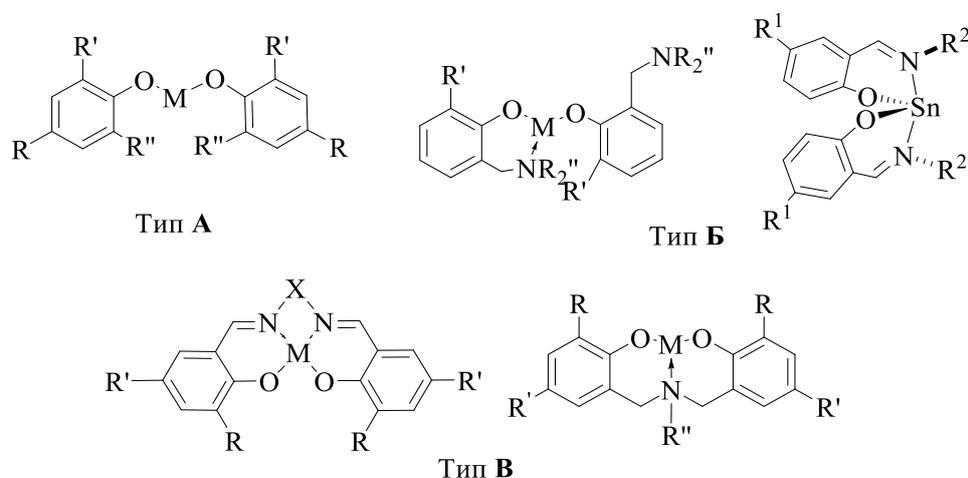


Рисунок 4. Комплексы германия (II) и олова (II) на основе арилоксидов.

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 существенно влияют на структуру продукта реакции. Нами установлено, что взаимодействие незамещенного в *орто*-положении лиганда **13** с $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{M}$ (M = Ge, Sn) приводит к бис-лигандным комплексам олова и германия (+4) **34** и **37**, соответственно. Мы предположили, что первоначально образовавшиеся тетрилены **34а** и **37а** реагируют с вторым эквивалентом свободного лиганда **13** через внедрение по связи O-H с последующим выделением водорода (схема 8). В то же время более стерически нагруженные лиганды **14** и **15** реагируют с $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{M}$ (M = Ge, Sn) с образованием ожидаемых тетриленов **35**, **36**, **38**, **39**. Следов бис-лигандных комплексов в этих реакциях обнаружено не было. Следует отметить, что гермилены **38** и **39**, а также станнилен **35** обладают хорошей растворимостью в органических растворителях (толуол, бензол) и их структура детально изучена (см. ниже). 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. Аналогичное поведение при образовании координационных полимеров было обнаружено в реакции 2,6-(пиридин)диметанола с тетриленами Лапперта [141]. С увеличением объема заместителя в *орто*-положении к атому кислорода наблюдается усиление стабилизации тетрилена, что приводит к снижению реакционной способности.

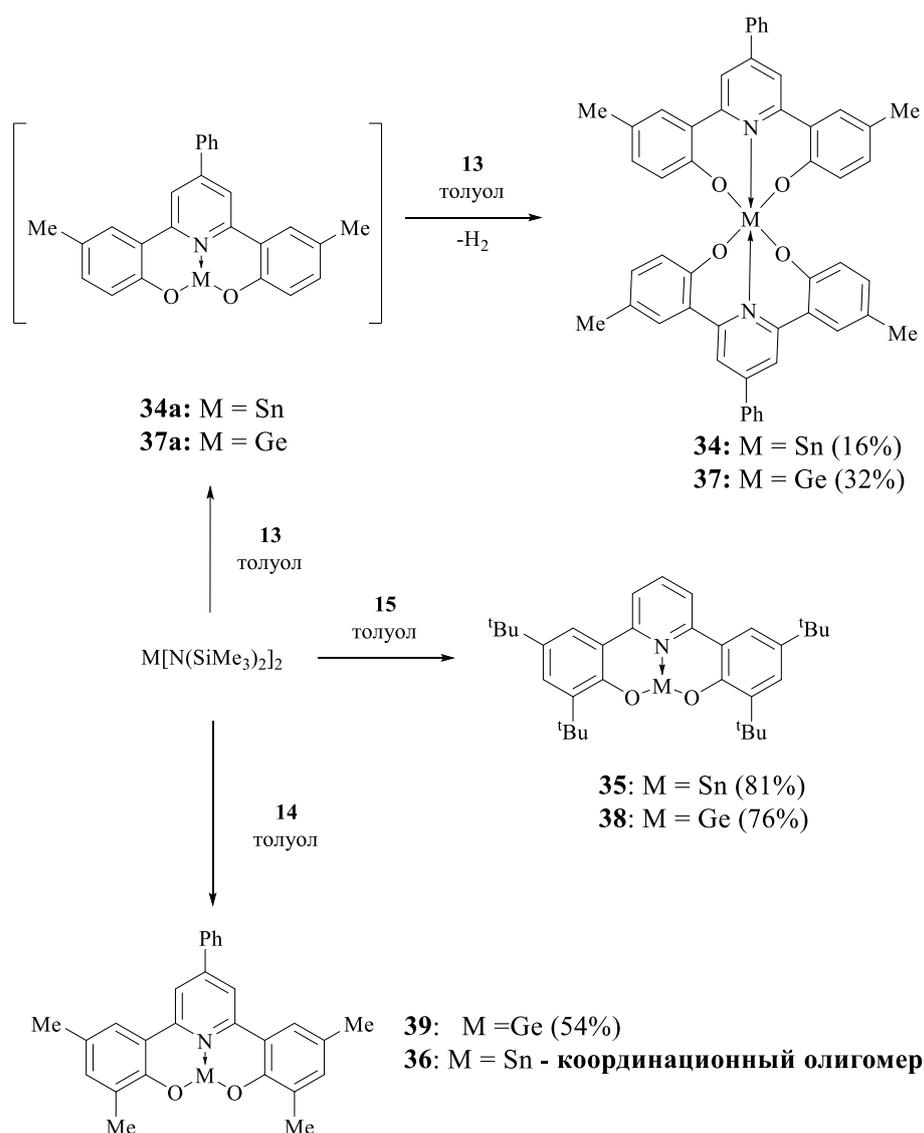


Схема 8. Синтез комплексов германия **37-39** и олова **34-36**.

Для подтверждения вывода о разнице в реакционной способности мы провели квантово-химический расчет (PBE/TZ2P) энтальпии (ΔH) реакции $M(+2)L + LH_2 \rightarrow M(+4)L_2 + H_2$ ($L = \mathbf{13-15}$). Установлено, что разница в энтальпии реакции в случае лигандов **13** и **14** минимальна; дополнительные метильные группы в лиганде **14** никак не влияют на стерический объем (табл. 1). Вероятно, различие в поведении **13** и **14** связано с кинетическим фактором (например, E_{act}

реакции $M(+2)L + LH_2 \rightarrow M(+4)L_2 + H_2$. В то же время обе трет-бутильные группы в лиганде **15** в *орто*- и *пара*-положении обладают некоторым стерическим эффектом и $M(+4)L_2$ в случае **15** не образуется. *Орто*-трет-бутильная группа находится в ван-дер-ваальсовом взаимодействии с пиридином и одним из фенильных колец, а также с *пара*-трет-бутильной группой другого лиганда. Для олова эти факторы имеют меньшее влияние, так как атом олова крупнее и, как следствие, лиганды расположены дальше друг от друга. В качестве параметра расстояния лигандов друг от друга можно принять наименьшие расстояния между атомами кислорода (d) разных лигандов. Для комплекса олова d составляет 2.931-2.937 Å, для комплекса германия 2.680-2.683 Å (рис. 5).

M\L	13	14	15
Ge	-1.6	-1.1	9.4
Sn	-2.6	-2.9	3.4

Таблица 1. ΔH (ккал/моль) реакции $M(+2)L + LH_2 \rightarrow M(+4)L_2 + H_2$ (РВЕ/TZ2P).

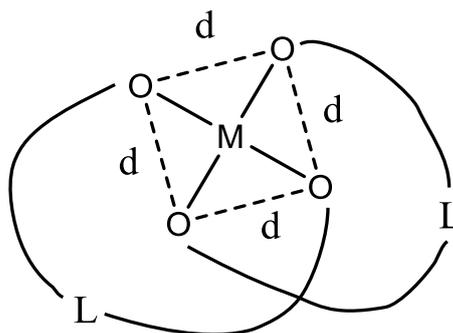


Рисунок 5. Выбор параметра (d), характеризующего расстояние между лигандами.

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).

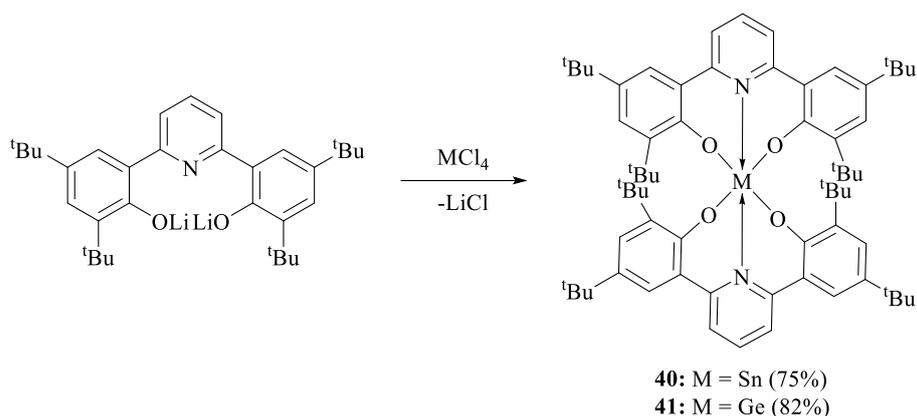


Схема 9. Синтез бислигандных комплексов **40** и **41**.

Комплексы германия **37**, **38**, **41**, олова **35**, **41** представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в толуоле и лишь слабо растворимые в *n*-гексане, в то же время координационный станнилен **36** плохо растворим в толуоле и даже в ТГФ. Соединения были охарактеризованы данными ^1H , ^{13}C и ^{119}Sn (для станниленов) ЯМР спектроскопии (см. ниже), РСА, а их состав подтвержден данными элементного анализа.

3.2.1.2. Синтез гермиленов и станниленов на основе ONNO-координирующих лигандов¹

Было получено шесть новых станниленов (**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 станнилена Лапперта $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) со свободным лигандом (схема 10). В ходе реакции цвет раствора изменялся от красноватого до фиолетового, что вызвано возникновением в образующемся тетрилене сопряжения с участием орбиталей элемента 14-й группы.

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – V.2. - P. 380–388; Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – V. 3. – P. 542–547.

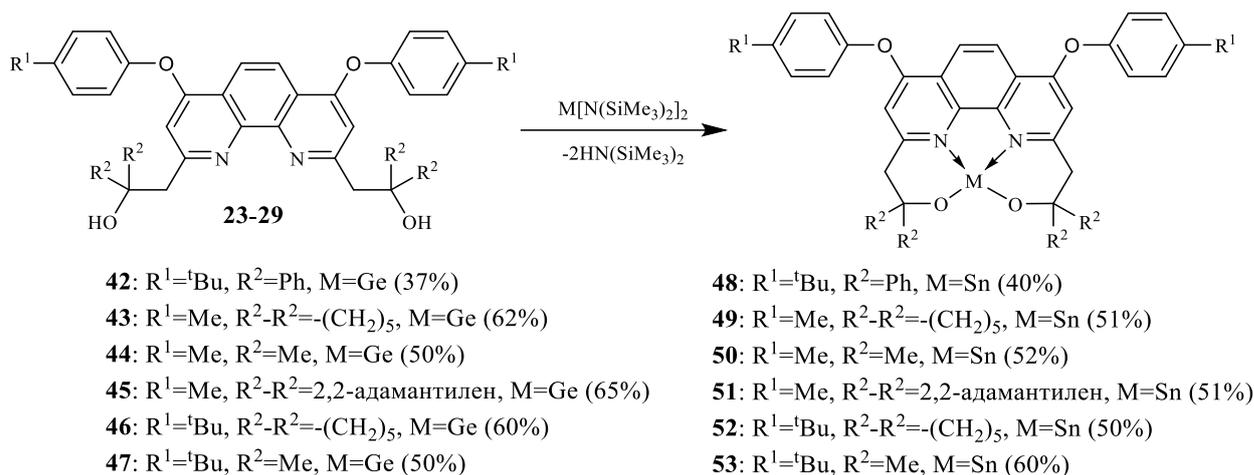


Схема 10. Синтез тетриленов **42-53** на основе замещенных фенантролинов.

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

3.2.1.3. 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 ¹³C соединений **35**, **38**, **39** свидетельствуют о наличии симметричных мономерных комплексов в растворе хлороформа. Во всех случаях в спектрах наблюдается один набор сигналов, соответствующих симметричной молекуле C_s. Комплекс **36** нерастворим в обычных органических растворителях, таких как толуол, диоксан, пиридин, CHCl₃, CH₂Cl₂ и ДМСО, за счет образования агломератов, образованных межмолекулярными контактами O → Sn и/или N → Sn. Для комплекса **36** был установлен только его состав с помощью элементного анализа. Образование таких агломератов наблюдается при недостаточной стерической стабилизации тетриленов [141; 142]. 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 ¹³C ЯМР.

Молекулярная структура **35** (в C₆D₆) была исследована с помощью спектроскопии ЯМР DOSY для определения ассоциации комплекса (рис. 6) [143]. Избыток свободного лиганда **15** также присутствует в исследуемом образце. Согласно этим данным (табл. 2) комплекс **35** на

основе стерически затрудненного лиганда **15** образует растворимый мономерный комплекс в C_6D_6 (для **35** $D = 5.12 \times 10^{-10} m^2/s$, $MW_{найденно} = 794$, $MW_{расч}$ для мономера 604; для **15** $D = 5.44 \times 10^{-10} m^2/s$, $MW_{найденно} = 695$, $MW_{расч} = 478$).

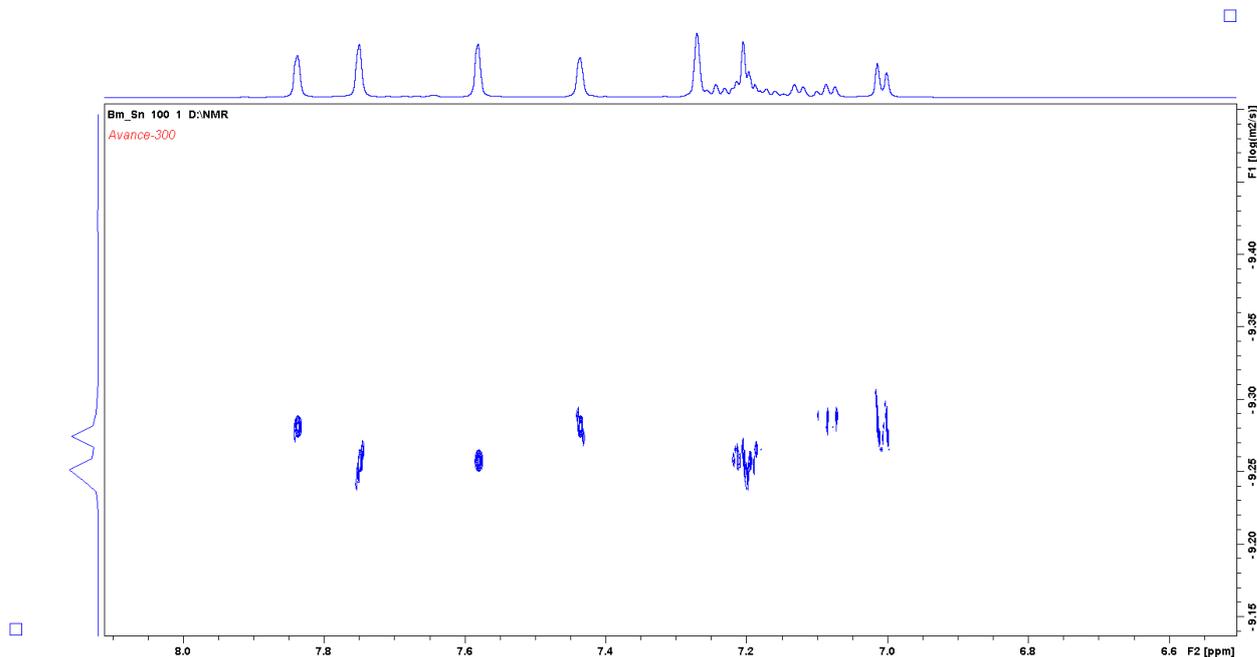


Рисунок 6. Спектр ЯМР DOSY для **35** (C_6D_6 , в присутствии лиганда **15**).

Таблица 2. Данные ЯМР DOSY.

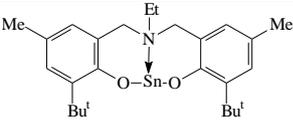
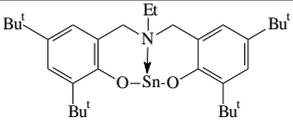
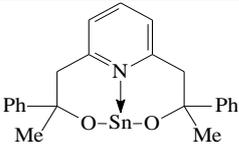
Значение химического сдвига, м.д.	D, $10^{-10} m^2/s$	Соединение
11.055	5.438	15
7.837	5.121	35
7.749	5.424	15
7.580	5.408	15
7.436	5.108	35
7.269	16.82	C_6H_6
7.203	5.432	15
7.085	5.088	35
7.013	5.118	35

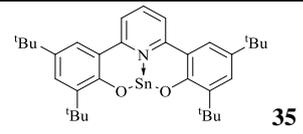
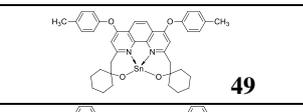
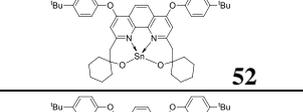
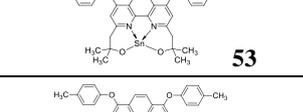
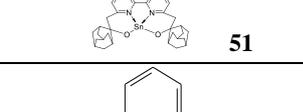
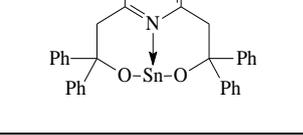
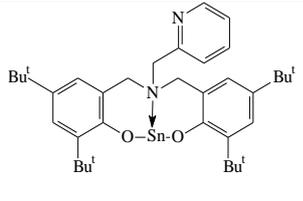
Для фенантролинсодержащих тетриленов **42-53** данные ЯМР ^1H и ^{13}C также свидетельствуют в пользу мономерной структуры, либо в пользу быстрого (в шкале времени ЯМР) обмена мономер-димер.

Спектроскопия ЯМР ^{119}Sn является мощным инструментом для определения координационного числа олова [56]. Были исследованы производные олова на основе замещенных дифеноксипиридинов (**34**, **35**, **40**), а также замещенных фенантролинов (**48-53**). Для определения координационного числа атома олова в этих производных было необходимо провести анализ величин химического сдвига атома олова в родственных соединениях. В таблице 3 приведены значения химического сдвига атома олова в изученных к настоящему моменту методом ^{119}Sn ЯМР спектроскопии станниленах, в которых атом Sn имеет координационное число (КЧ) больше 2 и связан хотя бы с одним атомом азота (данные для димерного $[(\text{Bu}^t\text{O}-\mu)(\text{Ph}_3\text{SiO})\text{Sn}]_2$, а также мономерного станнилена Лапперта приведены для сравнения) [32; 33; 50; 51; 141; 144; 145; 146; 147; 148; 149; 150]. Из этих данных следует, что величина химического сдвига значения существенно зависит также и от природы всего лиганда. Например, возникает существенная разница в ~ 300 м.д. при замене в станнилене на основе диэтилентриамин донорной изопропильной группы на акцепторную пентафторфенильную. Сравнение значения химического сдвига атома олова для станниленов **48-53** с приведенным массивом данных позволяет утверждать, что соединения **48-53** мономерны в растворе, и в их молекулах присутствуют две координационные связи $\text{Sn}\leftarrow\text{N}$, однако эти связи, по-видимому, не являются прочными.

В спектре ЯМР ^{119}Sn станнилена **35** обнаружен один сигнал с химическим сдвигом -496.64 м.д. Этот результат согласуется с ранее описанными в литературе данными для станниленов с координационным окружением, равным 3, в которых атом олова имеет две сигма-связи с атомами кислорода и одну донорно-акцепторную связь с атомом азота OON-координирующего лиганда [50; 51]. В спектрах ЯМР ^{119}Sn соединений **34** и **40** сигналы находятся примерно при $-709/-744$ м.д., что соответствует шестикоординированному атому Sn(IV) [151]. Такая значительная разница в химических сдвигах для соединений **35** и **34** ($\Delta\approx 200$ м.д.) указывает на значительные различия в координационном окружении атома олова. Из литературы известно, что в целом увеличение координационного числа атома олова соответствует смещению сигналов в спектрах ЯМР ^{119}Sn в сторону сильного поля.

Таблица 3. Значения химического сдвига атома олова в некоторых станниленах с N,O-окружением.

Соединение (мономерная ячейка)	Предполагаемое КЧ атома Sn / степень олигомерности станнилена	Тип координации	Наличие данных PCA.	Растворитель	δ , м.д.	Ссылка
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$	2 / мономер	NN	✓	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	771	[145]
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NPr}^i)_2\text{Sn}$	3 / мономер	N <u>NN</u>	-	C_6D_6	158	[32]
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Sn}$	3 / мономер	N <u>NN</u>	✓	C_6D_6	129	[32]
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Sn}$	3 / димер	N <u>NN</u>	✓	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	125	[145]
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{Pr}^i\text{O}-\mu)\text{Sn}$	3 / димер	N <u>OO</u>	-	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	41	[145]
$(\text{Me}_2\text{N})(\text{Pr}^i\text{O}-\mu)\text{Sn}$	3 / димер	N <u>OO</u>	-	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	30	[145]
$(\text{Me}_2\text{N})(\text{Ph}_3\text{SiO}-\mu)\text{Sn}$	3 / димер	N <u>OO</u>	-	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	-38	[145]
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{Sn}$	3 / мономер	N <u>NN</u>	-	C_6D_6	-126	[33]
$(\text{Bu}^i\text{O}-\mu)(\text{Ph}_3\text{SiO})\text{Sn}$	3 / димер	<u>OOO</u>	✓	C_6D_6	-226	[149]
$\text{MeN}[\text{CH}(\text{S}-\text{Me})\text{CH}(\text{R}-\text{Ph})\text{O}](\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{O})\text{Sn}$	3 или 4 / мономер или димер	<u>ONO</u> или <u>OOONO</u>	-	C_6D_6	-254	[144]
$\text{Bu}^i\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}$	4 / димер	<u>OOONO</u>	-	CDCl_3	-271	[148]
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}$	4 / димер	<u>OOONO</u>	✓	CD_2Cl_2 -	-303 (-328- -314)	[148; 149]
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSO}_2-p\text{-Tol})\text{Sn}$	4 / мономер	<u>OOONO</u> ^B	-	DMCO- d ₆	-310	[150]
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSO}_2-p\text{-Tol})\text{Sn}$	4 / димер	<u>OOONO</u>	-	CDCl_3	-363, - 379	[51]
	3 / мономер	<u>ONO</u>	✓	C_6D_6	-420	[50]
	3 / мономер	<u>ONO</u>	-	C_6D_6	-423	[50]
	4 / димер	<u>OOONO</u>	-	ТГФ-d ₈	-444	[51]

 35	3 / мономер	<u>ONO</u>	✓	CDCl ₃	-496.64	эта работа
 49	4 / мономер	<u>ONNO</u>	-	C ₆ D ₆	-130	эта работа
 52	4 / мономер	<u>ONNO</u>	-	CDCl ₃	-280	эта работа
 53	4 / мономер	<u>ONNO</u>	-	C ₆ D ₆	-350	эта работа
 51	4 / мономер	<u>ONNO</u>	-	C ₆ D ₆	-365	эта работа
	4 / димер	<u>OONO</u>	✓	C ₆ D ₆	-486	[147]
	4 / мономер	<u>ONNO</u>	✓	C ₆ D ₆	-514	[50]

3.2.1.4. Исследование структуры комплексов германия и олова методом РСА

Структуры в твердой фазе соединений **35**, **37**, **38**, **40** были исследованы методом РСА. Монокристаллы соединений **35**, **37**, **38**, **40** были получены из раствора *n*-гексан/толуол. Согласно Кембриджской структурной базе данных (версия 5.23, март 2022 г.) [152] сообщалось только о четырнадцати структурах с мономерным звеном SnO₂N. Все они имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию с углами X-Sn-Y от 76.11 до 100.44°. На данный момент станнилены, в которых атом олова связан с фенольными фрагментами, известны только для производных на основе аминобисфенола [51]. Также анализ литературных данных показал, что на данный момент практически неизвестны хелатные структуры гермиленов, в которых атом германия связан с фенольными фрагментами. Единственными представителями этого типа производных, структура которых изучена методом РСА, являются (MesO)₂Ge(Me₂NCH₂CH₂NMe₂) [153], низковалентный центр в которых стабилизирован межмолекулярным взаимодействием с молекулой ТМЭДА и гермилен на основе аминбисфенола [50].

Тетрилены **35**, **38** – мономерны в твердом состоянии, координационное число атомов олова **35** и германия **38** равно трем (две ковалентные связи М – О и одна координационная связь М ← 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(1)-Sn-O(2) и N-Sn-O(1) (~ 82-93°) указывают на значимый *s*-характер неподеленной пары в **35**. Двугранные углы между плоскостями пиридина (атомы N(1), C(1)..C(5)) и замещенных фенильных колец составляют 39.33(7)° (для C(20)..C(25)) и 39.77(7)° (для C(6)..C(11)), указывая на некоторую существенную потерю сопряжения между соседними арильными кольцами. Связь N→Sn в **35** (2.217(2) Å) сравнима с таковой в станниленах на основе аминобисфенолов EtN[CH₂[(5-Me)(3-^tBu)C₆H₂(2O—)]]₂Sn (2.3155(12) Å) [51]. Длина связи Sn–O (2.0395(10), 2.0693(10) Å) в EtN[CH₂[(5-Me)(3-^tBu)C₆H₂(2O—)]]₂Sn также близка к Sn(1)-O(1), Sn(1)-O(2) (2.0572(17), 2.0609(17) Å).

Следует отметить, что переход от станнилена **35** к гермилену **38** сопровождается общим сокращением длин всех связей в координационном окружении атома германия из-за меньших радиусов и большей электроотрицательности атома германия по сравнению с оловом. Связь N→Ge в **38** (2.0604(13) Å) сравнима со связью в 2-ПуCH₂N(CH₂C₆H₂(2,4-*t*-Bu)₂O)₂Ge (2.161(15) Å) и 2,6-Пу(CH₂CPh₂O)(CH₂CMe₂O)Ge (2.110(1) Å) с трехкоординированным атомом германия [141]. Длина связи Ge–O (1.8516(13), 1.8607(13) Å) в CH₂(Пу₂)N(CH₂C₆H₂(2-^tBu)(4-^tBu)(O))₂Ge и длина связи Ge–O (1.827(1), 1.881(1) Å) также близка к Ge(1)-O(11), Ge(1)-O(12) (1.8771(11), 2.0604(13) Å). Следует отметить, что длина связей Ge(1)-O(11), Ge(1)-O(12) в **38** близка к длинам связей Ge–O в Ge(OC₆H₃(C(CH₃)₃)-2,6)₂ (1.801(3) и 1.821(3) Å), представляющий собой структурно охарактеризованный мономерный диарилоксигермилен без дополнительной стабилизации атомом азота [117]. Таким образом, дополнительное внутримолекулярное взаимодействие в **38** не приводит к значительному удлинению связи Ge–O.

Молекулярные структуры соединений **40** и **37** показаны на рисунках 9 и 10. В этих соединениях центральный атом находится в слегка искаженном октаэдрическом окружении и координируется двумя тридентатными дианионными лигандами, каждый из которых содержит два фенолятных атома кислорода и пиридиновый атом азота. Двугранные углы между координационными плоскостями, определяемыми донорными атомами каждого лиганда, близки к 90°. Трансоктаэдрические углы между металлом и концевыми донорами кислорода одного и того же лиганда составляют O(1)-Sn(1)-O(2) 167.33(8)°, O(3)-Sn(1)-O(4) 167.06 (9)° для **40**, тогда как углы между пиридиновыми атомами азота двух разных лигандов составляют 177.09 (10)°. В обоих случаях эти углы близки к требуемым значениям для правильной геометрии. Углы, определяемые атомом олова и двумя *цис*-донорными атомами, также близки к 90°. Связные расстояния вокруг атома металла одинаковы в обоих соединениях, а также близки к наблюдаемым в других октаэдрических комплексах олова с феноксилигандами ONO-типа, в которых N является донорным атомом. Таким образом, среднее расстояние связи Sn–O, равное

2.015(2) Å, и среднее расстояние связи Sn-N, равное 2.193(2) Å, аналогичны наблюдаемым в родственном соединении бис[2-[(2-гидроксифенил)имино]метилфенокси]олова (IV) (среднее длины связи Sn-O 2.025(3) Å и Sn-N 2.134(3) Å) [154].

Также, как и для тетриленов, переход от комплекса олова (IV) **40** к комплексу германия (IV) **37** сопровождается общим сокращением длин всех связей в координационном окружении атома германия. Следует отметить, что исследуемый кристалл содержит комплекс германия **37**, сокристаллизованный с одной молекулой лиганда. Расстояния связей вокруг германия близки к наблюдаемым в других октаэдрических комплексах германия с феноксилигандами ОХО-типа, в которых X является донорным атомом (X = S, Se, N) [155; 156; 157]. Длины связей вокруг германия одинаковы в обоих соединениях, а также близки к наблюдаемым в других октаэдрических комплексах олова с феноксилигандами, в которых N является донорным атомом.

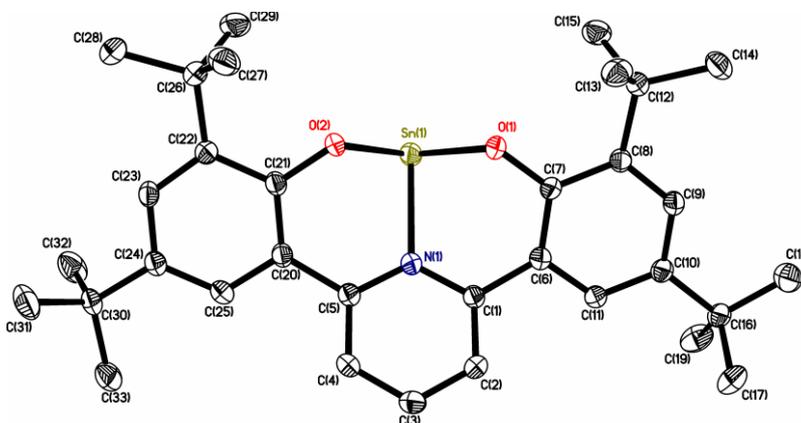


Рисунок 7. Молекулярная структура **35**. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Sn(1)-O(1) 2.0572(17), Sn(1)-O(2) 2.0609(17), Sn(1)-N(1) 2.217(2); O(1)-Sn(1)-O(2) 93.49(7), O(1)-Sn(1)-N(1) 81.69(7), O(2)-Sn(1)-N(1) 81.88(7).

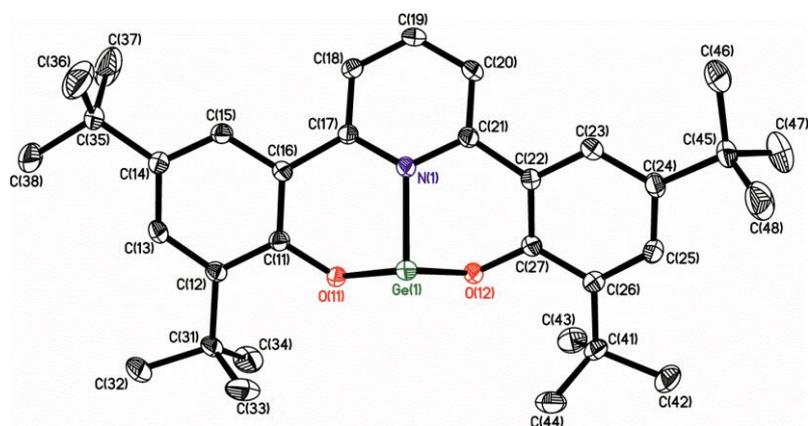


Рисунок 8. Молекулярная структура **38**. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Ge(1)-O(11) 1.8570(11); Ge(1)-O(12) 1.8771(11); Ge(1)-N(1) 2.0604(13); O(11)-Ge(1)-O(12) 94.15(5); O(11)-Ge(1)-N(1) 87.29(5); O(12)-Ge(1)-N(1) 84.96(5).

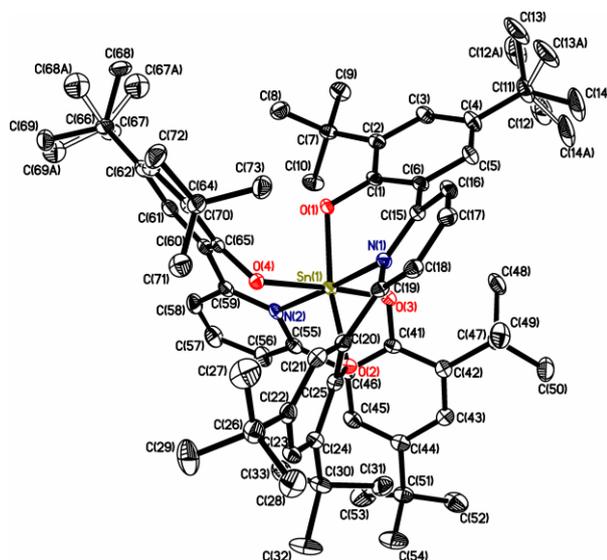


Рисунок 9. Молекулярная структура **40**. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Sn(1)-O(3) 2.013(2), Sn(1)-O(4) 2.016(2), Sn(1)-O(1) 2.018(2), Sn(1)-O(2) 2.020(2), Sn(1)-N(1) 2.183(2), Sn(1)-N(2) 2.202(2); O(3)-Sn(1)-O(4) 167.06(9), O(3)-Sn(1)-O(1) 89.88(8), O(4)-Sn(1)-O(1) 90.28(8), O(3)-Sn(1)-O(2) 88.69(9), O(4)-Sn(1)-O(2) 93.91(8), O(1)-Sn(1)-O(2) 167.33(8), O(3)-Sn(1)-N(1) 99.26(9), O(4)-Sn(1)-N1 93.64(9), O(1)-Sn(1)-N1 84.38(9), O(2)-Sn(1)-N(1) 83.44(9), O(3)-Sn(1)-N(2) 83.45(9), O(4)-Sn(1)-N(2) 83.64(9), O(1)-Sn(1)-N(2) 94.61(9), O(2)-Sn(1)-N2 97.73(9), N(1)-Sn(1)-N(2) 177.09(10).

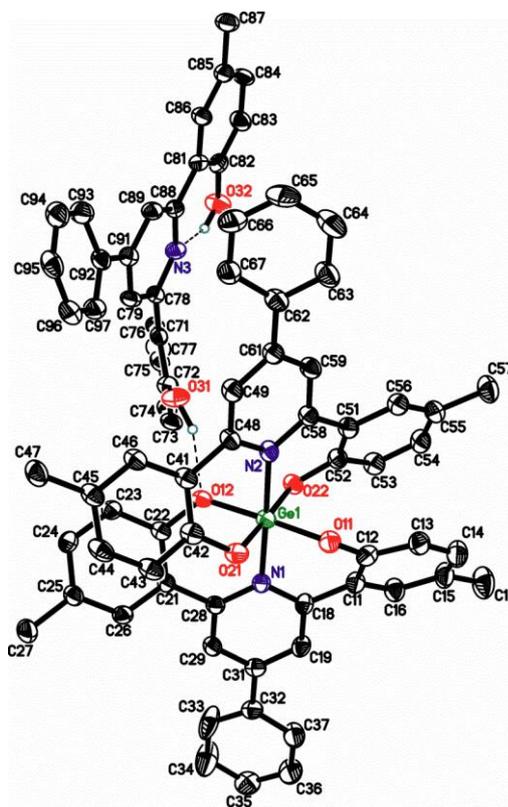


Рисунок 10. Молекулярная структура **37**. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Ge(1)-O(21) 1.839(3), Ge(1)-O(11) 1.845(3), Ge(1)-O(22) 1.845(3), Ge(1)-O(12) 1.876(3), Ge(1)-N(1) 2.033(4), Ge(1)-N(2) 2.051(4); O(21)-Ge(1)-O(11) 85.06(14), O(21)-Ge(1)-O(22) 178.09(13), O(11)-Ge(1)-O(22) 95.72(14), O(21)-Ge(1)-O(12) 94.59(13), O(11)-Ge(1)-O(12) 177.90(13), O(22)-Ge(1)-O(12) 84.69(13), O(21)-Ge(1)-N(1) 91.36(14), O(11)-Ge(1)-N(1) 89.49(14), O(22)-Ge(1)-N(1) 90.40(14), O(12)-Ge(1)-N(1) 88.45(13), O(21)-Ge(1)-N(2) 89.01(14), O(11)-Ge(1)-N(2) 91.97(14), O(22)-Ge(1)-N(2) 89.22(14), O(12)-Ge(1)-N(2) 90.09(13), N(1)-Ge(1)-N(2) 178.52(15).

3.2.1.5. Исследование электрохимических свойств тетриленов.

В последнее время гермилены часто рассматриваются как перспективные каталитические системы, способные участвовать как в окислительном присоединении, так и выступать в роли кислот Льюиса. Однако число исследований их электрохимического поведения и свойств по поглощению в ультрафиолетовом и видимом световом диапазоне, которые могли бы дать экспериментальную информацию по относительной энергии их граничных молекулярных орбиталей, крайне ограничено. Взаимосвязь данных методов схематически представлена на рисунке 11.

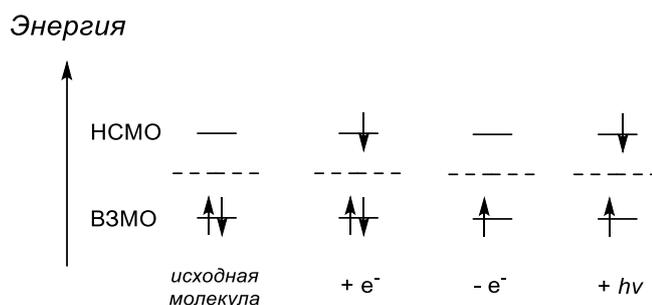


Рисунок 11. Схематическое представление граничных молекулярных орбиталей нейтрального гермилена и его же при электрохимическом восстановлении, окислении и фотовозбуждении (слева направо).

Редокс-свойства гермилена **38** и станнилена **35** были исследованы методом циклической вольтамперометрии в ацетонитриле. Выбор данного растворителя обусловлен тем, что в силу своей высокой полярности, в нем хорошо растворяются фоновые электролиты, необходимые для электрохимических исследований, и он отличается большим электрохимическим «окном», делающим его универсальным как для изучения процессов восстановления, так и окисления. Кроме того, он также является общей средой для записи спектров в ультрафиолетовой области, поскольку не имеет в ней полос поглощения.

Полученные результаты представлены на рисунке 12. Видно, что **38** достаточно легко окисляется, чему соответствует химически необратимый пик при потенциале 1315 мВ. Восстановлению соединения отвечает также химически необратимый пик при -1850 мВ. Сопоставление токов пиков с током пика окисления ферроцена, который рекомендован ИЮПАК в качестве стандарта, показывает, что они имеют одноэлектронный уровень.

Таким образом, исследованный гермилен может выступать участником как восстановительных, так и окислительных процессов. При этом разницу в энергиях его ВЗМО и НСМО можно оценить в 3.17 эВ.

По сравнению с гермиленом **38**, станнилен **35**, который имеет аналогичную структуру, восстанавливается при гораздо более отрицательных потенциалах (-2302 мВ, рис. 12). Таким образом, НСМО **35** намного выше, чем у **38**, и его радикальный анион также нестабилен. 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. Следует отметить, что гермилены и станнилены достаточно легко вступают в реакции окислительного присоединения, повышая степень окисления от +2 до +4. Вместе с этим, общепризнанным является факт, что гермилены, как соединения элемента с меньшим порядковым номером, должны быть более активны в реакциях окислительного присоединения. Однако, из представленных выше данных следует, что

станнилен **35** является гораздо более предпочтительным участником реакций окислительного присоединения, чем его германиевый аналог. 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 (рис. 12). Таким образом, по сравнению с гермиленом, станнилен не только высокодоступен для окисления, но и образует достаточно стойкий радикальный катион. Обработка зависимости соотношения токов для прямого и обратного пиков показала полностью линейную зависимость скорости исчезновения радикальных катионов $1/C$ относительно t , что соответствует реакции второго порядка, скорость которой определялась как $225 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{сек}^{-1}$.

УФ-спектр **38** представляет четыре выраженных максимума поглощения при 234, 265, 304 и 366 нм (рисунок 12). Последняя полоса отвечает за переход ВЗМО→НСМО, и разница между энергетическими уровнями граничных молекулярных орбиталей может быть оценена по данным этого метода как 3.39 эВ. Это достаточно хорошо коррелирует с электрохимически полученным значением 3.17 эВ (см. выше). Некоторое снижение электрохимически полученной величины (3.17 эВ) может объяснять влиянием быстрых последующих реакций на сдвиг потенциалов пиков в меньшую сторону, а также аналогичным влиянием фонового электролита, обусловленного более сильной сольватацией им продуктов переноса электрона. УФ-спектр станнилена **35** содержит максимумы поглощения при 217, 261 и 319 нм, в то время как это соединение, как и **38**, заметно поглощает уже в области <420 нм. По-видимому, в диапазоне 350-400 нм (т.е. 3.1-3.5 эВ) есть еще одна полоса, соответствующая переходу ВЗМО→НСМО. Это также несколько выше электрохимически полученного значения (3.13 эВ).

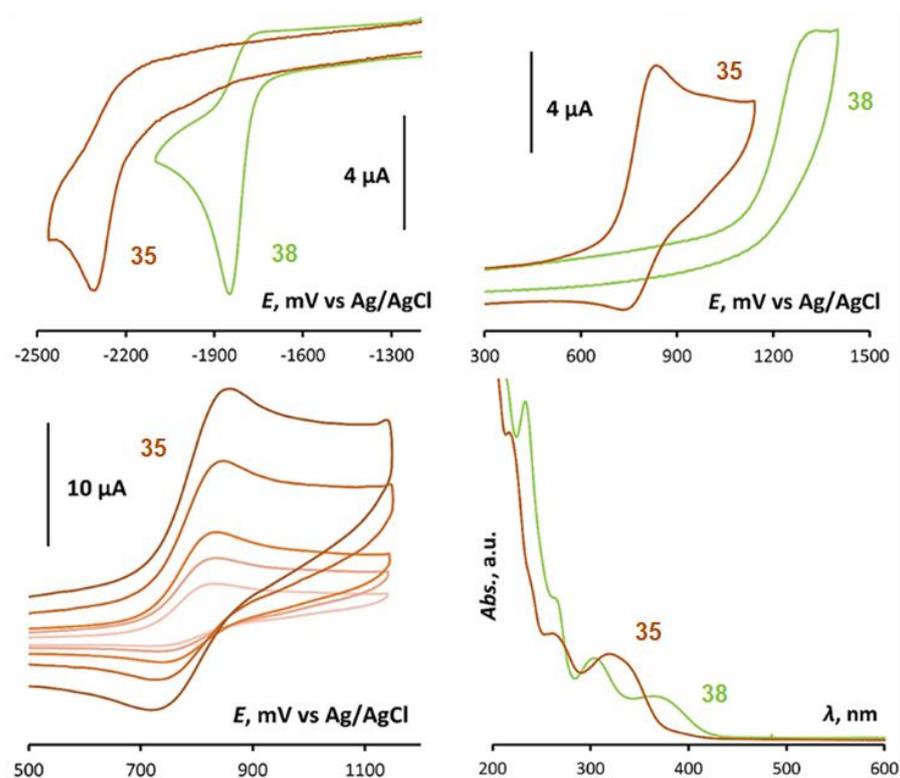


Рисунок 12. Вольтамперные кривые восстановления (верх, слева) и окисления (верх, справа) 10^{-3} моль/л гермилена **38** и станнилена **35** при скорости наложения потенциала 0.1 В/с в ацетонитриле. Фоновый электролит – 0.1М раствор Bu_4NBF_4 , рабочий электрод – дисковый стеклоуглеродный ($d = 1.7$ мм), температура – 298 К и окисления **35** при скорости сканирования 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 В/с (внизу, слева). УФ-спектры гермилена **38** и станнилена **35** (внизу, справа) ($C = 1 \times 10^{-4}$ М, MeCN).

3.2.1.6. Исследование станниленов методом мессбауэровской спектроскопии

Мессбауэровский спектр ^{119}Sn образца станнилена **35** (рис. 13), измеренный при комнатной температуре показал отсутствие сигнала, что является вполне типичным поведением для металл-органических соединений и связан с низким значением фактора Лэмба-Мессбауэра и низким значением эффективной температуры Дебая [158] для такого рода соединений. Однако понижение температуры до 77 К позволило получить спектр высокого качества. 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). Для непроводящих материалов он складывается в основном из решеточного и электронного вклада от соседних ионов [158], однако, слабый вклад решеточной составляющей, связанный как с малой

величиной квадрупольного момента ядра [158], так и преимущественно ковалентным характером соединения, позволяет считать электронный вклад преобладающим в данном соединении. Необходимо отметить, что полученные значения изомерного сдвига (IS) и квадрупольного расщепления (QS) находятся в хорошем согласии с соответствующими величинами как в неорганических (в гидроксиде олова (II) “ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ” ($\delta \approx 2.83$ мм/с, $\Delta \approx 2.20$ мм/с) [159] станните $\text{NaSn}(\text{OH})_3$ ($\delta \approx 2.72$ мм/с, $\Delta \approx 2.26$ мм/с) [160], так и в органических соединениях олова в степени окисления 2+ (комплексы **XXb**, **XXVa-b** ($\delta = 2.77$ - 2.81 мм/с, $\Delta = 2.09$ - 2.29 мм/с, см. рис. XIV в обзоре литературы) [56]. В неорганических соединениях атомы олова находятся в трехкоординированном окружении из атомов кислорода, в органических – из атомов азота и кислорода, образуя тем самым искаженную тригональную пирамиду.

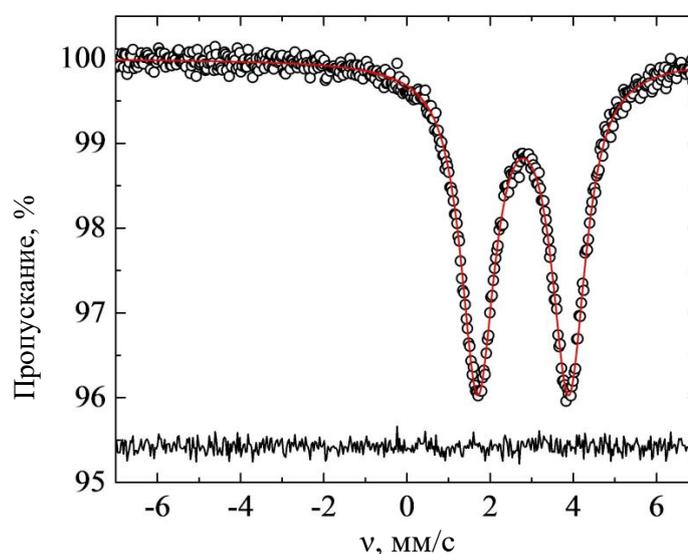


Рисунок 13. ^{119}Sn Мессбауэровский спектр станнилена **35** при 77 К.

Полученные в настоящей работе экспериментальные значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления непосредственно связаны с заселенностью $5s$ и $5p$ валентных орбиталей. Ранее [161] было показано, что заселенности $5s$ - и $5p$ -орбиталей атомов олова можно оценить как:

$$N_{5s} = 2 - (\delta + 0.15|\Delta|/4)/2.7 \quad (1a),$$

$$N_{5p} = 2 - |\Delta|/4 \quad (16),$$

где N_{5s} и N_{5p} – заселенности $5s$ и $5p$ - орбиталей, соответственно. Такой полуколичественный расчет дает значения $N_{5s} = 0.93$ и $N_{5p} = 1.45$. Таким образом, электронную конфигурацию олова в станнилене можно записать как $5s^{0.93}5p^{1.45}$, что дает формальную степень окисления $\sim +2.4$. Перенос электронов с орбиталей олова к лигандам в данном случае связан в основном с более высокой электроотрицательностью атомов кислорода и азота, координирующих олово, и реализуется через сигма-связи. Стоит отметить, что в схожих ароматических соединениях олова (II), где его атомы координированы двумя атомами

кислорода, например, семейства фенилендиоксиолова (II) [162]. В частности, для соединения *o*-фенилдиоксиолова (II) расчеты, проведенные по формулам (1а,б), дают состояние $5s^{0.88}5p^{1.56}$, что с точки зрения окислительного состояния очень близко к наблюдаемому в настоящей работе, однако, существенно отличается с точки зрения гибридизации атомов олова. Так, в $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$, с координационным числом атомов олова равным двум, формальная гибридизация близка к sp^2 (вклад *p*-состояния около 2/3), в то время как в исследуемом нами станнилене электронная конфигурация имеет более сферически симметричную конфигурацию (вклад *p*-состояния около 60%). Такая тенденция свидетельствует о менее анизотропном характере гибридной орбитали для атомов олова (II) с координационным числом, равным 3 и, таким образом, косвенно подтверждает предположение о тригонально-пирамидальном окружении атомов олова в исследуемом нами станнилене. Также следует отметить, что *s* характер неподеленной электронной пары олова выше, чем в *o*-фенилдиоксиолове (II).

3.2.2 Комплексы алюминия

Алкоксидные и алкильные комплексы алюминия продемонстрировали хорошую 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. Таким образом, синтез новых алюминий-алкильных комплексов имеет решающее значение, ввиду простоты их синтеза, а также более высокой стабильности, чем алкоксидные производные. Синтез алюминийорганических алкильных комплексов может быть осуществлен из предшественников алкилалюминия или галогенида алюминия по двум основным путям, а именно лигандному обмену с протонными лигандами (Путь I) или в результате метатезиса солей (Путь II) (схема 11) [163; 164; 165; 166].



Схема 11. Синтез алкильных комплексов алюминия.

3.2.2.1 Комплексы алюминия на основе лигандов ONO- и ONNO-типа²

Лигандное окружение влияет как на стабильность, так и на каталитическую эффективность комплексов, что позволяет точно регулировать реакционную способность соединений металлов путем изменения электронных и стерических свойств лиганда. Среди полученных нами лигандных полидентатных систем наиболее подходящими для синтеза потенциально активных в ROP комплексов алюминия являются лиганды ONO-типа (пиридинсодержащие диспирты и дифенолы), ONNO-типа (фенантролинсодержащие диспирты).

На основе лигандов ONO-типа могут быть получены комплексы алюминия с координационным числом 4, которые как традиционно предполагается являются более активными в ROP, чем производные комплексы алюминия с КЧ = 5. Анализ данных литературы показал, что до настоящего времени для комплексов алюминия на основе тридентатных

² При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – V. 4. – P. 712–716.

лигандов ONO-типа известно несколько аминодифенолятных производных [167; 168; 169] и несколько примеров производных дигидроксиалкилпиридинов. Однако не так давно интерес к комплексам алюминия с КЧ = 5 существенно вырос из-за способности подобных инициаторов вызывать стереорегулярную полимеризацию *рац*-лактида [73; 170; 171; 172; 173]. Кроме того, несмотря на меньшую активность, по сравнению с аналогичной для производных тетракоординированного алюминия, они часто демонстрируют контролируемую полимеризацию, позволяющую получать полимеры с высокими молекулярными массами и узким ММР [174]. И наконец, установлено, что производные пентакоординированного алюминия могут быть использованы в синтезе сополимеров циклических сложных эфиров, например поли(лактида-*co*-капролактона) [175]. Структуры некоторых производных пентакоординированного алюминия на основе лигандов N2(O⁻)₂- и N2(N⁻)₂-типов **A** [174], **B** [176], **C** [177], **D** [178], **E** и **F** [179], **G** [180], **H** [181] приведены ниже (рис. 14).

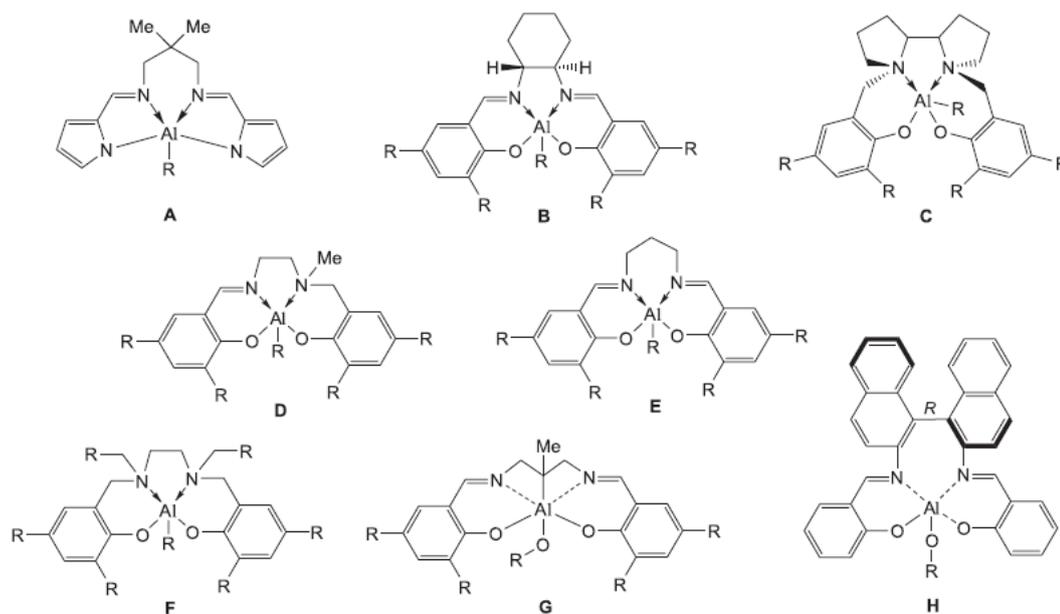


Рисунок 14. Структуры производных пентакоординированного алюминия на основе лигандов N2(O⁻)₂- и N2(N⁻)₂-типов.

В ходе данной работы на основе пиридинсодержащих дифенолов ONO-типа были получены комплексы алюминия (**54** и **55**) и диспиртов (**56** и **57**). В качестве исходных соединений использовали эквимолярное количество коммерчески доступного AlMe₃ (2.0 М раствор в толуоле) или генерируемые *in situ* из AlMe₃ и метанола Al(OMe)₃.

Следует отметить, что синтезированные комплексы **54** и **56** на основе стерически нагруженных лигандов **6** и **15** обладают ожидаемым строением и представляют собой монолигандные комплексы, содержащие метильную группу (схемы 12, 13). Данные комплексы

существуют в виде мономеров или по крайней мере в виде быстро обменивающейся в шкале времени ЯМР системы мономер \rightleftharpoons димер, что следует из данных спектроскопии ЯМР, согласно которым соединения **54** и **56** характеризуются наличием одного набора сигналов. Димеры в данном случае должны образовываться за счет взаимодействия атомов кислорода и металла, а это приводит (в случае стабильности димеров) к неэквивалентности двух симметричных «половинок» лиганда. В случае соединений алюминия **57**, содержащего OMe группу при атоме Al, спектр ЯМР также характеризуются наличием одного набора сигналов, что указывает на присутствие в растворе только одной частицы. Однако в этом случае сделать однозначное отнесение об ассоциации этих производных (мономер или димер) нельзя, так как димеризация должна происходить за счет взаимодействия MeO \rightarrow Al без нарушения симметричности лиганда.

Напротив, взаимодействие менее нагруженного лиганда **13** с триметилалюминием приводит к смеси трудноидентифицируемых по ЯМР соединений. По данным MALDI-TOF-MS (рис. 15), 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**, $m/z = 1542$) (рис. 15).

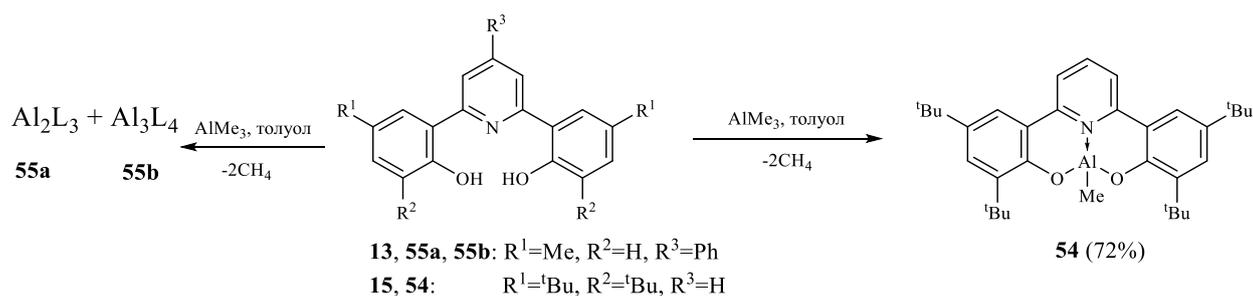


Схема 12. Синтез комплекса алюминия **54** ONO-типа.

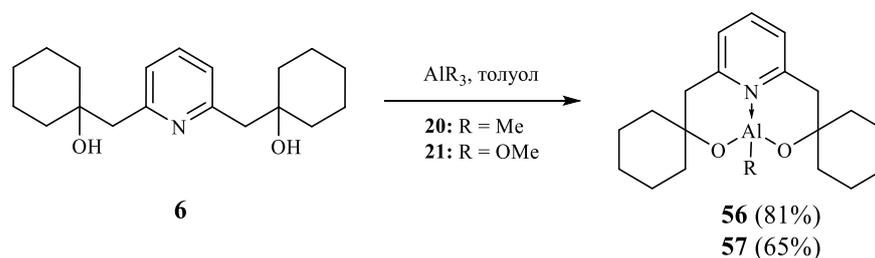


Схема 13. Синтез комплексов алюминия **56** и **57**.

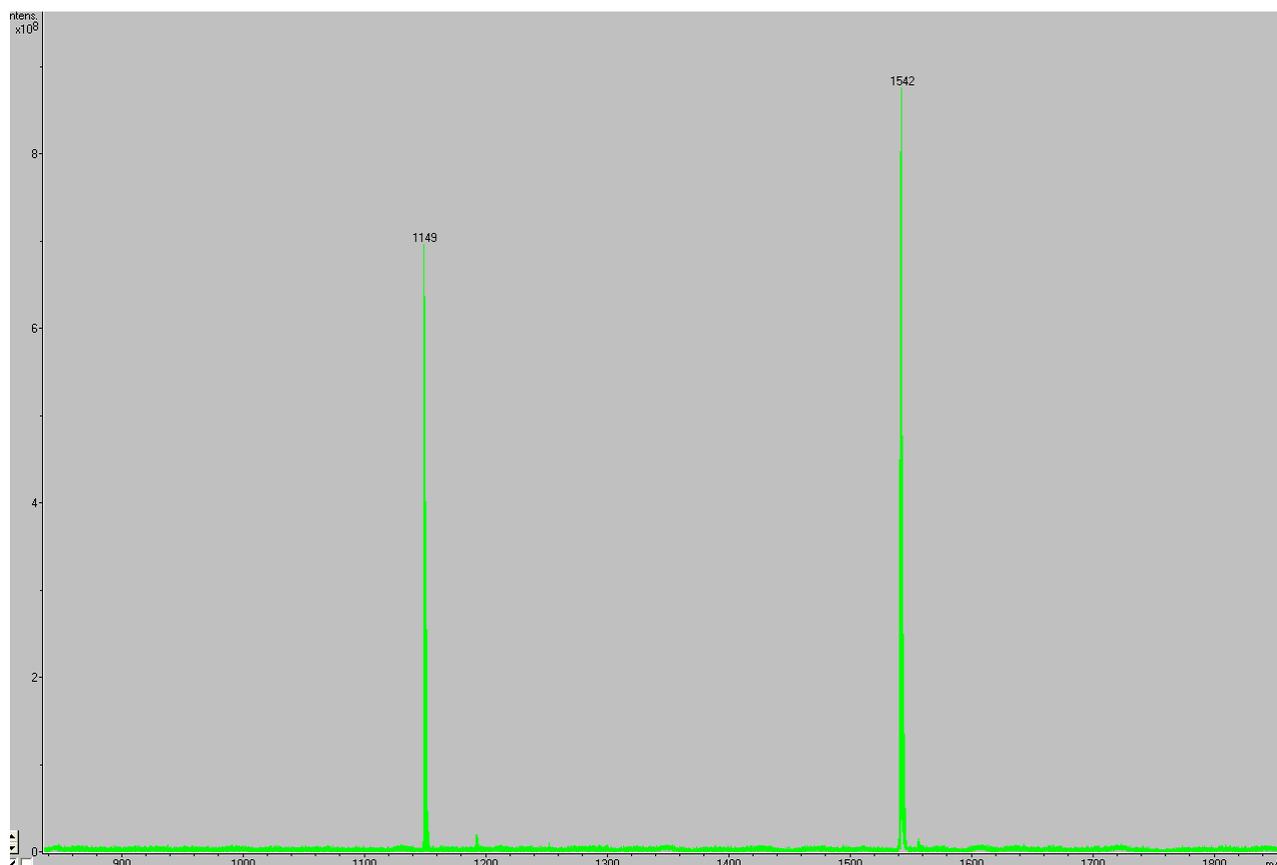


Рисунок 15. Спектр MALDI-TOF-MS **55a** Al_2L_3 , где L – это дианион лиганда 1 $m/z = 1149$ и **55b** (Al_3L_4 , где L – это дианион лиганда 1, $m/z = 1542$)

Структура комплекса **56** исследована методом рентгеноструктурного анализа (рис. 16). Основные длины связей и углы приведены в таблице 4. В структуре **56** содержатся две независимые молекулы комплекса с близкими геометрическими параметрами. Основное различие наблюдается в конформациях циклогексановых циклов при атомах C(21) и C(41). Комплекс **56** по данным PCA 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, причем обе метильные группы расположены по одну сторону от четырехчленного цикла (*цис*-изомер). 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. Длины связей Al—O (КЧ 2), т.е. атома алюминия с атомом кислорода, который не участвует в образовании дополнительных взаимодействий, ожидаемо короче, чем длины связей Al—O (КЧ 3). 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.

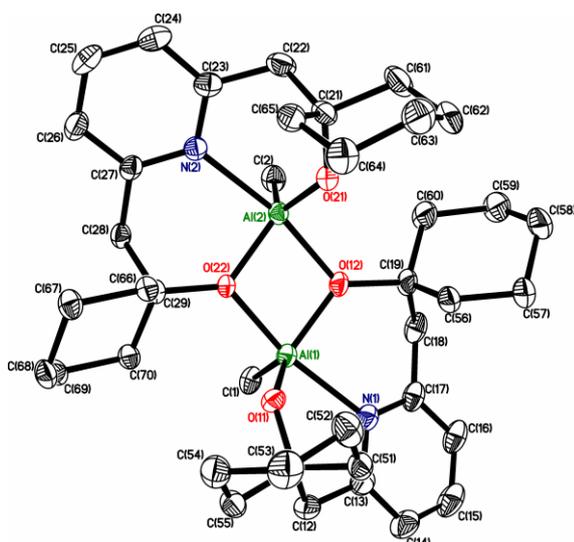


Рисунок 16. Молекулярная структура 56.

Расстояние	$d/\text{Å}$	
	A ^a	B ^a
Al-O _(кч 2) ^b	1.7456(12)	1.7479(12)
	1.7552(12)	1.7429(13)
Al-O _(кч 2) ^b	1.8239(12)	1.8225(12)
	1.9276(11)	1.9426(12)
	1.8347(12)	1.8284(12)
	1.9422(12)	1.9366(12)
Al-Al	2.9379(7)	2.9320(7)
Al-C	2.0196(17)	2.0182(17)
	1.9897(19)	1.9841(18)
Al-N	2.1584(15)	2.1620(14)
	2.1732(14)	2.1655(15)

^aДве независимые молекулы, **A** и **B**.^bКоординационное число атома кислорода.

O-Al-O	122.10(6)	123.60(6)
	93.82(5)	92.82(5)
	77.69(5)	77.74(5)
	121.54(6)	121.68(6)
	93.26(5)	90.74(5)
	77.07(5)	77.76(5)
O-Al-C	124.17(7)	124.00(7)
	113.69(7)	112.39(6)
	99.90(6)	99.92(6)
	124.67(7)	125.17(7)
	113.77(7)	113.15(7)
O-Al-N	100.30(7)	101.39(7)
	89.96(6)	90.05(6)
	91.42(6)	91.11(5)
	168.86(6)	168.16(6)
	89.33(5)	89.03(6)
C-Al-N	90.53(5)	91.23(5)
	166.79(6)	166.88(6)
	86.55(6)	87.94(6)
	88.79(7)	89.42(7)

Угол	$\omega/\text{град}$	
	A	B

Таблица 4. Основные длины связей и валентные углы в структуре 56.

Комплекс **54** по данным РСА мономерен в твердой фазе (рис. 17). Координационное число атома алюминия равно четырем, а КП атома Al, связанного тридентатным лигандом **15** и метильной группой, представляет собой тригональную пирамиду (углы вокруг Al 95.71(9)–117.52(1)°). Длины связей Al-O(фенолят) в **54** (1.747(2) и 1.743(2) Å) аналогичны и хорошо сравнимы с родственными бис(фенолятными) комплексами Al (1.714(4)-1.784(1) Å) [97; 168; 182].

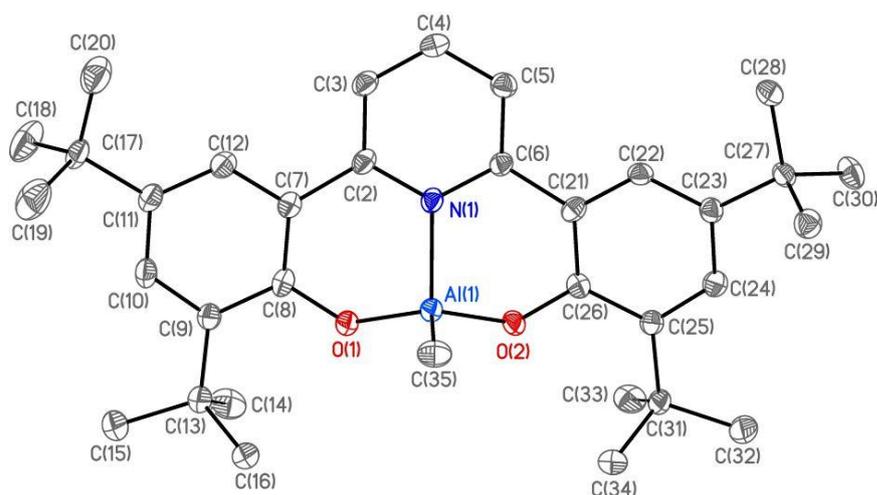


Рисунок 17. Молекулярная структура **54**. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Al(1)-O(2) 1.747(2); Al(1)-O(1) 1.743(2); Al(1)-N(1) 1.910(2); Al(1)-C(35) 1.930(3); O(2)-Al(1)-O(1) 111.17(9); O(2)-Al(1)-N(1) 95.71(9); O(1)-Al(1)-N(1) 96.53(9); O(2)-Al(1)-C(35) 116.63(1); O(1)-Al(1)-C(35) 117.52(1).

Также в ходе данной работы на основе фенантролинов ONNO-типа были получены алкильные комплексы алюминия **58-64** и хлоридные комплексы алюминия **65-70**, которые 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 (схемы 14, 15).

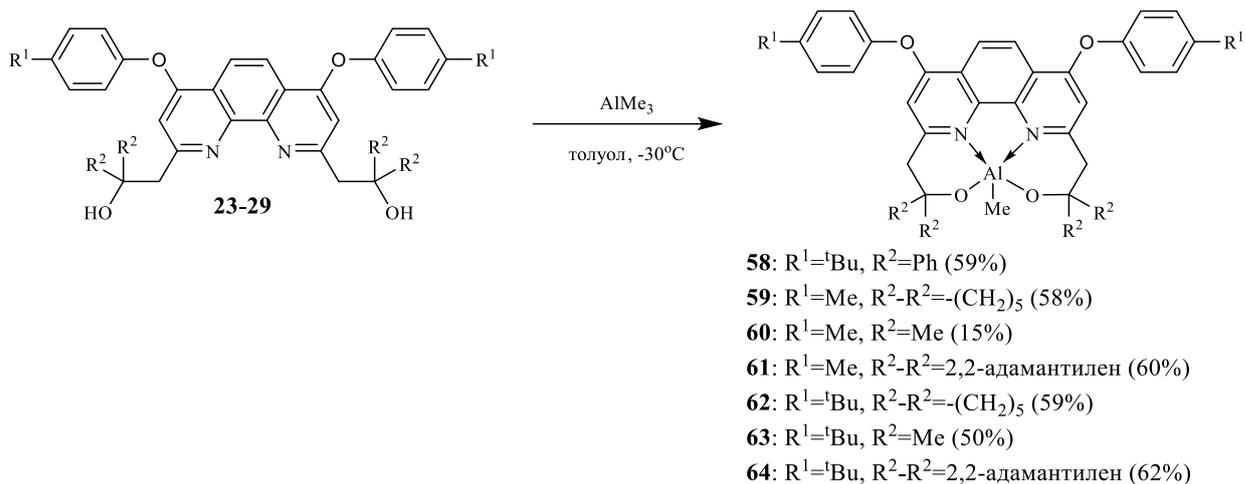


Схема 14. Синтез алкильных комплексов алюминия 58-64.

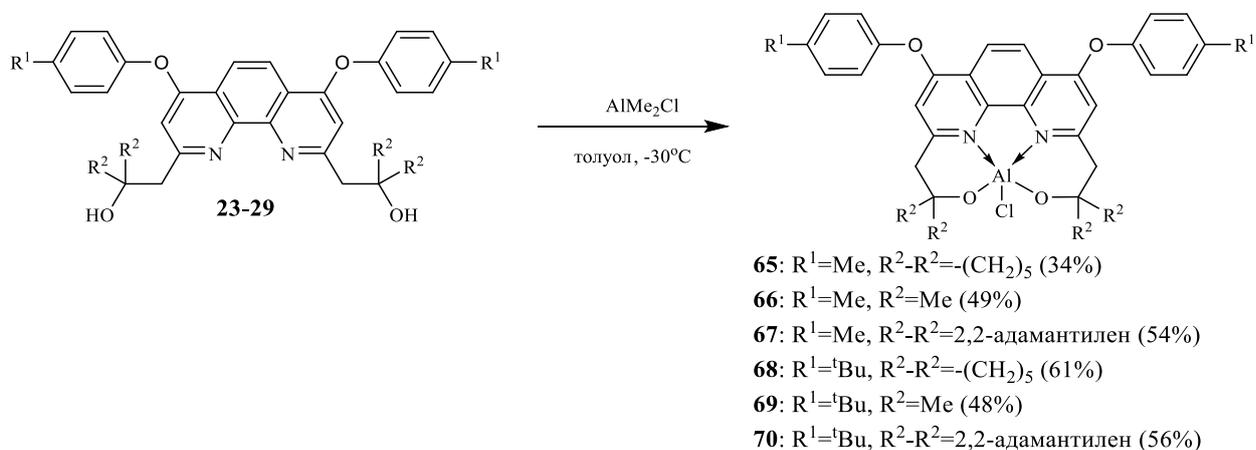


Схема 15. Синтез хлоридных комплексов алюминия 65-70.

Строение данных соединений было установлено на основании данных мультаядерной спектроскопии ЯМР. При этом спектры ЯМР метильных производных алюминия **58-64** характеризуются наличием одного набора сигналов, что с большой долей вероятности указывает на мономерное строение данных соединений. Сигналы в спектрах хлоридных комплексов алюминия **65-70** хорошо разрешены и имеют один набор сигналов, что, также как и с метильными производными, указывает на мономерное строение данных комплексов.

3.2.3. Комплексы галлия

По сравнению с множеством работ, посвященных комплексам алюминия активных в ROP циклических сложных эфиров, комплексам галлия (Ga) привлекалось относительно мало внимания в этой области. Первые многообещающие результаты применения комплексов Ga в качестве инициаторов ROP циклических сложных эфиров были представлены Horeglad et al. в 2010 году [78], что способствовало активным дальнейшим исследованиям в этой области (см. выше обзор литературы). Очень многообещающим является тот факт, что комплексы Ga обладают низким профилем токсичности, поскольку они не метаболизируются живыми организмами при проглатывании или вдыхании [72].

3.2.3.1. Комплексы галлия на основе лигандов ONO-типа

Согласно механизму ROP следует, что одним из наиболее эффективных типов лигандов для атома галлия являются дианионные лиганды, в этом случае атом галлия еще одной ковалентной связью связан с еще одним заместителем (именно эта группа мигрирует на первой стадии полимеризации к атому углерода карбоксильной группой лактона). Причем для эффективного катализа важным является подбор как структуры дианионного лиганда, так и мигрирующей группы. Одними из подходящих дианионных типов лигандов для комплексов галлия являются аминобисфенолы и пиридинсодержащие дифенолы.

В данной работе было получено 4 (**72**, **81-83**) амидных, 4 (**71**, **73-75**) хлоридных, а также 3 алкоксидных комплекса галлия **73-75** действием *трет*-бутилата калия на хлоридные комплексы. Мы сосредоточились на синтезе хлоридных комплексов, которые считаются перспективными в реакциях циклоприсоединения CO₂ к оксиранам, а также алкоксидных и амидных комплексов, которые, как следует из литературных данных, проявляют наибольшую активность в полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров [76].

Методика синтеза является стандартной для родственных комплексов, описанных в литературе. Для синтеза амидных комплексов она заключается в обработке свободного лиганда раствором [Ga(NMe₂)₃]₂ в толуоле (схема 16). Для синтеза хлоридных комплексов – обработка GaCl₃ дилитиевой солью лиганда.

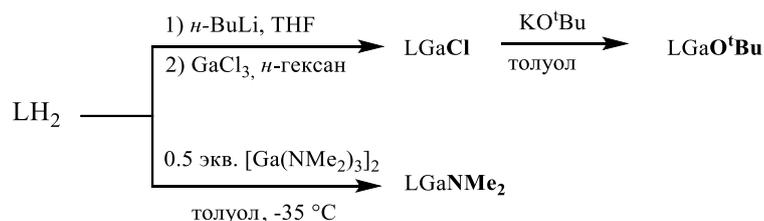


Схема 16. Общая схема синтеза комплексов галлия.

3.2.3.1.1. Синтез хлоридных комплексов галлия

Для синтеза хлоридных комплексов галлия **71**, **73-75** (Схема 17) были использованы аминокислотные лиганды **1-3** и пиридинсодержащий лиганд **15**. Первоначально происходит образование генерированной *in situ* дилитиевой соли лиганда, которую в дальнейшем обрабатывают хлоридом галлия (III). Достоинством подобного метода является доступность исходных соединений, простота проведения эксперимента и выделения продукта реакции (в качестве со-продукта реакции образуется нерастворимый в толуоле LiCl, который отделяют при помощи фильтрования).

Все полученные комплексы были охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C . Следует отметить, что крайняя чувствительность данных комплексов к следам воды и кислороду воздуха приводит в ряде случаев к заниженным результатам при проведении элементного анализа.

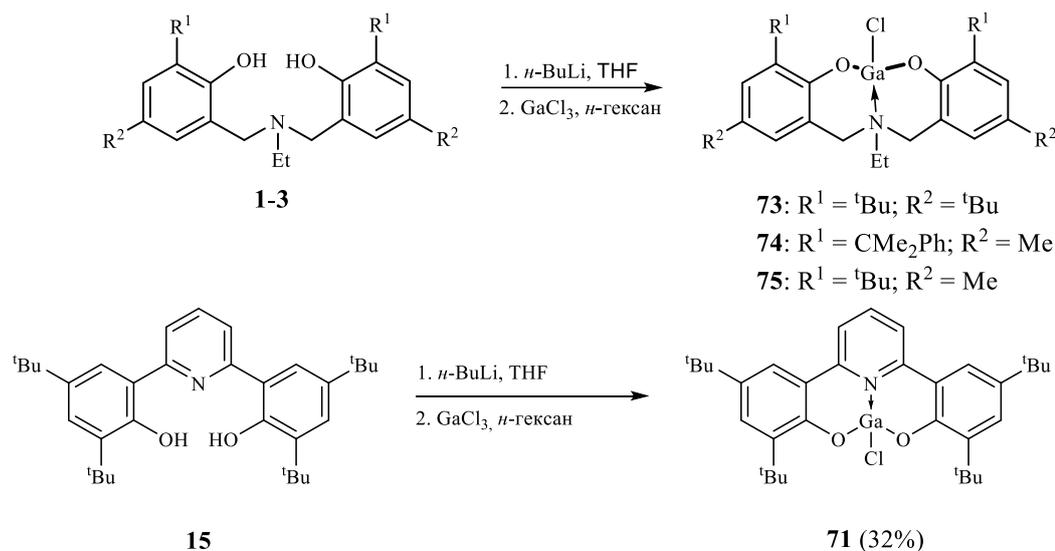


Схема 17. Синтез хлоридных комплексов галлия **71**, **73-75**.

Ранее неописанные комплексы галлия **71**, **73-75** были перекристаллизованы из смеси гексан/толуол и выделены в аналитически чистом виде. Состав соединений, подтвержден данными элементного анализа, а строение - данными мультядерной спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР. Структура комплекса **75** исследована методом РСА.

Молекулярная структура комплекса **75** в кристалле исследована методом РСА (рис. 18). Следует отметить, что комплексы галлия на основе аминокислотных лигандов не исследованы, а количество родственных комплексов ограничивается единичными примерами [183].

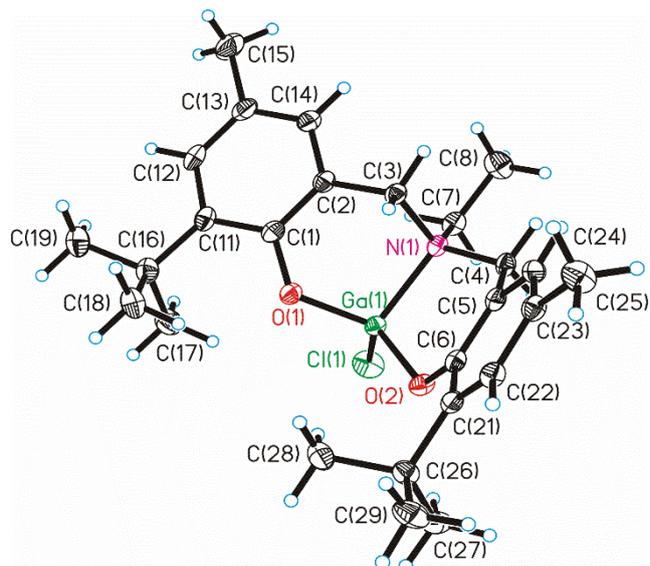


Рисунок 18. Молекулярная структура **75**. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-O(2) 1.8098(14), Ga(1)-O(1) 1.8202(15), Ga(1)-N(1) 2.0062(17), Ga(1)-Cl(1) 2.1360(6); O(2)-Ga(1)-O(1) 114.92(7), O(2)-Ga(1)-N(1) 102.19(7), O(1)-Ga(1)-N(1) 101.36(7), O(2)-Ga(1)-Cl(1) 109.71(5), O(1)-Ga(1)-Cl(1) 113.99(5),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

В твердой фазе комплекс **75** мономерен, при этом атом галлия представляет собой искаженный тетраэдр, координационное число атома галлия равно четырем. В обоих случаях длины связей Ga–O, Ga←N в комплексе **75** ожидаемо заметно длиннее, чем связи Al–O и Al←N, ранее найденные для аналогичного аминокислотного комплекса алюминия [97], что может привести к большей каталитической активности производного галлия.

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C комплексов **73-75** на основе аминокислотных остатков наблюдается один набор сигналов для двух симметричных фрагментов CH_2ArO , что подразумевает эквивалентность обеих CH_2ArO групп. В ^1H ЯМР спектрах сигналы протонов метиленовых групп NCH_2Ar **73-75** оказываются диастереотопными и проявляются в спектре в виде мультиплета системы АВ (4H, $J = 12.4\text{-}13.3$ Гц).

3.2.3.1.2. Синтез амидных комплексов галлия

Наиболее эффективными инициаторами в ROP циклических сложных эфиров являются производные галлия, в которых присутствуют помимо лигандного остатка амидная группа (например, NMe_2). Амидные группы считаются хорошо иницирующими группами, за счет большей нуклеофильности по сравнению с алкильными аналогами. Данные комплексы могут быть получены на основе лигандов, образующих две ковалентные и одну или более

координационную связи с атомом металла. Стоит отметить, что важным критерием для активности комплексов металлов, является открытость каталитического центра для подхода мономера.

В ходе данной работы были получены амидные комплексы галлия **81-83**. В качестве исходного соединения галлия был использован трис(амид) галлия $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$, который был получен в результате реакции 3 экв. коммерчески доступного диметиламида лития и трихлорида галлия (Схема 18). Целевые комплексы были получены при непосредственном взаимодействии раствора диметиламида галлия в толуоле с соответствующим лигандом при -35°C . (Схема 19). После удаления из реакции летучих компонентов комплексы **81-83** были перекристаллизованы из гексана и получены в аналитически чистом виде с достаточно высоким выходом (94-96%).

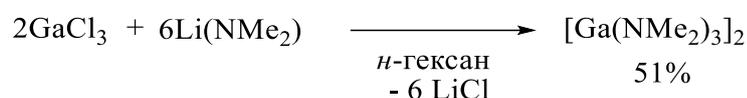


Схема 18. Синтез димерного трис(амида) галлия.

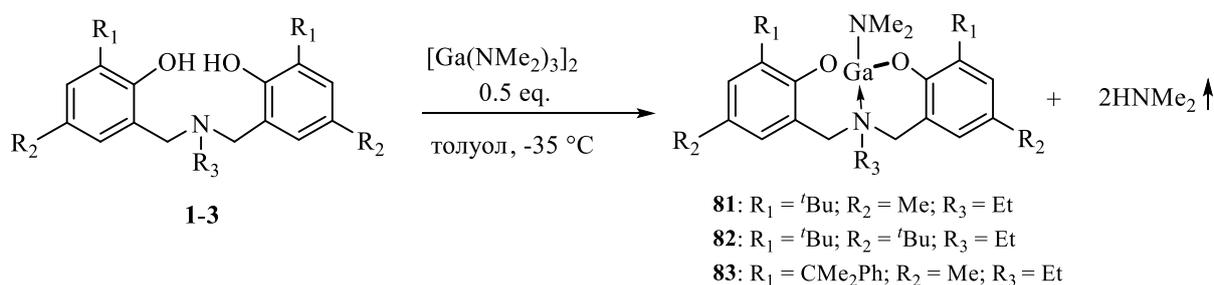


Схема 19. Синтез амидных комплексов галлия **81-83**.

Строение соединений **81-83** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и элементного анализа (**81-83**). При медленном упаривании маточного раствора, оставшегося после перекристаллизации **83**, был получен кристалл соединения **83'**, который изучен методом РСА. Соединение **83'** представляет собой аддукт диметилamina с $\text{EtN}[\text{CH}_2-(3-\text{R}^1-(5-\text{R}^2)-\text{C}_6\text{H}_2-2-\text{O})_2]_2\text{Ga}-\text{OMe}$. Это соединение образовалось при взаимодействии с метанолом, который, по-видимому, оставался в следовых количествах в лиганде **3** после перекристаллизации его из метанола при его очистке и соединении **83** (схема 20). Молекулярная структура соединения **83'** показана на рисунке 19. Было обнаружено, что метоксигруппа неупорядочена по двум положениям с заполнением 64/36.

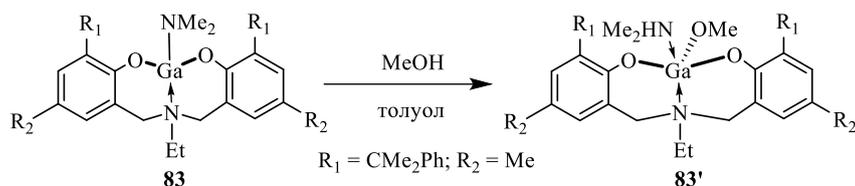


Схема 20. Вероятный синтетический путь образования комплекса **83'**.

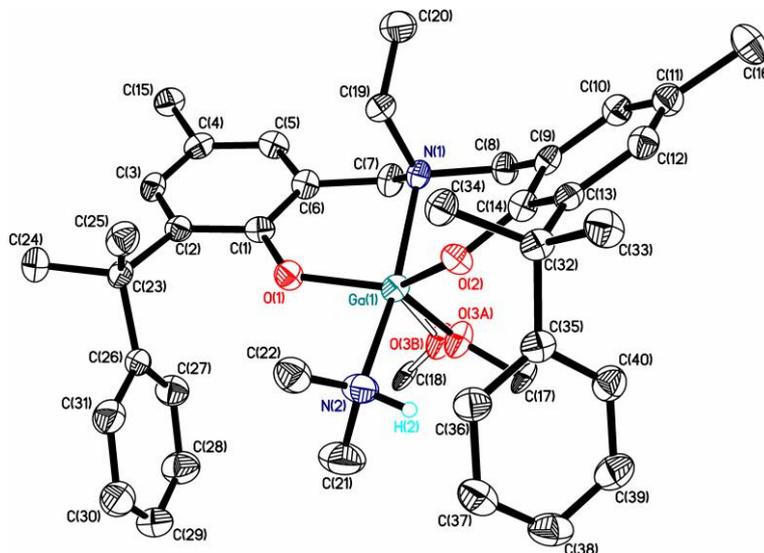


Рисунок 19. Молекулярная структура **83'**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-O(3A) 1.839(14), Ga(1)-O(1) 1.874(3), Ga(1)-O(2) 1.878(3), Ga(1)-O(3B) 1.89(2), Ga(1)-N(2) 2.091(5), Ga(1)-N(1) 2.119(4); O(1)-Ga(1)-O(2) 132.65(15), O(1)-Ga(1)-N(2) 88.54(18), O(2)-Ga(1)-N(2)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

Структура **83'** представляет собой мономерную структуру с пятикоординированным галлиевым центром. Длины связей Ga–O_{Alk} (1.874(3), 1.878(3) Å), а также Ga–O_{Alk} (1.839(14) Å) близки к найденным в родственных производных, содержащих фрагмент GaO₃N₂ [76; 84; 88; 184; 185; 186]. Длины координационных связей Ga–N (2.091(5) Å для NHC₂, 2.119(4) Å для NC₃) аминодонора близки к таковым для родственных производных, содержащих фрагмент GaO₃N₂ [186].

Важным вопросом является геометрия заместителей вокруг атома Ga. Координационный полиэдр атома галлия в **83'** может быть описан либо как искаженная тригональная бипирамида с обоими атомами N в апикальных позициях и тремя атомами кислорода в экваториальных позициях, либо как искаженная тетрагональная пирамида, где N(1), N(2), Атомы O(1), O(2) образуют основание пирамиды, O(3A)/O(3B) занимают вершину. Согласно подходам Аддингтона и сотр. [187], Пискунова и сотр. [188], отнесение к тому или иному типу

многогранников может производиться на основании значения параметра τ , применимого к пятикоординированным структурам как показатель степени тригональности. Для идеально тетрагональной геометрии $\tau = 0$, а для идеально тригонально-бипирамидальной геометрии $\tau = 1$. Для **83'** параметр τ имеет промежуточное значение (0.53). Интересно, что в аналогичных аминобисфенолятных комплексах Al [189], где атом Al связан с двумя атомами кислорода (ковалентные связи) и двумя атомами азота (координационные связи), параметр τ изменяется в диапазоне значений 0.53–0.77.

В ^1H ЯМР спектрах соединений **81-83** сигналы метильных групп при атоме азота проявляются в виде синглета при 2.7 м.д. с интегральной интенсивностью 6. Аналогично, как и в хлоридных комплексах, замыкание цикла GaOC_3N при образовании комплексов **81-83** приводит к тому, что протоны CH_2 групп становятся диастереотопными и проявляются в ПМР спектре в виде двух дублетов (3.14-3.40 м.д., АВ-система, $J = 12.5-12.9$ Гц).

Реакция лиганда **15** с диметиламидом галлия приводила к выпадению желтоватого осадка, нерастворимого в толуоле, а также практически нерастворимого в хлороформе и даже в ДМСО (схема 21). По причине крайне низкой растворимости этих соединений, анализ их структур при помощи ЯМР спектроскопии оказывается неинформативен. Столь низкая растворимость комплекса **72** объясняется образованием ковалентно-связанного полимера. Структуру соединения **72** подтверждают данные MALDI-TOF, в которых при дефрагментации олигомера **72** наблюдается мономерный пик $m/z = 599.315$.

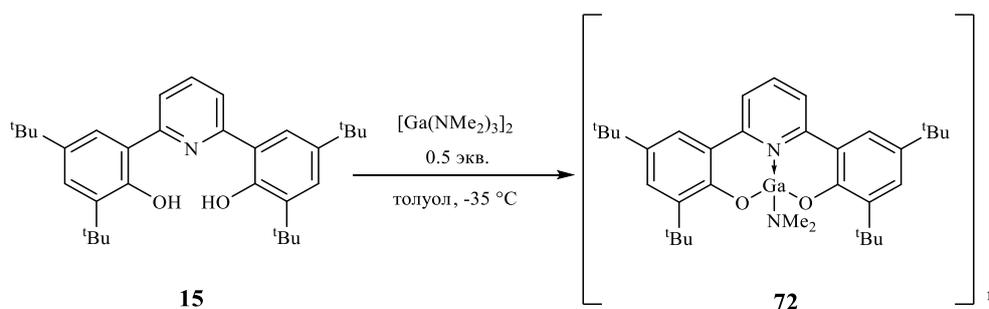


Схема 21. Синтез амидного комплекса галлия **72** на основе пиридинового лиганда O,N,O-типа.

3.2.3.1.3. Синтез алкоксидных комплексов галлия

Согласно механизму полимеризации «координация-внедрение» ROP, важно наличие у каталитического центра хорошо мигрирующей группы, что напрямую зависит от ее нуклеофильности, таким типом заместителей также является алкокси-группа.

Для синтеза подобных производных нами был выбран двухстадийный подход (схема 22): синтез комплексов, содержащих фрагмент Ga-Cl, которые были получены при обработке GaCl_3

генерированными *in situ* дилитиевыми солями аминобисфенолов (**73-75**). При обработке **73-75** одним эквивалентом *трет*-бутилата калия образуются ожидаемые *трет*-бутилалы галлия **76-78**. Однако следует отметить, что с течением времени при перемешивании реакционной смеси полученные *трет*-бутилалы **76** и **78** претерпевают распад с образованием галлоксанов **79** и **80** через полчаса после начала перемешивания соотношение **76:79** и **78:80** в реакционной смеси составляет $>9:<1$, а через сутки после начала перемешивания примерно 1:1), в то время как **77** при перемешивании остается стабильным и может быть выделен в аналитически чистом виде. В то же 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*-бутилат) критическое влияние оказывает строение лиганда, а именно стерический объем заместителей около атома металла. Аналогичная распад **79** и **80** реакция была обнаружена для производных галлия ранее [84]. Поэтому комплексы **79** и **80** были получены *in situ* непосредственно перед началом исследования их полимеризационной активности.

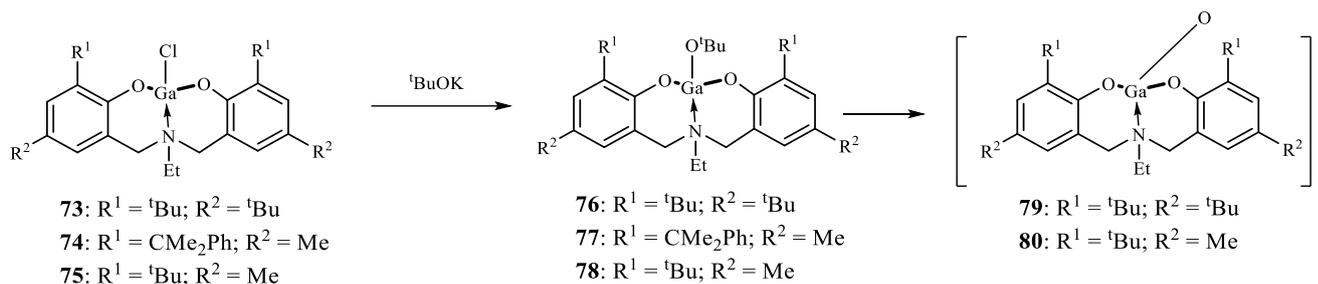


Схема 22. Синтез алкоксидных комплексов галлия.

3.2.4 Моделирование методом DFT сополимеризации с раскрытием кольца ϵ -капролактона и L-лактида в присутствии комплексов галлия и алюминия³

Несмотря на то, что ROP достаточно интенсивно изучается методами квантовой химии [190], работ, посвященных изучению именно сополимеризации LA и CL с инициаторами на основе металлов, мало. Совсем недавно Chandanabodhi и Nanok изучили механизм сополимеризации LA и CL, инициируемой комплексами алкоксида алюминия с лигандами саленового типа [191]. Авторы показали большое влияние структуры инициатора на скорость, как стадии иницирования, так и первой стадии роста цепи и результаты их расчетов коррелируют с экспериментальными данными. Другая недавно опубликованная теоретическая работа посвящена изучению катализа сополимеризации LA и CL бензойной кислотой [192].

В продолжении этих исследований нами были изучены механизмы стадии иницирования и первых стадий роста цепи сополимеризации с раскрытием цикла CL и LA под действием метоксиалюминиевого и метоксигаллиевого комплексов на основе amino(бис)фенолятного лиганда. Следует отметить, что близкие по структуре комплексы алюминия были ранее получены и изучена их активность в реакциях гомополимеризации циклических эфиров [97; 167; 168; 189; 193; 194]. Наша задача заключалась в изучении механизма сополимеризации методом DFT под действием $LAiOMe$ и $LGaOMe$ для установления закономерностей протекания процесса, а также выявления природы атома металла на характеристики этой реакции. Для расчета использовалась общая схема 23, подходящая как для стадии инициации, так и для первых стадий роста цепи с обоими мономерами.

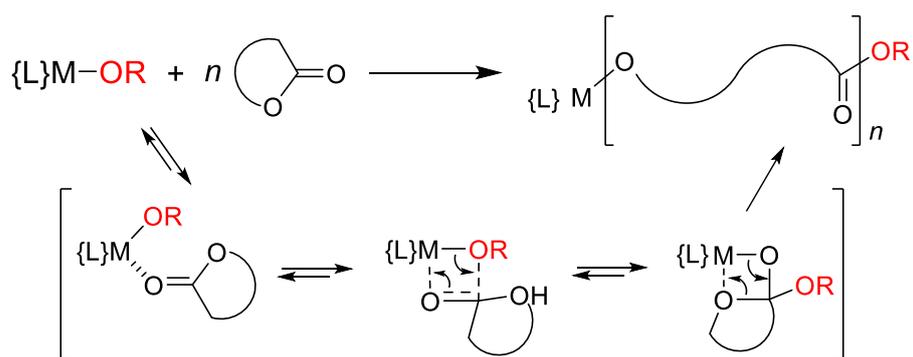


Схема 23. Механизм «координация-внедрение» ROP.

³ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – V. 72. – P. 602–616.

Моделирование методом DFT сополимеризации с раскрытием кольца ϵ -капролактона и L-лактида в присутствии комплексов алюминия и галлия

В соответствии с рассчитанным нами механизмом полимеризации циклических эфиров инициатор сначала образует ван-дер-ваальсов комплекс с мономером (**RC_vdW**), а затем координационный комплекс с образованием связи между карбонильным атомом O мономера и атомом металла. В зависимости от направления присоединения мономера может образоваться комплекс с экваториальным (**RCeq_C(O)**) или аксиальным (**RCax_C(O)**) расположением мономера (схема 24). Мы рассматривали оба варианта, поскольку заранее невозможно определить, какой из них более выгодный.

Стадии инициации и роста цепи для аксиального и экваториального путей реакции протекают в два этапа. На первом этапе происходит перенос алкокси-группы от атома M ($M = Al, Ga$) к карбонильному атому углерода через четырехзвенные переходные состояния **TS1eq** или **TS1ax** (**TS3eq** или **TS3ax**). В случае экваториального присоединения мономера благодаря более прочным связям центрального атома металла с заместителями образуется последовательность из трех интермедиатов **I1a**, **I1b**, **I1c** (или **I3a**, **I3b**, **I3c**), при аксиальном присоединении мономера образуется только **I1b** (или **I3b**).

В квантово-химических исследованиях, проведенных другими авторами, часто выделяют два интермедиата типа **I1b**, различающихся углом поворота заместителей вокруг связи M—O, расположенной вне циклов [190; 195; 196; 197]. Структуры таких интермедиатов обычно получают при расчете координаты реакции методом IRC. Поскольку вращение вокруг связи M—O свободное, то эти структуры представляют собой разные конформеры одного и того же соединения.

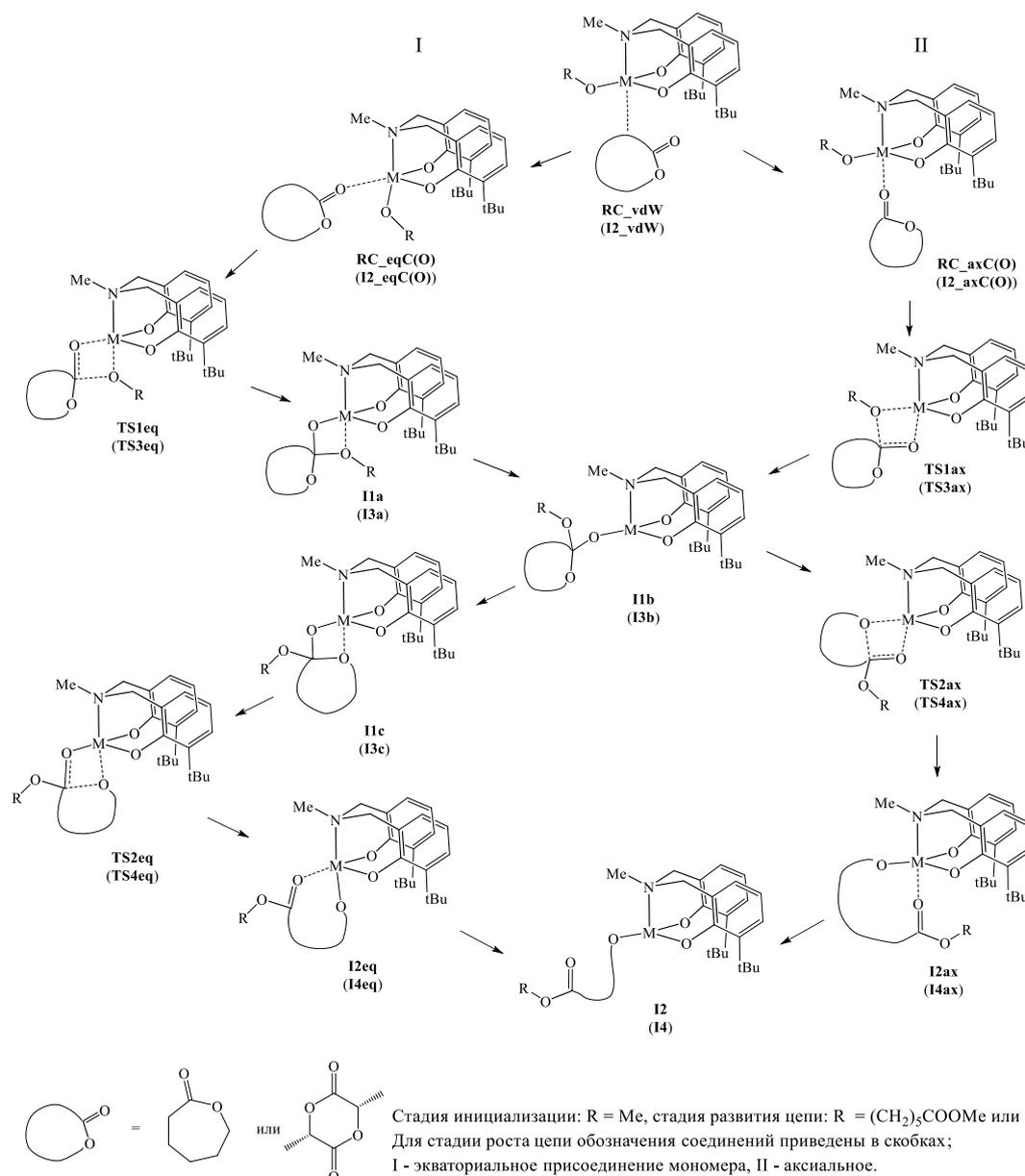


Схема 24. Общая схема инициации и первых шагов роста цепи. Метки для переходных состояний и промежуточных продуктов первого этапа роста цепи указаны в скобках.

Превращения друг в друга в группе интермедиатов **IIa**, **IIb** и **IIc** и аналогично в группе **I3a**, **I3b** и **I3c** происходят без образования переходных состояний, т.е. без барьеров. Переходы между интермедиатами необходимы для протекания реакции, чтобы нужный атом O оказался координированным с атомом металла и возникли условия для образования переходного состояния второго этапа (**TS2**).

В четырехзвенном **TS2** цикл мономера раскрывается и образуются продукты стадии иницирования (**I2**) или роста цепи (**I4**), которые, свою очередь, становятся инициаторами для последующих стадий. Предшествовать образованию продукта могут малоустойчивые

комплексы с координацией карбонильного атома O образующегося остатка мономера по атому металла (**I2eq**, **I2ax**, **I4eq**, **I4ax**).

Структурные особенности строения инициатора. Для квантово-химических расчетов обычно используют геометрии, полученные из данных РСА, поскольку они, как правило, соответствуют наиболее устойчивым изомерам и конформерам. Для рассматриваемого нами инициатора на сегодняшний день определены всего две структуры комплексов с центральными атомами алюминия и титана и лигандом, аналогичным нашему [97]. При этом в двух комплексах лиганд имеет разные конформации циклов. Для выбора оптимальной конформации для расчетов ППЭ был проведен поиск и анализ всех возможных конформаций для комплекса алюминия. В девяти найденных конформерах встречаются четыре варианта конформаций лиганда. Остальные конформеры различаются между собой расположением метокси-группы, которая может быть повернута в двух или трех направлениях для каждой конформации лиганда. Самые устойчивые структуры с различной конформацией лиганда приведены на рисунке П1.

Поворот метокси-группы приводит к изменению энергии в пределах $0.2-2.8 \times \text{ккал} \times \text{моль}^{-1}$, и ее выгодное положение зависит от конкретной структуры комплекса. Поэтому при поиске оптимальных переходных состояний рассматривались все конформации метокси-группы. Структура же лиганда более жесткая и не изменяется в переходных состояниях, поэтому необходимо определить выгодную конформацию в самом начале исследования. Из полученных данных следует, что для комплекса алюминия наиболее выгодная конформация (**1a**) соответствует структуре, найденной при исследовании методом РСА, [97] где два шестичленных цикла имеют разнонаправленный изгиб относительно плоскости лиганда. Остальные конформации лиганда — два варианта равнонаправленного изгиба шестичленных колец (**1b,c**) и структура с инверсией атома N (**1d**) имеют более высокую энергию (энергия **1d** выше энергии основного конформера почти на $7.0 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$). Таким образом, в наших расчетах использована наиболее выгодная конформация комплексов алюминия и галлия. Для нескольких примеров проведен сравнительный расчет переходных состояний с другими конформациями лиганда. Оказалось, что различие в энергетических барьерах приблизительно соответствует различию в энергиях исходных конформеров инициатора, т.е. конформация лиганда в данном случае не влияет на протекание реакции полимеризации, и самые выгодные структуры переходных состояний образуются для комплексов с самой выгодной конформации лиганда инициатора.

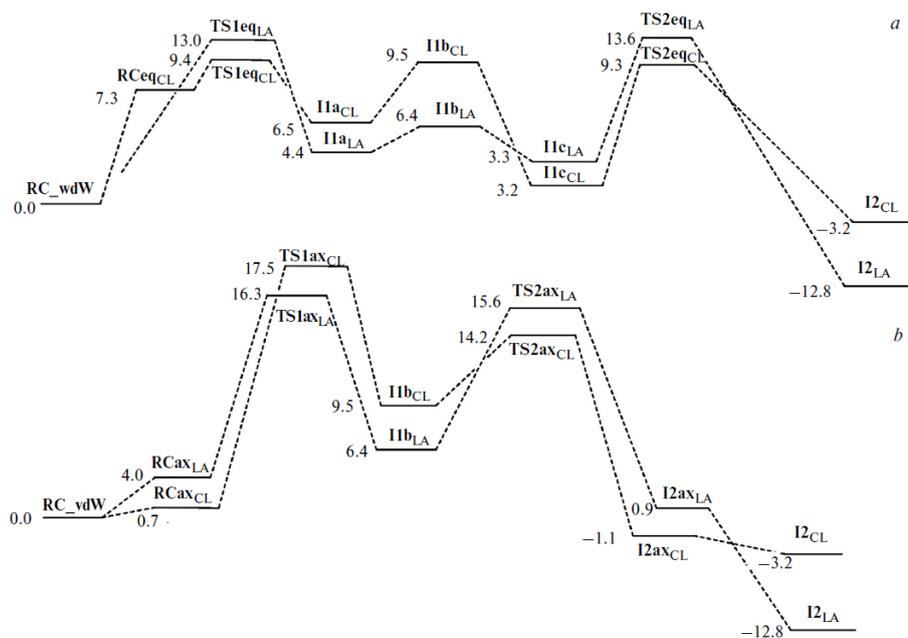
Стадия иницирования полимеризации CL и LA.

Мы рассмотрели оба возможных пути реакции, с экваториальным и аксиальным присоединением мономера к инициатору (рис. 20). Структуры изомеров с минимальной энергией наиболее важных переходных состояний и интермедиатов показаны на рисунке П2. Во всех рассмотренных случаях лимитирующая стадия — первая, и активационный барьер этой стадии ниже для CL на 3.6 ккал×моль⁻¹. Отметим, что для инициатора на основе комплекса галлия различие в активационных барьерах для реакции CL и LA меньше и составляло всего 1.2 ккал×моль⁻¹ (рис. 20). Если сравнить сами значения активационных барьеров, составляющие для комплекса галлия в реакции полимеризации CL и LA 13.0 и 14.2 ккал×моль⁻¹ соответственно, то нужно отметить значительное ускорение реакции с инициатором на основе комплекса алюминия для полимеризации CL (снижение барьера на 3.6 ккал×моль⁻¹); для реакции полимеризации LA снижение барьера с комплексом алюминия менее заметно (снижение на 1.2 ккал×моль⁻¹). При этом интермедиаты **IIa** и **IIc** с пентакоординированным атомом металла стабильнее для алюминия, а **IIb** с четырехкоординированным металлом немного стабильнее или такой же по энергии для комплексов галлия. Это говорит о том, что координационная сфера атома алюминия в комплексах менее насыщена и атом металла может прочнее связываться с заместителями, а возможно, и присоединять дополнительные лиганды. Та же причина приводит и к большей стабильности хелатного комплекса продукта, образующегося в реакции полимеризации LA с комплексом алюминия в качестве инициатора (продукт стадии инициирования на 3.6 ккал×моль⁻¹ стабильнее, чем аналогичный комплекс галлия). Отметим, что формирование хелатного комплекса с координацией ближайшего по цепи карбонильного атома O с атомом металла с образованием пятичленного цикла играет важную роль для дальнейших стадий роста цепи, поскольку образование прочного комплекса возможно только при раскрытии лактидного цикла (см. далее стадию роста цепи).

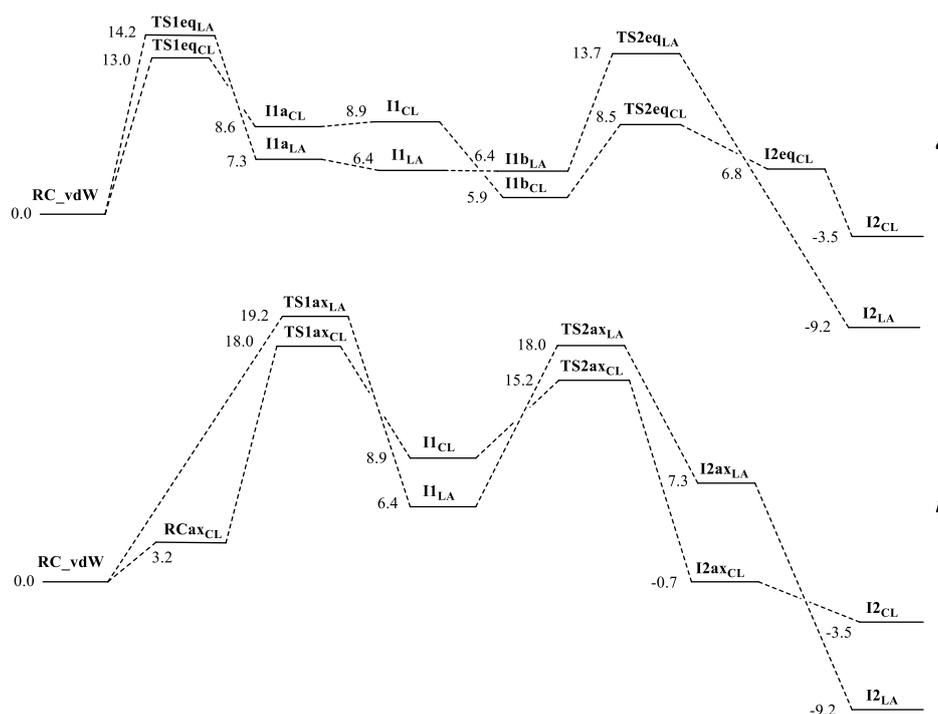
Барьеры путей реакции с аксиальным присоединением мономеров значительно выше, чем путей реакции с экваториальным присоединением мономеров. Это связано не с наличием стерических препятствий, создаваемых лигандом, а с образованием более прочных связей в **TS1eq** (см. рис. П2). Лимитирующей скоростью реакции стадией для аксиального пути также является первая, реакция для CL протекает с несколько меньшим барьером (на 1.2 ккал×моль⁻¹ ниже), и для комплекса алюминия барьеры также несколько ниже, чем для комплекса галлия (на 1.7 ккал×моль⁻¹). Вероятность протекания реакции по аксиальным путям с такими высокими барьерами невелика, и стадия инициирования почти полностью идет по экваториальным путям для обоих мономеров.

В нашем исследовании получена наиболее полная схема механизма полимеризации циклических эфиров комплексами металлов в качестве инициаторов. Для данного типа инициатора возможны оба пути присоединения мономера, аксиальный и экваториальный, а

также стабильны большинство интермедиатов. В литературе для разных систем с помощью расчетов чаще всего был найден только один путь реакции с образованием четырехчленных циклических интермедиатов (аналог экваториального пути) [198; 199; 200; 201; 202; 203] или без их образования (аналог аксиального пути) [55; 195; 196; 197; 203; 204; 205; 206]. Стабильность четырехчленных циклических интермедиатов напрямую связана со строением инициаторов, а именно с выбором центрального атома металла, насыщенностью его координационной сферы, строением лиганда, его напряжением, наличием электроно-донорных или акцепторных заместителей в лиганде. Стадией, лимитирующей скорость, в большинстве случаев является первая [190]. Рассчитанные в настоящей статье активационные барьеры экваториального пути реакции лежат в среднем диапазоне значений для ранее изученных в литературе инициаторов. В целом для разных инициаторов активационные барьеры лимитирующей стадии находятся в диапазоне 2.1-36.4 ккал×моль⁻¹ [191].



I:



II:

Рисунок. 20. Профили свободной энергии Гиббса стадий иницирования полимеризации CL и LA (I – для комплекса A1, II – для комплекса Ga), протекающих по путям с экваториальным (а) и аксиальным (б) присоединением мономера.

Стадия роста цепи для гомо- и сополимеризации CL и LA.

Механизм присоединения любого второго мономера к продукту стадии иницирования не имеет принципиальных отличий от стадии иницирования полимеризации. Структуры переходных состояний и интермедиатов очень похожи. Различия возникают из-за эффектов стабилизации структур переходных состояний за счет присутствия в молекулах дополнительных заместителей — остатков мономеров после раскрытия циклов на стадии иницирования.

Так, экваториальное присоединение CL и LA на второй стадии после присоединения CL на стадии иницирования отличается лишь несколько сниженными барьерами лимитирующей стадии (на 2.2 и 0.6 ккал×моль⁻¹ для присоединения CL и LA соответственно) и небольшими различиями в энергиях других структур (рис. 21, а; 22, а и П3). Снижение энергии активации для алюминиевого инициатора наиболее значительно для гомополимеризации CL (на 3.2 ккал×моль⁻¹). При присоединении LA изменения активационного барьера лимитирующей стадии практически нет (снижение на 0.4 ккал×моль⁻¹). Аналогичные отличия наблюдаются между профилями поверхностей свободной энергии стадий иницирования и роста цепи при протекании реакции с галлиевым инициатором, но при катализе комплексом алюминия энергетические барьеры ниже. Для галлиевого инициатора вторая стадия гомополимеризации

CL отличается от стадии инициации лишь несколько сниженным барьером (на $1.6 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$). Добавление LA к **I2CL** происходит с несколько более высоким барьером (на 1.4 ккал/моль). Таким образом, реакция гомополимеризации CL при использовании комплекса алюминия должна протекать еще быстрее, чем при использовании галлиевого инициатора.

Для путей аксиального присоединения мономеров были обнаружены еще более высокие барьеры, и они составили 17.2 и $19.6 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$ для присоединения CL и LA соответственно (рис. 21, b и ПЗ). Такой же ход реакции был найден и в случае галлиевого комплекса. Следовательно, по пути с аксиальным присоединением мономера реакция протекать не может.

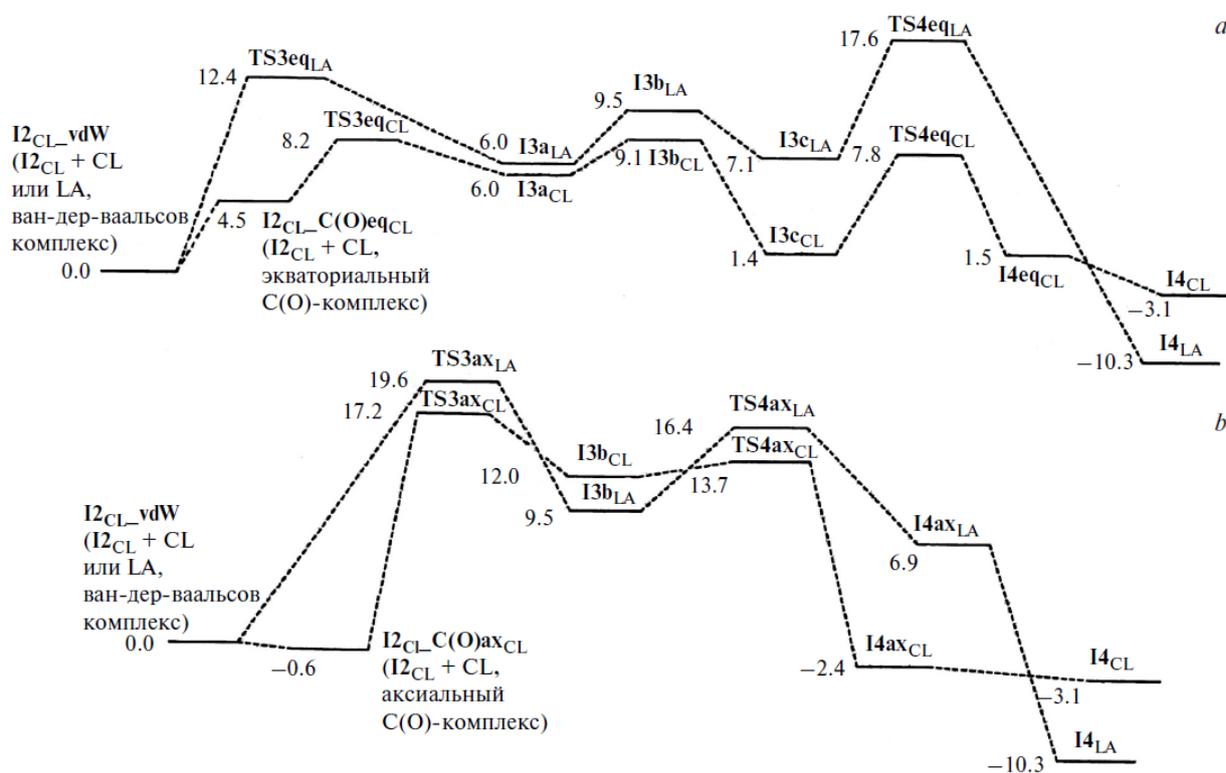


Рисунок. 21. Профили свободной энергии Гиббса для алюминиевого инициатора стадий роста цепи после присоединения LA на стадии инициирования. Присоединение второго мономера происходит в экваториальном (a) или аксиальном (b) положении в комплексе инициатора.

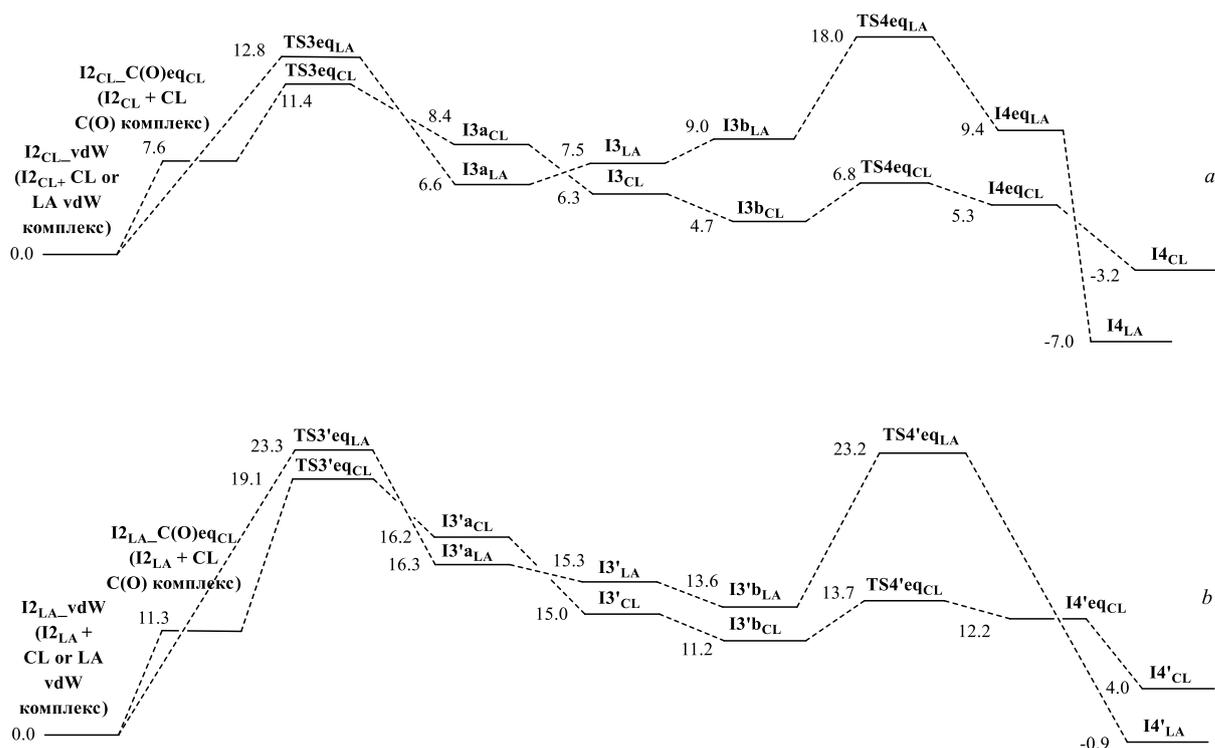


Рисунок. 22. Профили свободной энергии Гиббса для галлиевого инициатора стадий роста цепи после присоединения CL или LA на стадии инициирования к $I2_{CL}$ (a) и $I2_{LA}$ (b). Присоединение второго мономера происходит в экваториальном положении в комплексе инициатора.

Принципиальное отличие стадий реакции сополимеризации наблюдается на стадии роста цепи после присоединения LA на предыдущей стадии (рис 23, a; 22, b; ПЗ и П4). Как уже отмечалось, для $I2_{LA}$ возможно образование хелатного комплекса при координации ближайшего по цепи карбонильного атома O раскрытого остатка LA по атому металла с образованием пятичленного цикла. Образование такого стабильного комплекса приводит к необходимости преодоления более высокого барьера на стадии присоединения следующего мономера к инициатору, причем при реакции с любым мономером. Так, при присоединении CL энергетический барьер возрастает до $19.3 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$, а при присоединении LA — даже до $24.1 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$. Близкие значения активационных энергий найдены и для комплексов галлия (19.1 и $23.3 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$ для реакций присоединения CL и LA соответственно). Точно так же для аксиального присоединения мономеров барьеры лимитирующей стадии очень высоки и составляют 28.6 и $31.0 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$ соответственно (рис 23, b и П4). Из-за высокой устойчивости $I2_{LA}$ и его ван-дер-ваальсовых комплексов с мономерами образование продукта $I4'_{CL}$ термодинамически не выгодно, так как в нем отсутствуют факторы дополнительной стабилизации структуры. Однако такие факторы остаются в структуре интермедиата $I4'_{LA}$, и процесс его образования термодинамически выгоден. Таким образом, стадия роста цепи после

присоединения LA на предыдущей стадии оказывается очень медленной для обоих мономеров, и для комплекса алюминия даже несколько медленнее, чем для комплекса галлия.

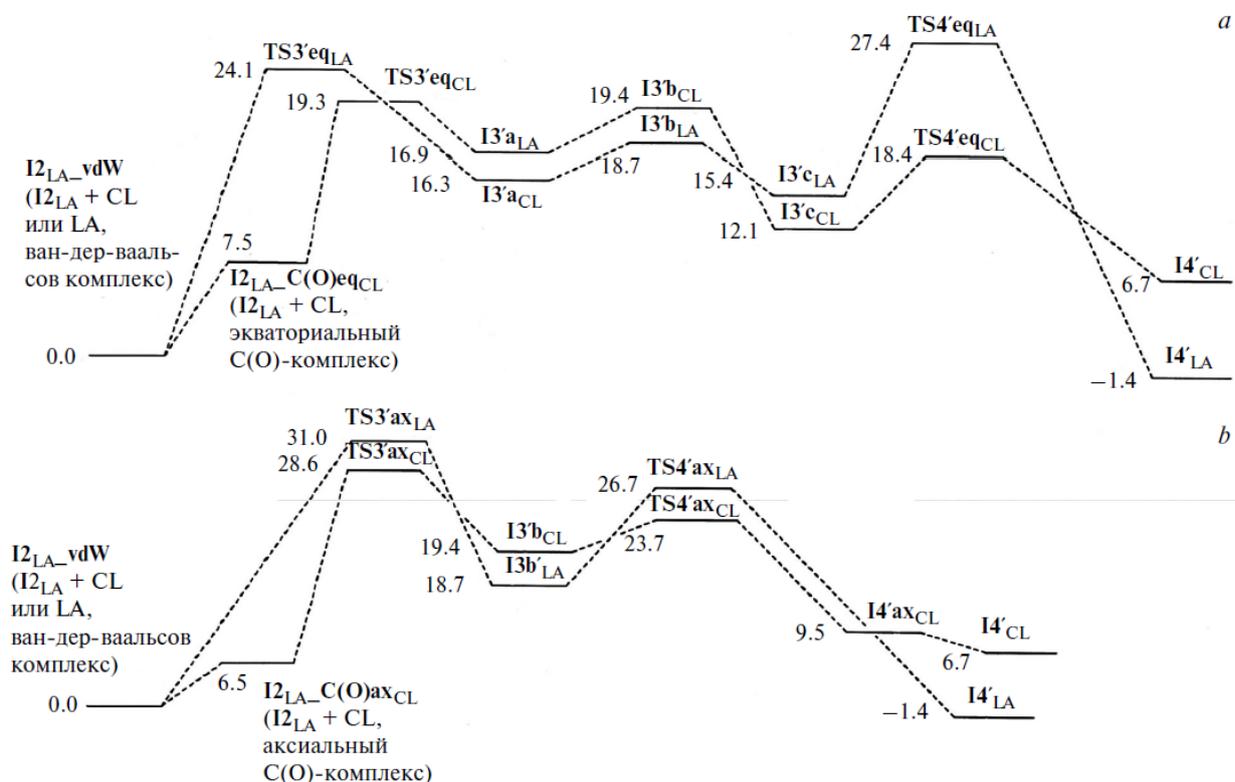


Рисунок. 23. Профили свободной энергии Гиббса стадий роста цепи после присоединения LA на стадии иницирования. Присоединение второго мономера происходит в экваториальном (а) или аксиальном (б) положении в комплексе инициатора.

Образование устойчивых хелатных интермедиатов отмечалось ранее многими исследователями [55; 195; 206; 207; 208; 209], и указана их ключевая роль в кинетике процессов полимеризации и сополимеризации LA [207; 208; 210]. В некоторых случаях стабильность хелатного интермедиата не была столь высокой и уменьшалась с увеличением электроотрицательности заместителей в фенильных кольцах лиганда [195], что может быть использовано и для изменения каталитической активности комплексов на основе аминокислот. Таким образом, эффект образования внутримолекулярного хелатного комплекса играет ключевую роль для реакций полимеризации циклических эфиров и должен учитываться при подборе катализаторов для статистической сополимеризации CL и LA.

Стадия иницирования полимеризации CL и LA с участием комплексов шестикоординированного атома алюминия. До сих пор все расчеты проводились нами для комплексов инициатора с пятикоординированным атомом Al в переходных состояниях. Хотя, даже если ограничиться рассмотрением только работ с квантово-химическими расчетами, в литературе среди множества исследований каталитической активности комплексов алюминия

чаще встречаются переходные состояния с шестикоординированным атомом Al [195; 196; 211; 212; 213; 214; 215; 216; 217]. Комплексы, образующие переходные состояния с пятикоординированным атомом алюминия, также описаны в литературе и тоже проявляют каталитическую активность [197]. По результатам расчетов переходных состояний и интермедиатов возникло предположение о ненасыщенности координационной сферы атома Al в комплексах с пятикоординированным атомом металла и о возможности присоединения дополнительных лигандов. Поскольку мы рассматриваем полимеризацию в массе, только вторая молекула мономера может выступать в качестве дополнительного лиганда. Мы изучили этот вопрос для стадий инициирования полимеризации CL и LA (рис. 24). Реакция начинается с формирования из ван-дер-ваальсова комплекса инициатора с двумя молекулами мономера предреакционного комплекса, в котором возникает координационная связь Al—O, где O — карбонильный атом кислорода одного из мономеров. Затем образуется четырехзвенное переходное состояние **TS1** присоединения метокси-группы к карбонильному атому углерода, приводящее к интермедиату **I1b_{2CL}** или **I1b_{2LA}**. За раскрытие цикла мономера отвечает **TS2**. Процесс с образованием шестикоординированных комплексов оказался по всем параметрам менее выгодным, чем рассмотренный ранее с участием одной молекулы мономера. Образование продукта **I2_{2LA}** термодинамически не выгодно, так как невозможно образование хелатного комплекса. Энергии активации имеют величину ~ 20 ккал \times моль⁻¹ для CL и LA. При этом из-за высокой степени стерических отталкиваний в реакционном центре найдено всего несколько устойчивых конфигураций и только с аксиальным расположением второй не участвующей в реакции молекулы мономера. При другом расположении лиганда и мономеров второй мономер выталкивается из реакционного центра при оптимизации геометрий **TS1** и **TS2**. Возможно, при наличии менее объемных заместителей в лиганде этот путь сможет конкурировать с основными рассмотренными ранее путями реакции через пятикоординированные комплексы. Связывание LA с инициатором заметно слабее, чем CL. Следовательно, образование переходных состояний и интермедиатов с шестикоординированным атомом Al в данной реакции и с данным катализатором маловероятно из-за стерических препятствий, создаваемых двумя *трет*-бутильными группами в лиганде.

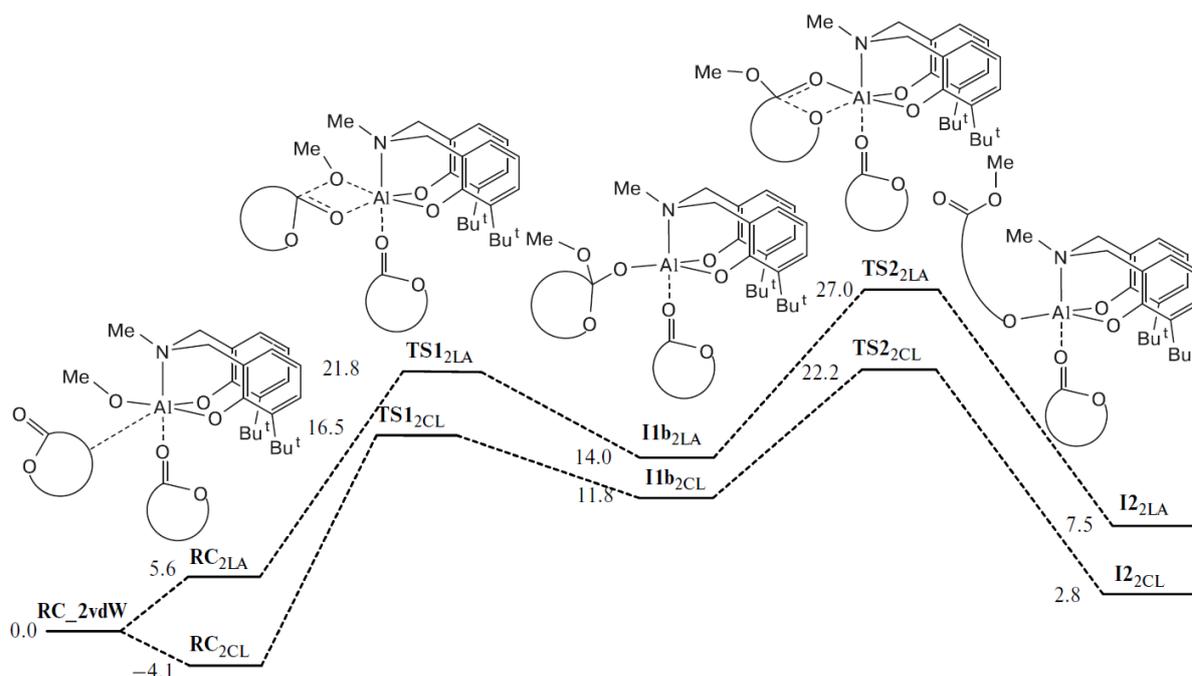


Рисунок. 24. Поверхности свободной энергии Гиббса стадий иницирования полимеризации CL и LA с участием комплексов с шестикоординированным атомом Al.

Таким образом, для стадий иницирования и роста цепи реакции сополимеризации CL и LA, катализируемой комплексом алюминия и галлия с аминобисфенолятными лигандами, возможны два пути: с аксиальным и экваториальным присоединением мономеров. При этом экваториальный путь всегда более выгодный. На стадии иницирования энергетический барьер ниже на (для Al $3.6 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$, для Ga $1.2 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$) для реакции CL. 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, на $4.2 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$ для Al и на $\text{ккал} \times \text{моль}^{-1} 1.4$ для Ga. Основное отличие было обнаружено на этапе роста цепи после добавления LA на предыдущем этапе. Из-за высокой степени стабилизации интермедиата барьер лимитирующей стадии выше (для Al 19.3 и 24.1 ккал/моль при добавлении CL и LA соответственно, для Ga 19.1 и 23.3 ккал/моль при добавлении CL и LA соответственно), что замедляет дальнейшую реакцию с обоими мономерами. Такие энергетические барьеры стадий сополимеризации должны приводить к более быстрому расходованию CL в реакции. Поэтому мы прогнозируем образование в основном блок-сополимера с использованием рассмотренного в настоящей работе инициатора. Исследованные комплексы алюминия и галлия являются редкими примерами инициатора, в котором при сополимеризации реакция CL должна протекать быстрее, чем LA. Этот вывод подтверждается с выполненными нами экспериментальными данными, см. ниже

3.2.5. Комплексы титана⁴

Традиционными направлениями улучшения параметров каталитических процессов являются повышение выхода целевого продукта, оптимизация условий проведения реакции, например, снижение температуры, уменьшение стоимости используемых реагентов, уменьшение их токсичности. С точки зрения подобного улучшения многообещающим элементом для каталитических систем на основе атома металла является титан: этот элемент малотоксичен, а также является седьмым по распространенности металлом в природе ($Al > Fe > Ca > Na > K > Mg > Ti$) [218]. С учетом высокой оксофильности и высокой льюисовской кислотности соединения титана представляют большой интерес для использования в качестве реагентов или катализаторов в полимеризации олефинов, синтезе биополимеров, реакциях окисления и других разнообразных органических превращениях [218].

Достаточно часто в качестве катализаторов используются производные титана, относящиеся к структурному типу $L^2-Ti^{4+}(O^iPr)_2$, где L^{2-} — остаток полидентатного (обычно три- или тетрадентатного) органического лиганда, образующего две ковалентные связи с атомом титана [219]. Выбор в качестве заместителей изопропоксильных групп обусловлен относительной доступностью тетраизопроксида титана, взаимодействие которого с лигандом обычно легко приводит целевому продукту. Для заметного количества каталитических процессов крайне важна стабильность структуры катализатора. В то же время нами [220; 221; 222] и другими исследователями [223; 224; 225; 226; 227] было установлено, что в зависимости от строения лиганда комплекс титана может распадаться с сохранением фрагмента $(LTi)^{2+}$ различными путями, причем основной путь — образование либо мономерного производно-го $LTi=O$, либо димерного $(LTi-O)_2$. Способность атома титана образовывать двойную связь с атомом кислорода известна достаточно давно. К настоящему времени синтезировано большое количество неорганических производных, содержащих фрагмент $Ti=O$, и возможность олигомеризации с разрывом кратной связи определяется природой лигандного окружения атома титана [228; 229; 230]. Органических производных титанила ($Ti=O$) известно заметно меньше. В литературе описано не более 20 производных подобного типа, полученных различными методами на основе лигандов разнообразной структуры: порфиринового типа [231; 232; 233; 234; 235], кетоиминатного типа [236], циклопентадиенильного типа (металлоцены) [237; 238; 239], бензамидинатного типа [240], амида, содержащего фосфиновые лиганды [241], фенолята

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – V. 2. – P. 330–336.

(в молекуле комплекса содержатся дополнительные доноры электронов) [242] и этилендииминобис(ацетила цетона) [243]. Отметим, что и производные $LTi(OAlk)_2$, и $LTi=O$ являются перспективными катализаторами, однако природа реакций, в которых их можно с успехом использовать, разная. Так, например, производные $LTi(OAlk)_2$ эффективно инициируют полимеризацию с раскрытием цикла циклических сложных эфиров [219], а соединения $LTi=O$ являются хорошими катализаторами циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам [225].

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

Пиридинсодержащие диспирты и дифенолы являются удобными лигандными системами для получения на их основе комплексов титана. Нами были выбраны дианионные пиридинсодержащие лиганды, содержащие заместители с различной степенью стерической нагруженности, что позволило бы выявить зависимость структурного типа комплексов титана от строения лиганда.

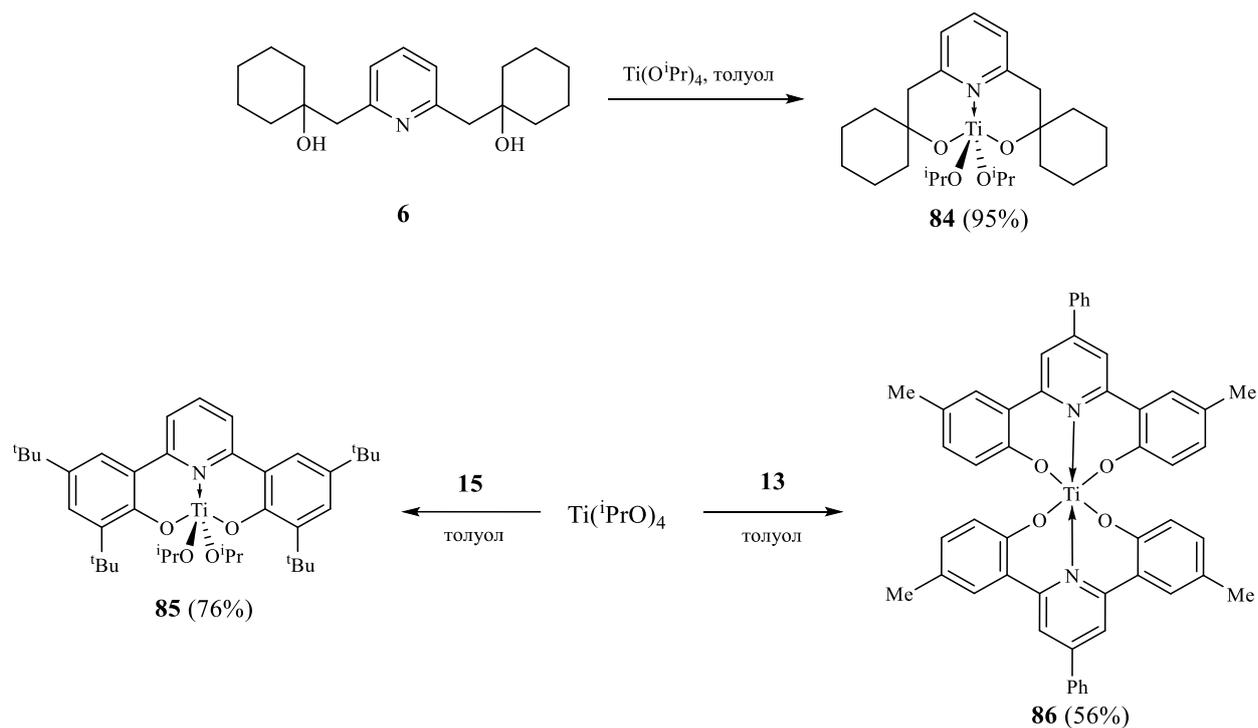


Схема 25. Синтез комплексов титана на основе лигандов ONO-типа.

Комплексы **84-86** на основе лигандов **6**, **13** и **15** были получены с хорошими выходами с использованием реакции переэтерификации между соответствующими лигандами и $Ti(O^iPr)_4$ в толуоле при комнатной температуре (схема 25). В реакционной смеси, в случае лигандов **6** и **15**, не были обнаружены бислигандные комплексы, которые могут образоваться в качестве побочных продуктов. Полученные соединения представляют собой чувствительные к влаге

воздуха вещества. Напротив, использование менее нагруженного лиганда **13** приводит к образованию бислигандного комплекса **86** вне зависимости от молярного соотношения реагентов.

Строение комплексов **84-86** установлено на основании данных ЯМР-спектроскопии, элементного анализа, а также в случае соединения **86** – с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 25). Координационное число атома титана в комплексе **86** равно шести за счет образования каждым из лигандов двух ковалентных (с атомами кислорода) и одной координационной связи (с атомом азота) с *транс*-расположением атомов азота в координационной сфере титана, что является достаточно редким [244; 245; 246]. Координационное окружение атомов титана представляет собой сильно искаженный октаэдр. Длины связей Ti-O и Ti-N в **86** близки к ранее найденному для родственного бислигандного комплекса титана на основе 2,6-бис(гидроксиди(фенил)метил)пиридина [247]. Следует отметить, что координационные связи пиридинового атома азота в родственных системах заметно прочнее аналогичных, найденных в производных на основе диалканоламинов, что, по-видимому, связано со стерическими факторами.

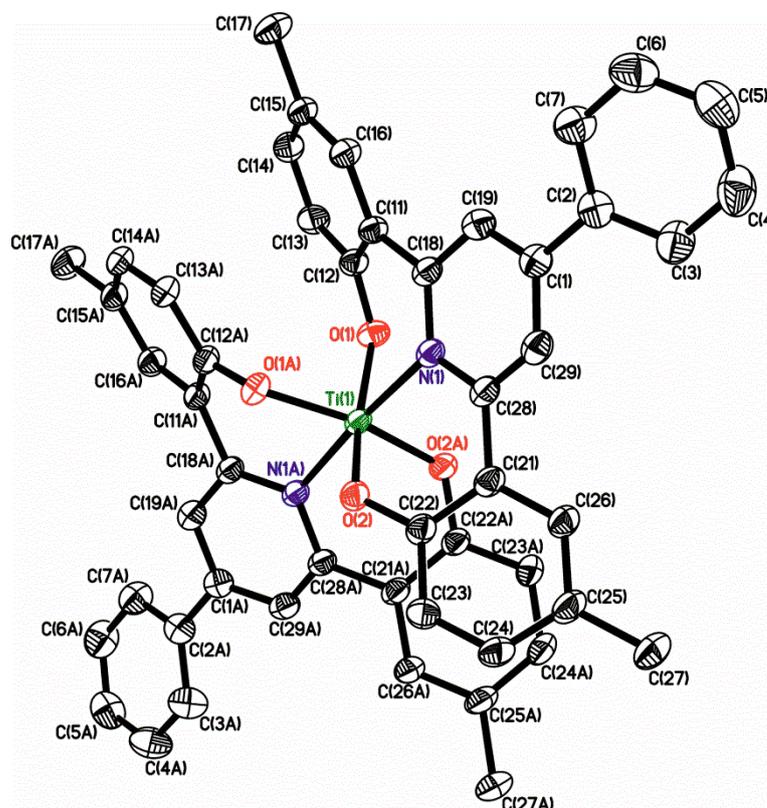


Рисунок 25. Молекулярная структура **86**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ti(1)-O(2) 1.8868(16), Ti(1)-O(2) 1.8868(16), Ti(1)-O(1) 1.8894(16), Ti(1)-O(1) 1.8895(16); Ti(1)-N(1) 2.2096(19), Ti(1)-N(1) 2.2097(19); углы: O(2)-Ti(1)-O(1) 163.98(7), O(1A)-Ti(1)-O(1) 91.34(10), N(1)-Ti(1)-N(1A) 175.69(9).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C этих соединений содержат один типичный для таких соединений набор сигналов; протоны групп CH_2 для **84** проявляются в виде синглетов. Эта ситуация характерна для мономерных структур с тригонально-бипирамидальным атомом Ti со структурой молекулярной симметрии C_{2v} .

При обработке $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ эквимольным количеством свободного лиганда **23**, **27**, **29** в течение нескольких часов в растворе толуола при комнатной температуре образуются соответствующие комплексы титана $\text{LTi}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ (**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 $\text{LTi}=\text{O}$. 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 26).

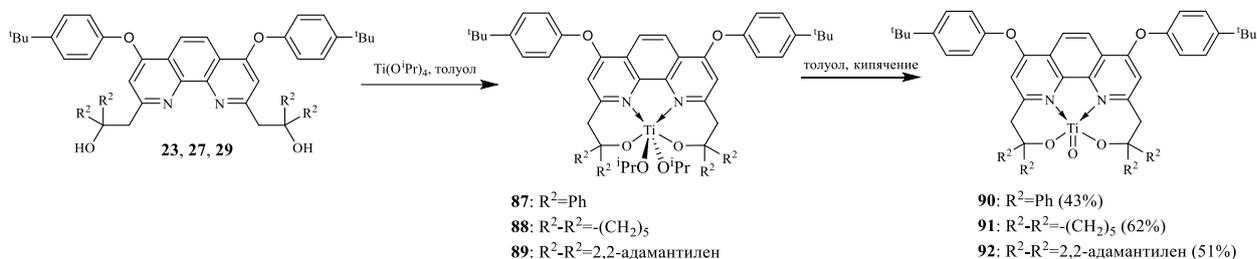


Схема 26. Синтез комплексов титана на основе лигандов ONNO-типа.

Данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C для комплексов **90-92** соответствуют ожидаемым для предложенных структур. Как уже было сказано выше, одним из основных структурных вопросов для производных титанила является определение формы (мономерной или димерной) существования конкретного производного. Для установления структуры полученных производных соединение **90** было исследовано методом ИК-спектроскопии. Соединение **90** изучено методом ИК-спектроскопии в твердом состоянии (рис. 26) и в виде раствора в дейтерохлороформе (рис. 27). Сложный контур спектра обусловлен перекрыванием полос, отвечающих деформационным и валентно-деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, ароматических колец, CH -групп ароматических колец и колебаниям фрагмента, связанного с атомом Ti. Для более детального анализа спектра в этой области было выполнено разложение сложного контура на лоренцевы составляющие. ИК-спектр достаточно разбавленного раствора в определенной степени приближается к спектру исследуемого соединения в газовой фазе (полученного методами квантовой химии, рис. 28), что позволяет проводить более корректное сравнение с результатами расчета.

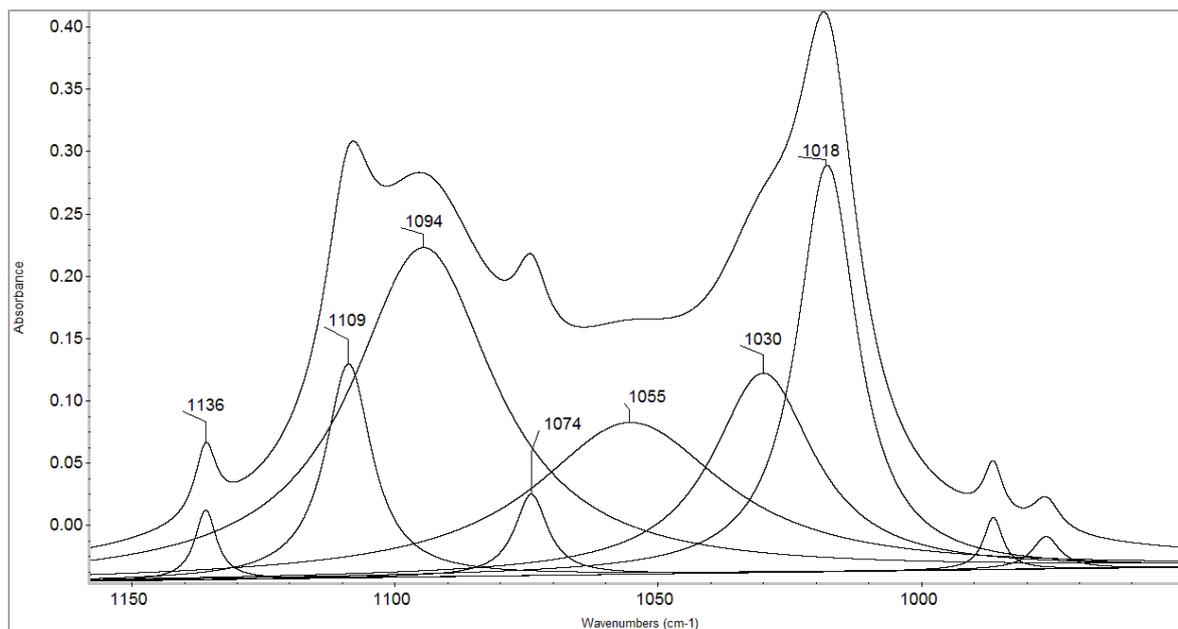


Рисунок 26. Результат разложения ИК-спектра НПВО **90** в твердом состоянии в области 1160-950 см⁻¹.

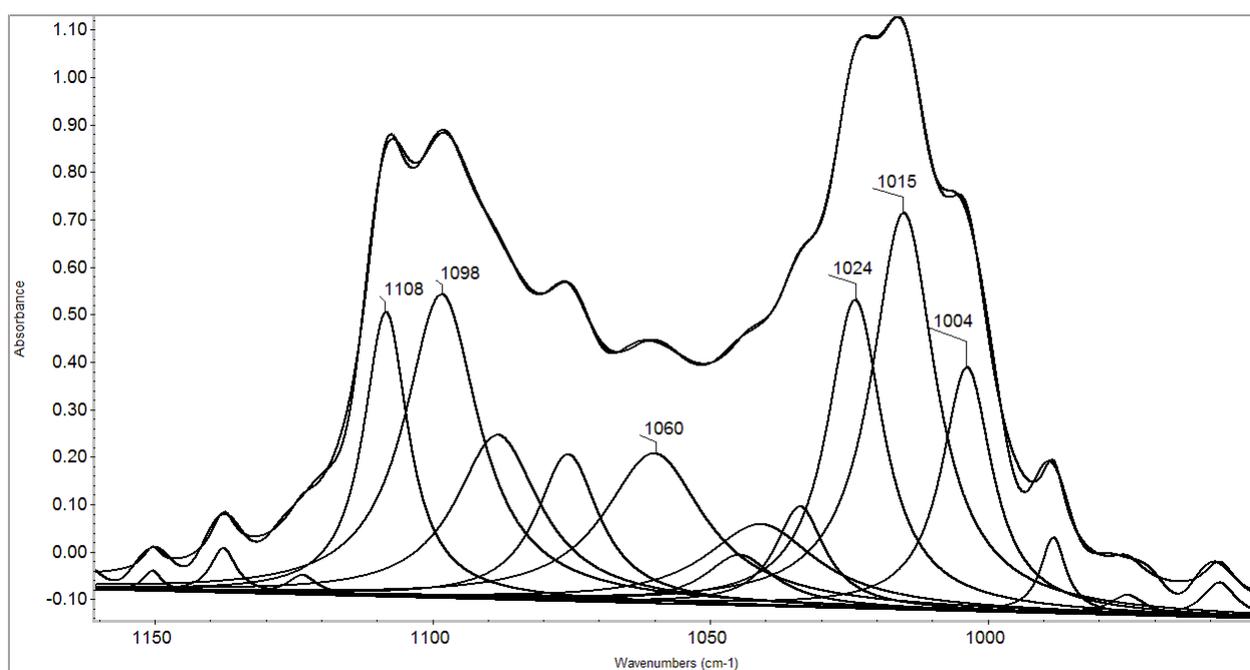


Рисунок 27. Результат разложения ИК-спектра раствора **90** в дейтерохлороформе в области 1160-950 см⁻¹.

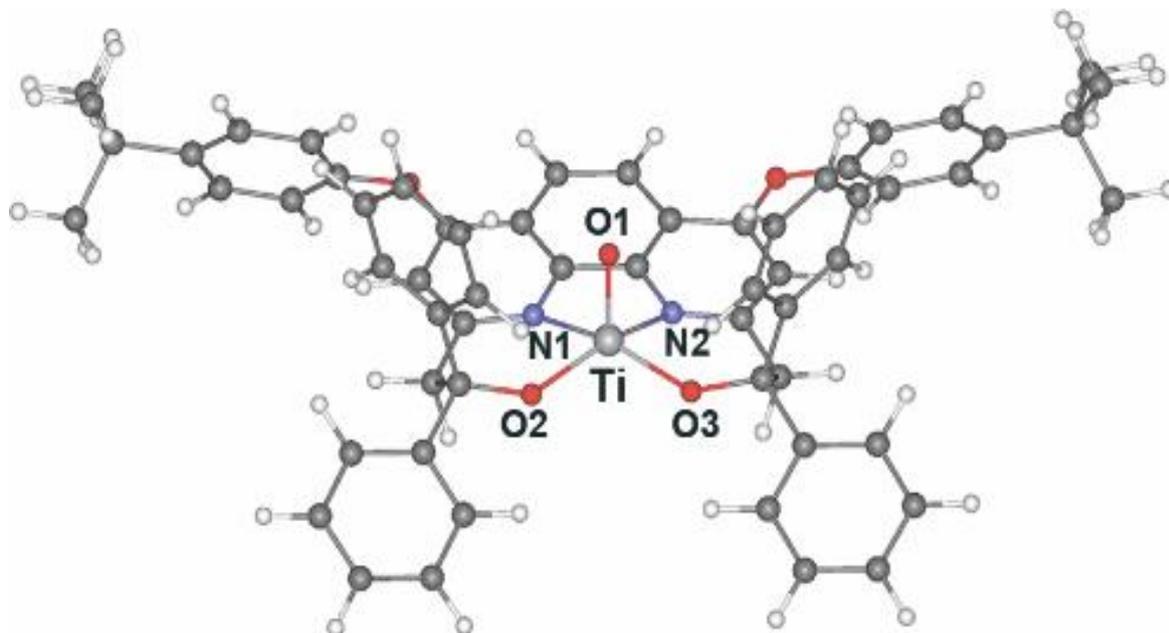


Рисунок 28. Результат оптимизации структуры **90**, полученный методом функционала плотности.

В литературе имеются данные по отнесениям валентных колебаний Ti—O. В частности указывается [232], что в ИК-спектре плоских порфириновых комплексов титана полосы в области 1050—950 см⁻¹ отнесены к колебаниям Ti=O, либо к плоским деформационным колебаниям металл—макроцикл, причем допускается ассоциированная форма комплекса. В работе [228] для ряда соединений TiOCl₂×2L к валентным колебаниям Ti=O отнесены полосы от 825 до 980 см⁻¹ (L — азотсодержащие лиганды). Авторы [242] на основании исследования моноядерных арилоксисоединений методами ЯМР, РСА и ИК-спектроскопии отнесли полосу 930 см⁻¹ к валентному колебанию Ti=O.

Наши расчетные данные показывают, что валентное колебание Ti=O, вероятно, вследствие «барьерного эффекта тяжелого атома» [248] локализовано и имеет величину 1004 см⁻¹. Учитывая, что расчетные значения частот колебаний, как правило, отличаются от экспериментальных, мы полагаем, что полоса 1015—1018 относится к валентным колебаниям Ti=O.

В результате оптимизации структуры (рис. 32) были вычислены межатомные расстояния Ti—O (1.896 Å) и Ti=O (1.628 Å). Эти результаты удовлетворительно совпадают с данными РСА, приведенными в литературе для различных соединений титанила, содержащих связи Ti—O (1.846—1.879 Å) [225]8,25 и Ti=O (1.628—1.664 Å) [225; 234; 235; 242]

Мы исследовали возможность образования димерной формы соединения **90** за счет связи Ti=O⋯Ti=O в твердом состоянии или в растворе. Расчет показал, что пространственные

затруднения, вызванные фенильными кольцами (CPh₂-фрагменты), не позволяют молекулам сблизиться на расстояние, достаточное для образования димерной структуры такого рода.

Таким образом, нами было показано, что при обработке тетраизопропоксититана фенантролинсодержащими диолами образуются комплексы титанила. По данным ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов, данные соединения существуют в виде мономеров, содержащих связь Ti=O.

3.3. Полимеризационная активность

Ряд полученных комплексов алюминия, галлия, титана, олова (+2) и германия (+2) 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 (+2) **43-45**, олова (+2) (**49**, **51**, **53**), алюминия (**58-61**) и титанила **90**.

Анализ результатов полимеризации ϵ -CL под действием трех синтезированных станниленов в массе в присутствии внешнего нуклеофила (бензиловый спирт): **49** – станнилен на основе замещенного фенантролина, содержащий объемные циклогексильные группы при терминальных атомах кислорода, **51** – станнилен на основе замещенного фенантролина, содержащий объемные адамантильные группы при терминальных атомах кислорода, и **53** – станнилен на основе замещенного фенантролина, содержащий менее объемные метильные группы при терминальных атомах кислорода показал (табл. 5), что наиболее активным инициатором среди исследованных станниленов является соединение **49**, в данном случае конверсия мономера достигает 93% за 6 часов (табл. 5, № 3). Завышение молекулярной массы полимера, полученной методом ЯМР, по сравнению с данными ГПХ свидетельствует о протекании процессов переэтерификации. Комплексы германия **43-45** оказались не активны в полимеризации с раскрытием кольца.

Комплексы алюминия **58-61** были исследованы в качестве инициаторов полимеризации ϵ -CL, для соединения **58** также изучена активность в качестве инициатора сополимеризации ϵ -CL и L-LA (табл. 5). 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. Однако следует отметить практически одинаковую скорость полимеризации мономеров в синтезе сополимера, что должно приводить к статистическому сополимеру.

Исследованный титанил **90** проявляет умеренную каталитическую активность. Для титанила **90** зависимость конверсии мономера от времени имеет линейный характер (табл. 5, №

26-28), 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.

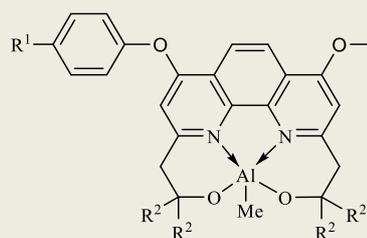
Следует отметить в целом невысокую скорость полимеризации изученными комплексами тетрадентных лигандов по сравнению со скоростью полимеризации тридентатных комплексов. Можно предположить что образование комплекса с тетрадент лигандом уменьшает доступность центрального к атаке мономера.

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

№	Инициатор, (кат)	t, (ч)	Конверсия, (%)	M_n^f (ЯМР), (г/моль)	M_n^g , (г/моль)	M_w/M_n
Тетрилены						
				<p>43: $R^1=Me$, $R^2-R^2=-(CH_2)_5$, $M=Ge$ 44: $R^1=Me$, $R^2=Me$, $M=Ge$ 45: $R^1=Me$, $R^2-R^2=2,2$-адамантилен, $M=Ge$ 49: $R^1=Me$, $R^2-R^2=-(CH_2)_5$, $M=Sn$ 51: $R^1=Me$, $R^2-R^2=2,2$-адамантилен, $M=Sn$ 53: $R^1=tBu$, $R^2=Me$, $M=Sn$</p>		
1	49^a	1	3	-	-	-
2		3	38			
3		6	93			
4		10	>99			
5	53^a	1	1	-	-	-
6		3	4			
7		6	23			
8		16	93			
9	51^a	1	<1	-	-	-
10		3	3			
11		5	32			

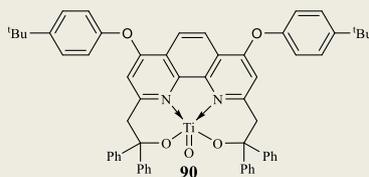
12		7	92	-	7019	1.57
13	43^a	18	3	-	-	-
14	44^a	18	2	-	-	-
15	45^a	18	4	-	-	-

Комплексы алюминия

**58:** R¹=^tBu, R²=Ph**59:** R¹=Me, R²-R²=(CH₂)₅**60:** R¹=Me, R²=Me**61:** R¹=Me, R²-R²=2,2-адамантилен

16	60^a	4	12	-	-	-
17		10	18	2282	-	-
18	58^b	0.25	1	-	-	-
19		20	53	22059	25270	1.55
20	58^c	3	5 (ε-CL) 3 (L-LA)	-	-	-
21		24	18 (ε-CL) 14 (L-LA)	-	-	-
22	58^d	3	5	-	-	-
23		24	22	-	-	-
24	59^a	10	1.5	-	-	-
25	61^a	10	25	1141	-	-

Титанил



26	90^e	0.25	6	-	-	-
----	-----------------------	------	---	---	---	---

27		1	14	-	-	-
28		21	42	-	21087	1.66

Условия: ^aполимеризация в массе, 100°C; $[M]_0/[BnOH]_0/[Cat]=300:1:1$ (M — мономер, кат — катализатор).

^bПолимеризация в растворе толуола, 100°C, $[\epsilon-CL] = 0.5$ моль/л; $[M]_0/[BnOH]_0/[кат]=300:1:1$. ^cПолимеризация в растворе толуола, 100°C, $[\epsilon-CL] = 0.5$ моль/л, $[L-LA] = 0.5$ моль/л; $[\epsilon-CL]_0/[L-LA]_0/[BnOH]_0/[кат] = 300:300:1:1$.

^dПолимеризация в растворе толуола, 100 °C, $[L-LA] = 0.5$ моль/л; $[L-LA]_0/[BnOH]_0/[кат] = 300:1:1$. ^eПолимеризацию проводили в растворе толуола ($[\epsilon-CL] = 0.88$ М, $[\epsilon-CL]_0/[кат] = 300:1$) при температуре 100°C. ^fОпределено по ЯМР

¹H. ^gвычислено 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**. Тестирование проводилось как в условиях максимально приближенных к возможным для использования в промышленности - полимеризация в массе при нагревании, так и при нагревании в растворе толуола. Данные по полимеризации приведены в таблице 6. Все изученные комплексы проявили высокую активность в ROP.

Комплекс алюминия **54** (реакция проводилась в присутствии внешнего нуклеофила бензилового спирта) эффективно полимеризует при нагревании как в массе, так и в растворе толуола и ϵ -CL и L-LA, хотя необходимо отметить, что заметно более высокая активность зафиксирована в случае полимеризации ϵ -CL. При использовании комплекса **54** в сополимеризации ϵ -CL и L-LA следует отметить их низкую (по сравнению с аналогичной в синтезе гомополимеров) активность при полимеризации в растворе толуола (табл. 6, № 15). 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, № 16).

Для определения вида полученного сополимера (табл. 6, № 16) мы проанализировали спектр ЯМР ¹³C карбонильной области от 169 до 174 м.д. (рис. 29). Было обнаружено восемь резонансов триад, которые отнесены на основании литературных данных [249], 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 [22]. Об отсутствии реакций переэтерификации также свидетельствует узкое ММР ($M_w/M_n = 1.49$), которое указывает на то, что процесс сополимеризации протекает контролируемым образом.

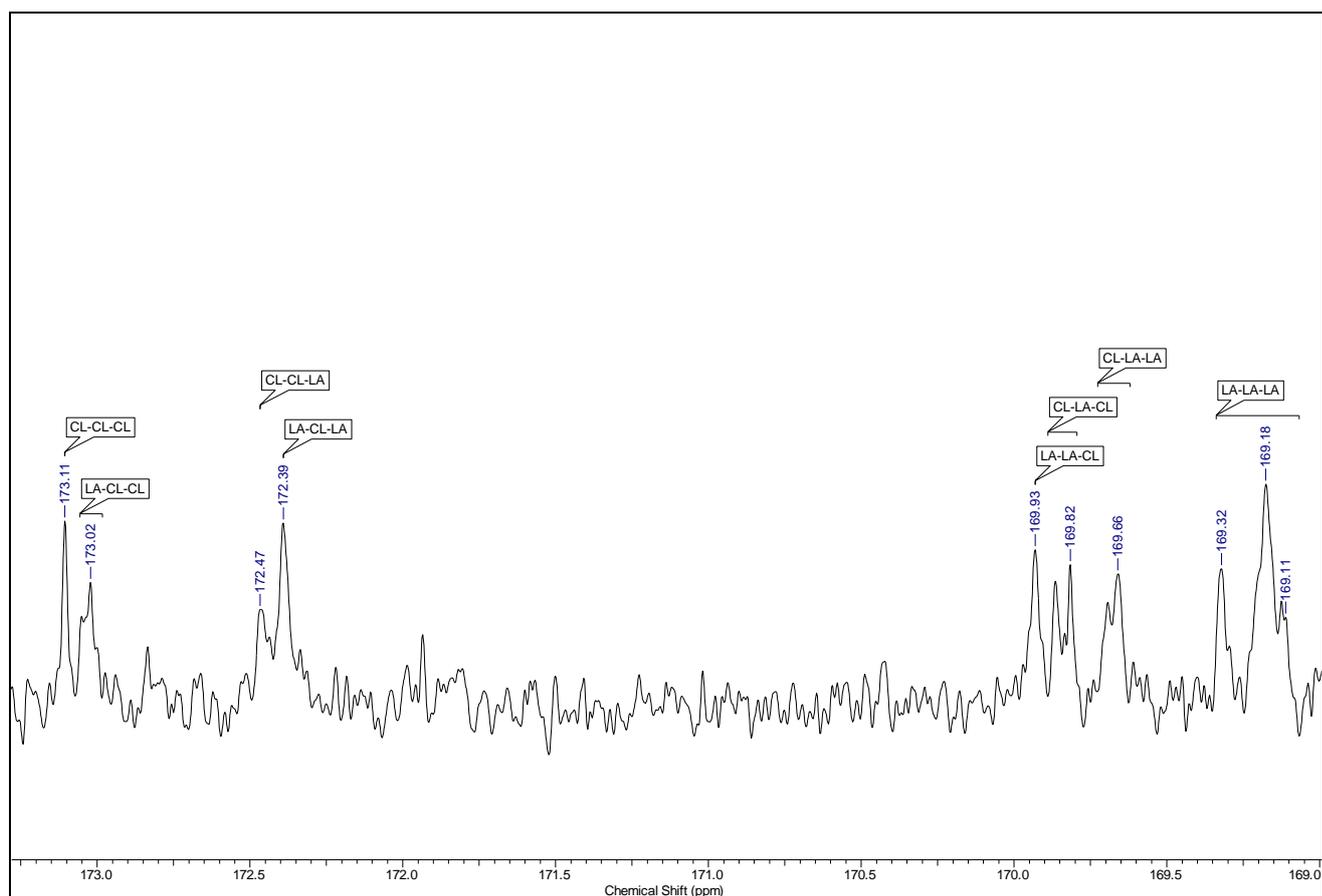


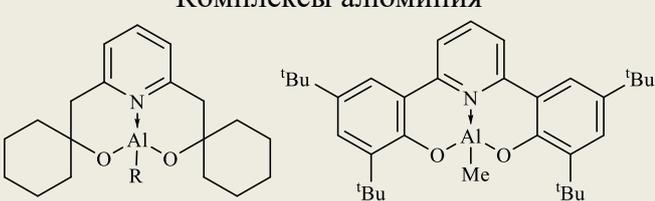
Рисунок 29. Спектр ^{13}C ЯМР карбонильной области поли(L-LA-CL) сополимера (табл. 6, № 16).

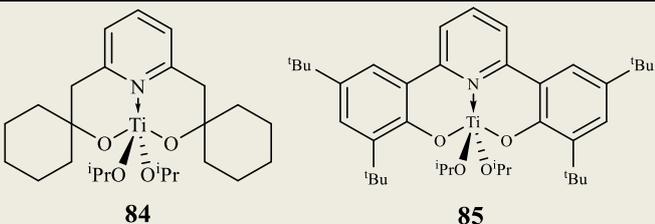
Для комплекса алюминия **56** при полимеризации в растворе толуола ϵ -CL было установлено, что (табл. 6, № 17) увеличение количества VnOH [кат]/ $[\text{VnOH}]_0$ 1:1.7 на ряду с увеличением скорости полимеризации (полная конверсия мономера достигается менее чем за 1 ч), наблюдается снижение M_n и более широкое ММР поликапролактона, по сравнению с экспериментом № 18 табл. 6, где в качестве катализатора использовался аналогичный комплексу **56** комплекс **57**. Предполагается, что VnOH 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 на ряду с увеличением активности для комплексов алюминия **54** и титана **85**, получаемые полимеры характеризуются более широким ММР.

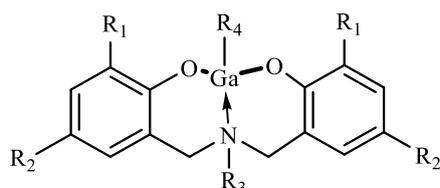
Таблица 6. Полимеризация с раскрытием цикла ϵ -капролактона, инициируемая комплексами Al и Ti на основе пиридинсодержащих лигандов ONO-типа.

№	Инициатор, (кат)	[M] ₀ /[кат]/[ВнОН] 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	-	-
2			0.75	98	-	-
3			2	>99	36670	1.60
4	54^b	300(ϵ -CL):1:1	0.25	69	-	-
5			0.75	84	-	-
6			2	>99	35939	1.45
7	54^b	300(L-LA):1:1	1	26	-	-
8			6	65	-	-
9			24	>99	68848	1.16
10	54^a	300(L-LA):1:1	1	10	-	-
11			6	24	-	-
12			24	63	27308	1.11
13	54^b	100(ϵ -CL):100(L-LA):1:1	1	ϵ -CL 2%, L-La 9%	-	-
14			3	ϵ -CL 3%, L-La 21%	-	-
15			24	ϵ -CL 20%, L-La 76% Состав сополимера : 22% PCL, 78% PLA	13800	1.25
16	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
17	56^a	300(ϵ -CL):1:1.7	1	>99	16524	1.05
18	57^b	300(ϵ -CL):1	2	40	12572	-
19			3	>99	34232	1.03
Комплексы титана						

							
		84	85				
20	84 ^b	300(ε-CL):1	1	92	-	1.02	
21			0.5	4	-	-	
22			1	8	303	-	
23			2.5	30	1539	-	
24			4	38	2398	-	
25			5	49	2757	-	
26			19	85	11400	1.05	
27	84 ^b	600(ε-CL):1	1	<1	-	-	
28			2.5	3	-	-	
29			4	4	-	-	
30			18	60	2341	1.04	
31	85 ^a	300(ε-CL):1	0.25	17	-	-	
32			0.5	45	-	-	
33			1	62	-	-	
34			2	78	-	-	
35			22	>99	25938	1.58	
36	85 ^b	300(L-LA):1	1	11	-	-	
37			2	24	-	-	
38			6	38	-	-	
39			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 $M_n = 0.56 \times M_n(\text{ГПХ})$ для поликапролактона, $M_n = 0.58 \times M_n(\text{ГПХ})$ для полилактида.

Комплексы галлия **76**, **81–83** были также испытаны в качестве инициаторов ROP ε-CL, L-LA и их сополимеризации. Полимеризацию ε-CL проводили в массе при 80°C. Соединение **82** также тестировали в качестве инициатора ROP ε-CL при 25°C и 100°C; все полимеризации L-LA проводились также в условиях отсутствия растворителя при 100°C. Во всех исследованных случаях в качестве соинициатора не использовался внешний нуклеофил, такой как спирт. Результаты полимеризации приведены в таблице 7.



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

Испытываемый комплекс **82** был 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 ЯМР (рис. 30) показывает, что цепь PCL закрыта одним диметиламидным и одним гидроксильным концом цепи. Этот факт подтверждает, что в данном случае реализуется механизм ROP «координация-внедрение» [250]. 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 по сравнению со стадией роста цепи. Эта тенденция часто наблюдается в ROP циклических эфиров [251]. 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 °С в течение 30 мин (табл. 7, № 11). Все синтезированные комплексы были протестированы также в ROP L-LA (табл. 7, № 11–13) и показали несколько меньшую активность по сравнению с ε-CL. Ранее было обнаружено, что L-LA обычно имеет более высокую скорость полимеризации в соответствующих гомополимеризациях, чем L-LA [175]. Значения M_n полученных образцов PLA были очень близки к ожидаемым значениям, основанным на % конверсии, что свидетельствует о контролируемом характере полимеризации L-LA. Согласно полученным данным ЯМР, при полимеризации не происходит рацемизации и образуется чистый поли-L-лактид.

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 (DFT).

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), [g/mol]	M _n ^b (эксп), [g/mol]	M _w /M _n
ε-капролактон (80 °С, [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 °С, [M] ₀ /[кат] = 500:1)						
6	82	15	86	-	-	-
7		30	100	72000	42023	1.79

ϵ -капролактон (25 °С, $[M]_0/[кат] = 200:1$)						
8	82	15	100	22800	12270	1.38
L-лактид (100 °С, $[M]_0/[кат] = 200:1$)						
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 °С, $[\epsilon-CL]_0/[L-LA]_0/[кат] = 100:100:1$)						
17	76	60	11(CL)/6(LA)	-	-	-
18		120	29(CL)/20(LA)	-	-	-
19		240	68(CL)/52(LA)	15240	24800	1.67

^aРассчитано по конверсии мономера: $M_n(\text{calc}) = M_w(\epsilon\text{-CL}) \times ([\epsilon\text{-CL}]_0/[кат]) \times (\text{конверсия})$ или $M_n(\text{calc}) = M_w(\text{LA}) \times ([\text{LA}]_0/[кат]) \times (\text{конверсия})$. ^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.

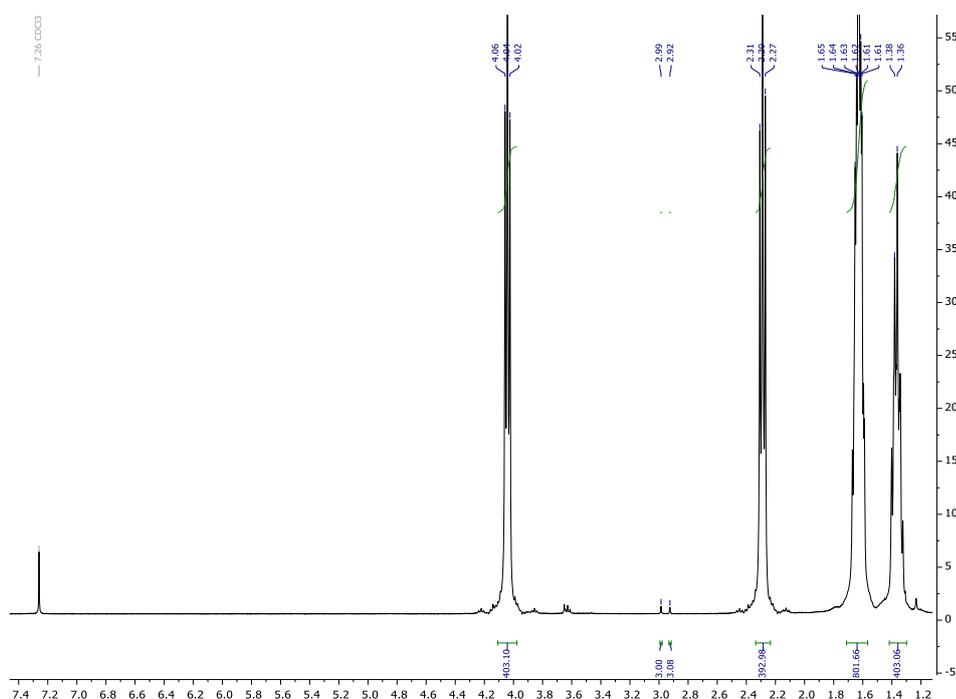


Рисунок 30. Спектр ЯМР ^1H PCL-200 (табл. 7, № 8) в CDCl_3 .

3.4. Каталитическая активность синтезированных комплексов в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам

Синтез циклических органических карбонатов с использованием диоксида углерода (CO_2) (возобновляемого углеродного сырья) является привлекательной областью исследований. Полученные циклические карбонаты являются важным строительным блоком для синтеза органических соединений, в том числе для использования в виде фармацевтических

препаратов, также применяются в качестве электролитов в Li-ионных батареях, как полярные апротонные растворители и как синтетические интермедиаты [252].

В данной работе была исследована каталитическая активность комплексов алюминия **58**, **68** и хлоридных комплексов галлия **73-75** (рис. 31) в реакции циклоприсоединения CO₂ к 2-фенилоксирану (схема 27, табл. 8).

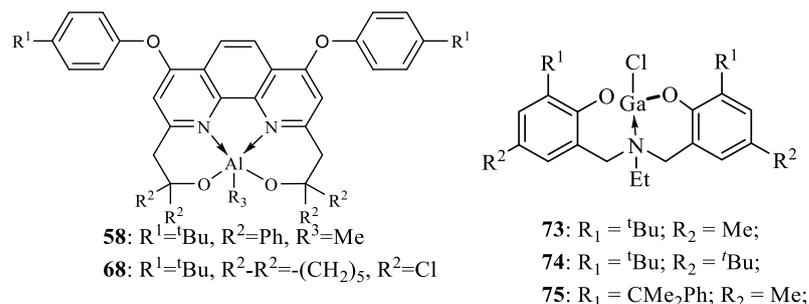


Рисунок 31. Структуры комплексов алюминия **56**, **58** и галлия **73-75**.

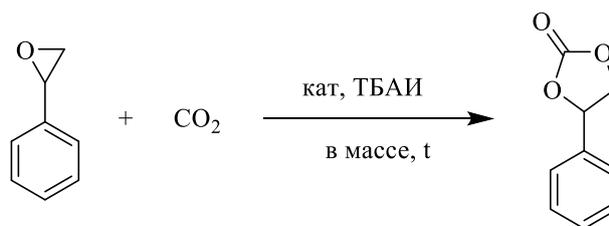


Схема 27. Реакция циклоприсоединения CO₂ к 2-фенилоксирану.

Таблица 8. Данные по реакции циклоприсоединения CO₂ 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 CO₂ 3 атм.

В данном случае катализатор для реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам представлен в виде бинарной системы с компонентом кислоты Льюиса (комплексы **68**, **73-75**), и нуклеофильный компонентой (тетрабутиламмоний йодид).

Алкильный комплекс алюминия **58** проявил низкую активность в реакции циклоприсоединения CO₂ 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.

4. Экспериментальная часть

Все операции с производными алюминия, галлия, титана, германия и олова, а также синтезы с применением *n*-BuLi проводились в атмосфере сухого аргона с использованием стандартной техники Шленка. Спектры ЯМР ^1H (400.13 МГц), ^{13}C (100.61 МГц), ^{119}Sn (149.21 МГц) регистрировали при температуре 25°C (если не указано другое) на спектрометрах Bruker Avance 400 и Agilent 400 MR.

Растворители и внутренние стандарты (остаточные протоны дейтерорастворителей) – CDCl_3 , C_6D_6 , ДМСО-*d*₆; химические сдвиги указаны относительно Me_4Si (для ^1H и ^{13}C), Me_4Sn (для ^{119}Sn).

Растворители очищали по стандартным методикам. Диэтиловый эфир, тетрагидрофуран и 1,4-диоксан выдерживали над гидроксидом калия, а затем кипятили и перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Бензол, толуол, гексан кипятили, а затем перегоняли над металлическим натрием. Ацетонитрил и хлористый метилен абсолютировали кипячением и перегонкой над CaH_2 . Метанол абсолютировали кипячением и последующей перегонкой над магнием. Диметилсульфоксид выдерживали, а затем перегоняли над гидридом кальция. Для высушивания ацетона использовали прокаленный K_2CO_3 и прокаленные молекулярные сита 4Å.

n-Бутиллитий (2.5 М раствор в гексане) («Aldrich»), *трет*-бутилат калия («Merck»), двухлористое олово («Merck»), бензальдегид («Aldrich»), $\text{Ph}_2\text{C}(\text{O})$ («Aldrich»), *o*-фенилендиамин («Merck»), этилацетоуксусный эфир («Aldrich»), AlMe_2Cl (1М раствор в толуоле) («Aldrich»), AlMe_3 (2М раствор в толуоле) («Aldrich»), $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ («Aldrich»), 36 % водный раствор формальдегида («Русхим»), 70 % водный раствор EtNH_2 («Aldrich»), 2-*трет*-бутил-4-метилфенол («Aldrich»), *n*-крезол («Aldrich»), *n*-трет бутилфенол («Aldrich»), α -метилстирол («Aldrich») являлись коммерческими препаратами и использовались без дополнительной очистки. Тетрахлорид германия и гексаметилдисилазан очищали перегонкой. VnOH , $\epsilon\text{-CL}$ («Aldrich») очищали перегонкой над CaH_2 . 2,6-Диметилпиридин выдерживали над гидроксидом калия, затем перегоняли. L-лактид («Aldrich») очищали перекристаллизацией из толуола, а затем возгонкой в вакууме. Et_3N перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона.

6,6'-((этилазандиил)бис(метилен))бис(2-(трет-бутил)-4-метилфенол) (**1**) [50], 6,6'-((этилазандиил)бис(метилен))бис (2,4-ди-трет-бутилфенол) (**2**) [253], 6,6'-(пиридин-2,6-диил)бис(2,4-ди-трет-бутилфенол) (**15**) [254], $\text{GeCl}_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [255], $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$ [256], $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ [256] были получены согласно литературным методикам.

Колоночная хроматография проводилась на силикагеле Merck Silica Gel (размер частиц 40-63 μm).

Гель-проникающая хроматография проводилась на ВЭЖХ хроматографе (колонка phenogel 10-4A, рефрактометрический детектор), растворитель - ТГФ, скорость потока – 1 мл/мин, концентрация образца – 1 %, объем образца – 200 μl . Калибровку системы проводили по полистирольным стандартам.

Исследование веществ методом масс-спектрометрии с ионизацией MALDI-TOF (Bruker Autoflex) выполнено на Химическом факультете МГУ.

Элементный анализ и масс-спектры при ионизации электронным ударом (EI-MS) были выполнены в лаборатории органического микроанализа Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук.

Спектры UV-Vis были записаны на приборе Agilent 8453 с использованием 10 мм кварцевой ячейки.

Циклическая вольтамперометрия проводилась с использованием управляемого цифрового потенциостата IPC-Pro-MF (Econix). Стандартная термостатированная ($T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$) 10 мл электрохимическая ячейка использовалась в трехэлектродной конфигурации. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный диск (1.7 мм), полированный перед каждым измерением; Pt проволока была использована в качестве вспомогательного электрода. Каждая кривая ЦВА была воспроизведена не менее трех раз. Электрод сравнения Ag/AgCl был дополнительно откалиброван с ферроценом ($E_0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.400\text{V}$).

Потенциалы измерены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас}}$), который находился в отдельном сосуде и был связан с электролитом с помощью солевого мостика. Все измерения проводились в сухом аргоне. Ацетонитрил (Acros), с начальным содержанием воды <100 ч/млн, хранили над молекулярными ситами (4 \AA), предварительно высушенных в вакууме масляного насоса при $200\text{-}250^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Bu_4NPF_6 (Acros) высушивали в вакууме масляного насоса при 80°C в течение 4 часов перед использованием.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Nicolet iS5» («Thermo Scientific c») с преобразованием Фурье с использованием приставки внутреннего отражения с алмазным элементом НПВО (НПВО — нарушенное полное внутреннее отражение (ATR)) и углом падения 45° . Разрешение 4 см^{-1} , число сканов равно 20. ИК-спектры растворов в CDCl_3 регистрировали в кювете толщиной 0.014 см. Разложение перекрывающихся полос на лоренцевы составляющие проводили с использованием стандартной программы Omnic.

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn измерялись на спектрометре EM1104 электродинамического типа, работающем в режиме постоянных ускорений. Образец

охлаждался в специализированном азотном криостате производства ВНИИ ФТРИ до температуры жидкого азота (77.8 К). В качестве мессбауэровского источника использовался $Ba^{119m}SnO_3$. Величины химических сдвигов приведены относительно $BaSnO_3$ при комнатной температуре. Обработка мессбауэровских спектров проводилась с использованием программного пакета «SpectrRelax» [257].

Данные рентгенодифракционных исследований были получены при 100 и 139 К на Bruker Quest D8 дифрактометре, оснащенный Photon-III детектором (ϕ - и ω -сканирование), при использовании $Mo\ K\alpha$ -излучения. Учет поглощения проводили полуэмпирически по программе SADABS SADABS 2016/2 [258]. Структуры были решены прямым методом при использовании SHELXT [259] и уточнены по F2 при помощи SHELXL-2018 [260]. Атомы были уточнены с индивидуальными анизотропными (неводородные атомы) или изотропными (атомы водорода) параметрами атомных смещений.

Методика квантово-химических расчетов. Квантово-химические расчеты для гомополимеризации и сополимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона (CL) и L-лактида (LA) в присутствии комплексов алюминия и галлия с аминобисфенолятным лигандом $MeN(CH_2[(3\text{-}^t\text{But})C_6H_3(2\text{-}O\text{---})])_2M\text{---}OMe$ (LM—OMe, где M = Al, Ga) проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием неэмпирического обобщенного градиентного приближения и функционала PBE[261; 262] в базисе TZ2P с использованием программы PRIRODA[263; 264]. Оптимизация геометрии с целью поиска минимума энергии проводилась для всех стабильных интермедиатов, а для переходных состояний выполнялся поиск седловых точек. Характер найденных стационарных точек (минимум или седловая точка на поверхности потенциальной энергии (ППЭ)) определялся вычислением собственных значений матрицы вторых производных энергии по координатам ядер. Соответствие переходных состояний исследуемому превращению проверяли расчетом координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC). Все приведенные значения свободной энергии Гиббса представляют собой сумму электронной энергии, тепловых поправок (298 К) и дисперсионных поправок (PBE-D3(BJ) [265; 266]. Относительные энергии рассчитывали в $\text{kcal}\times\text{mole}^{-1}$.

При расчете относительно больших молекул различия в энергиях конформеров могут превышать энергии активации отдельных стадий, поэтому необходимо учитывать как можно больше изомеров и конформеров для каждой структуры, чтобы отделить конформационные энергии от энергий химических превращений. Только тогда рассчитанные активационные барьеры реакций можно считать надежными [267; 268]. Поэтому, для всех стабильных соединений был проведен конформационный анализ с целью поиска структуры глобального минимума или близкой к ней. Поиск всех возможных конформеров и изомеров был также проведен для переходных состояний. Энергии на энергетических профилях соответствуют

структурам данного типа с минимальной энергией. Поскольку разница в энергии между двумя конформерами LA составляет менее 1.7 ккал моль⁻¹, [269] обе конформации были использованы для построения исходных структур для расчетов. Для CL использовалась только наиболее выгодная конформация кресла [270].

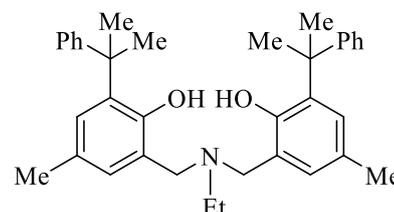
Оптимизация структуры титанила **90** проведена с помощью метода функционала плотности (DFT). Использован неэмпирически построенный нелокальный функционал PBE32. Для разложения одноэлектронных волновых функций по атомным орбиталям использованы расширенные базисные наборы L1 и L2 [235; 261], включающие в себя Гауссовы функции, сжатые по следующей схеме: L1 — (2,1)/(6,2) для H, (3,2,1)/(10,7,3) для C и O, (6,5,3,1)/(19,15,11,5) для Ti и L2 — (3,2,1)/(8,4,2) для H, (4,3,2,1)/(12,8,4,2) для C и O, (8,7,5,3,1)/(23,18,13,8,4) для Ti. Для вычисления колебательных частот проведено вычисление гауссиана. Все расчеты выполнены с использованием программы «ПРИРОДА-04» на кластере МВС-100к Межведомственного суперкомпьютерного центра (г. Москва) [234].

4.1. Синтез лигандов и промежуточных соединений

Синтез соединения **3**

В колбу на 250 мл поместили 4-метил-2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол (16.49 г, 73.1 ммоль), 36%-й раствор формальдегида (5.97 мл, 70.2 ммоль), этиламин (2.50 мл, 39.0 ммоль) (70% раствор в воде), дистиллированную воду (15 мл).

Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 24-х часов. Затем воду отделили декантацией, а смесь растворили в CH₂Cl₂ и промыли водой. Органический слой высушили над MgSO₄. Растворитель упарили на ротаторе. Полученное желтое вязкое масло перекристаллизовали несколько раз из метанола. Получили 12.33 г (61%) 6,6'-((этилазандиил)бис(метилен))бис(4-метил-2-(2-фенилпропан-2-ил)фенол) (**3**) в виде белого порошка. Т. пл. 117 °С.



Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 0.83 (т., *J* = 7.04 Гц, 3H, CH₂CH₃), 1.66 (с., 12H, C(CH₃)₂Ph), 2.26 (с., 6H, CH₃-Ar), 2.32 (кв., *J* = 7.43 Гц, 2H, NCH₂CH₃), 3.49 (с., 4H, NCH₂Ar), 6.72 (с., 2H, Ar), 7.12 (с., 2H, Ar), 7.17-7.23 (м., 10H, Ar).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 10.63 (CH₃), 20.88 (CH₃-Ar), 29.63 (CMe₂Ph), 41.77 (CMe₂Ph), 46.07, 54.18 (CH₂), 123.86, 125.78, 125.88, 126.51, 127.63, 128.36, 129.10, 135.28, 149.75, 152.07 (C, Ar).

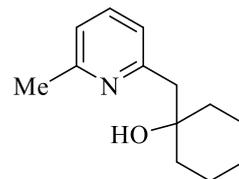
Вычислено (%): C 82.87; H 8.31; N 2.68.

C₃₆H₄₃NO₂

Найдено (%): C 83.25; H 8.36; N 2.76.

Синтез соединения 5

К раствору 2,6-лутидина (10.00 г, 0.09 моль) в 200 мл ТГФ добавили по каплям *n*-BuLi (37.2 мл, 0.09 моль, 2.5 М раствор в гексане) при -60 °С. Перемешивали 1 ч при температуре -60 °С. Далее прибавили по каплям раствор (9.13 г, 0.09 моль) бензофенона в 25 мл ТГФ при -50 °С. Медленно нагрели до комнатной температуры, оставили перемешиваться на ночь. Раствор подкислили 2М HCl до pH=1 (по универсальному индикатору) и перемешивали в течение 1 ч. Добавили 2М NaOH до нейтральной среды. Водный слой экстрагировали дважды этилацетатом, объединенные органические слои высушили над Na₂SO₄. Растворитель отогнали в вакууме, получили желтое масло. Продукт очистили с помощью колоночной хроматографии (Silufol, элюировали смесью петролейный эфир:хлористый метилен:триэтиламин 4:1:0.1, R_f(7) = 0.4). Получили 12.35 г (65%) 6-Метил- α,α -дициклогексил-2-пиридинэтанола (**5**) в виде вязкого бесцветного масла.



Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., CDCl₃): 1.23-1.66 (м., 10H, протоны циклогексанового кольца), 2.46 (с., 3H, CH₃Py), 2.80 (с., 2H, CH₂Py), 6.05 (с., 1H, OH), 6.86 (д., J = 7.6 Гц, 1H, Ar), 6.95 (д., J = 7.8 Гц, 1H, Ar), 7.45 (т., J = 7.6 Гц, 1H, Ar).

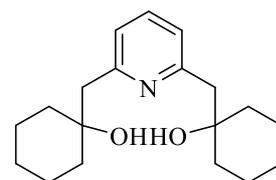
Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д., CDCl₃): 22.26, 24.23, 25.82 (углероды циклогексанового кольца), 37.93 (CH₃Py), 46.68 (CCH₂Py), 71.38 (HOCCCH₂), 120.8, 121.24, 136.87, 157.14, 158.83 (Ar).

Вычислено, %: C 76.06, H 9.33, N 6.82. C₁₃H₁₉NO

Найдено, %: C 76.40, H 9.15, N 6.77.

Синтез соединения 6

К раствору моноаддукта **5** (8.25 г, 0.04 моль) в 100 мл ТГФ добавили *n*-BuLi (32 мл, 0.08 моль, 2.5 М раствор в гексане) при -10 °С. Перемешивали еще 4 часа при комнатной температуре, затем добавили (3.92 г, 0.04 моль) циклогексанон в 10 мл ТГФ при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 часов. Затем медленно добавили NH₄Cl_{нас}. Фазы разделили и водную фазу экстрагировали CH₂Cl₂ (3×30 мл), объединенные органические фазы промыли NaCl_{нас} и высушили над Na₂SO₄, растворитель отогнали под вакуумом и полученное желтоватое масло очистили с помощью колоночной хроматографии (Silufol, элюировали смесью диэтиловый эфир:петролейный эфир = 2:1, R_f(6) = 0.4). Получили 9.22 г (76%) 2,2'-пиридин-2,6-диилбис(1,1-дициклогексиллэтанол) (**6**) в виде вязкого бесцветного масла.



Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., CDCl₃): 1.25-1.61 (м., 20H, протоны циклогексанового кольца), 2.87 (с., 4H, CH₂Py), 4.05 (с., 2H, OH), 7.00 (д., J = 7.6 Гц, 2H, Ar), 7.53 т (т., J = 7.4 Гц, 1H, Ar).

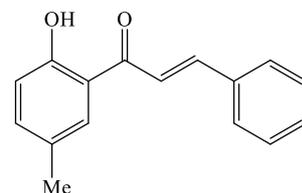
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 22.23, 25.73, 37.85 (углероды циклогексанового кольца), 48.22 (CCH_2Py), 71.60 (HOCCCH_2), 122.38, 136.85, 158.13 (Ar).

Вычислено, %: C 75.21, H 9.63, N 4.62. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_2$

Найдено, %: C 75.30, H 9.68, N 4.69.

Синтез 1-(2-гидрокси-5-метилфенил)-3-фенил-проп-2-ен-1-она (9)

К раствору бензальдегида (8.48 г, 0.08 моль) и 1-(2-гидрокси-5-метилфенил)этан-1-она (7) (10.00 г, 0.07 моль) в 40 мл метанола по каплям добавляли при перемешивании раствор NaOH (6.67 г, 0.20 моль) в 30 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов.



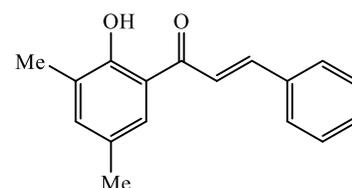
Затем смесь подкислили уксусной кислотой до значения pH 7, разбавили водой и экстрагировали водную фазу хлористым метиленом (2×50 мл). Органическую фазу высушили над Na_2SO_4 , растворитель отогнали. Полученный остаток перекристаллизовали из этанола. Получили 9.8 г (62%) 1-(2-гидрокси-5-метилфенил)-3-фенил-проп-2-ен-1-она (9) в виде оранжевых кристаллов.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 2.35 (с., 3H, CH_3), 6.93 (д., $J = 8.5$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.31 (дд., $J = 8.5$ Гц, 2.0 Гц, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.47–7.39 (м., 3H, Ar), 7.60–7.72 (м., 4H, Ar), 7.90 (д., $J = 15.5$ Гц, 1H, Ar), 12.65 (с., 1H, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.57 (CH_3), 118.32, 119.61, 120.17, 127.87, 128.62, 128.97, 129.30, 130.81, 134.61, 137.46, 145.18, 161.49 (Ar и $\text{CH}=\text{CH}$), 193.57 ($\text{C}=\text{O}$).

Синтез 1-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-3-фенил-проп-2-ен-1-она (10)

К раствору бензальдегида (3.23 г, 0.03 моль) и 1-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)этан-1-она (8) (5.00 г, 0.03 моль) в 90 мл метанола по каплям добавляли при перемешивании раствор NaOH (3.65 г, 0.09 моль) в 30 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 часов. Затем смесь подкислили уксусной



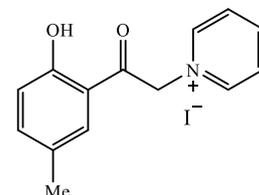
кислотой до значения pH 7, добавили воду и экстрагировали водную фазу хлористым метиленом (2×60 мл). Органическую фазу высушили над Na_2SO_4 , растворитель отогнали. Полученный остаток перекристаллизовали из этанола. Получили 4.46 г (58%) 1-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-3-фенил-проп-2-ен-1-она (10) в виде оранжевых кристаллов.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 2.26 (с., 3H, CH_3), 2.32 (с., 3H, CH_3), 7.19 (с., 1H, Ar), 7.43 (м., 3H, Ar), 7.53 (с., 1H, Ar), 7.65 (м., 2H, Ar), 7.66 (д., $J = 15.6$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.89 (д., $J = 15.4$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 12.97 (с., 1H, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 15.50 (CH_3), 20.59 (CH_3), 118.93 (Ar), 120.55 ($\text{CH}=\text{CH}$), 126.83 (Ar), 127.06, 127.28, 128.59, 128.96, 130.71, 134.75, 138.43 (Ar), 144.89 ($\text{CH}=\text{CH}$), 160.06 (Ar), 190.73 ($\text{C}=\text{O}$).

Синтез иодида 1-[2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2-оксоэтил]пиридиния (11)

Раствор 1-(2-гидрокси-5-метилфенил)этан-1-она (**7**) (10.00 г, 0.07 моль) и иода (16.93 г, 0.07 моль) в 50 мл абсолютного пиридина кипятили при перемешивании в течение 1 часа. Образовавшийся осадок промыли на фильтре ледяной водой и диэтиловым эфиром. Осадок перекристаллизовали из смеси этанола и воды. Получили 16.20 г (70%) иодид 1-[2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2-оксоэтил]пиридиния (**11**) в виде коричневого порошка.

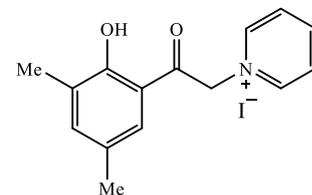


Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $\text{DMSO}-d_6$): 2.25 (с., 3H, CH_3), 6.27 (с., 2H, CH_2CO), 7.01 (д., $J = 8.4$ Гц, 1H, Ar), 7.40 (дд., $J = 8.4$ Гц, $J = 2.1$ Гц, 1H, Ar), 7.61 (д., $J = 1.7$ Гц, 1H, Ar), 8.19 – 8.27 (м., 2H, Py), 8.71 (т., $J = 7.8$ Гц, 1H, Ar), 9.02 (д., $J = 5.7$ Гц, 2H, Ar), 11.06 (с., 1H, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., $\text{DMSO}-d_6$): 20.35 (CH_3), 69.94 (CH_2CO), 120.61, 118.04, 128.04, 128.74, 130.05, 137.69, 146.56, 146.72, 158.00 (Ar), 191.19 ($\text{C}=\text{O}$).

Синтез иодида 1-[2-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-2-оксоэтил]пиридиния (12)

Раствор 1-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)этан-1-она (**8**) (10.00 г, 0.06 моль) и иода (15.46 г, 0.06 моль) в 50 мл абсолютного пиридина кипятили при перемешивании в течение 1 часа. Образовавшийся осадок промыли на фильтре ледяной водой и диэтиловым эфиром.



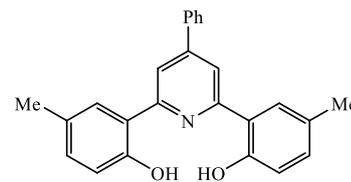
Осадок перекристаллизовали из смеси этанола и воды. Получили 14.38 г (64%) иодид 1-[2-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-2-оксоэтил]пиридиния (**12**) в виде коричневого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $\text{DMSO}-d_6$): 2.20 (с., 3H, CH_3), 2.31 (с., 3H, CH_3), 6.49 (с., 2H, CH_2CO), 7.41 (с., 1H, Ar), 7.62 (с., 1H, Ar), 8.30 (м., 2H, Ar), 8.75 (т., $J = 7.8$ Гц, 1H, Ar), 9.03 (д., $J = 5.8$ Гц, 2H, Ar), 10.94 (с., 1H, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., $\text{DMSO}-d_6$): 15.40 (CH_3), 19.92 (CH_3), 66.47 (CH_2CO), 117.31, 126.45, 127.03, 127.83, 128.02, 139.05, 146.35, 146.45, 156.89 (Ar), 194.68 ($\text{C}=\text{O}$).

Синтез 2,6-ди-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-фенилпиридина (**13**)

К раствору 1-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-фенилпроп-2-ен-1-она (**9**) (3.50 г, 0.015 моль) и иодида 1-[2-(2-гидрокси-5-метилфенил)-2-оксоэтил]пиридиния (**11**) (5.00 г, 0.015 моль) в 50 мл метанола порциями при перемешивании добавляли ацетата аммония (40.00 г, 0.52 моль). Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 7 часов. После окончания реакции растворитель удалили на роторном испарителе. Полученный маслянистый остаток очищали методом колоночной хроматографией (Silufol, элюировали хлористым метиленом). Получили 2.30 г (60%) 2,6-ди-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-фенилпиридина (**13**) в виде коричневого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 2.36 (с., 6H, CH_3), 6.98 (д., $J = 8.3$ Гц, 2H, Ar), 7.14 (дд., $J = 8.3$ Гц, $J = 1.7$ Гц, 2H, Ar), 7.46 – 7.60 (м., 5H, Ar), 7.73 (дд., $J = 8.0$ Гц, 1.4 Гц, 2H, Ar), 7.85 (с., 2H, Ar), 10.01 (с., 2H, OH).

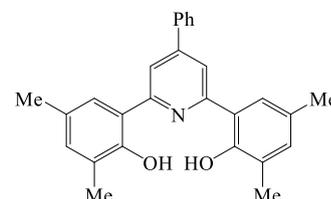
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.81 (CH_3), 117.99, 118.09, 121.49, 127.42, 128.50, 129.25, 129.42, 129.76, 132.42, 138.33, 152.13, 154.66, 156.61 (Ar).

Вычислено, %: C 81.72, H 5.76, N 3.81. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2$

Найдено, %: C 81.79, H 5.83, N 3.97.

Синтез 2,6-ди-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-4-фенилпиридина (**14**)

К раствору 1-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-4-фенилпроп-2-ен-1-она (**10**) (2.58 г, 0.0102 моль) и иодида 1-[2-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-2-оксоэтил]пиридиния (**12**) (3.76 г, 0.0102 моль) в 100 мл метанола порциями при перемешивании добавляли ацетата аммония (27.58 г, 0.3579 моль). Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 7 часов. После окончания реакции растворитель удалили на роторном испарителе. Полученный маслянистый остаток очищали методом колоночной хроматографией (Silufol, элюировали хлористым метиленом, $R_f(\mathbf{14}) = 0.3$). Получили 2.13 г (53%) 2,6-ди-(2-гидрокси-3,5-диметилфенил)-4-фенилпиридина (**14**) в виде коричневого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 2.31 (с., 6H, CH_3), 2.33 (с., 6H, CH_3), 7.06 (д., $J = 8.3$ Гц, 2H, Ar), 7.07 (д., $J = 7.1$ Гц, 2H, Ar), 7.36 (с., 2H, Ar), 7.51 – 7.57 (м., 3H, Ar), 7.83 (с., 2H, Ar), 10.29 (с., 2H, OH).

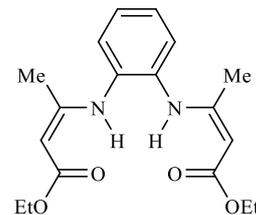
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 16.21 (CH_3), 20.60 (CH_3), 118.12, 120.60, 125.85, 126.58, 127.24, 128.37, 129.25, 129.60, 133.62, 138.17, 152.23, 152.59, 156.94 (Ar).

Вычислено, %: C 82.00, H 6.37, N 3.54. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_2$

Найдено, %: С 81.82, Н 6.44, N 3.77.

Синтез диэтил 3,3'-(1,2-фениленбис(азандиил))(2Z,2'Z)-бис(бут-2-еноат) (16)

Смесь *o*-фенилендиамина (23.50 г, 0.217 моль) и этилацетоуксусного эфира (61.37 г, 0.471 моль) поместили в эксикатор и выдерживали при пониженном давлении (25-30 мм.рт.ст) над P₂O₅ в течение 2 недель. Твердый остаток желтого цвета перекристаллизовали из метилового спирта. Получили 64.92 г (90%) диэтил 3,3'-(1,2-фениленбис(азандиил))(2Z,2'Z)-бис(бут-2-еноата) (**16**) в виде белых кристаллов. Т_{пл.} 104 °С.

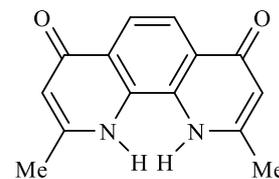


Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.23 (т., 6H, CH₃CH₂O), 1.88 (с., 6H, CH₃CNH), 4.07 (с., 2H, CCHCO), 4.11 (кв., J = 7.1 Гц, 4H, OCH₂CH₃), 7.11 (с., 4H, Ar), 10.08 (с., 2H, PhNHC),

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 14.45 (CH₃CH₂O), 19.68 (CH₃CNH), 58.68 (CCHCO), 87.56 (OCH₂CH₃), 125.83 126.32, 134.52, (ароматические углероды), 158.44 (CNH), 170.11 (CHCOOCH₂CH₃),

Синтез 2,9-диметил-1,10-дигидро-1,10-фенантролин-4,7-диона (17)

В 300 мл кипящего (Т_{кип} 260°C) дифенилового эфира при барботировании аргоном внесли диэтил 3,3'-(1,2-фениленбис(азандиил))(2Z,2'Z)-бис(бут-2-еноата) (**16**) (10.00 г, 0.030 моль), кипятили 30 мин после чего охладили до комнатной температуры.



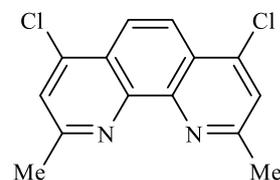
В реакционную смесь влили 500 мл петролейного эфира, осадок отфильтровывали. Отфильтрованный осадок промыли петролейным эфиром (2×20 мл), ацетоном (предварительно перегнанным над KMnO₄) (3×20 мл), хлороформом (3×20 мл), диэтиловым эфиром (3×20 мл), после чего высушили. Получили 4.65 г (62%) 2,9-диметил-1,10-дигидро-1,10-фенантролин-4,7-диона (**17**) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., D₂O/NaOH): 1.62 (с., 6H, CH₃CN), 5.52 (с., 2H, CHCONa), 6.95 (с.; 2H –Ar).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., D₂O/NaOH): 23.41 (CH₃), 118.87 (CHCONa), 119.25 (CH₃CN), 124.64 (CONa), 138.54, 156.36, 176.69 (Ar).

Синтез 4,7-дихлор-2,9-диметил-1,10-фенантролина (18)

К 100 мл POCl₃ в среде аргона был добавлен 2,9-диметил-1,10-фенантролин-4,7-дион (10.00 г, 0.041 моль), полученную смесь перемешивали в течение 7 часов при 80°C. Температуру реакционной смеси довели до комнатной температуры. POCl₃ удалили при



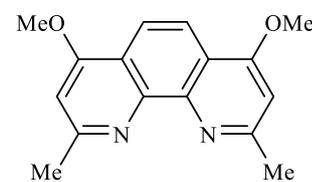
пониженном давлении. Далее добавили 500 мл 15%-ого раствора KOH, и 5 г твердого KOH. Наблюдалось образование белого осадка. Осадок отфильтровали и промыли горячим этилацетатом (3×200 мл). Фильтрат промыли водой (2×100 мл) и высушили над Na₂SO₄. Летучие компоненты удалили в вакууме. Твердый остаток коричневого цвета перекристаллизовали из этилацетата. Получили 9.30 г (90%) 4,7-дихлор-2,9-диметил-1,10-фенантролина (**18**) в виде белых кристаллов.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 2.87 (с., 6H, CH₃), 7.56 (с., 2H, Ar), 8.13(с., 2H, Ar),

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 25.69 (CH₃), 123.96, 124.88, 142.65, 145.94, 159.74 (Ar).

Синтез 4,7-диметокси-2,9-диметил-1,10-фенантролина (**19**)

В круглодонную колбу на 50 мл поместили металлический натрий (0.98 г, 0.042 моль) и 15 мл толуола. Затем аккуратно добавили 4 мл метанола, и оставили перемешиваться в течение 12 часов при комнатной температуре. Добавили (0.97 г, 0.035 моль) 4,7-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролин, и перемешивали 24 часа при температуре 40°C. Реакционную смесь обработали водой (20 мл). Органическую фазу отделили, и высушили над Na₂SO₄. Далее упарили летучие компоненты. Получили 0.92 г (92%) 4,7-диметокси-2,9-диметил-1,10-фенантролина (**19**) в виде белого порошка.

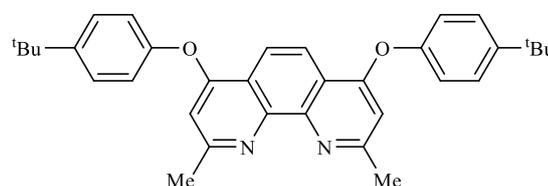


Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 2.87 (с., 6H, CH₃), 4.05 (с., 6H, CH₃O), 6.84 (с., 2H, Ar), 8.06 (с., 2H, Ar).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 26.40 (CH₃), 55.59 (CH₃O), 102.69 117.89, 119.36, 145.74, 160.14, 162.26 (Ar).

Синтез 4,7-бис(4-(трет-бутил)фенокси)-2,9-диметил-1,10-фенантролина (**21**)

В колбу Шленка на 250 мл в атмосфере аргона поместили 2,4-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролин (8.22 г, 0.030 моль), пара-трет-бутилфенол (50.00 г, 0.330 моль) и гидроксид калия (7.00 г, 0.125 моль). Смесь перемешивали при 130°C в течение 24 часов, степень протекания реакции контролировали методом ТСХ (Silufol, элюент этилацетат:метанол = 10:1). По окончании реакции реакцию смесь растворили в хлористом метиле и воде (по 150 мл соответственно), далее промыли 2М NaOH (500 мл). Отделили органическую фазу и высушили над Na₂SO₄, растворитель отогнали. Полученный остаток перекристаллизовали из этилацетата. Получили 12.45 г (83%) 4,7-бис(4-(трет-бутил)фенокси)-2,9-диметил-1,10-фенантролин (**21**) в виде белого порошка. T_{плав} 168°C.

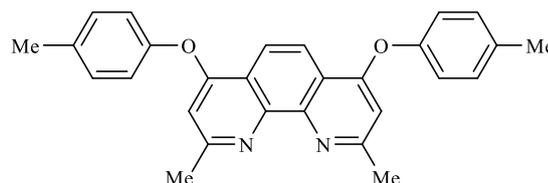


Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CD_2Cl_2): 1.39 (с., 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.71 (с.; 6H, CH_3), 6.73 (с., 2H, Ar(фенантролин)), 7.16 (д., $J = 8.6$ Гц, 4H, Ar), 7.52 (д., $J = 8.6$ Гц, 4H, Ar), 8.28 (с., 2H, Ar(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CD_2Cl_2): 26.27 (CH_3), 31.80 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35.04 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), (ароматические углероды), 107.59, 118.95, 120.53, 120.88, 127.73, 147.32, 149.13, 152.84, 160.36, 162.58.

Синтез 2,9-диметил-4,7-бис(п-толилокси)-1,10-фенантролина (20)

В колбу Шленка на 250 мл в атмосфере аргона поместили (8.22 г, 0.030 моль) 2,4-дихлоро-2,9-диметил-1,10-фенантролин, (50.00 г, 0.330 моль) *p*-крезол, (7.00 г, 0.125 моль) гидроксид калия. Смесь перемешивали при 130°C в течение 48 часов, контролировали степень протекания реакции с помощью ТСХ (Silufol, элюент этилацетат:метанол = 10:1). По окончании реакции реакционную смесь растворили в хлористом метиле и воде (по 150 мл соответственно), далее промыли 2М NaOH (500 мл). Отделили органическую фазу и высушили над Na_2SO_4 , растворитель отогнали. Полученный остаток перекристаллизовали из этилацетата. Получили 11.21 г (89%) 2,9-диметил-4,7-бис(*p*-толилокси)-1,10-фенантролин (20) в виде белого порошка. $T_{\text{плав}} 160^\circ\text{C}$.

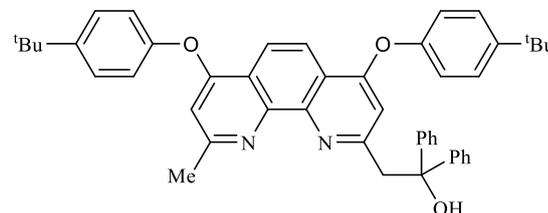


Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CD_3Cl): 2.41 (с., 6H, CH_3), 2.77 (с., 6H, CH_3), 6.66 (с., 2H, Ar(фенантролин)), 7.10 (д., $J = 8.3$ Гц, 4H, Ar), 7.27 (д., $J = 8.3$ Гц, 4H, Ar), 8.28 (с., 2H, Ar(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.83($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 26.32 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 106.73, 118.36, 119.73, 120.88, 130.70, 135.15, 149.54, 152.09, 160.26, 162.10 (Ar).

Синтез 2-(4,7-бис(4-(трет-бутил)фенокси)-9-метил-1,10-фенантролин-2-ил)-1,1-дифенилэтан-1-ола (23а)

К раствору (2.79 г, 2.76 ммоль) диизопропиламина (перегнанного в атмосфере аргона над гидридом кальция, т. кип. $84^\circ\text{C}/760$ мм.рт.ст.) в 15 мл безводного тетрагидрофурана в атмосфере аргона при -25°C и перемешивании добавили по каплям (11 мл, 2.72 ммоль) 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане. Далее реакционную смесь при этой же температуре перемешивали еще в течение 30 мин. К полученному диизопропиламиду лития по каплям добавили раствор (4.58 г, 9.08 ммоль) соединения 21 в 70 мл ТГФ при температуре бани -80°C . Через 20 мин температуру реакции довели до -20°C и перемешивали при этой температуре еще один час.



К полученной реакционной смеси по каплям при -20°C добавили (4.14 г, 0.023 моль) дифенилкетона, предварительно растолченного до порошка и растворенного в 20 мл безводного тетрагидрофурана. Реакционную смесь оставили на ночь при перемешивании. После протекания реакции полученную смесь обработали насыщенным раствором хлорида аммония. Затем провели экстракцию с помощью этилацетата (3×80 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na_2SO_4 и затем летучие компоненты упарили на ротормном испарителе. Полученное оранжевое масло перекристаллизовали из этанола. Получили 2.44 г (39%) 2-(4,7-бис(4-(трет-бутил)фенокси)-9-метил-1,10-фенантролин-2-ил)-1,1-дифенилэтан-1-ол (**23a**) в виде бежевого порошка. $T_{\text{пл.}}$ 200°C .

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.40 (д., $J = 4.6$ Гц, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.78 (с.; 3H, CH_3), 3.85 (с., 2H, CH_2), 6.55 (с., 1H, Ar_(фенантролин)), 6.73 (с., 1H, Ar_(фенантролин)), 6.94 (д., $J = 8.3$ Гц, 2H, Ar), 7.15-7.11 (м., 4H, Ar), 7.20 (т., $J = 7.6$ Гц, 4H, Ar), 7.50-7.45 (м., 8H, Ar), 8.15 (д., $J = 9.1$ Гц, 1H, Ar_(фенантролин)), 8.23 (д., $J = 9.1$ Гц, 1H, Ar_(фенантролин)),

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 26.20 (CH_3), 31.46 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.53 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 48.06 (CH_2), 78.50 ($\text{C}(\text{Ph}_2)\text{OH}$), 107.35, 108.47, 118.00, 119.08, 119.86, 119.99, 120.24, 126.28, 126.43, 126.52, 127.01, 127.09, 127.65, 127.73, 127.83, 147.35, 148.38, 152.04, 152.16, 160.39, 160.47, 161.79, 161.82, 162.13 (Ar).

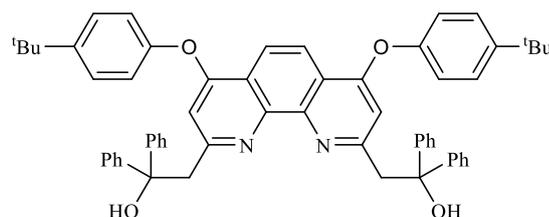
Вычислено, %: C 82.18, H 6.75, N 4.08.

$\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3$

Найдено, %: C 82.29, H 6.83, N 4.15.

Синтез 2,2'-(4,7-бис(4-(трет-бутил)фенокси)-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(1,1-дифенилэтан-1-ола) (**23**)

К раствору (0.89 г, 8.79 ммоль) диизопропиламина (перегнанного в атмосфере аргона над гидридом кальция, т. кип. $84^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст.) в 5 мл безводного тетрагидрофурана в атмосфере аргона при -25°C и перемешивании добавили по каплям



(3.28 мл, 8.2 ммоль) 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане. Далее реакционную смесь при этой же температуре перемешивали еще в течение 30 мин. К полученному диизопропиламиду лития по каплям добавили раствор (2.00 г, 2.9 ммоль) полученного на предыдущей стадии моноаддукта в 20 мл ТГФ при температуре бани -80°C . Через 20 мин температуру реакции довели до -20°C и перемешивали при этой температуре еще один час. К полученной реакционной смеси по каплям при -20°C добавили (1.33 г, 7.28 ммоль) дифенилкетона, предварительно растолченного до порошка и растворенного в 10 мл безводного тетрагидрофурана. Реакционную смесь оставили на ночь при перемешивании. После

протекания реакции полученную смесь обработали насыщенным раствором хлорида аммония. Затем провели экстракцию с помощью этилацетата (3×60 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na₂SO₄ и затем летучие компоненты упарили на роторном испарителе. Полученное оранжевое масло затерли из этанола. Твердый остаток отфильтровали и затем перекристаллизовали из смеси этилацетат:петролейный эфир. Получили 1.62 г (64%) 2,2'-(4,7-бис(4-(трет-бутил)фенокси)-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(1,1-дифенилэтан-1-ол) (**23**) в виде бежевого порошка. T_{пл.} 180°C.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.41 (с., 18H, (CH₃)₃C), 3.88 (с., 4H, (CH₂)₂), 6.52 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 6.91 (д., J = 7.4 Гц, 4H, Ar), 7.14 (т., J = 7.2 Гц, 4H, Ar), 7.20-7.23 (м., 8H, Ar), 7.46 (д., J = 8.6 Гц, 4H, Ar), 7.53 (д., J = 7.4 Гц, 8H, Ar), 8.16 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 29.66 ((CH₃)₃C), 31.46 ((CH₃)₃C), 34.55 (CH₂), 48.58 (C(Ph)₂OH), 108.84, 118.80, 120.03, 120.09, 126.29, 126.37, 127.10, 127.79, 147.17, 147.21, 148.53, 151.78, 160.76, 162.08, (Ar).

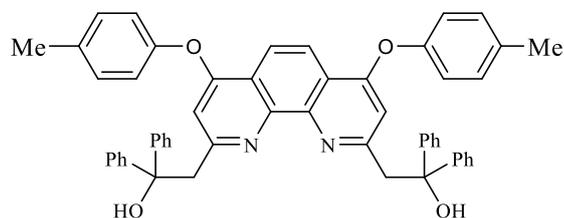
Вычислено, %: C 82.92, H 6.49, N 3.22.

C₆₀H₅₆N₂O₄

Найдено, %: C 82.98, H 6.53, N 3.28.

Синтез 2,2'-(4,7-бис(п-толилокси)-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(1,1-дифенилэтан-1-ола) (22)

К раствору (2.79 г, 0.027 моль) диизопропиламина (перегнанного в атмосфере аргона над гидридом кальция, т. кип. 84°C/760 мм рт. ст.) в 15 мл безводного тетрагидрофурана в атмосфере аргона при -25°C и перемешивании добавили по каплям (11.0 мл, 0.027 моль) 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане. Далее реакцию смесь при этой же температуре перемешивали еще в течение 30 мин. К полученному диизопропиламиду лития по каплям, в атмосфере аргона, добавили раствор (3.82 г, 9.080 ммоль) соединения **20** в 70 мл ТГФ при температуре бани -80°C. Через 20 мин температуру реакции довели до -20°C и перемешивали при этой температуре еще два часа. К полученной реакционной смеси по каплям при -20°C добавили (4.14 г, 0.023 моль) дифенилкетон в 20 мл безводного тетрагидрофурана. Реакционную смесь оставили на 24 часа при перемешивании. После протекания реакции полученную смесь обработали насыщенным раствором хлорида аммония. Затем провели экстракцию с помощью этилацетата (3×80 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na₂SO₄ и затем летучие компоненты упарили на роторном испарителе. Согласно данным ТСХ в реакционной смеси наблюдали 2 соединения. Продукт очистили с помощью колоночной хроматографии (Silufol, элюировали



смесью этилацетат:петролейный эфир 2:3, $R_f(22a) = 0.1$, $R_f(22) = 0.3$). Получили соединение **22a** (0.30 г, 6%) и соединение **22** (3.00 г, 40%) в виде желтых порошков.

Соединение **22a**.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.27 (с., 6H, CH_3), 2.45 (с., 3H, CH_3), 3.86 (с., 2H, CH_2), 6.51 (с., 1H, Ar_(фенантролин)), 6.96 (м., 4H, Ar), 7.13-7.11 (м., 4H, Ar), 7.20 (с., 1H, Ar_(фенантролин)), 7.24 (д., $J = 8.3$ Гц, 2H, Ar), 7.61-7.44 (м., 8H, Ar), 8.15 (д., $J = 12.1$ Гц, 1H, Ar_(фенантролин)), 8.23 (д., $J = 12.6$ Гц, 1H, Ar_(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.92 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 29.68 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.90 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 61.61 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 70.03 ($\underline{\text{C}}(\text{Ph}_2)\text{OH}$), 107.04, 108.32, 117.68, 118.92, 120.03, 120.42, 120.53, 120.80, 126.21, 126.40, 126.50, 127.74, 127.78, 130.04, 130.22, 130.67, 130.75, 143.80, 147.35, 165.63, 169.73, 171.35 (Ar).

Вычислено, %: C 81.70, H 5.69, N 4.65. $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$

Найдено, %: C 81.61, H 5.58, N 4.63.

Соединение **22**:

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.27 (с., 6H, CH_3), 3.82 (с., 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 6.88 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.04-7.00 (м., 4H, Ar), 7.15 (д., $J = 8.3$ Гц, 4H, Ar), 7.20-7.23 (м., 8H, Ar), 7.45 (д., $J = 8.3$ Гц, 4H, Ar), 7.54-7.47 (м., 8H, Ar), 8.16 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

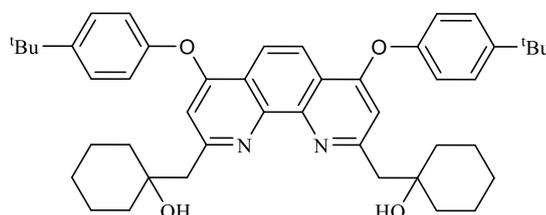
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.89 (CH_3), 48.19 ($\text{C}(\text{Ph}_2)\text{OH}$), 65.67 (CH_2), 106.79, 118.92, 119.89, 120.43, 125.07, 126.40, 126.49, 127.73, 130.76, 145.66, 147.53, 150.89, 169.89, 174.36 (Ar).

Вычислено, %: C 82.63, H 5.65, N 3.57. $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$

Найдено, %: C 82.68, H 5.72, N 3.61.

Синтез **1,1'-((4,7-бис(4-(трет-бутил)фенокси)-1,10-фенантролин-2,9-дил)бис(метилен))бис(циклогексан-1-ола) (27)**

К раствору (2.79 г, 0.027 моль) диизопропиламина (перегнанного в атмосфере аргона над гидридом кальция, т. кип. $84^\circ\text{C}/760$ мм рт. ст.) в 15 мл безводного тетрагидрофурана в атмосфере аргона при -25°C и перемешивании добавили по



каплям (11.0 мл, 0.027 моль) 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане. Далее реакцию смесь при этой же температуре перемешивали еще в течение 30 мин. К полученному диизопропиламиду лития по каплям добавили раствор (4.58 г, 9.080 ммоль) соединения **21** в 70 мл ТГФ при температуре бани -80°C . Через 20 мин температуру реакции довели до -20°C и перемешивали при этой температуре еще два часа. К полученной реакционной смеси по каплям

при -20°C добавили (2.64 г, 0.023 моль) циклогексанон. Реакционную смесь оставили на 24 часа при перемешивании. После протекания реакции полученную смесь обработали насыщенным раствором хлорида аммония. Затем провели экстракцию с помощью этилацетата (3×80 мл). Объединенные органические вытяжки высушили над Na_2SO_4 и затем летучие компоненты упарили на роторном испарителе. Полученное желтое твердое вещество перекристаллизовали из этилацетата. Получили соединение **27** (2.7 г, 49%) в виде желтоватого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.38 (с., 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.74-1.25 (м., 20H, циклогексил), 3.05 (с., 4H, (CH_2)), 6.69 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.13 (д., $J = 8.8$ Гц, 4H, Ar), 7.49 (д., $J = 8.8$ Гц, 4H, Ar), 8.27 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

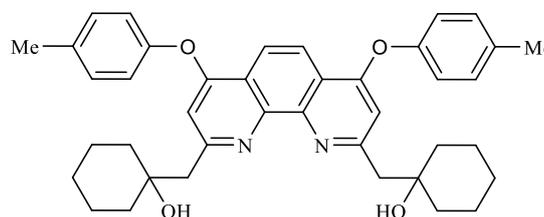
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 22.37 (CH_2 _(циклогексил)), 25.98 (CH_2 _(циклогексил)), 31.46 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.56 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 38.00 (CH_2 _(циклогексил)), 48.17(COH), 71.57(CH_2), 108.34, 118.66, 120.07, 120.12, 127.15, 145.82, 148.49, 152.07, 161.49, 162.10 (Ar).

Вычислено, %: C 78.82, H 8.05, N 4.00. $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$

Найдено, %: C 78.80, H 8.00, N 3.99.

Синтез **1,1'-((4,7-бис(п-толилокси)-1,10-фенантролин-2,9-дил)бис(метилен))бис(циклогексан-1-ола) (24)**

Аналогично описанному для синтеза **27**, исходя из диизопропиламина (2.79 г, 0.027 моль), 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане (11.0 мл, 0.027 моль), соединения **20** (3.82 г, 9.080 ммоль) и циклогексанона (2.64 г, 0.023 моль). Получили соединение **24** (2.5 г, 50%) в виде желтоватого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.70-1.27 (м., 20H, циклогексил), 2.42 (с., 6H, (CH_3)), 3.02 (с., 4H, (CH_2)), 6.63 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.10 (д., $J = 8.1$ Гц, 4H, Ar), 7.29 (д., $J = 8.1$ Гц, 4H, Ar), 8.28 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

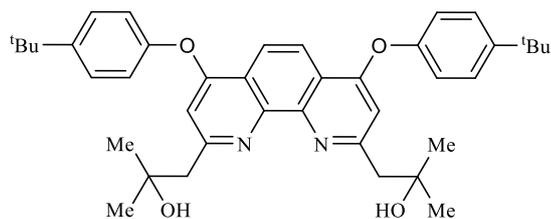
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.90 (CH_2 _(циклогексил)), 22.40 (CH_3), 25.94 (CH_2 _(циклогексил)), 37.98 (CH_2 _(циклогексил)), 48.05 (COH), 71.62 (CH_2), 108.12, 118.65, 119.98, 120.69, 126.34, 130.83, 135.34, 152.12, 161.44, 162.35 (Ar).

Вычислено, %: C 77.89, H 7.19, N 4.54. $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$

Найдено, %: C 77.70, H 7.09, N 4.63.

Синтез 1,1'-(4,7-бис(4-(трет-бутил)фенокси)-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(2-метилпропан-2-ола) (28)

Аналогично описанному для синтеза **27**, исходя из диизопропиламина (2.79 г, 0.027 моль), 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане (11.0 мл, 0.027 моль), соединения **21** (4.58 г, 9.080 ммоль) и ацетона (1.32 г, 0.023 моль). Полученное желтое твердое вещество перекристаллизовали из смеси метанола и этилацетата. Получили соединение **28** (2.0 г, 40%) в виде желтоватого порошка.



Получили соединение **28** (2.0 г, 40%).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.38 (с., 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.47 (с., 3H, (CH_3)), 1.49 (с., 3H, (CH_3)), 3.03 (с., 4H, (CH_2)), 6.67 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.14 (д., $J = 8.6$ Гц, 4H, Ar), 7.50 (д., $J = 8.6$ Гц, 4H, Ar), 8.29 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

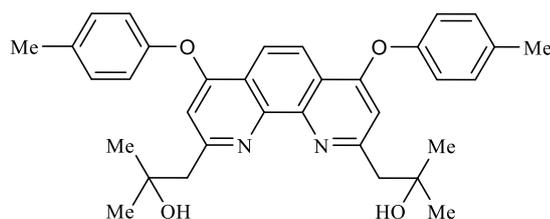
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 31.42 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 36.56 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 46.03 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 53.17 (COH), 72.57 (CH_2), 120.32, 120.57, 128.07, 129.02, 131.15, 136.00, 141.49, 152.92, 153.60, 164.15 (Ar).

Вычислено, %: C 77.39, H 7.79, N 4.51. $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$

Найдено, %: C 77.58, H 7.85, N 4.40.

Синтез 1,1'-(4,7-бис(п-толилокси)-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(2-метилпропан-2-ол) (25)

Аналогично описанному для синтеза **27**, исходя из диизопропиламина (2.79 г, 0.027 моль), 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане (11.0 мл, 0.027 моль), соединения **20** (3.82 г, 9.080 ммоль) и ацетона (1.32 г, 0.023 моль). Получили соединение **25** (1.9 г, 45%) в виде желтоватого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.23 (с., 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 2.41 (с., 6H, $(\text{CH}_3)_2$), 3.01 (с., 4H, (CH_2)), 6.62 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.11 (д., $J = 8.2$ Гц, 4H, Ar), 7.29 (д., $J = 8.2$ Гц, 4H, Ar), 8.31 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

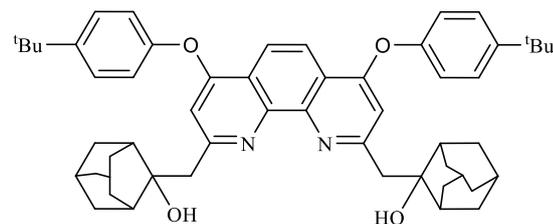
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.89 (CH_3), 29.58 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 49.59 (COH), 70.55 (CH_2), 107.84, 118.68, 119.93, 120.74, 120.90, 130.73, 130.85, 139.01, 145.64, 161.82 (Ar).

Вычислено, %: C 76.09, H 6.76, N 5.22. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$

Найдено, %: C 75.73, H 6.60, N 5.35.

Синтез 2,2'-((4,7-бис(4-(трет-бутил)фенокси)-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(метилен))бис(адамантан-2-ола) (29)

Аналогично описанному для синтеза **27**, исходя из диизопропиламина (2.79 г, 0.027 моль), 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане (11.0 мл, 0.027 моль), соединения **21** (4.58 г, 9.080 ммоль) и 2-адамантанона (3.41 г, 0.023 моль). Продукт очистили с помощью колоночной хроматографии (Silufol, элюировали смесью этилацетат:петролейный эфир 1:4; $R_f(\mathbf{29}) = 0.1$, $R_f(\mathbf{2-адамантанон}) = 0.8$). Получили соединение **29** (2.7 г, 49%) в виде оранжевого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.38 (с., 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.08-1.66 (м., 22H, адамантанил), 2.43 (д., 4H, (CH)), 3.30 (с., 4H, (CH_2)), 6.73 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.13 (д., $J = 8.6$ Гц, 4H, Ar), 7.50 (д., $J = 8.6$ Гц, 4H, Ar), 8.26 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

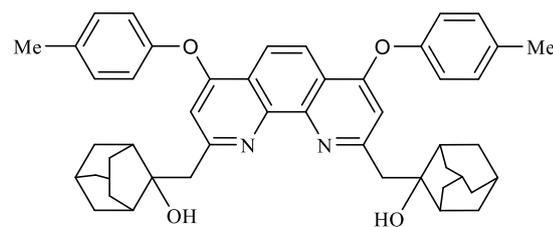
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 31.47 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 32.84 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 27.50, 27.57, 29.68, 31.53, 34.57, 34.87, 37.31, 38.61, ($\text{Alk}_{(\text{адамантил})}$), 46.96 (COH), 75.40 (CH_2), 108.66, 118.72, 120.02, 120.17, 127.15, 145.65, 149.65, 152.15, 160.26, 161.55 (Ar).

Вычислено, %: C 80.56, H 8.01, N 3.48. $\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$

Найдено, %: C 80.99, H 7.98, N 3.52.

Синтез 2,2'-((4,7-бис(п-толилокси)-1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(метилен))бис(адамантан-2-ола) 26

Аналогично описанному для синтеза **27**, исходя из диизопропиламина (2.79 г, 0.027 моль), 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане (11.0 мл, 0.027 моль), соединения **20** (3.82 г, 9.080 ммоль) и 2-адамантанона (3.41 г, 0.023 моль). Продукт очистили с помощью колоночной хроматографии (Silufol, элюировали смесью этилацетат:петролейный эфир 1:3; $R_f(\mathbf{26}) = 0.1$, $R_f(\mathbf{2-адамантанон}) = 0.7$). Получили соединение **26** (2.4 г, 47%) в виде оранжевого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.65 (с., 6H, (CH_3)), 2.08-1.63 (м., 22H, адамантанил), 2.42 (с., 4H, (CH)), 3.27 (с., 4H, (CH_2)), 6.68 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.09 (д., $J = 8.1$ Гц, 4H, Ar), 7.29 (д., $J = 8.1$ Гц, 4H, Ar), 8.28 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.91, 27.40, 27.53, 30.29, 32.82, 34.64, 36.25, 37.28, 38.59, ($\text{Alk}_{(\text{адамантил})}$), 39.22 (CH_3), 46.94 (COH), 75.39 (CH_2), 116.60, 118.58, 118.66, 120.56, 130.83, 132.73, 134.32, 155.08, 159.01, 161.53 (Ar).

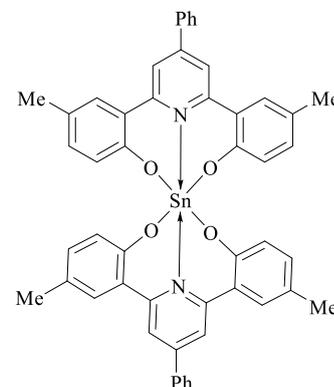
Вычислено, %: C 79.97, H 7.27, N 3.89. C₄₈H₅₂N₂O₄
 Найдено, %: C 80.25, H 7.39, N 3.78.

4.2. Синтез комплексов

4.2.1. Синтез комплексов германия и олова

Синтез комплекса **34**

Раствор 2,6-ди-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-фенилпиридина (**13**) (0.7349 г, 0.002 моль) в 10 мл толуола по каплям добавили к раствору Sn[N(SiMe₃)₂]₂ (0.8790 г, 0.002 моль) в 10 мл толуола при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 часов. Затем летучие компоненты удалили в вакууме. Полученное маслообразное соединение перекристаллизовали из смеси толуола и *n*-гексана. Получили соединение **34** (0.27 г, 16%) в виде белого порошка.



ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.37 (с., 6H, CH₃), 6.02 (д., J = 8.3 Гц, 1H, Ar), 6.69 (дд., J = 8.3 Гц, 1.7 Гц, 2H, Ar), 7.15-7.20 (м., 3H, Ar), 7.27 (с., 1H, Ar), 7.43 (м., 2H, Ar), 7.54-7.63 (м., 2H, Ar), 7.76 (д., J = 7.3 Гц, 2H, Ar), 7.90 (с., 1H, Ar).

ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 20.79 (CH₃), 121.47, 121.66, 121.86, 127.26, 127.33, 128.14, 128.21, 129.01, 129.41, 133.24, 152.88, 158.45, 159.35 (Ar).

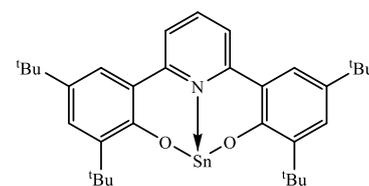
ЯМР ¹¹⁹Sn (CDCl₃, δ, м.д.): -709.12.

Вычислено, %: C 70.69, H 4.51, N 3.30. C₅₀H₃₈SnN₂O₄

Найдено, %: C 80.25, H 7.39, N 3.78.

Синтез комплекса **35**

Аналогично описанному для синтеза **34**, исходя из 2,2'-пиридин-2,6-диилбис(4,6-ди-*трет*-бутилфенола) (**15**) (0.2242 г, 0.0046 моль), Sn[N(SiMe₃)₂]₂ (0.2020 г, 0.0046 моль). Получили соединение **35** (0.25 г, 80%) в виде белого порошка.



ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.37 (с., 18H, C(CH₃)₃), 1.53 (с., 18H, C(CH₃)₃), 7.29-7.30 (д., 2H, Ar, J=2.0 Гц), 7.43-7.45 (д., 2H, Ar, J = 13.1 Гц), 7.49-7.50 (д., 2H, Ar, J=1.8 Гц), 7.94 (т., J = 8.1 Гц, 1H, Ar).

ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 29.95(C(CH₃)₃), 31.56(C(CH₃)₃), 34.32(C(CH₃)₃), 35.18(C(CH₃)₃), 122.67, 123.83, 126.12, 127.66, 140.71, 141.22, 142.58, 153.47, 153.96 (Ar).

ЯМР ¹¹⁹Sn (CDCl₃, δ, м.д.): -496.64.

Вычислено, %: C 65.58; H 7.17; N 2.32. C₃₃H₄₃SnNO₂

Найдено, %: C 65.89; H 7.36; N 2.48.

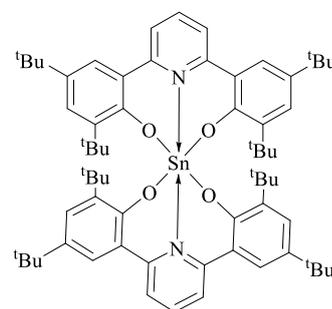
Синтез комплекса 36

Аналогично описанному для синтеза **34**, исходя из 2,2'-пиридин-2,6-диилбис(4,6-диметилфенола) (**14**) (0.5938 г, 0.0015 моль), $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.6593, 0.0015 моль). После удаления летучих компонентов к остатку добавили 5 мл гексана, осадок отфильтровали, промыли на фильтре гексаном (2×2 мл). Получили соединение **36** в виде белого порошка, почти нерастворимого в обычных органических растворителях.

Вычислено, %: C 63.31; H 4.53; N 2.73. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{SnNO}_2$
 Найдено, %: C 63.34; H 4.57; N 2.79.

Синтез комплекса 40

Раствор *n*-BuLi в гексане (2.5 М в гексане, 0.85 мл, 2.13 ммоль) добавили по каплям при перемешивании к раствору 6,6'-((пиридин-2,6-диил)бис(2,4-ди-трет-бутилфенола) (**15**) (0.5075 г, 1.04 ммоль) толуола (15 мл) при 0°C. Затем при перемешивании по каплям добавили SnCl_4 (0.1355 г, 0.52 ммоль) при комнатной температуре. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 48 часов. Далее реакционную смесь отфильтровали от выпавшего LiCl. После чего летучие вещества удалили при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовали из смеси толуол/*n*-гексан. Получили соединение **40** (0.42 г, 75%) в виде белого порошка.



ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.88 (с., 36H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.31 (с., 36H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 7.27 (м., 4H, Ar), 7.44 (д., $J = 2.2$ Гц, 4H, Ar), 7.68 (д., $J = 8.2$ Гц, 4H, Ar), 7.98 (т., $J = 8.1$ Гц, 2H, Ar).

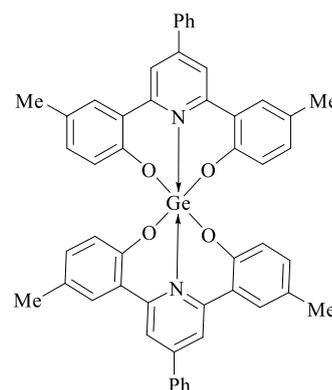
ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 29.39 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31.48 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.17 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.79 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 121.74 123.06, 125.10, 127.04, 139.48, 139.80, 140.54, 159.24, 160.23 (Ar).

ЯМР ^{119}Sn (CDCl_3 , δ , м.д.): -744.48.

Вычислено, %: C 72.72; H 7.95; N 2.57. $\text{C}_{66}\text{H}_{86}\text{SnN}_2\text{O}_4$
 Найдено, %: C 72.83; H 8.02; N 2.62.

Синтез комплекса 37

Раствор 2,6-ди-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-фенилпиридина (**13**) (0.4016 г, 0.0011 моль) в 12 мл толуола по каплям добавили к раствору $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.4300 г, 0.0011 моль) в 12 мл толуола при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 часов. Затем летучие компоненты удалили в вакууме. Полученное маслообразное соединение перекристаллизовали из



смеси толуола и *n*-гексана. Получили соединение **37** (0.28 г, 32%) в виде белого порошка.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.33 (с., 6H, CH_3), 7.03 (д., $J = 7.8$ Гц, 2H, Ar), 7.20 (д., $J = 7.8$ Гц, 2H, Ar), 7.41 (с., 2H, Ar), 7.52 (с., 3H, Ar), 7.67 (с., 4H, Ar).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.62 (CH_3), 119.09, 123.46, 123.54, 127.17, 127.81, 129.49, 130.14, 134.48, 137.09, 150.41, 153.07, 153.81 (Ar).

Вычислено, %: C 74.74, H 4.77, N 3.49. $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{GeN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: C 75.27, H 4.91, N 3.31.

Синтез комплекса **39**

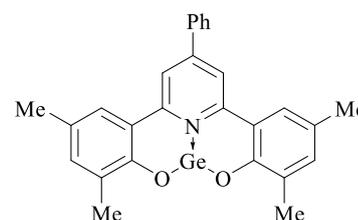
Аналогично описанному для синтеза **37**, исходя из 2,2'-пиридин-2,6-диилбис(4,6-ди-метилфенола) (**14**) (0.1900 г, 0.0048 моль), $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.1889, 0.0048 моль). Получили соединение **39** (0.22 г, 54%) в виде белого порошка.

ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д.): 2.21 (с., 6H, CH_3), 2.46 (с., 6H, CH_3), 7.01 (м., 1H, Ar), 7.11 (м., 3H, Ar), 7.16 (с., 6H, Ar), 7.22 (с., 1H, Ar).

ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 17.96(CH_3), 21.14 (CH_3), 119.76, 124.00, 126.30, 127.88, 128.50, 128.85, 129.58, 130.11, 133.17, 136.14, 151.46, 152.71, 158.79 (Ar).

Вычислено, %: C 69.57, H 4.97, N 3.00 $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{GeNO}_2$

Найдено, %: C 69.12, H 4.85, N 2.95.



Синтез комплекса **38**

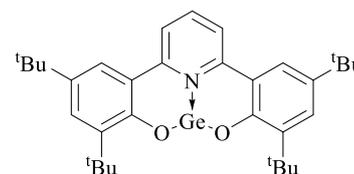
Аналогично описанному для синтеза **37**, исходя из 2,2'-пиридин-2,6-диилбис(4,6-ди-*трет*-бутилфенол) (**15**) (0.4877 г, 0.001 моль), $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.3934, 0.001 моль). Получили соединение **38** (0.48 г, 76%) в виде желтоватого порошка.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.36 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.37 (д., $J = 2.5$ Гц, 2H, Ar), 7.50 (м., 4H, Ar), 7.94 (т., $J = 8.1$ Гц, 1H, Ar).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 29.92 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.52 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.43 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.14 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 121.54, 122.50, 151.30, 124.36, 128.11, 141.31, 141.94, 142.70, 151.22 (Ar).

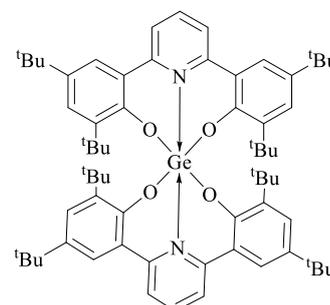
Вычислено, %: C 70.99, H 7.76, N 2.51 $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{GeNO}_2$

Найдено, %: C 70.72, H 7.46, N 2.32.



Синтез комплекса **41**

Аналогично описанному для синтеза **40**, исходя из 2,2'-пиридин-2,6-диилбис(4,6-ди-*трет*-бутилфенол) (**15**) (0.5480 г, 1.12



ммоль), *n*-BuLi (2.5 М в гексане, 0.92 мл, 2.30 ммоль), GeCl₄ (0.1201, 0.56 ммоль). Получили соединение **41** (0.48 г, 82%) в виде белого порошка.

ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.38 (с., 36H, (CH₃)₃C) 1.48 (с., 36H, (CH₃)₃C), 7.50 (д., *J* = 2.4 Гц, 4H, Ar), 7.55 (д., *J* = 2.4 Гц, 4H, Ar), 7.75 (д., *J* = 8.2 Гц, 4H, Ar), 8.09 (т., *J* = 8.1 Гц, 1H, Ar)

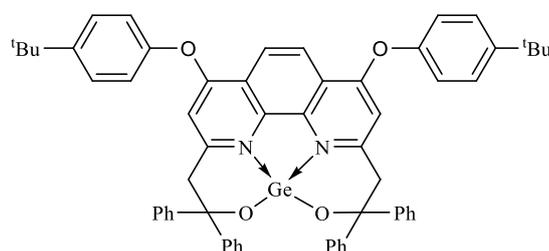
ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 30.18 ((CH₃)₃C), 31.51 ((CH₃)₃C), 34.58 ((CH₃)₃C), 35.35 ((CH₃)₃C), 119.20, 122.16, 122.67, 128.97, 141.09, 141.19, 143.51, 155.05, 155.42 (Ar).

Вычислено, %: C 75.93, H 8.30, N 2.68 C₆₆H₈₆GeN₂O₄

Найдено, %: C 76.03, H 8.40, N 2.76.

Синтез комплекса **42**

Аналогично описанному для синтеза **37**, исходя из лиганда **23** (0.2500 г, 0.29 ммоль), Ge[N(SiMe₃)₂]₂ (0.1130, 0.29 ммоль). Получили соединение **42** (0.10 г, 37%) в виде серого порошка.



ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д.): 1.25 (с, 18H, (CH₃)₃C), 3.53 (с, 4H, CH₂), 6.53 (с, 2H, Ar_(фенантролин)), 6.92-7.01 (м, 8H, Ar), 7.12-7.16 (м, 8H, Ar), 7.35 (д, 4H, *J* = 8.6 Гц, Ar), 7.72 (д, 8H, протоны ароматических колец, *J* = 7.4), 8.05 (с, 2H, Ar_(фенантролин)).

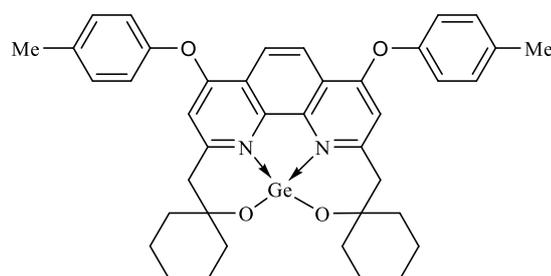
ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 31.87 ((CH₃)₃C), 34.91 ((CH₃)₃C), 49.11 (CH₂); 79.01 (C(Ph₂)OSn); 109.42; 119.31; 120.87; 121.10; 126.80; 127.43; 127.87; 128.45; 146.23; 148.77; 148.08; 153.01; 162.12; 162.62 (Ar).

Вычислено, %: C 76.69, H 5.79, N 2.92 C₆₂H₅₆GeN₂O₄

Найдено, %: C 77.02, H 6.11, N 2.74.

Синтез комплекса **43**

Аналогично описанному для синтеза **37**, исходя из лиганда **24** (0.45 г, 0.700 ммоль), Ge[N(SiMe₃)₂]₂ (0.27, 0.700 ммоль). Получили соединение **43** (0.31 г, 62%) в виде серого порошка.



ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.25-1.57 (м., 20H, циклогексил), 2.42 (с.; 6H, (CH₃)), 3.03 (с., 4H, (CH₂)), 6.74 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.03 (д., *J* = 7.6 Гц, 4H, Ar), 7.12 (д., *J* = 7.6 Гц, 4H, Ar), 8.28 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 20.91 (CH₃), 35.86 (CH₂(циклогексил)), 38.03 (CH₂(циклогексил)), 50.29 (CH₂(циклогексил)), 55.63 (COH), 72.50 (CH₂), 107.64, 120.22, 120.69, 129.88, 138.27 158.84, 161.22 (Ar).

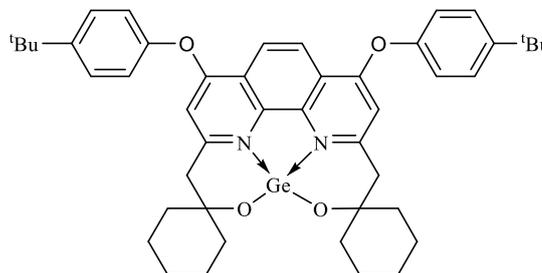
Вычислено, %: С 69.89, Н 6.16, N 4.08

$C_{40}H_{42}GeN_2O_4$

Найдено, %: С 69.99, Н 6.23, N 4.03.

Синтез комплекса 46

Аналогично описанному для синтеза **37**, исходя из лиганда **27** (0.49 г, 0.700 ммоль), $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$ (0.27, 0.700 ммоль). Получили соединение **46** (0.32 г, 60%) в виде серого порошка.



Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.20 (с., 18H, $(CH_3)_3C$), 1.22-1.45 (м., 20H, циклогексил), 2.70 (с., 4H, (CH_2)), 6.65 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.02 (д., $J = 8.7$ Гц, 4H, Ar), 7.27 (д., $J = 8.7$ Гц, 4H, Ar), 8.47 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 21.78 (CH_2 (циклогексил)), 22.93 (CH_2 (циклогексил)), 31.82 ($(CH_3)_3C$), 34.87 ($(CH_3)_3C$), 38.82 (CH_2 (циклогексил)), 49.83 (COH), 71.57 (CH_2), 108.96 119.43, 121.18, 126.03, 129.66, 138.22, 146.97, 149.05, 153.08, 162.86 (Ar).

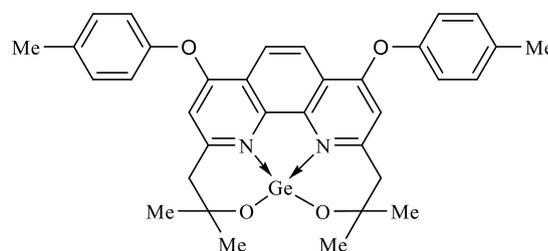
Вычислено, %: С 71.61, Н 7.05, N 3.63

$C_{46}H_{54}GeN_2O_4$

Найдено, %: С 71.44, Н 7.19, N 3.65.

Синтез комплекса 44

Аналогично описанному для синтеза **37**, исходя из лиганда **25** (0.41 г, 0.700 ммоль), $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$ (0.27, 0.700 ммоль). Получили соединение **44** (0.20 г, 50%) в виде серо-зеленого порошка.



Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.20 (с., 12H, $(CH_3)_2C$), 1.23 (с., 18H, $(CH_3)_3C$), 2.47 (с., 4H, (CH_2)), 6.61 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 6.92 (д., $J = 8.7$ Гц, 4H, Ar), 7.25 (д., $J = 8.6$ Гц, 4H, Ar), 8.50 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 20.50 (CH_3), 20.84 ($(CH_3)_2C$), 29.61 (COH), 74.72 (CH_2), 106.71 118.31, 119.73, 120.76, 120.86, 129.80, 131.28, 152.07, 160.25 (Ar).

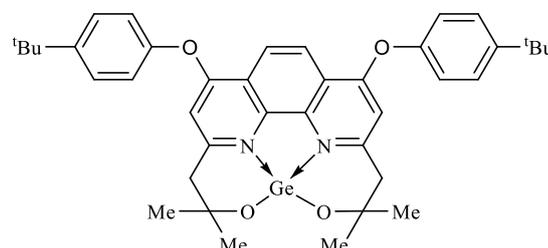
Вычислено, %: С 67.25, Н 5.64, N 4.61

$C_{34}H_{34}GeN_2O_4$

Найдено, %: С 67.34, Н 5.72, N 4.59.

Синтез комплекса 47

Аналогично описанному для синтеза **37**, исходя из лиганда **28** (0.43 г, 0.700 ммоль),



Ge[N(SiMe₃)₂]₂ (0.27, 0.700 ммоль). Получили соединение **47** (0.24 г, 50%) в виде серо-зеленого порошка.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., C₆D₆): 1.20 (с., 12H, ((CH₃)₂C)), 1.23 (с., 18H, ((CH₃)₃C)), 2.47 (с., 4H, (CH₂)), 6.61 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 6.92 (д., J = 8.7 Гц, 4H, Ar), 7.25 (д., J = 8.6 Гц, 4H, Ar), 8.50 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., C₆D₆): 31.83 (CH₃)₃C, 32.03 (CH₃)₃C, 38.01 ((CH₃)₂C), 43.11 (COH), 54.66 (CH₂), 105.61, 112.92, 120.20, 121.22, 126.03, 127.02, 127.75, 129.66, 148.68, 167.22 (Ar).

Вычислено, %:	C 71.61, H 7.05, N 3.63	C ₄₀ H ₄₆ GeN ₂ O ₄
Найдено, %:	C 71.44, H 7.19, N 3.65.	

Синтез комплекса **45**

Аналогично описанному для синтеза **37**, исходя из лиганда **26** (0.50 г, 0.700 ммоль), Ge[N(SiMe₃)₂]₂ (0.27, 0.700 ммоль). Получили соединение **45** (0.36 г, 65%) в виде серого порошка.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.64 (с., 6H, (CH₃)), 1.60-1.88 (м., 22H, адамантил), 2.40 (с., 4H, (CH₂)), 3.25 (с., 4H, (CH₂)), 6.64 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.07 (д., J = 7.8 Гц, 4H, Ar), 7.27 (д., J = 7.8 Гц, 4H, Ar), 8.25 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

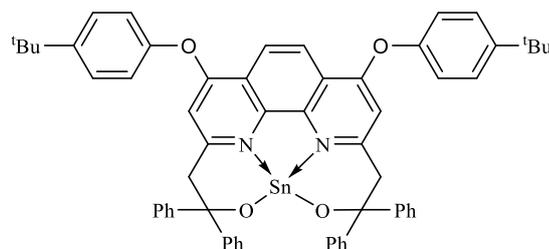
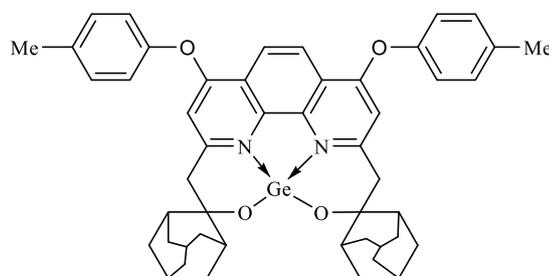
Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 20.52, 22.83, 23.68, 27.52, 28.87, 29.55, 30.30, 32.80, 34.66 (Alk_(адамантил) углероды), 37.30 (CH₃), 38.66 (COH), 68.08 (CH₂), 108.25, 119.76, 120.53, 128.73, 129.83, 130.78, 132.37, 144.62, 161.53, 162.14 (Ar).

Вычислено, %:	C 72.83, H 6.37, N 3.54	C ₄₈ H ₅₀ GeN ₂ O ₄
Найдено, %:	C 72.90, H 6.42, N 3.50.	

Синтез комплекса **48**

Аналогично описанному для синтеза **34**, исходя из лиганда **23** (0.54 г, 0.62 ммоль), Sn[N(SiMe₃)₂]₂ (0.27 г, 0.62 ммоль). Получили соединение **48** (0.20 г, 50%) в виде серого порошка.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., C₆D₆): 1.28 (с, 18H, (CH₃)₃C); 3.56, 3.80 (оба д, J = 13.6 Гц, 4H, CH₂); 6.50 (с, 2H, Ar_(фенантролин)), 6.96 (д, 8H, J = 8.8 Гц, Ar); 7.22-7.28 (м, 5H, Ar); 7.40 (д, 4H, C(2)H, J = 8.8); 7.53 (м, 5H, Ar); 7.85 (д, 4H, J = 7.3 Гц, Ar); 7.96 (д, 4H, J = 7.3 Гц, Ar).



Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 31.87 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 34.99 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 50.14 (CH_2); 79.00 (CPh_2OSn); 110.38; 118.97; 120.98; 127.39; 127.63; 127.86; 130.56; 132.43; 149.71; 152.36; 152.61; 153.89; 162.08; 163.01 (Ar).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (149.21 МГц, C_6D_6): -448.02.

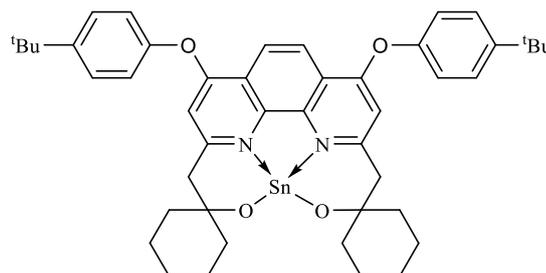
Вычислено, %: С 73.10, Н 5.52, N 2.84

$\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{SnN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 73.55, Н 5.93, N 2.69.

Синтез комплекса 52

Аналогично описанному для синтеза **34**, исходя из лиганда **27** (0.40 г, 0.571 ммоль), $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.25 г, 0.571 ммоль). Получили соединение **52** (0.20 г, 50%) в виде серого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.32-1.60 (м., 20H, циклогексил), 1.38 (с., 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.05 (с., 4H, (CH_2)), 6.70 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.13 (д., $J = 8.6$ Гц, 4H, Ar), 7.49 (д., $J = 8.6$ Гц, 4H, Ar), 8.26 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 22.42 (CH_2 (циклогексил)), 26.02 (CH_2 (циклогексил)), 31.47 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.56 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 38.05 (CH_2 (циклогексил)), 48.25 (COH), 71.53 (CH_2), 108.39 118.65, 120.10, 120.18, 127.15, 145.88, 148.47, 152.15, 161.51, 162.07 (Ar).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (149.21 МГц, CDCl_3): $\delta = -279.84$.

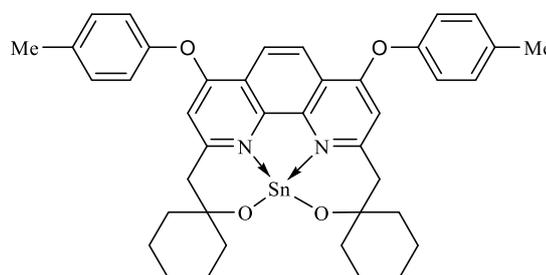
Вычислено, %: С 67.57, Н 6.66, N 3.43

$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{SnN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 67.48, Н 6.85, N 3.54.

Синтез комплекса 49

Аналогично описанному для синтеза **34**, исходя из лиганда **24** (0.29 г, 0.477 ммоль), $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.21 г, 0.477 ммоль). Получили соединение **49** (0.23 г, 51%) в виде серо-коричневого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.22-1.59 (м., 20H, циклогексил), 2.40 (с., 6H, (CH_3)), 3.00 (с., 4H, (CH_2)), 6.61 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.07 (д., $J = 7.1$ Гц, 4H, Ar), 7.25 (д., $J = 7.1$ Гц, 4H, Ar), 8.22 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 20.90 (CH_2 (циклогексил)), 22.45 (CH_3), 29.93 (CH_2 (циклогексил)), 38.19 (CH_2 (циклогексил)), 48.00 (COH), 71.53 (CH_2), 107.75, 118.06, 118.82, 120.74, 128.19, 129.00, 130.80, 146.38, 158.56, 162.28 (Ar).

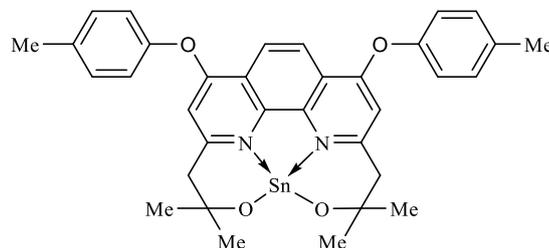
Спектр ЯМР ^{119}Sn (149.21 МГц, C_6D_6): $\delta = -129.64$.

Вычислено, %: С 67.57, Н 6.66, N 3.43 $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{SnN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 67.48, Н 6.85, N 3.54.

Синтез комплекса 50

Аналогично описанному для синтеза **34**, исходя из лиганда **25** (0.37 г, 0.685 ммоль), $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.27 г, 0.685 ммоль). Получили соединение **50** (0.22 г, 52%) в виде серо-коричневого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.21 (с., 12Н, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 2.41 (с., 6Н, (CH_3)), 2.99 (с., 4Н, (CH_2)), 6.63 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.08 (д., 4Н, Ar), 7.25 (д., 4Н, Ar), 8.25 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

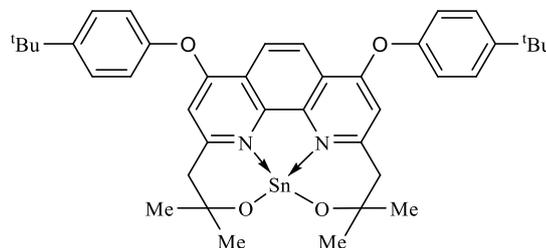
Спектры ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.89 (CH_3), 29.58($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 49.59 (COH), 70.55 (CH_2), 107.84, 118.68, 119.93, 120.74, 120.90, 130.73, 130.85, 139.01, 145.64, 161.82 (Ar).

Вычислено, %: С 62.50, Н 5.25, N 4.29 $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{SnN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 63.18, Н 5.35, N 4.10.

Синтез комплекса 53

Аналогично описанному для синтеза **34**, исходя из лиганда **28** (0.30 г, 0.477 ммоль), $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.21 г, 0.477 ммоль). Получили соединение **53** (0.20 г, 60%) в виде серо-коричневого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.24 (с., 12Н, (CH_3)), 1.38 (с., 18Н, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.03 (с., 4Н, (CH_2)), 6.71 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.08 (д., $J = 8.9$ Гц, 4Н, Ar), 7.50 (д., $J = 8.9$ Гц, 4Н, Ar), 8.24 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 29.73 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31.44 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.55 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 48.76 (COH), 70.51 (CH_2), 108.04, 118.03, 118.69, 120.32, 127.15, 128.17, 128.97, 148.57, 151.92, 161.54, (Ar).

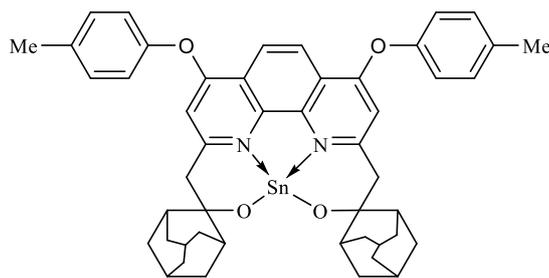
Спектр ЯМР ^{119}Sn (149.21 МГц, C_6D_6): $\delta = -349.61$.

Вычислено, %: С 65.14, Н 6.29, N 3.80 $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{SnN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 67.04, Н 6.45, N 3.99.

Синтез комплекса 53

Аналогично описанному для синтеза **34**, исходя из лиганда **26** (0.49 г, 0.684 ммоль), $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.30 г, 0.684 ммоль). Получили соединение **53** (0.30 г, 51%) в виде серо-красного порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.66-2.09 (м., 22H, адамантанлил), 2.43 (с., 6H, (CH_3)), 2.57 (с., $J = 11.0$ Гц, 2H, CH_2), 2.81 (с., $J = 11.0$ Гц, 2H, CH_2), 3.02 (с., $J = 13.7$ Гц, 2H, CH_2), 3.78 (с., $J = 13.7$ Гц, 2H, CH_2), 6.70 (с., 2H, Ar(фенантролин)), 7.08 (д., $J = 7.8$ Гц, 4H, Ar), 7.31 (д., $J = 7.8$ Гц, 4H, Ar), 8.24 (с., 2H, Ar(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 27.91, 33.09, 34.18, 34.79, 35.17, 38.55, 39.16, 43.59, ($\text{Alk}_{\text{(адамантил)}}$), 45.88(COH), 68.12 (CH), 75.00 (CH_2), 108.85 118.44, 119.62, 120.52, 130.98, 135.76, 142.77, 151.71, 161.87, 162.91, (Ar).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (149.21 МГц, C_6D_6): $\delta = -365.20$.

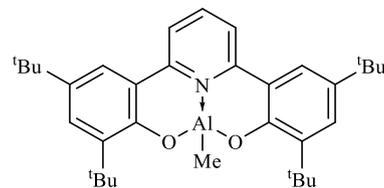
Вычислено, %: C 68.83, H 6.02, N 3.34 $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{SnN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: C 68.90, H 6.06, N 3.58.

4.2.2. Синтез комплексов алюминия

Синтез комплекса 54

К раствору лиганда **15** (0.49 г, 1 ммоль) в 10 мл толуола добавили по каплям 0.5 мл (2.0 М раствор в толуоле) AlMe_3 в интервале температур (-40 - -30°C). Перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. После удаления летучих компонентов получили перекристаллизовали из смеси *n*-гексан/толуол. Получили соединение **54** (0.40 г, 72%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.92 (с., 3H, AlCH_3), 1.37 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.51 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.45 (д., $J = 2.3$ Гц, 2H, Ar), 7.50 (дд., $J = 2.3$, 2H, Ar), 7.65 (д., $J = 7.8$ Гц, 2H, Ar), 8.03 (т., $J = 8.1$ Гц, 1H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 29.79($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.58 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.36($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.61 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 122.03, 123.17, 125.30, 127.98, 128.22, 129.04, 140.66, 141.13, 141.29, 155.27, 157.75 (Ar).

Вычислено, %: C 77.38, H 8.79, N 2.65 $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{AlNO}_2$

Найдено, %: C 77.48, H 8.87, N 2.73.

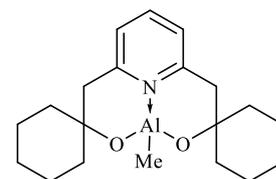
Синтез комплекса **55**

К раствору лиганда **13** (0.4673 г, 1.27 ммоль) в 20 мл толуола добавили по каплям раствор AlMe_3 (0.64 мл, 1.27 ммоль, 2 М раствор в толуоле) при -30°C . Медленно довели температуру до комнатной. Перемешивали в течение 24 часов. Упарили толуол в вакууме, добавили диэтиловый эфир, перемешивали 30 минут. Отфильтровали на фильтре. Промыли эфиром, высушили в вакууме.

MALDI-TOF-MS **55a** Al_2L_3 , где L – это дианион лиганда **13** $m/z = 1149$ и **55b** (Al_3L_4 , где L – это дианион лиганда **13**, $m/z = 1542$).

Синтез комплекса **56**

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **6** (0.78 г, 0.26 ммоль), AlMe_3 (1.29 мл, 2.0 М раствор в толуоле). Получили соединение **56** (0.71 г, 81%) в виде белого порошка.



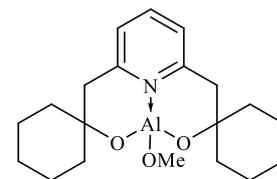
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -1.02 (с., 3H, AlCH_3), 0.88-1.91 (м., 20H, циклогексил), 3.04 (д., 2H, $J = 5.5$ Гц, CH_2Py), 6.98 (д., 2H, $J = 7.0$ Гц, Ar), 7.55 (т., 1H, $J = 7.4$ Гц, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 23.81, 24.68, 38.44 (циклогексил), 70.01 (CCH_2Py), 75.19 (AlOCCCH_2), 122.99 157.32, 159.24 (Ar).

Вычислено, %:	C 69.94, H 8.80, N 4.08	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{AlNO}_2$
Найдено, %:	C 70.02, H 8.89, N 4.15.	

Синтез комплекса **57**

К раствору Me_3Al (2.5 мл, 0.005 моль) (2М раствор в толуоле) в 7 мл толуола при -70°C по каплям прибавили раствор MeOH (0.606 мл, 0.015 моль). Перемешивали в течение часа. Постепенно довели температуру до комнатной и добавили по каплям лиганд **6**. Реакционную смесь нагрели до 95°C перемешивали в течение 20 часов. Наблюдали выпадение белого осадка с течением времени. Отфильтровали осадок, промыли небольшим количеством толуола и высушили в вакууме. Получили комплекс **57** (1.17 г, 65%) в виде белого порошка.



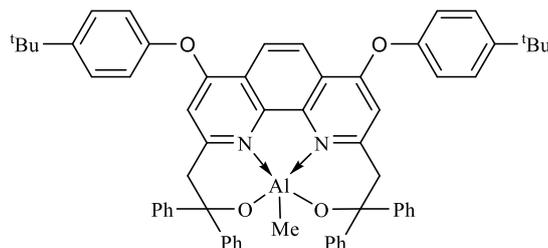
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., ТГФ- d^8): 1.54-2.03 (м., 20H, циклогексил), 3.13 (с., 3H, OCH_3), 3.89 (с., 4H, CH_2Py), 7.37 (д., 2H, $J = 7.4$ Гц, Ar), 7.81 (т., 1H, $J = 7.83$ Гц, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., ТГФ- d^8): 23.24, 25.66, 27.16 (циклогексил), 39.09 (AlOCH_3), 50.46 (CCH_2Py), 71.59 (AlOCCCH_2), 123.25 137.12, 159.52 (Ar).

Вычислено, %:	C 66.83, H 8.41, N 3.90	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{AlNO}_3$
Найдено, %:	C 64.92, H 8.18, N 3.50.	

Синтез комплекса 58

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **23** (0.43 г, 0.500 ммоль), AlMe_3 (0.25 мл, 0.500 ммоль, 2 М раствор в гептане). Получили соединение **58** (0.24 г, 59%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.69 (с., 3H, (AlCH_3)), 1.46 (с., 18H, (CH_3)₃), 3.67 (д., $J=14.2$ Гц, 2H, (CH_2CPh_2)), 3.89 (д., $J = 14.15$ Гц, 2H, (CH_2CPh_2)), 6.82(с., 2H, Ar(фенантролин)), 7.13 (м., 20H, Ar), 7.81 (д., $J = 7.3$ Гц, 4H, Ar), 7.90 (д., $J = 7.6$ Гц, 4H, Ar), 8.17 (с., 2H, Ar(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 31.49 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.72 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.57 (CH_2CPh_2), 77.47 (CPh_2), 109.94, 118.64, 118.73, 120.10, 125.63, 126.24, 127.19, 127.32, 127.46, 127.69, 127.78, 140.88, 149.60, 150.07, 151.16, 152.76, 162.98, 163.38 (Ar).

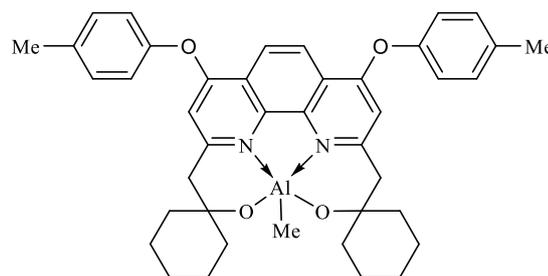
Вычислено, %: С 80.59, Н 6.32, N 3.08

$\text{C}_{61}\text{H}_{57}\text{AlN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 80.65, Н 6.38, N 3.12.

Синтез комплекса 59

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **24** (0.29 г, 0.480 ммоль), AlMe_3 (0.25 мл, 0.500 ммоль, 2 М раствор в гептане). Получили соединение **59** (0.23 г, 58%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -1.04 (с., 3H, CH_3Al), 1.06-1.87 (м., 20H, циклогексил), 2.45 (с., 6H, (CH_3)), 3.01 (м., 4H, (CH_2)), 6.66 (с., 2H, Ar(фенантролин)), 7.10 (д., $J = 8.1$ Гц, 4H, Ar), 7.34 (д., $J = 8.1$ Гц, 4H, Ar), 8.29 (с., 2H, Ar(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.96 (CH_2 (циклогексил)), 23.44 (CH_3), 26.35 (CH_2 (циклогексил)), 39.07 (CH_2 (циклогексил)), 42.65 (COH), 69.76 (CH_2), 108.71, 118.56, 120.80, 130.82, 131.13, 136.33, 141.08, 151.04, 163.43, 164.34, (Ar).

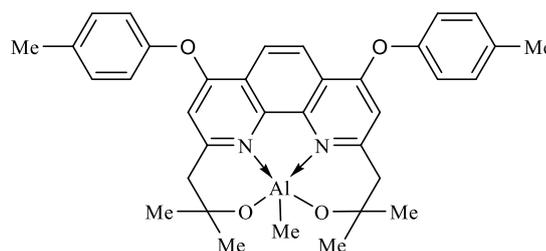
Вычислено, %: С 74.98, Н 6.91, N 4.27

$\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{AlN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 75.03, Н 6.95, N 4.19.

Синтез комплекса 60

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **25** (0.27 г, 0.500 ммоль), AlMe_3 (0.25 мл, 0.500 ммоль, 2 М раствор в гептане). Получили соединение **60** (0.04 г, 15%) в виде



коричневого порошка.

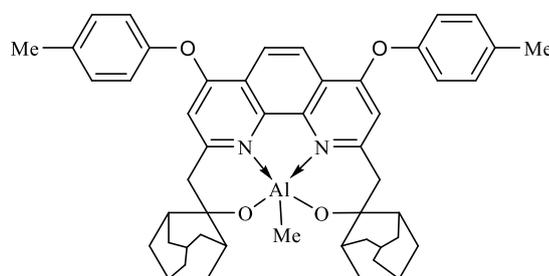
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.92 (с., 3H, AlCH_3), 0.96 (с., 6H, (CH_3)), 1.43 (с., 6H, (CH_3)), 2.44 (с., 6H, (CH_3)), 2.78 (д., $J = 13.7$ Гц, 2H, (CH_2)), 3.18 (д., $J = 13.7$ Гц, 2H, (CH_2)), 6.67 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.15 (д., $J = 8.4$ Гц, 4H, Ar), 7.34 (д., $J = 8.4$ Гц, 4H, Ar), 8.30 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

Спектры ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.95 (CH_3), 30.70 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 33.65 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 44.06 (COH), 68.00 (CH_2), 107.68, 118.04, 120.08, 120.78, 127.50, 130.10, 130.86, 139.70, 162.40, 164.28 (Ar).

Вычислено, %:	C 72.90, H 6.47, N 4.86	$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{AlN}_2\text{O}_4$
Найдено, %:	C 72.99, H 6.51, N 4.90.	

Синтез комплекса 61

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **26** (0.36 г, 0.500 ммоль), AlMe_3 (0.25 мл, 0.500 ммоль, 2 М раствор в гептане). Получили соединение **61** (0.29 г, 62%) в виде желто-оранжевого порошка.



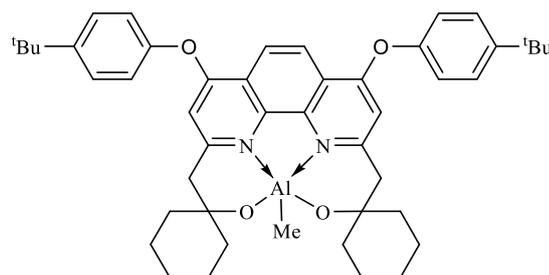
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -1.01 (с., 3H, AlCH_3), 1.41-2.01 (м., 22H, адамантанитл), 2.45 (с., 6H, (CH_3)), 2.71 (д., $J = 11.7$ Гц, 2H, (CH)), 2.85 (д.; $J = 11.7$ Гц, 2H, (CH)), 2.91 (д.; $J = 13.7$ Гц, 2H, (CH_2)), 3.57 (д.; $J = 13.7$ Гц, 2H, (CH_2)), 6.72 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.14 (д., $J = 7.8$ Гц, 4H, Ar), 7.35 (д., $J = 7.8$ Гц, 4H, Ar), 8.27 (с., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 27.96 (CH_3), 20.98, 33.25, 33.80, 34.96, 35.10, 38.14, 39.05, 42.02, 44.47 ($\text{Alk}_{(\text{адамантил})}$), 68.12 (COH), 73.49 (CH_2), 109.91, 118.50, 120.68, 130.86, 131.13, 136.23, 141.25, 151.27, 163.47, 164.10 (Ar).

Вычислено, %:	C 77.34, H 7.02, N 3.68	$\text{C}_{49}\text{H}_{53}\text{AlN}_2\text{O}_4$
Найдено, %:	C 77.40, H 7.27, N 3.53.	

Синтез комплекса 62

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **27** (0.33 г, 0.480 ммоль), AlMe_3 (0.25 мл, 0.500 ммоль, 2 М раствор в гептане). Получили соединение **62** (0.24 г, 59%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -1.01 (с., 3Н, CH_3Al), 1.41 (с., 18Н, $((\text{CH}_3)_3\text{C})$), 1.11-1.95 (м., 20Н, циклогексил), 3.05 (д., $J = 12.6$ Гц, 4Н, (CH_2)), 6.73 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.18 (д., $J = 8.6$ Гц, 4Н, Ar), 7.56 (д., $J = 8.3$ Гц, 4Н, Ar), 8.29 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

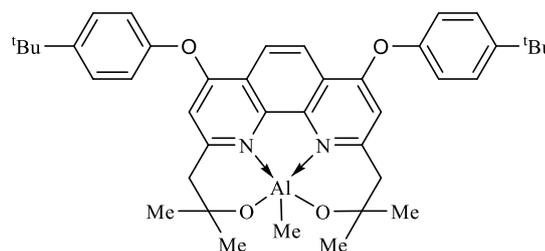
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 21.44 ($\text{CH}_2_{(\text{циклогексил})}$), 23.25 ($\text{CH}_2_{(\text{циклогексил})}$), 26.48 ($\text{CH}_2_{(\text{циклогексил})}$), 31.44 ($((\text{CH}_3)_3\text{C})$), 34.69 ($((\text{CH}_3)_3\text{C})$), 42.66 (COH), 69.70 (CH_2), 108.85, 118.58, 120.34, 125.28, 127.50, 141.11, 149.52, 151.04, 163.43, 164.34 (Ar).

Вычислено, %: С 76.19, Н 7.75, N 3.78 $\text{C}_{47}\text{H}_{57}\text{AlN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 76.00, Н 7.85, N 3.65.

Синтез комплекса 63

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **28** (0.32 г, 0.600 ммоль), AlMe_3 (0.30 мл, 0.600 ммоль, 2 М раствор в гептане). Получили соединение **63** (0.22 г, 50%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0,95 (с., 3Н, (CH_3Al)), 1.40 (с., 18Н, $((\text{CH}_3)_3\text{C})$), 1.61 (с., 6Н, (CH_3)), 1.78 (с., 6Н, (CH_3)), 3.31 (д., $J = 14.1$ Гц, 4Н, (CH_2)), 6.92 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.24 (д., $J = 8.8$ Гц, 4Н, Ar), 7.61 (д., $J = 8.8$ Гц, 4Н, Ar), 8.52 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

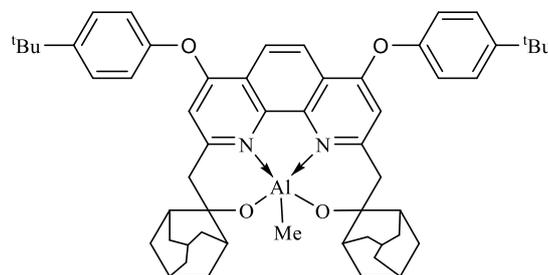
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 27.29 ($((\text{CH}_3)_2\text{C})$), 28.81 ($((\text{CH}_3)_2\text{C})$), 31.40 ($((\text{CH}_3)_2\text{C})$), 36.78 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 46.65 (COH), 75.24 (CH_2), 108.33, 120.29, 120.56, 128.06, 129.04, 131.52, 136.04, 141.64, 153.80, 166.13 (Ar).

Вычислено, %: С 74.52, Н 7.47, N 4.24 $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{AlN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 74.99, Н 7.40, N 4.20.

Синтез комплекса 64

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **29** (0.38 г, 0.500 ммоль), AlMe_3 (0.25 мл, 0.500 ммоль, 2 М раствор в гептане). Получили соединение **64** (0.29 г, 62%) в виде желтого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.99 (с., 3Н, (AlCH_3)), 1.41 (с., 18Н, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.48-2.01 (м., 22Н, адамантан), 2.70 (д., $J = 11.1$ Гц, 2Н, (CH)), 2.87 (д., $J = 11.1$ Гц, 2Н, (CH)), 2.91 (д., $J = 13.9$ Гц, 2Н, (CH_2)), 3.61 (д., $J = 13.9$ Гц, 2Н, (CH_2)), 6.80 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.18 (д., $J = 8.6$ Гц, 4Н, Ar), 7.56 (д., $J = 8.6$ Гц, 4Н, Ar), 8.26 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

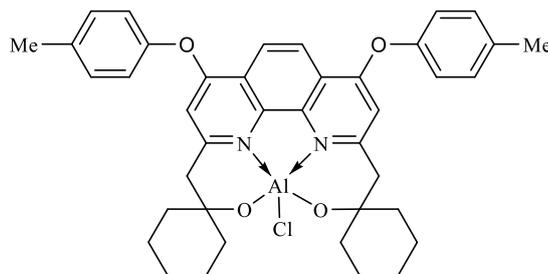
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 31.49 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 33.29 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 28.00, 33.84, 34.72, 35.02, 35.15, 38.17, 39.08, 39.27, 42.07 ($\text{Alk}_{(\text{адамантил})}$ углероды), 44.51 (COH), 73.53 (CH_2), 109.33, 118.58, 120.18, 127.52, 128.24, 141.23, 149.43, 151.23, 163.27, 164.15 (Ar).

Вычислено, %: С 78.17, Н 7.75, N 3.31 $\text{C}_{55}\text{H}_{65}\text{AlN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 78.25, Н 8.00, N 3.29.

Синтез комплекса 65

К раствору лиганда **24** (0.29 г, 0.500 ммоль) в 10 мл толуола добавили по каплям Me_2AlCl (0.5 мл, 0.500 ммоль, 1 М раствор в гексане) при -30°C в атмосфере аргона. Реакционную смесь медленно довели до комнатной температуры и перемешивали в течение суток. Затем растворитель удалили в вакууме. Твердый остаток перекристаллизовали из смеси толуол/*n*-гексан. Получили комплекс **65** (0.23 г, 56%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.24-1.79 (м., 20H, циклогексил), 2.44 (с., 6H, (CH_3)), 3.13 (с., 4H, (CH_2)), 6.67 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.12 (д., $J = 8.3$ Гц, 4H, Ar), 7.34 (д., $J = 8.3$ Гц, 4H, Ar), 8.29 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

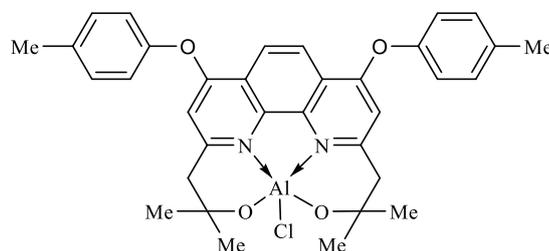
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 20.90 (CH_2 (циклогексил)), 23.09 (CH_3), 26.27 (CH_2 (циклогексил)), 26.17 (CH_2 (циклогексил)), 47.08 (COH), 70.47 (CH_2), 109.08, 118.82, 120.71, 128.16, 128.97, 131.23, 136.67, 150.81, 164.50, 165.00 (Ar),

Вычислено, %: С 70.94, Н 6.25, N 4.14 $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{AlClN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 70.35, Н 6.45, N 4.04.

Синтез комплекса 66

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **25** (0.26 г, 0.500 ммоль), Me_2AlCl (0.5 мл, 0.500 ммоль, 1 М раствор в гексане). Получили соединение **66** (0.19 г, 49%) в виде темно-синего порошка.



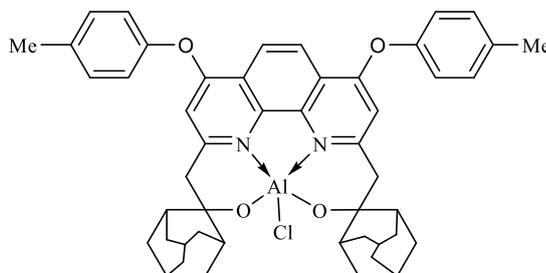
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.24 (с., 6H, (CH_3)), 1.39 (с., 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.78 (с., 6H, (CH_3)), 3.14 (с., 4H, (CH_2)), 6.74 (с., 2H, Ar_(фенантролин)), 7.17 (д., $J = 7.6$ Гц, 4H, Ar), 7.56 (д., $J = 7.6$ Гц, 4H, Ar), 8.31 (с., 2H, Ar_(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 31.39 (CH_3) $_3\text{C}$), 31.96(CH_3) $_3\text{C}$), 34.69 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 48.44 (COH), 69.32 (CH_2), 108.91, 118.41, 118.85, 120.31, 127.61, 140.36, 149.91, 150.65, 164.50, 164.93 (Ar).

Вычислено, %: С 68.39, Н 5.74, N 4.69 $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{AlClN}_2\text{O}_4$
Найдено, %: С 68.75, Н 5.80, N 4.59.

Синтез комплекса 67

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **26** (0.37 г, 0.500 ммоль), Me_2AlCl (0.5 мл, 0.500 ммоль, 1 М раствор в гексане). Получили соединение **67** (0.28 г, 54%) в виде желто-оранжевого порошка.



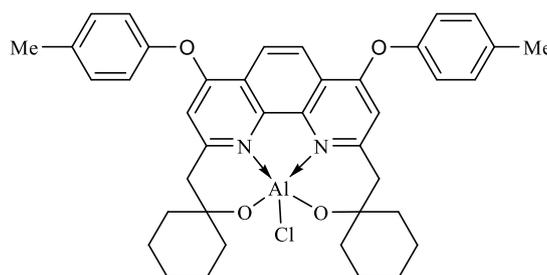
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.53-2.09 (м., 22Н, адамантанит), 2.44 (с., 6Н, (CH_3)), 2.64 (д., $J = 11.0$ Гц, 2Н, (CH)), 2.84 (д., $J = 11.0$ Гц, 2Н, (CH)), 3.22 (д., $J = 13.3$ Гц, 2Н, (CH_2)), 3.50 (д., $J = 13.3$ Гц, 2Н – (CH_2)), 6.71 (с., 2Н, Ar_(фенантролин)), 7.11 (д., $J = 8.6$ Гц, 4Н, Ar), 7.32 (д., $J = 8.6$ Гц, 4Н, Ar), 8.27 (с., 2Н, Ar_(фенантролин)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 74.13 (CH_2), 68.11 (COH), 38.89 (CH_3), 38.18, 34.97, 34.88, 33.15, 30.33, 29.67, 28.89, 27.81, 20.99 (Alk_(адамантил) углероды), 109.44, 118.74, 120.65, 128.19, 131.24, 136.59, 146.45, 150.94, 164.34, 167.73 (Ar).

Вычислено, %: С 73.78, Н 6.45, N 3.59 $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{AlClN}_2\text{O}_4$
Найдено, %: С 74.05, Н 6.62, N 3.32.

Синтез комплекса 68

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **27** (0.35 г, 0.500 ммоль), Me_2AlCl (0.5 мл, 0.500 ммоль, 1 М раствор в гексане). Получили соединение **68** (0.23 г, 60%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.10-1.94 (м., 20Н, циклогексил), 1.40 (с., 18Н, (CH_3) $_3\text{C}$)), 3.13 (с., 4Н, (CH_2)), 6.67 (с., 2Н, Ar_(фенантролин)), 7.12 (д., $J = 8.3$ Гц, 4Н, Ar), 7.34 (д., $J = 8.3$ Гц, 4Н, Ar), 8.29 (с., 2Н, Ar_(фенантролин)).

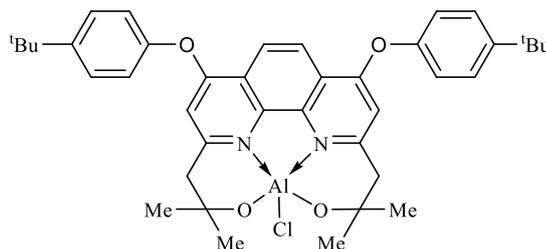
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 23.00 (CH_2 _(циклогексил)), 26.31 (CH_2 _(циклогексил)), 31.43 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.68 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 39.11 (CH_2 _(циклогексил)), 46.58 (COH), 62.66 (CH_2), 109.20 118.59, 118.81, 119.34, 120.27, 127.62, 140.27, 150.67, 164.28, 165.23 (Ar).

Вычислено, %: С 72.57, Н 7.15, N 3.68 $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{AlClN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 72.85, Н 7.38, N 3.68.

Синтез комплекса 69

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **28** (0.32 г, 0.600 ммоль), Me_2AlCl (0.6 мл, 0.600 ммоль, 1 М раствор в гексане). Получили соединение **69** (0.20 г, 48%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.24 (с., 6Н, (CH_3)), 1.39 (с., 18Н, $((\text{CH}_3)_3\text{C})$), 1.78 (с., 6Н, (CH_3)), 3.14 (с., 4Н, (CH_2)), 6.74 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.17 (д., $J = 7.6$ Гц, 4Н, Ar), 7.56 (д., $J = 7.6$ Гц, 4Н, Ar), 8.31 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 31.39 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, 31.96 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, 34.69 $((\text{CH}_3)_2\text{C})$, 48.44 (COH) , 69.32 (CH_2) , 108.91, 118.41, 118.85, 120.31, 127.61, 140.36, 149.91, 150.65, 164.50, 164.93 (Ar).

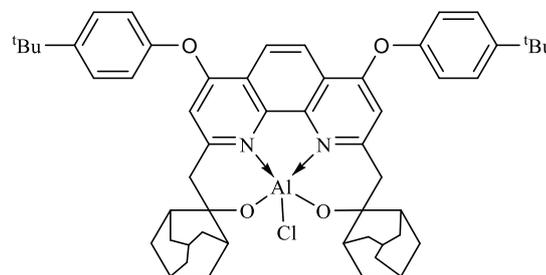
Вычислено, %: С 70.52, Н 6.81, N 4.11

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{AlClN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 70.78, Н 6.95, N 3.99.

Синтез комплекса 70

Аналогично описанному для синтеза **54**, исходя из лиганда **29** (0.38 г, 0.500 ммоль), Me_2AlCl (0.5 мл, 0.500 ммоль, 1 М раствор в гексане). Получили соединение **70** (0.28 г, 56%) в виде желтого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.41 (с., 18Н, $((\text{CH}_3)_3\text{C})$), 1.51-2.06 (м., 22Н, адамантил), 2.66 (д., $J = 9.8$ Гц, 2Н, (CH)), 2.82 (д., $J = 9.8$ Гц, 2Н, (CH)), 3.24 (д., $J = 14.0$ Гц, 2Н, (CH_2)), 3.58 (д., $J = 14.0$ Гц, 2Н, (CH_2)), 6.80 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.17 (д., $J = 8.6$ Гц, 4Н, Ar), 7.56 (д., $J = 8.6$ Гц, 4Н, Ar), 8.27 (с., 2Н, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 31.43 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, 33.16 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, 33.57, 34.71, 34.94, 38.22, 38.90, 39.22, 43.75 $(\text{Alk}_{(\text{адамантил})})$, 46.95 (COH) , 63.64 (CH_2) , 109.57, 118.77, 120.12, 125.25, 127.58, 128.18, 128.99, 140.99, 149.74, 150.85 (Ar).

Вычислено, %: С 74.94, Н 7.22, N 3.24

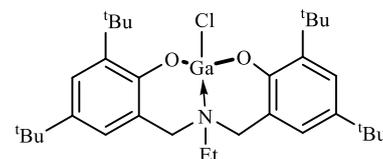
$\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{AlClN}_2\text{O}_4$

Найдено, %: С 74.75, Н 7.12, N 3.15.

4.2.3. Синтез комплексов галлия

Синтез комплекса **73**

К раствору лиганда **2** (0.40 г, 0.83 ммоль) в 20 мл ТГФ в инертной атмосфере при температуре 0 °С по каплям добавили *n*-BuLi (0.6 мл, 2.5 М раствора в *n*-гексане). Реакционная смесь перемешивали при 0 °С в течение 1 часа. Далее к полученному раствору добавили по каплям раствор GaCl₃ (0.15 г, 0.83 ммоль) 10 мл в *n*-гексане. Реакционную смесь оставили перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Удалили летучие компоненты. Остаток растворили в толуоле и отделили осадок хлорида лития. После удаления растворителя, перекристаллизовали из смеси *n*-гексан/толуол. Получили соединение **70** (0.22 г, 46%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.25 (с., 18H, C(CH₃)₃), 1.35 (т., *J* = 7.2 Гц, 3H, CH₂CH₃), 1.41 (с., 18H, C(CH₃)₃), 3.16 (кв., *J* = 7.2 Гц, 2H, CH₂CH₃), 3.89, 3.98 (2д., *J* = 12.4 Гц, 4H, NCH₂Ar), 6.85 (д., *J* = 2.3 Гц, 2H, Ar), 7.31 (д., *J* = 2.3 Гц, 2H, Ar).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 8.08 (CH₂CH₃), 29.68, 31.60 (C(CH₃)₃), 34.15, 35.20 (C(CH₃)₃), 49.54 (CH₂CH₃), 56.30 (NCH₂Ar), 119.72, 125.09, 125.60, 139.83, 141.25, 156.60 (Ar).

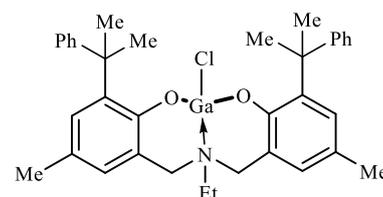
Вычислено (%): C 65.71; H 8.44; N 2.39.

C₃₂H₄₉ClGaNO₂

Найдено (%): C 65.73; H 8.56; N 2.42.

Синтез комплекса **74**

Аналогично описанному для синтеза **73**, исходя из лиганда **3** (0.39 г, 0.500 ммоль), *n*-BuLi (0.6 мл, 1.48 ммоль, 2.5 М раствора в *n*-гексане), GaCl₃ (0.13 г, 0.74 ммоль). Получили соединение **74** (0.31 г, 67%) в виде желтого порошка.



Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., C₆D₆): 0.34 (т., *J* = 7.2 Гц, 3H, CH₂CH₃), 1.81 (с., 6H, CH₃), 1.87 (с., 6H, CH₃), 2.22 (с., 6H, CH₃-Ar), 2.32 (кв., *J* = 7.2 Гц, 2H, CH₂CH₃), 2.87, 3.15 (2д., *J* = 13.1 Гц, 4H, NCH₂Ar), 6.33 (с., 2H, Ar), 7.10-7.13 (м., 2H, Ar), 7.23-7.26 (м., 4H, Ar), 7.30 (с., 2H, Ar), 7.41-7.43 (м., 4H, Ar).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., C₆D₆): 6.46 (CH₂CH₃), 21.32 (CH₃-Ar), 29.94, 30.62 (C(CH₃)₂), 42.90 (C(CH₃)₂), 49.60 (CH₂CH₃), 55.76 (NCH₂Ar) 121.21, 125.84, 126.70, 127.60, 128.56, 129.76, 130.43, 141.14, 151.60, 157.25.

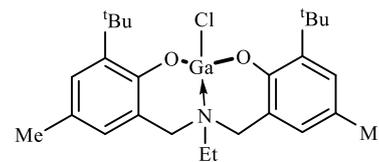
Вычислено (%): C 69.19; H 6.61; N 2.24.

C₃₆H₄₁ClGaNO₂

Найдено (%): C 68.62; H 6.49; N 2.20.

Синтез комплекса **75**

Аналогично описанному для синтеза **73**, исходя из лиганда **1** (0.50 г, 1.26 ммоль), *n*-BuLi (1.0 мл, 2.52 ммоль, 2.5 М раствора в *n*-гексане), GaCl₃ (0.22 г, 1.26 ммоль). Получили соединение **75** (0.25 г, 50%) в виде бежевого порошка.



Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.31 (т. *J* = 7.2 Гц, 3H, CH₂CH₃), 1.43 (с., 18H, C(CH₃)₃), 2.28 (с., 6H, CH₃-Ar), 3.38 (к. *J* = 7.2 Гц, 2H, CH₂CH₃), 3.73, 3.84 (2д. *J* = 12.4 Гц, 4H, NCH₂Ar), 6.72 (д. *J* = 1.8 Гц, 2H, ароматические протоны), 7.30 (д. *J* = 2 Гц, 2H, ароматические протоны).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 6.46 (CH₂CH₃), 20.70 (CH₃-Ar), 29.61 (C(CH₃)₃), 34.81 (C(CH₃)₃), 48.19 (CH₂CH₃), 55.43 (NCH₂Ar), 121.13, 126.45, 128.21, 129.01, 139.90, 157.79 (C, ароматические атомы углерода).

Вычислено (%): C 62.36; H 7.45; N 2.80.

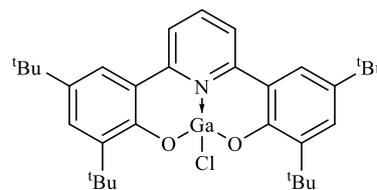
C₂₆H₃₇ClGaNO₂

Найдено (%): C 62.95; H 7.53; N 2.85.

Синтез комплекса **71**

Аналогично описанному для синтеза **73**, исходя из лиганда **15** (0.30 г, 0.62 ммоль), *n*-BuLi (0.5 мл, 2.5 М раствора в *n*-гексане), GaCl₃ (0.11 г, 0.62 ммоль).

Перекристаллизовали из смеси *n*-



гексан/толуол/дихлорметан. Получили соединение **71** (0.12 г, 32%) в виде желтоватого порошка.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.38 (с., 18H, C(CH₃)₃), 1.52 (с., 18H, C(CH₃)₃), 7.37 (д., *J* = 2.3 Гц, 2H, Ar), 7.51 (д., *J* = 2.3 Гц, 2H, Ar), 7.67 (д., *J* = 8.1 Гц, 2H, Ar), 8.12 (т., *J* = 8.1 Гц, 1H, Ar).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 29.90(C(CH₃)₃), 31.49(C(CH₃)₃), 34.39(C(CH₃)₃), 35.73 (C(CH₃)₃), 121.30, 122.36, 124.23, 128.56, 141.80, 141.87, 142.48, 156.12, 156.31 (Ar).

Найдено, %: C 66.73, H 6.94, N 2.01

C₃₃H₄₃ClGaNO₂

Вычислено, %: C 67.08, H 7.34, N 2.37.

EI-MS: *m/z* (%): 591 (100) [M]⁺.

Синтез [Ga(NMe₂)₃]₂

В колбе Шленка в атмосфере аргона к LiNMe₂ (0.94 г, 18 ммоль) в 20 мл гексана добавили по каплям GaCl₃ (1.08 г, 6 ммоль) в 10 мл *n*-гексана через капельную воронку. Оставили перемешиваться на 50 часов. Реакционную смесь охладил. Цвет раствора перешел в желтовато-молочный. Отфильтровали выпавший осадок, высушили в вакууме.

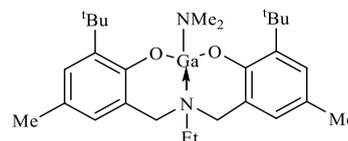
Перекристаллизовали из смеси гексан/толуол. Получили соединение (0.99 г, выход 51%) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д.): 2.48 (с, 12H, NCH_3), 2.86 (с, 24H, NCH_3)

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м. д.): 44.38 (NCH_3), 44.60 (NCH_3).

Синтез комплекса **81**

К раствору $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (0.27 г, 0.61 ммоль) в 8 мл толуола в атмосфере аргона при температуре $-35\text{ }^\circ\text{C}$ добавили по каплям раствор лиганда **1** (0.49 г, 1.24 ммоль) в 15 мл толуола.



Прозрачный раствор оставили перемешиваться при комнатной

температуре на 2 дня. Растворитель упарили в вакууме. Получили соединение **81** (0.59 г, 96%) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.62 (т, $J = 7.04$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.69 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.26 (с., 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.42 (кв. $J = 7.43$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 2.78 (с., 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.12, 3.33 (2д. $J = 12.91$, 12.52 Гц, 4H, NCH_2Ar), 6.43 (д. $J = 1.96$ Гц, 2H, Ar), 7.27 (д. $J = 1.96$ Гц, 2H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 6.95 (CH_2CH_3), 21.37 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 30.40 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.59 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.61 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 49.22 (CH_2CH_3), 55.50 (NCH_2Ar), 121.46, 126.63, 128.63, 129.47, 140.36, 159.07 (Ar).

Вычислено (%): C 66.02, H 8.51, N 5.50

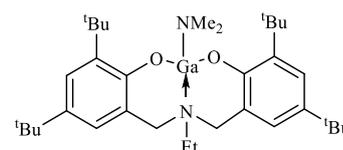
$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{GaN}_2\text{O}_2$

Найдено (%): C 67.24, H 8.60, N 5.57.

Синтез комплекса **82**

Аналогично описанному для синтеза **81**, исходя из лиганда **2** (0.30 г, 0.62 ммоль), $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (0.32 г, 0.79 ммоль).

Перекристаллизовали из *n*-гексан. Получили соединение **82** (0.89 г, 96%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.61 (т., $J = 7.04$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.39 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.71 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.43 (кв., $J = 7.04$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 2.78 (с., 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.16, 3.40 (2д., $J = 12.91$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 6.69 (д., $J = 2.35$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.59 (д., $J = 2.35$ Гц, 2H, ароматические протоны).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 6.92 (CH_2CH_3), 30.44, 32.40 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.67, 36.04 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.58 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 49.20 (CH_2CH_3), 57.06 (NCH_2Ar), 125.54, 128.15, 128.63, 139.79, 140.14, 158.87 (C, ароматические атомы углерода).

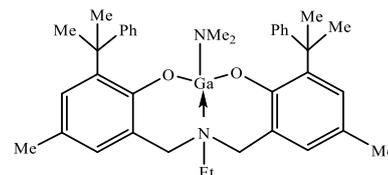
Вычислено (%): C 68.80; H 9.34; N 4.72.

$\text{C}_{38}\text{H}_{65}\text{GaN}_2\text{O}_2$

Найдено (%): C 67.62; H 9.26; N 4.64.

Синтез комплекса 83

Аналогично описанному для синтеза **81**, исходя из лиганда **3** (0.81 г, 1.56 ммоль), $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (0.31 г, 0.78 ммоль). Перекристаллизовали из *n*-гексан. Получили соединение **83** (1.12 г, 94%) в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.61 (т., $J = 7.0$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.61 (с., 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{PhCAr}$), 1.76 (с., 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{PhCAr}$), 2.28 (с., 6H; CH_3Ar), 2.50 (с., 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.91 (кв., $J = 7.0$ Гц, 2H; CH_2CH_3), 3.03 (д., $J = 13.2$ Гц, 2H; NCH_2Ar), 3.26 (д., $J = 13.2$ Гц, 2H, NCH_2Ar), 6.42 (с., 2H; Ar), 7.03 (м., 6H, Ar), 7.26 (м., 6H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 6.49 (CH_2CH_3), 21.42 ($(\text{CH}_3)_2\text{PhCAr}$), 28.36 (CH_3Ar), 34.32 ($(\text{CH}_3)_2\text{PhCAr}$), 43.62 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 48.39 (CH_2CH_3), 57.19 (NCH_2Ar), 121.29, 126.16, 126.63, 128.45, 128.47, 128.91, 129.67, 137.53, 152.86, 159.07 (Ar).

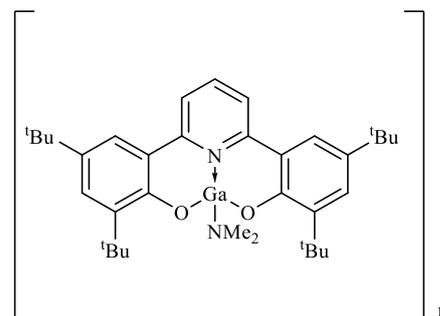
Вычислено (%): C 72.04; H 7.48; N 4.42.

$\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{GaN}_2\text{O}_2$

Найдено (%): C 73.38; H 7.54; N 4.46.

Синтез комплекса 72

К раствору трис(амида) галлия (0.26 г, 0.65 ммоль) в толуоле (8 мл) при -35 °C в атмосфере аргона добавили по каплям раствор лиганда **15** (0.64 г, 1.31 ммоль) в толуоле (15 мл). Через 1-2 минуты выпал белый осадок. Желтоватый раствор оставили перемешиваться при комнатной температуре день. Осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Получили соединение **72** в виде в виде белого порошка, почти нерастворимого в обычных органических растворителях.



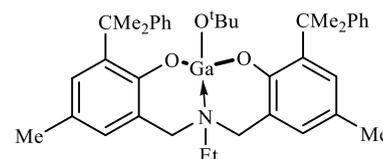
Вычислено (%): C 70.12; H 8.24; N 4.67.

$\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{GaN}_2\text{O}_2$

Найдено (%): C 70.20; H 8.30; N 4.72.

Синтез комплекса 77

К раствору комплекса **74** (0.11 г, 0.17 ммоль) в 8 мл толуола при комнатной температуре по порциям добавили KO^tBu (0.05 г, 0.50 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов. Выпавший KCl отфильтровали. Растворитель удалили в вакууме. Получили соединение **77** (0.06 г, 52%) в виде в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.56 (т., $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.27 (с., 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$), 1.76 (с., 6H, CH_3), 1.84 (с., 6H, CH_3), 2.28 (с., 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.36 (кв., $J = 7.1$ Гц, 2H, CH_2CH_3),

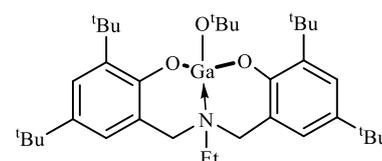
2.97, 3.17 (2д., $J = 13.2$ Гц, 4Н, NCH_2Ar), 6.37 (с., 2Н, Ar), 7.11-7.23 (м., 2Н, Ar), 7.23 (м., 4Н, Ar), 7.34 (с., 2Н, Ar), 7.39-7.42 (м., 4Н, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 7.61 (CH_2CH_3), 21.34 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 29.78, 31.26 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 33.96 ($\text{CH}_3)_3\text{C}$), 42.92 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 50.14 (CH_2CH_3), 56.69 (NCH_2Ar), 71.14 ($\text{CH}_3)_3\text{C}$), 121.32, 125.43, 126.43, 126.57, 128.49, 129.80, 130.02, 140.48, 152.33, 157.59.

Вычислено (%): С 72.51; Н 7.61; N 2.11 $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{GaNO}_3$
 Найдено (%): С 72.73; Н 7.81; N 2.18.

Синтез комплекса **76**

К раствору комплекса **73** (0.050 г, 0.09 ммоль) в 0.8 мл дейтеробензола при комнатной температуре по порциям добавили KO^tBu (0.009 г, 0.09 ммоль). Проводили мониторинг протекания реакции с помощью ЯМР ^1H . Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов. Образование комплекса **76** в реакционной смеси наблюдали через 30 минут. Далее с течением времени комплекс **76** перешел в дигаллоксан **79**.



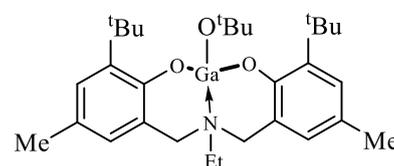
76: Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.69 (т., $J = 7.3$ Гц, 3Н, CH_2CH_3), 1.40 (с., 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.66 (с., 9Н, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$), 1.73 (с., 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.46 (кв., $J = 7.3$ Гц, 2Н, CH_2CH_3), 3.19, 3.34 (2д., $J = 13.2$ Гц, 4Н, NCH_2Ar), 6.64 (д., $J = 2.0$ Гц, 2Н, Ar), 7.59 (д., $J = 2.0$ Гц, 2Н, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 8.01 (CH_2CH_3), 20.46, 32.38 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.21 ($(\text{CH}_3)_3\text{CO}$), 34.68, 35.93 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.58 (CH_2CH_3), 57.65 (NCH_2Ar), 71.66 ($\text{CH}_3)_3\text{C}$), 121.15, 125.66, 128.90, 129.66, 140.13, 158.31 (Ar).

79: Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.07 (ш.с., 3Н, CH_2CH_3), 1.38 (с., 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.69 (с., 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.08 (кв., $J = 7.4$ Гц, 2Н, CH_2CH_3), 3.56 (м., 4Н, NCH_2Ar), 6.67 (с., 2Н, Ar), 7.59 (с., 2Н, Ar).

Синтез комплекса **78**

Аналогично описанному для синтеза **76** исходя из комплекса **75** (0.050 г, 0.1 ммоль), KO^tBu (0.011 г, 0.09 ммоль). Перекристаллизовали из *n*-гексан. Получили соединение **83** (1.12 г, 94%) в виде белого порошка. Образование комплекса **78**



в реакционной смеси наблюдали через 30 минут. Далее с течением времени комплекс **78** перешел в дигаллоксан **80**.

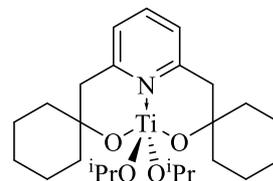
78: Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.73 (т., $J = 7.3$ Гц, 3Н, CH_2CH_3), 1.52 (с., 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.64 (с., 9Н, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$), 2.20 (с., 9Н, ArCH_3), 2.56 (кв., $J = 7.3$ Гц, 2Н, CH_2CH_3), 3.10, 3.22 (2д., $J = 13.1$ Гц, 4Н, NCH_2Ar), 6.72 (д., $J = 2.0$ Гц, 2Н, Ar), 7.41 (д., $J = 2.0$ Гц, 2Н, Ar).

80: Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.10 (т., $J = 7.0$ Гц, 3Н, CH_2CH_3), 1.56 (с., 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (с., 9Н, ArCH_3), 3.01 (кв., $J = 7.0$ Гц, 2Н, CH_2CH_3), 3.46 (м., 4Н, NCH_2Ar), 6.80 (с., 2Н, Ar), 7.38 (с., 2Н, Ar).

4.2.4. Синтез комплексов титана

Синтез комплекса **84**

К раствору лиганда **6** (0.49 г, 1.74 ммоль) в 20 мл толуола добавили по каплям $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ (0.53 г, 1.74 ммоль). Перемешивали при комнатной температуре в течение трех дней. После удаления летучих компонентов получили светло-желтое масло. Получили комплекс **84** (0.77 г, 95%) в виде светло-желтого маслообразного соединения.



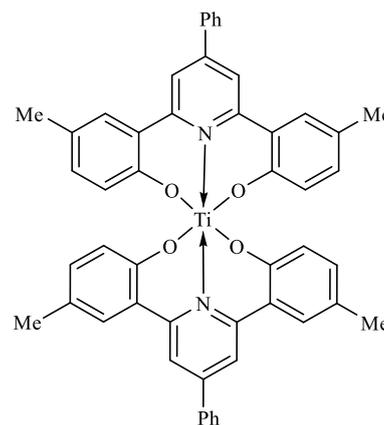
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.58 (т., 1Н, $J = 7.6$ Гц, Ar), 7.00 (д., 2Н, $J = 7.6$ Гц, Ar), 4.69 (септ., 2Н, $J = 5.7$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.01 (с., 4Н, CH_2Py), 1.68 (м., 4Н, циклогексил), 1.45 (м., 2Н, циклогексил), 1.36 (м., 8Н, циклогексил), 1.22 (м., 6Н, циклогексил), 1.17 (д., 12Н, $J = 5.7$ Гц CHCH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 157.89, 137.49, 123.22 (Ar), 79.10 (HOCCCH_2), 75.79 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 50.37, 38.60, 26.16, 25.99, 22.37.

Вычислено (%): С 64.23; Н 8.84; N 3.00 $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{Ti}$
 Найдено (%): С 64.48; Н 8.95; N 3.12.

Синтез комплекса **86**

К раствору $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (0.492 г, 1.73 ммоль) в 10 мл толуола по каплям добавили раствор лиганда **13** (0.5512 г, 1.73 ммоль) в 10 мл толуола. Перемешивали раствор в течение 15 часов. Через 30 минут после начала реакции выпал осадок желтого цвета. Затем толуол упарили в вакууме. Полученный твердый остаток перекристаллизовали из *n*-гексана. Получили комплекс **86** (0.41 г, 76%) в виде желтого порошка. Получили 0.41 г комплекса **86**, представляющего собой желтый порошок. Выход 76%.



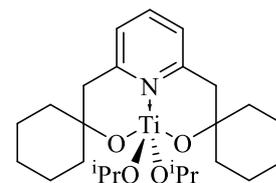
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 8.10 (с., 2Н, Ar), 7.81 (д., 2Н, Ar), 7.59 (м., 5Н, Ar), 6.66 (д., $J = 8.34$, 1.7 Гц, 2Н, Ar), 5.71 (д., $J = 8.08$ Гц, 2Н, Ar), 2.38 (с, 6Н, CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 159.18, 154.44, 151.38, 131.28, 129.75, 129.34, 121.14, 116.29 (Ar), 25.34 (CH_3), 20.93 (CH_3).

Синтез комплекса **85**

При постоянном перемешивании к раствору лиганда **15** (0.52 г, 1.06ммоль) в 10 мл толуола в атмосфере аргона при комнатной температуре по каплям добавили $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 0.3 мл (0.3018 г, 1.06 ммоль).

Перемешивали в течение 15 часов. Удалили летучие компоненты при



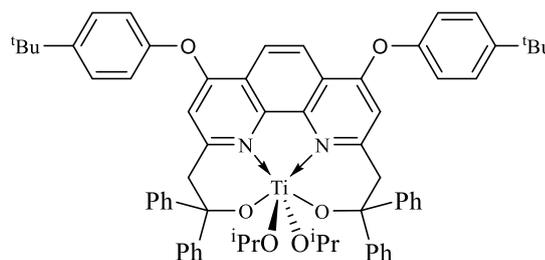
пониженном давлении. Перекристаллизовали из смеси гексан/толуол. Получили 0.37 г комплекса **85**, представляющего собой желтый порошок. Выход 56%.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 7.91 (т., $J = 7.83$ Гц, 1H, Ar), 7.62 (д., $J = 7.83$ Гц, 2H, Ar), 7.45 (д., $J = 2.27$ Гц, 2H, Ar), 7.38 (д., $J = 2.27$ Гц, 2H, Ar), 4.74 (септ., 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.34 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.98 (ш. с, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 157.97, 156.31, 140.59, 138.72, 136.52, 126.07, 125.10, 123.44, 122.14 (Ar), 35.33($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.35($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.78($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.64($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.08($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.40 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

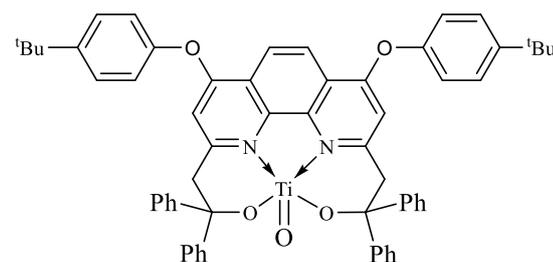
Синтез комплексов **87** и **90**.

К раствору $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (0.49 г, 1.73 ммоль) в 10 мл толуола по каплям добавили раствор лиганда **23** (0.55 г, 1.73 ммоль) в 10 мл толуола. Через полчаса после перемешивания раствор приобрел красный цвет. После нескольких часов окраска стала фиолетовой. Перемешивали в течение суток. Удалили толуол в вакууме. Получили комплекс **4**, аналитический нечистый.



Спектральные данные для **87** Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 8.16 (м, 2H, Ar(фенантролин)), 7.81 (м, 4H, Ar), 7.59 (м, 3H, Ar), 7.49 – 7.47 (м, 6H, Ar), 7.32-7.12 (м, 15H, Ar), 6.56 (с., 2H, Ar(фенантролин)), 4.02 (септ., $J = 6.26$, 2H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.85 (ш.с., 4H, CH_2CPh_2), 1.41 (с, 18H, $(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (д, 12H, $J = 6.26$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 162.09, 160.46, 152.04, 151.20, 148.36, 147.30, 132.37, 130.01, 128.98, 128.23, 128.18, 127.73, 126.52, 126.28, 125.25, 120.25, 120.03, 108.43 (Ar), 72.62 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 48.04 (CH_2), 34.54($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.46($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.29 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

Реакцию продолжили, к полученной на предыдущей стадии смеси добавили 15 мл толуола. Кипятили в течение 23 часов. Окраска реакционной смеси перешла от фиолетовой к желтой. Толуол удалили в вакууме. Твердый остаток



перекристаллизовали из смеси толуол/гексан. Получили комплекс **90** (0.68 г, 43%) в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.31-8.21 (м., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.84-7.82 (м., 4H, Ar), 7.64-7.59 (м., 3H, Ar), 7.62-7.48 (м, 6H, Ar), 7.32-7.12 (м, 15H, Ar), 6.75 (м., 2H, $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 2.82 (м, 4H, CH_2CPh_2), 1.41 (с, 18H (CH_3) $_3$).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 162.01, 160.68, 152.15, 148.42, 147.70, 146.17, 132.37, 130.19, 130.03, 128.59, 128.24, 128.11, 127.87, 127.09, 126.93, 120.37, 120.15, 107.19 (Ar), 41.66 (CH_2CPh_2), 34.55($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.47($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Отнесения полос в ИК спектре **90**: 3056 cm^{-1} (вал. С-Н в Ar кольцах), 2963 cm^{-1} (вал. С-Н в CH_3 группах), 1594 cm^{-1} , 1547 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} (колебания ароматических колец), 1447 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} (деформационные колебания CH_3 групп), 1263 cm^{-1} (валентно-деформационные колебания Ar-O-Ar).

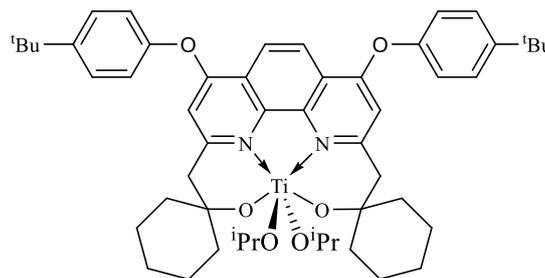
Вычислено (%): С 77.41; Н 5.85; N 3.01

$\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_5\text{Ti}$

Найдено (%): С 77.53; Н 5.92; N 3.11.

Синтез комплексов **88** и **91**

К раствору $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (0.49 г, 1.730 ммоль) в 10 мл толуола по каплям добавили раствор лиганда (**27**) (0.55 г, 1.730 ммоль) в 10 мл толуола. Через полчаса после перемешивания раствор стал красным. После несколько часов окраска стала фиолетовой. Перемешивали в течение суток. Удалили толуол в вакууме.

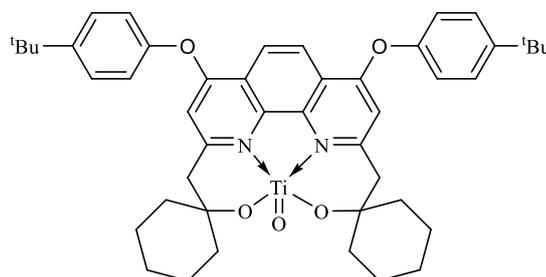


Получили комплекс **88**, аналитический нечистый.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 8.29 (с.; 2H – $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 7.52 (д.; $J = 8.8$ Гц; 4H – Ar), 7.16 (д.; $J = 8.8$ Гц; 4H – Ar), 6.70 (с.; 2H – $\text{Ar}_{(\text{фенантролин})}$), 3.99 (септ.; $J = 6.1$, 2H, ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)), 3.21 (с.; $J = 18.7$ Гц; 4H – (CH_2)), 1.38 (с.; 18H – (CH_3) $_3\text{C}$), 1.87-1.20 (м.: 20H – циклогексил) 1.19 (д.; 6H $J = 6.1$ Гц, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)), 1.12 (д.; 6H $J = 6.1$ Гц, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 160.79, 160.38, 151.66, 148.03, 146.65, 128.99, 125.55, 120.26, 118.25, 109.24 (ароматические углероды), 74.14 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 69.96 (CH_2), 51.72 (CONH), 37.72 ($\text{CH}_2(\text{циклогексил})$), 31.70 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31.43 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.30 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.81 ($\text{CH}_2(\text{циклогексил})$), 26.28 ($\text{CH}_2(\text{циклогексил})$).

Реакцию продолжили, к полученному комплексу **88** добавили 15 мл толуола. Кипятили в течение 23 часов. Окраска реакции перешла от коричневого до желтой. Толуол упарили в вакууме.



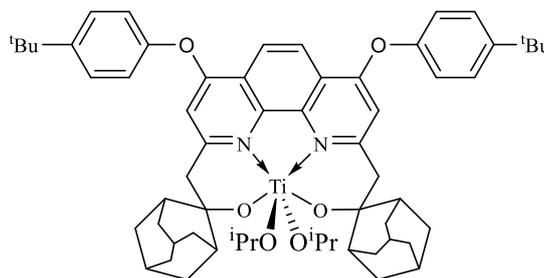
Твердый остаток перекристаллизовали из смеси толуол/гексан. Получили комплекс **91**, аналитический нечистый.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 8.28 (с.; 2H – Ar_(фенантролин)), 7.52 (д.; $J = 7.3$ Гц; 4H – Ar), 7.15 (д.; $J = 8.1$ Гц; 4H – Ar), 6.85 (с.; 2H – Ar_(фенантролин)), 3.16 (с.; $J = 9.3$ Гц; 4H – (CH_2)), 1.39 (с.; 18H – (CH_3)₃C), 1.87-1.19 (м.; 20H – циклогексил).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 160.97, 160.39, 151.02, 148.84, 146.62, 128.19, 127.15, 120.19, 119.04, 112.28 (Ar), 64.44 (CH_2), 52.81 (СОН), 37.72 (CH_2 (циклогексил)), 31.64 ((CH_3)₃С), 31.43 ((CH_3)₃С), 22.81 (CH_2 (циклогексил)), 26.16 (CH_2 (циклогексил)).

Синтез комплексов **89** и **92**

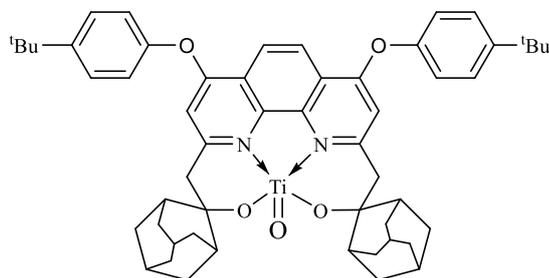
К раствору $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (0.49 г, 1.730 ммоль) в 10 мл толуола по каплям добавили раствор лиганда (**29**) (0.55 г, 1.730 ммоль) в 10 мл толуола. Через полчаса после перемешивания раствор стал красным. После несколько часов окраска стала фиолетовой. Перемешивали в течение суток. Удалили толуол в вакууме. Получили комплекс **89** (0.30 г, 60%) в виде желто-серого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 8.26 (с.; 2H – Ar_(фенантролин)), 7.49 (д.; $J = 8.8$ Гц; 4H – Ar), 7.18 (д.; $J = 8.8$ Гц; 4H – Ar), 6.64 (с.; 2H – Ar_(фенантролин)), 3.48 (д.; $J = 7.6$ Гц; 2H – (CH_2)), 3.37 (д.; $J = 7.6$ Гц; 2H – ((CH_2))), 2.54 (м.; 2H – (CH)), 2.70 (д.; $J = 11.1$ Гц; 2H – (CH)), с 2.01 – 1.50 (м.; 22H), 1.37 (с.; 18H – ((CH_3)₃С)₂).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CD_3Cl): 164.15, 163.27, 151.23, 149.43, 141.23, 128.24, 127.52, 120.18, 118.58, 109.33 (Ar), 73.53 (ОСН(CH_3)₂), 44.51 (CH_2), 42.07 (СОН), 39.27, 39.08, 38.17, 35.15, 35.02, 34.72, 33.84, 28.00 (Alk_(адамантил) углероды), 33.29, 31.49.

Реакцию продолжили, к полученному комплексу **89** добавили 15 мл толуола. Кипятили в течение 23 часов. Окраска реакции перешла от коричневого до желтой. Толуол упарили в вакууме. Твердый остаток перекристаллизовали из смеси толуол/гексан. Получили комплекс **92** (0.30 г, 60%) в виде желтого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 8.28 (с.; 2H – Ar_(фенантролин)), 7.52 (д.; $J = 7.3$ Гц; 4H – Ar), 7.15 (д.; $J = 8.1$ Гц; 4H – Ar), 6.85 (с.; 2H – Ar_(фенантролин)), 3.16 (д.; $J = 9.3$ Гц; 4H – (CH_2)), 2.65 (м.; 4H – (CH)), 1.40 (с.; 18H – (CH_3)₃С), 2.06 – 1.50 (м.: 22H – адамантил), 1.24 (д.; $J = 6.6$ Гц; 6H – (CH_3)), 1.20 (д.; $J = 6.6$ Гц; 6H – (CH_3)).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 165.09, 157.75, 149.10, 128.99, 128.18, 127.38, 125.25, 120.01, 109.32, 106.83 160.97(ароматические углероды), 63.15 (CH), 58.71 (CH_2), 46.91 (COH), 39.22, 38.74, 37.48, 35.22, 34.63, 27.67, 26.51, 25.28 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 33.57 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31.44 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$).

4.3. Каталитическая активность синтезированных комплексов

Общая процедура полимеризации L-LA в растворе

К раствору комплекса **54** (0.0240 г, 0.0455 ммоль) в толуоле (14 мл) был добавлен L-лактид (1.9664 г, 13.64 ммоль) и VnOH (5 μl , 0.0455 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 100 °С в течение 24 ч. Реакцию остановили добавлением метанола (1 мл). Полимер растворили в CH_2Cl_2 (15 мл) и вылили в MeOH (100 мл). Выпавший белый осадок полимера был тщательно высушен в вакууме.

Общая процедура полимеризации L-LA в массе

К комплексу **54** (0.0311 г, 0.0589 ммоль) был добавлен L-лактид (2.5481 г, 17.68 ммоль) и VnOH (6 μl , 0.0589 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 100°С в течение 24 ч. Реакцию остановили добавлением метанола (1 мл). Полимер растворили в CH_2Cl_2 (15 мл) и вылили в MeOH (150 мл). Выпавший белый осадок полимера был тщательно высушен в вакууме.

Общая процедура полимеризации ϵ -CL в растворе

К раствору комплекса **54** (0.0264 г, 0.0500 ммоль) в толуоле (15 мл) был добавлен ϵ -CL (2.1630 г, 15.00 ммоль) и VnOH (5 μl , 0.0500 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 100°С в течение 2 ч. Реакцию остановили добавлением метанола (1 мл). Полимер растворили в CH_2Cl_2 (3 мл) и вылили в MeOH (50 мл). Выпавший белый осадок полимера был тщательно высушен в вакууме.

Общая процедура полимеризации ϵ -CL в массе

К комплексу **54** (0.0264 г, 0.0500 ммоль) был добавлен ϵ -CL (2.1630 г, 15.00 ммоль) и VnOH (5 μl , 0.0500 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 100°С в течение 2 ч. Реакцию остановили добавлением метанола (1 мл). Полимер растворили в CH_2Cl_2 (3 мл) и вылили в MeOH (50 мл). Выпавший белый осадок полимера был тщательно высушен в вакууме.

Общая процедура сополимеризации ϵ -CL и L-LA

К комплексу **54** (0.0264 г, 0.0500 ммоль) был добавлен ϵ -CL (1.7121 г, 15.00 ммоль), L-LA (2.1630 г, 15.00 ммоль) и VnOH (5 μl , 0.0500 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 100°С в течение 24 ч. Реакцию остановили добавлением метанола (1 мл). Полимер растворили в CH_2Cl_2 (3 мл) и вылили в MeOH (50 мл). Выпавший белый осадок полимера был тщательно высушен в вакууме.

5. Заключение

На основании проделанной работы можно сделать следующие 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 аминокислотных 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 аминокислотных лигандов: 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 аминокислотные комплексы галлия.

6. Список литературы

1. Jacobsen S., Fritz H. G., Degée P., Dubois P., Jérôme R. Polylactide (PLA)—a new way of production. // *Polymer Engineering & Science*. - 1999 - V. 39. - № 7. - P. 1311-1319.
2. Vert M. Aliphatic Polyesters: Great Degradable Polymers That Cannot Do Everything. // *Biomacromolecules*. - 2005 - V. 6. - № 2. - P. 538-546.
3. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. // *Chemical Reviews*. - 2004 - V. 104. - № 12. - P. 6147-6176.
4. Nagel B., Dellweg H., Gierasch L. M. Glossary for chemists of terms used in biotechnology. // *Pure and Applied Chemistry*. - 1992 - V. 64. - № 1. - P. 143-168.
5. Dove A. P., Gibson V. C., Marshall E. L., White A. J. P., Williams D. J. Magnesium and zinc complexes of a potentially tridentate β -diketiminato ligand. // *Dalton Transactions*. - 2004 - № 4. - P. 570-578.
6. Mehta R., Kumar V., Bhunia H., Upadhyay S. N. Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. - 2005 - V. 45. - № 4. - P. 325-349.
7. Mondal D., Griffith M., Venkatraman S. S. Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges. // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. - 2016 - V. 65. - № 5. - P. 255-265.
8. Azimi B., Nourpanah P., Rabiee M., Arbab S. Poly (ϵ -caprolactone) Fiber: An Overview. // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. - 2014 - V. 9. - № 3. - P. 155892501400900309.
9. Dash T. K., Konkimalla V. B. Poly- ϵ -caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review. // *Journal of Controlled Release*. - 2012 - V. 158. - № 1. - P. 15-33.
10. Dash T. K., Konkimalla V. B. Polymeric Modification and Its Implication in Drug Delivery: Poly- ϵ -caprolactone (PCL) as a Model Polymer. // *Molecular Pharmaceutics*. - 2012 - V. 9. - № 9. - P. 2365-2379.
11. Moon S. Y., Choi Y. S., Cho J.-K., Yu M., Lee E., Huh K. M., Lee D. H., Kim J.-H., Kang H. C. Intracellular thiol-responsive nanosized drug carriers self-assembled by poly(ethylene glycol)-b-poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(ethylene glycol) having multiple bioreducible disulfide linkages in hydrophobic blocks. // *RSC Advances*. - 2016 - V. 6. - № 19. - P. 15558-15576.
12. Zhu Z., Zhou J., Ding J., Xu J., Zhong H., Lei S. A novel approach to prepare a tissue engineering decellularized valve scaffold with poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone). // *RSC Advances*. - 2016 - V. 6. - № 17. - P. 14427-14438.
13. Södergård A., Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. // *Progress in Polymer Science*. - 2002 - V. 27. - № 6. - P. 1123-1163.

14. Auras R., Harte B., Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. // *Macromolecular Bioscience*. - 2004 - V. 4. - № 9. - P. 835-864.
15. Källrot M., Edlund U., Albertsson A.-C. Covalent Grafting of Poly(l-lactide) to Tune the In Vitro Degradation Rate. // *Biomacromolecules*. - 2007 - V. 8. - № 8. - P. 2492-2496.
16. Rasal R. M., Janorkar A. V., Hirt D. E. Poly(lactic acid) modifications. // *Progress in Polymer Science*. - 2010 - V. 35. - № 3. - P. 338-356.
17. Koning C., Van Duin M., Pagnoulle C., Jerome R. Strategies for compatibilization of polymer blends. // *Progress in Polymer Science*. - 1998 - V. 23. - № 4. - P. 707-757.
18. Imre B., Pukánszky B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. // *European Polymer Journal*. - 2013 - V. 49. - № 6. - P. 1215-1233.
19. Woodruff M. A., Hutmacher D. W. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. // *Progress in Polymer Science*. - 2010 - V. 35. - № 10. - P. 1217-1256.
20. Arbaoui A., Redshaw C. Metal catalysts for ϵ -caprolactone polymerisation. // *Polymer Chemistry*. - 2010 - V. 1. - № 6. - P. 801-826.
21. Vion J. M., Jerome R., Teyssie P., Aubin M., Prudhomme R. E. Synthesis, characterization, and miscibility of caprolactone random copolymers. // *Macromolecules*. - 1986 - V. 19. - № 7. - P. 1828-1838.
22. Vanhoorne P., Dubois P., Jerome R., Teyssie P. Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 7. Structural analysis of copolyesters of ϵ -caprolactone and L- or D,L-lactide initiated by triisopropoxyaluminum. // *Macromolecules*. - 1992 - V. 25. - № 1. - P. 37-44.
23. Duda A., Biela T., Libiszowski J., Penczek S., Dubois P., Mecerreyes D., Jérôme R. Block and random copolymers of ϵ -caprolactone. // *Polymer Degradation and Stability*. - 1998 - V. 59. - № 1. - P. 215-222.
24. Sen P. K. A Review of: "Organic and Physical Chemistry of Polymers, Y. Gnanou, M. Fontanille". // *Materials and Manufacturing Processes*. - 2008 - V. 24. - № 1. - P. 106-107.
25. Wada R., Hyon S.-H., Nakamura T., Ikada Y. In Vitro Evaluation of Sustained Drug Release from Biodegradable Elastomer. // *Pharmaceutical Research*. - 1991 - V. 8. - № 10. - P. 1292-1296.
26. Hiljanen-Vainio M. P., Orava P. A., Seppälä J. V. Properties of ϵ -caprolactone/DL-lactide (ϵ -CL/DL-LA) copolymers with a minor ϵ -CL content. // *Journal of Biomedical Materials Research*. - 1997 - V. 34. - № 1. - P. 39-46.
27. Kister G., Cassanas G., Bergounhon M., Hoarau D., Vert M. Structural characterization and hydrolytic degradation of solid copolymers of d,l-lactide-co- ϵ -caprolactone by Raman spectroscopy. // *Polymer*. - 2000 - V. 41. - № 3. - P. 925-932.

- 28.** Lu X., Sun Z., Cai W. Structure and shape memory effects of poly(L-lactide) and its copolymers. // *Physica Scripta*. - 2007 - V. T129. - P. 231-235.
- 29.** Kricheldorf H. R., Jonté J. M., Dunsing R. Poly lactones, 7. The mechanism of cationic polymerization of β -propiolactone and ϵ -caprolactone. // *Die Makromolekulare Chemie*. - 1986 - V. 187. - № 4. - P. 771-785.
- 30.** Kricheldorf H. R., Dunsing R. Poly lactones, 8. Mechanism of the cationic polymerization of L,L-dilactide. // *Die Makromolekulare Chemie*. - 1986 - V. 187. - № 7. - P. 1611-1625.
- 31.** Sasamori T., Tokitoh N. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry II* /: John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 2005. - 1698-1740 p.
- 32.** Fauré J.-L., Gornitzka H., Réau R., Stalke D., Bertrand G. The Dramatic Influence of Diamidoamine Ligands on the Structure and Reactivity of Low-Valent Tin and Bismuth Derivatives. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 1999 - V. 1999. - № 12. - P. 2295-2299.
- 33.** Huang M., Kireenko M. M., Lermontova E. m. K., Churakov A. V., Oprunenko Y. F., Zaitsev K. V., Sorokin D., Harms K., Sundermeyer J., Zaitseva G. S., Karlov S. S. Novel Stannylenes Stabilized with Diethylenetriamido and -Related Amido Ligands: Synthesis, Structure, and Chemical Properties. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 2013 - V. 639. - № 3-4. - P. 502-511.
- 34.** Parish J. D., Snook M. W., Johnson A. L., Kociok-Köhn G. Synthesis, characterisation and thermal properties of Sn(ii) pyrrolide complexes. // *Dalton Transactions*. - 2018 - V. 47. - № 23. - P. 7721-7729.
- 35.** Hahn F. E., Zabula A. V., Pape T., Hepp A., Tonner R., Haunschild R., Frenking G. π -Bonding in Complexes of Benzannulated Biscarbenes, -germylenes, and -stannylenes: An Experimental and Theoretical Study. // *Chemistry – A European Journal*. - 2008 - V. 14. - № 34. - P. 10716-10721.
- 36.** Janes T., Zatsepin P., Song D. Reactivity of heavy carbene analogues towards oxidants: a redox active ligand-enabled isolation of a paramagnetic stannylene. // *Chemical Communications*. - 2017 - V. 53. - № 21. - P. 3090-3093.
- 37.** Fußstetter H., Nöth H. Beiträge zur Chemie des Bors, CIII. Über ein dimeres Diazastannaboretidin: Darstellung, dynamisches Verhalten und Molekülstruktur. // *Chemische Berichte*. - 1979 - V. 112. - № 11. - P. 3672-3681.
- 38.** Vrána J., Ketkov S., Jambor R., Růžička A., Lyčka A., Dostál L. Germylenes and stannylenes stabilized within N₂PE rings (E = Ge or Sn): combined experimental and theoretical study. // *Dalton Transactions*. - 2016 - V. 45. - № 25. - P. 10343-10354.
- 39.** Roselló-Merino M., Mansell S. M. Synthesis and reactivity of fluorenyl-tethered N-heterocyclic stannylenes. // *Dalton Transactions*. - 2016 - V. 45. - № 14. - P. 6282-6293.

40. Ekkehardt Hahn F., Wittenbecher L., Kühn M., Lügger T., Fröhlich R. A zwitterionic carbene–stannylenes adduct via cleavage of a dibenzotetraazafulvalene by a stannylenes. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2001 - V. 617-618. - P. 629-634.
41. Braunschweig H., Gehrhus B., Hitchcock P. B., Lappert M. F. Synthesis and Characterisation of N,N'-Disubstituted 1,2-phenylenebis(amido)tin(II) Compounds; X-Ray structures of 1,2- and of [1,2- (tmeda)]. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 1995 - V. 621. - № 11. - P. 1922-1928.
42. Kim S.-J., Lee Y.-J., Kim S. H., Ko J., Cho S., Kang S. O. Syntheses, Structural Characterizations, and Metathesis Studies of New Dimeric Group 14 Metal Complexes Derived from Silacycloalkyl Diamide. // *Organometallics*. - 2002 - V. 21. - № 24. - P. 5358-5365.
43. Krupski S., Schulte to Brinke C., Koppetz H., Hepp A., Hahn F. E. Protic N-Heterocyclic Germylenes and Stannylenes: Synthesis and Reactivity. // *Organometallics*. - 2015 - V. 34. - № 11. - P. 2624-2631.
44. Mansell S. M., Russell C. A., Wass D. F. Synthesis and Structural Characterization of Tin Analogues of N-Heterocyclic Carbenes. // *Inorganic Chemistry*. - 2008 - V. 47. - № 23. - P. 11367-11375.
45. Raut R. K., Sahoo P., Chimnapure D., Majumdar M. Versatile coordinating abilities of acyclic N₄ and N₂P₂ ligand frameworks in conjunction with Sn[N(SiMe₃)₂]₂. // *Dalton Transactions*. - 2019 - V. 48. - № 29. - P. 10953-10961.
46. Padělková Z., Havlík A., Švec P., Nechaev M. S., Růžička A. Aminostannanes and aminostannylenes containing a C,N-chelated ligand. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2010 - V. 695. - № 24. - P. 2651-2657.
47. Veith M., Olbrich M., Shihua W., Huch V. Tin–carbon bond formation by simple addition of cyclic dienes to a bis(amino)stannylenes: a mechanistic study. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 1996 - № 2. - P. 161-165.
48. Pop A., Wang L., Dorcet V., Roisnel T., Carpentier J.-F., Silvestru A., Sarazin Y. On the coordination chemistry of organochalcogenolates RNMe₂^{E-} and RNMe₂^{E^O-} (E = S, Se) onto lead(ii) and lighter divalent tetrel elements. // *Dalton Transactions*. - 2014 - V. 43. - № 43. - P. 16459-16474.
49. Zabula A. V., Pape T., Hupka F., Hepp A., Hahn F. E. N,S- and N,O-Substituted Stannylenes: Preparation and X-ray Diffraction Studies. // *Organometallics*. - 2009 - V. 28. - № 14. - P. 4221-4224.
50. Zaitsev K. V., Kuchuk E. A., Churakov A. V., Navasardyan M. A., Egorov M. P., Zaitseva G. S., Karlov S. S. Synthesis and structural characterization of low-valent group 14 metal complexes based on aminobisphenol ligands. // *Inorganica Chimica Acta*. - 2017 - V. 461. - P. 213-220.

- 51.** Zaitsev K. V., Kuchuk E. A., Churakov A. V., Zaitseva G. S., Egorov M. P., Karlov S. S. Germylenes and stannylenes based on aminobisphenolate ligands: insertion into the C—Br bond. // *Russian Chemical Bulletin*. - 2017 - V. 66. - № 4. - P. 622-627.
- 52.** Veith M. Unsaturated Molecules Containing Main Group Metals. // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1987 - V. 26. - № 1. - P. 1-14.
- 53.** Cetinkaya B., Gumrukcu I., Lappert M. F., Atwood J. L., Rogers R. D., Zaworotko M. J. Bivalent germanium, tin, and lead 2,6-di-tert-butylphenoxides and the crystal and molecular structures of $M(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Me-4-But-2,6})_2$ ($M = \text{Ge}$ or Sn). // *Journal of the American Chemical Society*. - 1980 - V. 102. - № 6. - P. 2088-2089.
- 54.** Wang L., Roşca S.-C., Poirier V., Sinbandhit S., Dorcet V., Roisnel T., Carpentier J.-F., Sarazin Y. Stable divalent germanium, tin and lead amino(ether)-phenolate monomeric complexes: structural features, inclusion heterobimetallic complexes, and ROP catalysis. // *Dalton Transactions*. - 2014 - V. 43. - № 11. - P. 4268-4286.
- 55.** Wang L., Kefalidis C. E., Sinbandhit S., Dorcet V., Carpentier J.-F., Maron L., Sarazin Y. Heteroleptic Tin(II) Initiators for the Ring-Opening (Co)Polymerization of Lactide and Trimethylene Carbonate: Mechanistic Insights from Experiments and Computations. // *Chemistry – A European Journal*. - 2013 - V. 19. - № 40. - P. 13463-13478.
- 56.** Poirier V., Roisnel T., Sinbandhit S., Bochmann M., Carpentier J.-F., Sarazin Y. Synthetic and Mechanistic Aspects of the Immortal Ring-Opening Polymerization of Lactide and Trimethylene Carbonate with New Homo- and Heteroleptic Tin(II)-Phenolate Catalysts. // *Chemistry – A European Journal*. - 2012 - V. 18. - № 10. - P. 2998-3013.
- 57.** Krebs K. M., Freitag S., Schubert H., Gerke B., Pöttgen R., Wesemann L. Chemistry of Stannylene-Based Lewis Pairs: Dynamic Tin Coordination Switching Between Donor and Acceptor Character. // *Chemistry – A European Journal*. - 2015 - V. 21. - № 12. - P. 4628-4638.
- 58.** Freitag S., Henning J., Schubert H., Wesemann L. Phosphastannirane: A Phosphorus/Tin(II) Lewis Pair that Undergoes Alkyne and Alkene Addition. // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013 - V. 52. - № 21. - P. 5640-5643.
- 59.** Peng Y., Fischer R. C., Merrill W. A., Fischer J., Pu L., Ellis B. D., Fettinger J. C., Herber R. H., Power P. P. Substituent effects in ditetrel alkyne analogues: multiple vs. single bonded isomers. // *Chemical Science*. - 2010 - V. 1. - № 4. - P. 461-468.
- 60.** Spikes G. H., Giuliani J. R., Augustine M. P., Nowik I., Herber R. H., Power P. P. Solid-State ^{119}Sn NMR and Mössbauer Spectroscopy of “Distannynes”: Evidence for Large Structural Differences in the Crystalline Phase. // *Inorganic Chemistry*. - 2006 - V. 45. - № 22. - P. 9132-9136.
- 61.** Berners Price S. J., Dimartino M. J., Hill D. T., Kuroda R., Mazid M. A., Sadler P. J. Addition and Corrections: Tertiary Phosphine Complexes of Gold(I) and Gold(III) with Imido

Ligands: ¹H, ³¹P, and ¹⁵N NMR Spectroscopy, Antiinflammatory Activity, and X-ray Crystal Structure of (Phthalimido)(triethylphosphine)gold(I). // *Inorg Chem.* - 1986 - V. 25. - № 7. - P. 1072.

62. Wilfling P., Schittelkopf K., Flock M., Herber R. H., Power P. P., Fischer R. C. Influence of Ligand Modifications on Structural and Spectroscopic Properties in Terphenyl Based Heavier Group 14 Carbene Homologues. // *Organometallics.* - 2015 - V. 34. - № 11. - P. 2222-2232.

63. Simons R. S., Pu L., Olmstead M. M., Power P. P. Synthesis and Characterization of the Monomeric Diaryls $M\{C_6H_3-2,6-Mes_2\}_2$ (M = Ge, Sn, or Pb; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂-) and Dimeric Aryl–Metal Chlorides $[M(Cl)\{C_6H_3-2,6-Mes_2\}]_2$ (M = Ge or Sn). // *Organometallics.* - 1997 - V. 16. - № 9. - P. 1920-1925.

64. Bigwood M. P., Corvan P. J., Zuckerman J. J. Synthesis of stabilized phenyltin(II) compounds: inhibition of the conversion to tin(IV) by substitution. // *Journal of the American Chemical Society.* - 1981 - V. 103. - № 25. - P. 7643-7646.

65. Weidenbruch M., Schlaefke J., Schäfer A., Peters K., von Schnering H. G., Marsmann H. Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)stannanediyl: A Diarylstannylene without Donor Stabilization. // *Angewandte Chemie International Edition in English.* - 1994 - V. 33. - № 18. - P. 1846-1848.

66. Gruetzmacher H., Pritzkow H., Edelman F. T. Synthesis and structure of a monomeric diarylstannylene. // *Organometallics.* - 1991 - V. 10. - № 1. - P. 23-25.

67. Krupski S., Pöttgen R., Schellenberg I., Hahn F. E. Benzannulated N-heterocyclic germylenes and stannylenes with sterically demanding N,N'-substituents. // *Dalton Transactions.* - 2014 - V. 43. - № 1. - P. 173-181.

68. Mansell S. M., Herber R. H., Nowik I., Ross D. H., Russell C. A., Wass D. F. Coordination Chemistry of N-Heterocyclic Stannylenes: A Combined Synthetic and Mössbauer Spectroscopy Study. // *Inorganic Chemistry.* - 2011 - V. 50. - № 6. - P. 2252-2263.

69. Fußstetter H. Book Review: The Chemistry of the Semiconductor Industry. By S. J. Moss and A. Ledwith. // *Angewandte Chemie International Edition in English.* - 1988 - V. 27. - № 12. - P. 1739-1740.

70. Hart M. M., Smith C. F., Yancey S. T., Adamson R. H. Toxicity and Antitumor Activity of Gallium Nitrate and Periodically Related Metal Salts²². // *JNCI: Journal of the National Cancer Institute.* - 1971 - V. 47. - № 5. - P. 1121-1128.

71. Bernstein L. R. Mechanisms of Therapeutic Activity for Gallium. // *Pharmacological Reviews.* - 1998 - V. 50. - № 4. - P. 665.

72. Nordberg G. F., Fowler B. A., Nordberg M. Handbook on the Toxicology of Metals /: Academic press, 2014.

73. Wei Y., Wang S., Zhou S. Aluminum alkyl complexes: synthesis, structure, and application in ROP of cyclic esters. // *Dalton Transactions.* - 2016 - V. 45. - № 11. - P. 4471-4485.

- 74.** Wu J., Yu T.-L., Chen C.-T., Lin C.-C. Recent developments in main group metal complexes catalyzed/initiated polymerization of lactides and related cyclic esters. // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2006 - V. 250. - № 5. - P. 602-626.
- 75.** MacDonald J., Shaver M. In *Green Polymer Chemistry: Biobased Materials and Biocatalysis*; Cheng, HN, Gross, RA, Smith, PB, Eds /: American Chemical Society, 2015.
- 76.** Specklin D., Fliedel C., Hild F., Mameri S., Karmazin L., Bailly C., Dagherne S. Mononuclear salen-gallium complexes for iso-selective ring-opening polymerization (ROP) of rac-lactide. // *Dalton Transactions*. - 2017 - V. 46. - № 38. - P. 12824-12834.
- 77.** Atwood D. A., Harvey M. J. Group 13 Compounds Incorporating Salen Ligands. // *Chemical Reviews*. - 2001 - V. 101. - № 1. - P. 37-52.
- 78.** Horeglad P., Kruk P., Pécaut J. Heteroselective Polymerization of rac-Lactide in the Presence of Dialkylgallium Alkoxides: The Effect of Lewis Base on Polymerization Stereoselectivity. // *Organometallics*. - 2010 - V. 29. - № 17. - P. 3729-3734.
- 79.** Chisholm M. H., Gallucci J. C., Zhen H., Huffman J. C. Three-Coordinate Zinc Amide and Phenoxide Complexes Supported by a Bulky Schiff Base Ligand. // *Inorganic Chemistry*. - 2001 - V. 40. - № 19. - P. 5051-5054.
- 80.** Horeglad P., Litwińska A., Żukowska G. Z., Kubicki D., Szczepaniak G., Dranka M., Zachara J. The influence of organosuperbases on the structure and activity of dialkylgallium alkoxides in the polymerization of rac-lactide: the road to stereo diblock PLA copolymers. // *Applied Organometallic Chemistry*. - 2013 - V. 27. - № 6. - P. 328-336.
- 81.** Horeglad P., Szczepaniak G., Dranka M., Zachara J. The first facile stereoselectivity switch in the polymerization of rac-lactide—from heteroselective to isoselective dialkylgallium alkoxides with the help of N-heterocyclic carbenes. // *Chemical Communications*. - 2012 - V. 48. - № 8. - P. 1171-1173.
- 82.** Hild F., Neehaul N., Bier F., Wirsum M., Gourlaouen C., Dagherne S. Synthesis and Structural Characterization of Various N,O,N-Chelated Aluminum and Gallium Complexes for the Efficient ROP of Cyclic Esters and Carbonates: How Do Aluminum and Gallium Derivatives Compare? // *Organometallics*. - 2013 - V. 32. - № 2. - P. 587-598.
- 83.** Hild F., Dagherne S. A Discrete N,O,N-Supported Gallium Amido Complex for the Intermolecular Hydroamination of Terminal Alkynes. // *Organometallics*. - 2012 - V. 31. - № 3. - P. 1189-1194.
- 84.** Bakewell C., White A. J. P., Long N. J., Williams C. K. 8-Quinolinolato Gallium Complexes: Iso-selective Initiators for rac-Lactide Polymerization. // *Inorganic Chemistry*. - 2013 - V. 52. - № 21. - P. 12561-12567.

- 85.** Bakewell C., Platel R. H., Cary S. K., Hubbard S. M., Roaf J. M., Levine A. C., White A. J. P., Long N. J., Haaf M., Williams C. K. Bis(8-quinolinolato)aluminum ethyl complexes: Iso-Selective Initiators for rac-Lactide Polymerization. // *Organometallics*. - 2012 - V. 31. - № 13. - P. 4729-4736.
- 86.** Ghosh S., Gowda R. R., Jagan R., Chakraborty D. Gallium and indium complexes containing the bis(imino)phenoxide ligand: synthesis, structural characterization and polymerization studies. // *Dalton Transactions*. - 2015 - V. 44. - № 22. - P. 10410-10422.
- 87.** Basiak D., Dobrzycki Ł., Socha P., Rzepiński P., Plichta A., Bujnowski K., Synoradzki L., Orłowska N., Ziemkowska W. Aminophenolates of aluminium, gallium and zinc: Synthesis, characterization and polymerization activity. // *Applied Organometallic Chemistry*. - 2017 - V. 31. - № 11. - P. e3748.
- 88.** Kremer A. B., Andrews R. J., Milner M. J., Zhang X. R., Ebrahimi T., Patrick B. O., Diaconescu P. L., Mehrkhodavandi P. A Comparison of Gallium and Indium Alkoxide Complexes as Catalysts for Ring-Opening Polymerization of Lactide. // *Inorganic Chemistry*. - 2017 - V. 56. - № 3. - P. 1375-1385.
- 89.** Douglas A. F., Patrick B. O., Mehrkhodavandi P. A Highly Active Chiral Indium Catalyst for Living Lactide Polymerization. // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2008 - V. 47. - № 12. - P. 2290-2293.
- 90.** Osten K. M., Yu I., Duffy I. R., Lagaditis P. O., Yu J. C. C., Wallis C. J., Mehrkhodavandi P. Effects of ligand tuning on dinuclear indium catalysts for lactide polymerization. // *Dalton Transactions*. - 2012 - V. 41. - № 26. - P. 8123-8134.
- 91.** Yu I., Acosta-Ramírez A., Mehrkhodavandi P. Mechanism of Living Lactide Polymerization by Dinuclear Indium Catalysts and Its Impact on Isoselectivity. // *Journal of the American Chemical Society*. - 2012 - V. 134. - № 30. - P. 12758-12773.
- 92.** Osten K. M., Aluthge D. C., Mehrkhodavandi P. The effect of steric changes on the isoselectivity of dinuclear indium catalysts for lactide polymerization. // *Dalton Transactions*. - 2015 - V. 44. - № 13. - P. 6126-6139.
- 93.** Osten K. M., Aluthge D. C., Patrick B. O., Mehrkhodavandi P. Probing the Role of Secondary versus Tertiary Amine Donor Ligands for Indium Catalysts in Lactide Polymerization. // *Inorganic Chemistry*. - 2014 - V. 53. - № 18. - P. 9897-9906.
- 94.** Hill M. S., Atwood D. A. Formation and Reactivity of Five-Coordinate Gallium Supported by Salen Ligands. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 1998 - V. 1998. - № 1. - P. 67-72.
- 95.** Mejía M. L., Reeske G., Holliday B. J. Gallium-containing conducting metallopolymers which display chemically tunable reactivity for the growth of Ga₂S₃ semiconducting nanoparticles. // *Chemical Communications*. - 2010 - V. 46. - № 29. - P. 5355-5357.

96. Rutherford D., Atwood D. A. Five-Coordinate Aluminum Amides. // *Organometallics*. - 1996 - V. 15. - № 21. - P. 4417-4422.

97. Kuchuk E. A., Zaitsev K. V., Mamedova F. A., Churakov A. V., Zaitseva G. S., Lemenovsky D. A., Karlov S. S. Synthesis, structure, and catalytic activity of new aluminum and titanium complexes based on aminobisphenolate ligands containing bulky substituents. // *Russian Chemical Bulletin*. - 2016 - V. 65. - № 7. - P. 1743-1749.

98. 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. - № 12. - P. 2630-2634.

99. Agapie T., Henling L. M., DiPasquale A. G., Rheingold A. L., Bercaw J. E. Zirconium and Titanium Complexes Supported by Tridentate LX₂ Ligands Having Two Phenolates Linked to Furan, Thiophene, and Pyridine Donors: Precatalysts for Propylene Polymerization and Oligomerization. // *Organometallics*. - 2008 - V. 27. - № 23. - P. 6245-6256.

100. Sues P. E., John J. M., Schrock R. R., Müller P. Molybdenum and Tungsten Alkylidene and Metallacyclobutane Complexes That Contain a Dianionic Biphenolate Pincer Ligand. // *Organometallics*. - 2016 - V. 35. - № 5. - P. 758-761.

101. Zhang H.-Y., Ye K.-Q., Zhang J.-Y., Liu Y., Wang Y. Di- and Tetranuclear Metal Complexes with Phenoxo Bridges: Synthesis, Structures, and Photoluminescent and Electroluminescent Properties. // *Inorganic Chemistry*. - 2006 - V. 45. - № 4. - P. 1745-1753.

102. Klitzke J. S., Roisnel T., Kirillov E., Casagrande O. d. L., Carpentier J.-F. Yttrium- and Aluminum-Bis(phenolate)pyridine Complexes: Catalysts and Model Compounds of the Intermediates for the Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Racemic Lactide and β -Butyrolactone. // *Organometallics*. - 2014 - V. 33. - № 1. - P. 309-321.

103. Kröhnke F. The Specific Synthesis of Pyridines and Oligopyridines. // *Synthesis*. - 1976 - V. 1976. - № 01. - P. 1-24.

104. Cullinane N. M., Edwards B. F. R. 596. The Fries rearrangement. Part V. Effect of the ring substituent and the acyl group. // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. - 1958. - P. 2926-2929.

105. Jin T.-S., Ma Y.-R., Zhang Z.-H., Li T.-S. Sulfamic Acid Catalysed Acetylation of Alcohols and Phenols with Acetic Anhydride. // *Synthetic Communications*. - 1998 - V. 28. - № 17. - P. 3173-3177.

106. Wang F.-W., Wang S.-Q., Zhao B.-X., Miao J.-Y. Discovery of 2'-hydroxychalcones as autophagy inducer in A549 lung cancer cells. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. - 2014 - V. 12. - № 19. - P. 3062-3070.

- 107.** Schmittel M., Ammon H. A Short Synthetic Route to 4,7-Dihalogenated 1,10-Phenanthrolines with Additional Groups in 3,8-Position: Soluble Precursors for Macrocyclic Oligophenanthrolines. // *European Journal of Organic Chemistry*. - 1998 - V. 1998. - № 5. - P. 785-792.
- 108.** Gómez E., Hernández Z., Alvarez-Toledano C., Toscano R. A., Santes V. c., Sharma P. Multinuclear NMR and X-ray diffraction study of pentacoordinated siloxane structures derived of pyridine diols. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2002 - V. 648. - № 1. - P. 280-287.
- 109.** Gu W. J., Wang B. X. (Pyridine-2,6-diyl-dimethyl-ene)bis-(diphenyl-methanol). // *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*. - 2009 - V. 65. - № Pt 2. - P. o233.
- 110.** Edema J. J. H., Libbers R., Ridder A., Kellogg R. M., Spek A. L. Novel silicon bisalkoxy complexes with a pseudo-atrane structure. Synthesis and molecular structures of 2,6-di(2-hydroxy(2-adamantyl)) ethylpyridine and 2,6-di(2-oxy(2-adamantylidene))ethylpyridine dimethylsilicon. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 1994 - V. 464. - № 2. - P. 127-131.
- 111.** Karlov S. S., Zaitseva G. S., Egorov M. P. Tetraenes based on tri- and tetradentate ONO-, NNO-, NNN-, and ONNO-type ligands: synthesis, structure, and reactivity. // *Russian Chemical Bulletin*. - 2019 - V. 68. - № 6. - P. 1129-1142.
- 112.** Sen N., Khan S. Heavier Tetraenes as Single Site Catalysts. // *Chemistry – An Asian Journal*. - 2021 - V. 16. - № 7. - P. 705-719.
- 113.** Peng Y., Guo J.-D., Ellis B. D., Zhu Z., Fettinger J. C., Nagase S., Power P. P. Reaction of Hydrogen or Ammonia with Unsaturated Germanium or Tin Molecules under Ambient Conditions: Oxidative Addition versus Arene Elimination. // *Journal of the American Chemical Society*. - 2009 - V. 131. - № 44. - P. 16272-16282.
- 114.** Protchenko A. V., Birjukumar K. H., Dange D., Schwarz A. D., Vidovic D., Jones C., Kaltsoyannis N., Mountford P., Aldridge S. A Stable Two-Coordinate Acyclic Silylene. // *Journal of the American Chemical Society*. - 2012 - V. 134. - № 15. - P. 6500-6503.
- 115.** Barnhart D. M., Clark D. L., Watkin J. G. Bis(2,6-di-tert-butylphenolato-[kappa]O)tin. // *Acta Crystallographica Section C*. - 1994 - V. 50. - № 5. - P. 702-704.
- 116.** Bonnefille E., Mazières S., El Hawi N., Gornitzka H., Couret C. Synthesis and chemistry of aryloxygermylene-amine complexes. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2006 - V. 691. - № 26. - P. 5619-5625.
- 117.** Gerung H., Boyle T. J., Tribby L. J., Bunge S. D., Brinker C. J., Han S. M. Solution synthesis of germanium nanowires using a Ge²⁺ alkoxide precursor. // *Journal of the American Chemical Society*. - 2006 - V. 128. - № 15. - P. 5244-5250.
- 118.** Stanciu C., Richards A. F., Stender M., Olmstead M. M., Power P. P. New terphenylphenoxides of group 13 and 14 elements. // *Polyhedron*. - 2006 - V. 25. - № 2. - P. 477-483.

119. Dickie D. A., MacIntosh I. S., Ino D. D., He Q., Labeodan O. A., Jennings M. C., Schatte G., Walsby C. J., Clyburne J. A. C. Synthesis of the bulky m-terphenyl phenol Ar*OH (Ar* = C₆H₃-2,6-Mes₂, Mes = 2,4,6-trimethylphenyl) and the preparation and structural characterization of several of its metal complexes. // *Celebrating chemistry at Simon Fraser University, 1965-2015.* - 2011 - V. 01. - № 01. - P. 20-31.

120. Boyle T. J., Pratt H. D., Ottley L. A. M., Alam T. M., McIntyre S. K., Rodriguez M. A., Farrell J., Campana C. F. Homo- and Heterometallic Complexes of Tetra-(Di-Substituted Hydroxybenzyl)-N,N'-Ethylenediamine Derivatives. // *Inorganic Chemistry.* - 2009 - V. 48. - № 19. - P. 9191-9204.

121. Yamazaki R., Kuriki R., Sugihara A., Ishii Y., Kuwabara T. Weakly Bound Dimer of a Diaryloxygermylene Derived from a tBuPh₂Si-Substituted 2,2'-Methylenediphenol. // *Crystals.* - 2022 - V. 12. - № 5.

122. Barrau J., Rima G., El Amraoui T. New bivalent germanium, tin and lead compounds with M□O bond. // *Inorganica Chimica Acta.* - 1996 - V. 241. - № 2. - P. 9-10.

123. Barrau J., Rima G., El A. The Stable Divalent Homoleptic Species (ArO)₂M (Ar = 2,4,6-Tris((dimethylamino)methyl)phenyl; M = Ge, Sn, Pb). // *Organometallics.* - 1998 - V. 17. - № 4. - P. 607-614.

124. Kitamura C., Yoneda A., Sugiura K. I., Sakata Y. Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N,O)tin(II). // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.* - 1999 - V. 55. - № 6. - P. 876-878.

125. Kitamura C., Maeda N., Kamada N., Ouchi M., Yoneda A. Synthesis of 2-(substituted methyl)quinolin-8-ols and their complexation with Sn(II). // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1.* - 2000 - № 5. - P. 781-785.

126. Weinert C. S., Fanwick P. E., Rothwell I. P. Novel germanium(ii) binaphthoxide complexes: synthesis and crystal structure of (R,R)-[Ge{OC₂₀H₁₀(OSiMe₃)-2'-(SiMe₃)₂-3,3'}₂] and (R)-[Ge{O₂C₂₀H₁₀(SiMe₂Ph)₂-3,3'}{NH₃}]]; catalytic function of Ge[N(SiMe₃)₂]₂ for the mono-silylation of 3,3'-disubstituted-1,1'-bi-2,2'-naphthols. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* - 2002 - № 15. - P. 2948-2950.

127. Brendler E., Wächtler E., Heine T., Zhechkov L., Langer T., Pöttgen R., Hill A. F., Wagler J. Stannylene or Metallastanna(IV)ocene: A Matter of Formalism. // *Angewandte Chemie International Edition.* - 2011 - V. 50. - № 20. - P. 4696-4700.

128. Novotný M., Padělková Z., Holeček J., Růžička A. O,N-Chelated germanium, tin and lead compounds containing 2-[N,N-(dimethylamino)methyl]phenolate as ligand. // *Journal of Organometallic Chemistry.* - 2013 - V. 733. - P. 71-78.

- 129.** Baryshnikova S. V., Bellan E. V., Poddel'sky A. I., Fukin G. K., Abakumov G. A. The synthesis and structure of new tin(II) complexes based on ferrocenyl-containing o-iminophenols. // *Inorganic Chemistry Communications*. - 2016 - V. 69. - P. 94-97.
- 130.** Piromjitpong P., Ratanapanee P., Thumrongpatanaraks W., Kongsaree P., Phomphrai K. Synthesis of cyclic polylactide catalysed by bis(salicylaldiminato)tin(ii) complexes. // *Dalton Transactions*. - 2012 - V. 41. - № 41. - P. 12704-12710.
- 131.** Vandenbergen A., Cashion J., Fallon G., West B. Crystal Structures, Mössbauer Spectra and Reactivity of Sn,II Salicylideneimines. // *Australian Journal of Chemistry*. - 1990 - V. 43. - № 9. - P. 1559-1571.
- 132.** Dominique Agustin, Ghassoub Rima, Jacques Barrau. NEW HETEROCYCLIC BIVALENT TIN AND GERMANIUM SPECIES (SCHIFF'S BASE)M(II) (M = Ge, Sn) AND RELATED METALLANETHIONES AND -SELONES. // *Main Group Metal Chemistry*. - 1997 - V. 20. - № 12. - P. 791-794.
- 133.** Agustin D., Rima G., Gornitzka H., Barrau J. Espèces tricoordinées du groupe 14 a ligand base de Schiff. (Base de Schiff)M=E (M = Ge, Sn; e = N-SiMe₃, S, Se). // *Main Group Metal Chemistry*. - 1999 - V. 22. - № 12. - P. 703-711.
- 134.** Agustin D., Rima G., Gornitzka H., Barrau J. Stable heterocyclic (Schiff base) divalent Group 14 element species M-O-Schiff base-O (M = Ge, Sn, Pb). // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 1999 - V. 592. - № 1. - P. 1-10.
- 135.** C. Kuchta M., M. Hahn J., Parkin G. Divalent tin and lead complexes of a bulky salen ligand: the syntheses and structures of [SalenBu,Me]Sn and [SalenBu,Me]Pb. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 1999 - № 20. - P. 3559-3563.
- 136.** Weinert C. S., Fenwick A. E., Fanwick P. E., Rothwell I. P. Synthesis, structures and reactivity of novel germanium(ii) aryloxide and arylsulfide complexes. // *Dalton Transactions*. - 2003 - № 4. - P. 532-539.
- 137.** Gericke R., Wagler J. Molecular structures of Sn(II) and Sn(IV) compounds with di-, tri- and tetramethylene bridged salen* type ligands. // *Main Group Metal Chemistry*. - 2014 - V. 37. - № 1-2. - P. 1-9.
- 138.** El-Hadad A. A., McGarvey B. R., Merzougui B., Sung R. G. W., Trikha A. K., Tuck D. G. The reactions of elemental germanium with 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 2001 - № 7. - P. 1046-1052.
- 139.** Pal S. K., Tham F. S., Reed R. W., Oakley R. T., Haddon R. C. Synthesis and characterization of germanium (IV) and silicon (IV) complexes derived from 9-hydroxyphenalenone: X-ray crystal and molecular structure of tris-(9-oxophenalenone)-germanium (IV) and silicon (IV) salts. // *Polyhedron*. - 2005 - V. 24. - № 16. - P. 2076-2083.

140. Piskunov A. V., Aivaz'yan I. A., Poddel'sky A. I., Fukin G. K., Baranov E. V., Cherkasov V. K., Abakumov G. A. New Germanium Complexes Containing Ligands Based on 4,6-Di-tert-butyl-N-(2,6-diisopropylphenyl)-o-iminobenzoquinone in Different Redox States. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2008 - V. 2008. - № 9. - P. 1435-1444.

141. Huang M., Lermontova E. m. K., Zaitsev K. V., Churakov A. V., Oprunenko Y. F., Howard J. A. K., Karlov S. S., Zaitseva G. S. Novel germylenes and stannylenes based on pyridine-containing dialcohol ligands. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2009 - V. 694. - № 23. - P. 3828-3832.

142. Iovkova-Berends L., Seiger M., Westfeld T., Hoffmann A., Herres-Pawlis S., Jurkschat K. Extending the Family of N-Heterocyclic Heavy Carbene Analogues: Synthesis and Crystal and Molecular Structures of $\text{MeN}[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})_2\text{Sn}$ ($\text{R} = \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2, \text{PhCH}_2, \text{Me}_3\text{CCH}_2$). // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2013 - V. 2013. - № 34. - P. 5836-5842.

143. Evans R., Deng Z., Rogerson A. K., McLachlan A. S., Richards J. J., Nilsson M., Morris G. A. Quantitative Interpretation of Diffusion-Ordered NMR Spectra: Can We Rationalize Small Molecule Diffusion Coefficients? // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013 - V. 52. - № 11. - P. 3199-3202.

144. МЭНМЭН Х., Киреенко М. М., Лермонтова Э. Х., Чураков А. В., Опруненко Ю. Ф., Зайцев К. В., Карлов С. С., Леменовский Д. А. Ж. Б. с. Димерные станнилены на основе замещенных диэтанолламинов. // *Бутлеровские сообщения*. - 2011 - V. 24. - № 3. - P. 26-38.

145. Wang L., Kefalidis C. E., Roisnel T., Sinbandhit S., Maron L., Carpentier J.-F., Sarazin Y. Structure vs ^{119}Sn NMR Chemical Shift in Three-Coordinated Tin(II) Complexes: Experimental Data and Predictive DFT Computations. // *Organometallics*. - 2015 - V. 34. - № 11. - P. 2139-2150.

146. Olmstead M. M., Power P. P. Structural studies of tin(II) and lead(II) dimethylamides: x-ray crystal structure of $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ and isolation of its lead analog. // *Inorganic Chemistry*. - 1984 - V. 23. - № 4. - P. 413-415.

147. Veith M., Mathur C., Huch V. New heterosiloxanes of bivalent Group 14 elements and their reactions with $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$: crystal structures of $[\{\text{M}(\mu\text{-OBut})(\text{OSiPh}_3)\}_2]$ ($\text{M} = \text{Ge}$ or Sn) and $[\{\text{Sn}(\mu\text{-OBut})(\text{OSiPh}_3)\}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]$. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 1997 - № 6. - P. 995-1000.

148. Zschunke A., Mügge C., Scheer M., Jurkschat K., Tzschach A. The structure of 5-aza-2,8-dioxa-1-stanna(II)bicyclo[3.3.0]octane. // *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*. - 1983 - V. 13. - № 3. - P. 201-210.

149. Berends T., Iovkova L., Bradtmöller G., Ooppel I., Schürmann M., Jurkschat K. $\text{LSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}$ ($\text{L} = \text{lone pair}, \text{W}(\text{CO})_5$; $\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$). The Molecular Structures of 5-Aza-2,8-

dioxa-1-stannabicyclo[3.3.0]1.5octanes and Their Tungstenpentacarbonyl Complexes. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* - 2009 - V. 635. - № 2. - P. 369-374.

150. Zaitsev K. V., Cherepakhin V. S., Churakov A. V., Peregudov A. S., Tarasevich B. N., Egorov M. P., Zaitseva G. S., Karlov S. S. Extending the family of stable heavier carbenes: New tetrylenes based on N,N,O-ligands. // *Inorganica Chimica Acta.* - 2016 - V. 443. - P. 91-100.

151. Glowacki B., Pallach R., Lutter M., Roesler F., Alnasr H., Thomas C., Schollmeyer D., Jurkschat K. Cis versus Trans: The Coordination Environment about the Tin(IV) Atom in Spirocyclic Amino Alcohol Derivatives. // *Chemistry – A European Journal.* - 2018 - V. 24. - № 72. - P. 19266-19279.

152. Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C. The Cambridge Structural Database. // *Acta Crystallographica Section B.* - 2016 - V. 72. - № 2. - P. 171-179.

153. Brusylovets O., Yrushnikov O., Naumova D., Klishin N., Rusanov E. (N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylenediamine-κN)bis-(2,4,6-trimethyl-phenolato-κO)germanium(II). // *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online.* - 2012 - V. 68. - № Pt 3. - P. m296-m296.

154. Labisbal E., Rodríguez L., Vizoso A., Alonso M., Romero J., García-Vázquez J.-A., Sousa-Pedrares A., Sousa A. Electrochemical Synthesis and Characterization of Tin(IV) Complexes of Dianionic Terdentate Schiff Base Ligands. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* - 2005 - V. 631. - № 11. - P. 2107-2114.

155. Karlov S. S., Lermontova E. K., Zabalov M. V., Selina A. A., Churakov A. V., Howard J. A. K., Antipin M. Y., Zaitseva G. S. Synthesis, X-ray Diffraction Studies, and DFT Calculations on Hexacoordinated Germanium Derivatives: The Case of Germaspirobis(octanes). // *Inorganic Chemistry.* - 2005 - V. 44. - № 13. - P. 4879-4886.

156. Thompson T., Pastor S. D., Rihs G. Neutral Pentacoordinate and Hexacoordinate Germanium(IV) Complexes: Valence Expansion At Germanium By Transannular Bonding Of Selenium in an Eight-Membered Ring1. // *Inorganic Chemistry.* - 1999 - V. 38. - № 18. - P. 4163-4167.

157. Pastor S. D., Huang V., NabiRahni D., Koch S. A., Hsu H.-F. A Neutral Spirocyclic Hexacoordinated Germanium(IV) Complex: Hypervalent Germanium Compounds with Sulfur-Containing Eight-Membered Rings. // *Inorganic Chemistry.* - 1997 - V. 36. - № 25. - P. 5966-5968.

158. Gütllich P., Bill E., Trautwein A. X. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry (Fundamentals and Applications) / Springer, 2012.

159. du Mont W.-W., Neudert B. A New Variant of the Amphoterism of Tin(II) Hydroxide: Sn(OH)₂ as Stannio Complex Ligand. // *Angewandte Chemie International Edition in English.* - 1980 - V. 19. - № 7. - P. 553-554.

160. Thornton E. W., Harrison P. G. Tin oxide surfaces. Part 1.—Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin(IV) oxide. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* - 1975 - V. 71. - № 0. - P. 461-472.

161. Long G. J., Grandjean F. Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry /: Springer, 1984. Vol. 3

162. Bearden A. J., Marsh H. S., Zuckerman J. J. Mössbauer Study of Tin(II)-Oxygen Heterocycles. // *Inorganic Chemistry.* - 1966 - V. 5. - № 7. - P. 1260-1263.

163. Yang Y., Zhao N., Zhu H., Roesky H. W. Syntheses and Reactions of Derivatives of (Pyrrolylaldiminato)germanium(II) and -Aluminum(III). // *Organometallics.* - 2012 - V. 31. - № 5. - P. 1958-1964.

164. Romain C., Fliedel C., Bellemin-Lapponaz S., Dagorne S. NHC Bis-Phenolate Aluminum Chelates: Synthesis, Structure, and Use in Lactide and Trimethylene Carbonate Polymerization. // *Organometallics.* - 2014 - V. 33. - № 20. - P. 5730-5739.

165. Timoshkin A. Y. Group 13 imido metallanes and their heavier analogs [RMYR'_n] (M=Al, Ga, In; Y=N, P, As, Sb). // *Coordination Chemistry Reviews.* - 2005 - V. 249. - № 19. - P. 2094-2131.

166. Kingsley N. B., Doyon T. J., Shephard L. E. Synthesis and characterization of dialkylaluminum arylimine complexes. // *Journal of Organometallic Chemistry.* - 2016 - V. 801. - P. 48-53.

167. Chen C.-T., Huang C.-A., Huang B.-H. Aluminium metal complexes supported by amine bis-phenolate ligands as catalysts for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. // *Dalton Transactions.* - 2003 - № 19. - P. 3799-3803.

168. Chen C.-T., Huang C.-A., Huang B.-H. Aluminum Complexes Supported by Tridentate Aminophenoxide Ligand as Efficient Catalysts for Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. // *Macromolecules.* - 2004 - V. 37. - № 21. - P. 7968-7973.

169. Szigethy G., Heyduk A. F. Aluminum complexes of the redox-active [ONO] pincer ligand. // *Dalton Transactions.* - 2012 - V. 41. - № 26. - P. 8144-8152.

170. Strianese M., Pappalardo D., Mazzeo M., Lamberti M., Pellicchia C. Salen-type aluminum and zinc complexes as two-faced Janus compounds: contribution to molecular sensing and polymerization catalysis. // *Dalton Transactions.* - 2020 - V. 49. - № 46. - P. 16533-16550.

171. Gao J., Zhu D., Zhang W., Solan G. A., Ma Y., Sun W.-H. Recent progress in the application of group 1, 2 & 13 metal complexes as catalysts for the ring opening polymerization of cyclic esters. // *Inorganic Chemistry Frontiers.* - 2019 - V. 6. - № 10. - P. 2619-2652.

172. Santoro O., Zhang X., Redshaw C. Synthesis of Biodegradable Polymers: A Review on the Use of Schiff-Base Metal Complexes as Catalysts for the Ring Opening Polymerization (ROP) of Cyclic Esters. // *Catalysts*. - 2020 - V. 10. - № 7. - P. 800.

173. Huang B.-H., Tsai C.-Y., Chen C.-T., Ko B.-T. Metal complexes containing nitrogen-heterocycle based aryloxide or arylamido derivatives as discrete catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters. // *Dalton Transactions*. - 2016 - V. 45. - № 44. - P. 17557-17580.

174. Pei H., Yang H., Lu N., Liu W., Li Y. Aluminium Complexes Bearing Pyrrolide Ligand as Efficient Catalysts for Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 2017 - V. 643. - № 7. - P. 511-515.

175. Stirling E., Champouret Y., Visseaux M. Catalytic metal-based systems for controlled statistical copolymerisation of lactide with a lactone. // *Polymer Chemistry*. - 2018 - V. 9. - № 19. - P. 2517-2531.

176. Gao B., Li D., Li Y., Duan Q., Duan R., Pang X. Ring-opening polymerization of lactide using chiral salen aluminum complexes as initiators: high productivity and stereoselectivity. // *New Journal of Chemistry*. - 2015 - V. 39. - № 6. - P. 4670-4675.

177. Jones M. D., Brady L., McKeown P., Buchard A., Schäfer P. M., Thomas L. H., Mahon M. F., Woodman T. J., Lowe J. P. Metal influence on the iso- and hetero-selectivity of complexes of bipyrrrolidine derived salen ligands for the polymerisation of rac-lactide. // *Chemical Science*. - 2015 - V. 6. - № 8. - P. 5034-5039.

178. Pilone A., De Maio N., Press K., Venditto V., Pappalardo D., Mazzeo M., Pellecchia C., Kol M., Lamberti M. Ring-opening homo- and co-polymerization of lactides and ϵ -caprolactone by salen aluminum complexes. // *Dalton Transactions*. - 2015 - V. 44. - № 5. - P. 2157-2165.

179. MacDonald J. P., Sidera M., Fletcher S. P., Shaver M. P. Living and immortal polymerization of seven and six membered lactones to high molecular weights with aluminum salen and salen catalysts. // *European Polymer Journal*. - 2016 - V. 74. - P. 287-295.

180. Zhang Y., Pang X., Ma L., Tang Z. An Aluminium siloxide complex for stereoselective polymerization of racemic lactide. // *Journal of the Chilean Chemical Society*. - 2017 - V. 62. - P. 3468-3471.

181. D'Alterio M. C., De Rosa C., Talarico G. Stereoselective Lactide Polymerization: the Challenge of Chiral Catalyst Recognition. // *ACS Catalysis*. - 2020 - V. 10. - № 3. - P. 2221-2225.

182. Klitzke J. S., Roisnel T., Kirillov E., Casagrande O. d. L., Jr., Carpentier J.-F. Discrete O-Lactate and β -Alkoxybutyrate Aluminum Pyridine-Bis(naphtholate) Complexes: Models for Mechanistic Investigations in the Ring-Opening Polymerization of Lactides and β -Lactones. // *Organometallics*. - 2014 - V. 33. - № 20. - P. 5693-5707.

183. Beament J., Mahon M. F., Buchard A., Jones M. D. Salan group 13 complexes – structural study and lactide polymerisation. // *New Journal of Chemistry*. - 2017 - V. 41. - № 5. - P. 2198-2203.

184. Motekaitis R. J., Martell A. E., Koch S. A., Hwang, Quarless D. A., Welch M. J. The Gallium(III) and Indium(III) Complexes of Tris(2-mercaptobenzyl)amine and Tris(2-hydroxybenzyl)amine. // *Inorganic Chemistry*. - 1998 - V. 37. - № 22. - P. 5902-5911.

185. Schmidbaur H., Lettenbauer J., Kumberger O., Lachmann J., Müller G. Model Systems for Gallium Extraction II. // *Synthesis and Structure of Bis(oxinato)gallium(III) Carboxylates*. - 1991 - V. 46. - № 8. - P. 1065-1076.

186. Lanznaster M., Hratchian H. P., Heeg M. J., Hryhorczuk L. M., McGarvey B. R., Schlegel H. B., Verani C. N. Structural and Electronic Behavior of Unprecedented Five-Coordinate Iron(III) and Gallium(III) Complexes with a New Phenol-Rich Electroactive Ligand. // *Inorganic Chemistry*. - 2006 - V. 45. - № 3. - P. 955-957.

187. Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 1984 - № 7. - P. 1349-1356.

188. Ershova I. V., Bogomyakov A. S., Fukin G. K., Piskunov A. V. Features of Magnetic Behavior in the Row of Pentacoordinated Bis-o-Iminobenzosemiquinonato Metal (Al, Ga, In) Complexes. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2019 - V. 2019. - № 7. - P. 938-948.

189. Phomphrai K., Chumsaeng P., Sangtrirutnugul P., Kongsaree P., Pohmakotr M. Reverse orders of reactivities in the polymerization of cyclic esters using N₂O₂ aluminium alkoxide complexes. // *Dalton Transactions*. - 2010 - V. 39. - № 7. - P. 1865-1871.

190. Nifant'ev I., Ivchenko P. Coordination Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters: A Critical Overview of DFT Modeling and Visualization of the Reaction Mechanisms. // *Molecules*. - 2019 - V. 24. - № 22. - P. 4117.

191. Nifant'ev I., Ivchenko P. DFT Modeling of Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters: A Crucial Role of Proton Exchange and Hydrogen Bonding. // *Polymers*. - 2019 - V. 11. - № 12. - P. 2078.

192. Jehanno C., Mezzasalma L., Sardon H., Ruipérez F., Coulembier O., Taton D. Benzoic Acid as an Efficient Organocatalyst for the Statistical Ring-Opening Copolymerization of ϵ -Caprolactone and L-Lactide: A Computational Investigation. // *Macromolecules*. - 2019 - V. 52. - № 23. - P. 9238-9247.

193. Cross E. D., Tennekone G. K., Decken A., Shaver M. P. Aluminum amine-(bis)phenolate complexes for ring-opening polymerization of rac-lactide and ϵ -caprolactone. // *Green Materials*. - 2013 - V. 1. - № 2. - P. 79-86.

194. Alcazar-Roman L. M., O'Keefe B. J., Hillmyer M. A., Tolman W. B. Electronic influence of ligand substituents on the rate of polymerization of ϵ -caprolactone by single-site aluminium alkoxide catalysts. // *Dalton Transactions*. - 2003 - № 15. - P. 3082-3087.

195. Chandanabodhi D., Nanok T. A DFT study of the ring-opening polymerization mechanism of l-lactide and ϵ -caprolactone using aluminium salen-type initiators: Towards an understanding of their reactivities in homo- and copolymerization. // *Molecular Catalysis*. - 2017 - V. 436. - P. 145-156.

196. Vieira I. d. S., Whitelaw E. L., Jones M. D., Herres-Pawlis S. Synergistic Empirical and Theoretical Study on the Stereoselective Mechanism for the Aluminum Salalen Complex Mediated Polymerization of rac-Lactide. // *Chemistry – A European Journal*. - 2013 - V. 19. - № 15. - P. 4712-4716.

197. Chang M.-C., Lu W.-Y., Chang H.-Y., Lai Y.-C., Chiang M. Y., Chen H.-Y., Chen H.-Y. Comparative Study of Aluminum Complexes Bearing N,O- and N,S-Schiff Base in Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and l-Lactide. // *Inorganic Chemistry*. - 2015 - V. 54. - № 23. - P. 11292-11298.

198. Walshe A., Fang J., Maron L., Baker R. J. New Mechanism for the Ring-Opening Polymerization of Lactones? Uranyl Aryloxide-Induced Intermolecular Catalysis. // *Inorganic Chemistry*. - 2013 - V. 52. - № 15. - P. 9077-9086.

199. Della Monica F., Luciano E., Roviello G., Grassi A., Milione S., Capacchione C. Group 4 Metal Complexes Bearing Thioetherphenolate Ligands. Coordination Chemistry and Ring-Opening Polymerization Catalysis. // *Macromolecules*. - 2014 - V. 47. - № 9. - P. 2830-2841.

200. Jitonnom J., Molloy R., Punyodom W., Meelua W. Theoretical studies on aluminum trialkoxide-initiated lactone ring-opening polymerizations: Roles of alkoxide substituent and monomer ring structure. // *Computational and Theoretical Chemistry*. - 2016 - V. 1097. - P. 25-32.

201. Nifant'ev I. E., Shlyakhtin A. V., Bagrov V. V., Minyaev M. E., Churakov A. V., Karchevsky S. G., Birin K. P., Ivchenko P. V. Mono-BHT heteroleptic magnesium complexes: synthesis, molecular structure and catalytic behavior in the ring-opening polymerization of cyclic esters. // *Dalton Transactions*. - 2017 - V. 46. - № 36. - P. 12132-12146.

202. Gesslbauer S., Savela R., Chen Y., White A. J. P., Romain C. Exploiting Noncovalent Interactions for Room-Temperature Heteroselective rac-Lactide Polymerization Using Aluminum Catalysts. // *ACS Catalysis*. - 2019 - V. 9. - № 9. - P. 7912-7920.

203. Meduri A., Mazzeo M., Lamberti M., Capacchione C., Milione S. Electronic influence of ligand substituents in the ring-opening polymerization of l-Lactide promoted by OSSO-type zirconium complexes. // *Molecular Catalysis*. - 2019 - V. 471. - P. 54-59.

204. Marshall E. L., Gibson V. C., Rzepa H. S. A Computational Analysis of the Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide Initiated by Single-Site β -Diketiminato Metal Complexes: Defining the Mechanistic Pathway and the Origin of Stereocontrol. // *Journal of the American Chemical Society*. - 2005 - V. 127. - № 16. - P. 6048-6051.

205. Lawan N., Muangpil S., Kungwan N., Meepowpan P., Lee V. S., Punyodom W. Tin (IV) alkoxide initiator design for poly (d-lactide) synthesis using DFT calculations. // *Computational and Theoretical Chemistry*. - 2013 - V. 1020. - P. 121-126.

206. Tabthong S., Nanok T., Sumrit P., Kongsaree P., Prabpai S., Chuawong P., Hormnirun P. Bis(pyrrolidene) Schiff Base Aluminum Complexes as Ioselective-Biased Initiators for the Controlled Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide: Experimental and Theoretical Studies. // *Macromolecules*. - 2015 - V. 48. - № 19. - P. 6846-6861.

207. Nifant'ev I., Shlyakhtin A., Kosarev M., Gavrilov D., Karchevsky S., Ivchenko P. DFT Visualization and Experimental Evidence of BHT-Mg-Catalyzed Copolymerization of Lactides, Lactones and Ethylene Phosphates. // *Polymers*. - 2019 - V. 11. - № 10. - P. 1641.

208. Nifant'ev I., Komarov P., Ovchinnikova V., Kiselev A., Minyaev M., Ivchenko P. Comparative Experimental and Theoretical Study of Mg, Al and Zn Aryloxy Complexes in Copolymerization of Cyclic Esters: The Role of the Metal Coordination in Formation of Random Copolymers. // *Polymers*. - 2020 - V. 12. - № 10. - P. 2273.

209. Lewiński J., Horeglad P., Wójcik K., Justyniak I. Chelation Effect in Polymerization of Cyclic Esters by Metal Alkoxides: Structure Characterization of the Intermediate Formed by Primary Insertion of Lactide into the Al-OR Bond of an Organometallic Initiator. // *Organometallics*. - 2005 - V. 24. - № 19. - P. 4588-4593.

210. Nifant'ev I. E., Shlyakhtin A. V., Tavgorkin A. N., Ivchenko P. V., Borisov R. S., Churakov A. V. Monomeric and dimeric magnesium mono-BHT complexes as effective ROP catalysts. // *Catalysis Communications*. - 2016 - V. 87. - P. 106-111.

211. Marlier E. E., Macaranas J. A., Marell D. J., Dunbar C. R., Johnson M. A., DePorre Y., Miranda M. O., Neisen B. D., Cramer C. J., Hillmyer M. A., Tolman W. B. Mechanistic Studies of ϵ -Caprolactone Polymerization by (salen)AlOR Complexes and a Predictive Model for Cyclic Ester Polymerizations. // *ACS Catalysis*. - 2016 - V. 6. - № 2. - P. 1215-1224.

212. Mandal M., Luke A. M., Dereli B., Elwell C. E., Reineke T. M., Tolman W. B., Cramer C. J. Computational Prediction and Experimental Verification of ϵ -Caprolactone Ring-Opening

Polymerization Activity by an Aluminum Complex of an Indolide/Schiff-Base Ligand. // *ACS Catalysis*. - 2019 - V. 9. - № 2. - P. 885-889.

213. Ding K., Miranda M. O., Moscato-Goodpaster B., Ajellal N., Breyfogle L. E., Hermes E. D., Schaller C. P., Roe S. E., Cramer C. J., Hillmyer M. A., Tolman W. B. Roles of Monomer Binding and Alkoxide Nucleophilicity in Aluminum-Catalyzed Polymerization of ϵ -Caprolactone. // *Macromolecules*. - 2012 - V. 45. - № 13. - P. 5387-5396.

214. Miranda M. O., DePorre Y., Vazquez-Lima H., Johnson M. A., Marell D. J., Cramer C. J., Tolman W. B. Understanding the Mechanism of Polymerization of ϵ -Caprolactone Catalyzed by Aluminum Salen Complexes. // *Inorganic Chemistry*. - 2013 - V. 52. - № 23. - P. 13692-13701.

215. Nakonkhet C., Nanok T., Wattanathana W., Chuawong P., Hormnirun P. Aluminium complexes containing salicylbenzothiazole ligands and their application in the ring-opening polymerisation of rac-lactide and ϵ -caprolactone. // *Dalton Transactions*. - 2017 - V. 46. - № 33. - P. 11013-11030.

216. Nomura N., Ishii R., Yamamoto Y., Kondo T. Stereoselective Ring-Opening Polymerization of a Racemic Lactide by Using Achiral Salen- and Homosalen-Aluminum Complexes. // *Chemistry – A European Journal*. - 2007 - V. 13. - № 16. - P. 4433-4451.

217. Li P., Xi Y., Li L., Li H., Sun W.-H., Lei M. A DFT study on ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by Mg and Al complexes. // *Inorganica Chimica Acta*. - 2018 - V. 477. - P. 34-39.

218. North M. *Sustainable Catalysis: With Non-endangered Metals, Part 1* /: Royal Society of Chemistry, 2015.

219. Le Roux E. Recent advances on tailor-made titanium catalysts for biopolymer synthesis. // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2016 - V. 306. - P. 65-85.

220. Zaitsev K. V., Karlov S. S., Piskun Y. A., Vasilenko I. V., Churakov A. V. Di- $[\mu]$ -oxido-bis({2,2'-[ethane-1,2-diylbis(nitrilomethanylylidene)]diphenolato}titanium(IV)) chloroform disolvate. // *Acta Crystallographica Section E*. - 2013 - V. 69. - № 12. - P. m635-m636.

221. Cherepakhin V. S., Zaitsev K. V., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Lermontova E. K., Zaitseva G. S., Karlov S. S. Titanium(IV) Complexes Based on Tri-dentate N,N,O Ligands – Synthesis, Structure, and Thermal Decomposition. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2015 - V. 2015. - № 36. - P. 5903-5912.

222. 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.

223. Belokon Y. N., Blacker A. J., Carta P., Clutterbuck L. A., North M. Synthetic and mechanistic studies on asymmetric cyanohydrin synthesis using a titanium(salen) bimetallic catalyst. // *Tetrahedron*. - 2004 - V. 60. - № 46. - P. 10433-10447.

224. Kuznetsova S. A., Gorodishch I. V., Gak A. S., Zhrebtsova V. V., Gerasimov I. S., Medvedev M. G., Kitaeva D. K., Khakina E. A., North M., Belokon Y. N. Chiral titanium(IV) and vanadium(V) salen complexes as catalysts for carbon dioxide and epoxide coupling reactions. // *Tetrahedron*. - 2021 - V. 82. - P. 131929.

225. Kim H., Choi S. H., Ahn D., Kim Y., Ryu J. Y., Lee J., Kim Y. Facile synthesis of a dimeric titanium(IV) complex with terminal TiO moieties and its application as a catalyst for the cycloaddition reaction of CO₂ to epoxides. // *RSC Advances*. - 2016 - V. 6. - № 100. - P. 97800-97807.

226. Kless A., Lefeber C., Spannenberg A., Kempe R., Baumann W., Holz J., Börner A. The first chiral early-late heterobimetallic complex — A titanium(IV)-palladium(II) complex based on salenophos. // *Tetrahedron*. - 1996 - V. 52. - № 46. - P. 14599-14606.

227. Nielson A. J., Waters J. M. Potent Reactivity in Solubilised Oxo-Titanium Polymers. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2015 - V. 2015. - № 12. - P. 2028-2032.

228. Fowles G. W. A., Lewis D. F., Walton R. A. The reactivity of titanium(IV) oxide dichloride towards nitrogen and oxygen donor molecules and a study of the complex anions TiOCl₄²⁻ and TiOCl₅³⁻. // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. - 1968. - P. 1468-1473.

229. Bodner A., Jeske P., Weyhermueller T., Wiegardt K., Dubler E., Schmalte H., Nuber B. Mono- and dinuclear titanium(III)/titanium(IV) complexes with 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (L). Crystal structures of a compositionally disordered green and a blue form of [LTiCl₃]. Structures of [LTi(O)(NCS)₂], [LTi(OCH₃)Br₂](ClO₄), and [L₂Ti₂(O)₂F₂(μ-F)](PF₆). // *Inorganic Chemistry*. - 1992 - V. 31. - № 18. - P. 3737-3748.

230. Jeske P., Haselhorst G., Weyhermueller T., Wiegardt K., Nuber B. Synthesis and Characterization of Mononuclear Octahedral Titanium(IV) Complexes Containing Ti:O, Ti(O₂), and Ti(OCH₃)_x (x = 1-3) Structural Units. // *Inorganic Chemistry*. - 1994 - V. 33. - № 11. - P. 2462-2471.

231. Dwyer P. N., Puppe L., Buchler J. W., Scheidt W. R. Molecular stereochemistry of (α,γ-dimethyl-α,γ-dihydrooctaethylporphinato)oxotitanium(IV). // *Inorganic Chemistry*. - 1975 - V. 14. - № 8. - P. 1782-1785.

232. Fournari P., Guillard R., Fontesse M., Latour J. M., Marchon J. C. Synthèse et propriétés de quelques porphyrines de titanyle. // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 1976 - V. 110. - № 2. - P. 205-217.

- 233.** Guillard R., Latour J. M., Lecomte C., Marchon J. C., Protas J., Ripoll D. Peroxotitanium(IV) porphyrins. Synthesis, stereochemistry, and properties. // *Inorganic Chemistry*. - 1978 - V. 17. - № 5. - P. 1228-1237.
- 234.** Crescenzi R., Solari E., Floriani C., Chiesi-Villa A., Rizzoli C. Binding of a meso-Octaethyl Tris(pyrrole)–Mono(pyridine) Ligand to Titanium(III) and Titanium(IV): A Monomeric Titanium(IV) Oxo Bis(pyridine)–Bis(pyrrole) Complex Derived from the C–O Bond Cleavage of Carbon Monoxide. // *Organometallics*. - 1996 - V. 15. - № 26. - P. 5456-5458.
- 235.** Crescenzi R., Solari E., Floriani C., Re N., Chiesi-Villa A., Rizzoli C. Metal–Porphyrinogen Organometallic Chemistry: The Intramolecular Reactivity of η^2 -Acyls Bonded to Titanium(IV)–meso-Octaethyl Mono(pyridine)–Tris(pyrrole) and to Vanadium(III)–meso-Octaethyl Bis(pyridine)–Bis(pyrrole) Macrocyclic. // *Organometallics*. - 1999 - V. 18. - № 4. - P. 606-618.
- 236.** Hsu S.-H., Chang J.-C., Lai C.-L., Hu C.-H., Lee H. M., Lee G.-H., Peng S.-M., Huang J.-H. Terminal Titanium-Ligand Multiple Bonds. Cleavages of CO and CS Double Bonds with Ti Imido Complexes. // *Inorganic Chemistry*. - 2004 - V. 43. - № 21. - P. 6786-6792.
- 237.** Hanna T. E., Lobkovsky E., Chirik P. J. Dihydrogen and Silane Addition to Base-Free, Monomeric Bis(cyclopentadienyl)titanium Oxides. // *Inorganic Chemistry*. - 2007 - V. 46. - № 7. - P. 2359-2361.
- 238.** Smith M. R., III, Matsunaga P. T., Andersen R. A. Preparation of monomeric $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{VO}$ and $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ti}(\text{O})(\text{L})$ and their decomposition to $(\text{Me}_5\text{C}_5)_4\text{M}_4(\mu\text{-O})_6$. // *Journal of the American Chemical Society*. - 1993 - V. 115. - № 15. - P. 7049-7050.
- 239.** Nguyen T. T., Kortman G. D., Hull K. L. Synthesis, Cycloaddition, and Cycloreversion Reactions of Mononuclear Titanocene–oxo Complexes. // *Organometallics*. - 2016 - V. 35. - № 11. - P. 1713-1725.
- 240.** Hagadorn J. R., Arnold J. Titanium(II), -(III), and -(IV) Complexes Supported by Benzamidinate Ligands. // *Organometallics*. - 1998 - V. 17. - № 7. - P. 1355-1368.
- 241.** Solowey D. P., Kurogi T., Manor B. C., Carroll P. J., Mindiola D. J. Metallo-Wittig chemistry of an alkylidene to form a terminal titanium oxo complex. // *Dalton Transactions*. - 2016 - V. 45. - № 40. - P. 15894-15901.
- 242.** Hill J. E., Fanwick P. E., Rothwell I. P. Isolation and characterization of bis(2,6-diisopropylphenoxy)bis(4-pyrrolidinopyridine)oxotitanium: a mononuclear aryloxide compound containing a terminal titanium(IV)-oxo group. // *Inorganic Chemistry*. - 1989 - V. 28. - № 18. - P. 3602-3604.
- 243.** Franceschi F., Gallo E., Solari E., Floriani C., Chiesi-Villa A., Rizzoli C., Re N., Sgamellotti A. Synthetic Methodology Allowing the Interconversion of Titanium–Oxygen Single

Bonds and Double Bonds: The Self-Assembly of Bridging and Terminal Oxotitanium(IV) into Oligomeric and Polymeric Linear Titanoxanes. // *Chemistry – A European Journal*. - 1996 - V. 2. - № 11. - P. 1466-1476.

244. Zaitsev K. V., Karlov S. S., Selina A. A., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Neumüller B., Howard J. A. K., Zaitseva G. S. Titanium Complexes of Dialkanolamine Ligands: Synthesis and Structure. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2006 - V. 2006. - № 10. - P. 1987-1999.

245. Caneschi A., Dei A., Gatteschi D. Topological degeneracy of magnetic orbitals in organic biradicals mediated by metal ions: triplet ground state in a titanium(IV) complex of Schiff base diquinone radical ligands. // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. - 1992 - № 8. - P. 630-631.

246. Hefele H., Ludwig E., Uhlemann E., Nöth H. Titan(IV)-Komplexe mit dreizähligen diaciden Liganden. Kristallstruktur von Bis[2,6-diphenacylpyridinato(2 -)]titan(IV). // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 1995 - V. 621. - № 8. - P. 1431-1435.

247. Zaitsev K. V., Bermeshev M. V., Karlov S. S., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Howard J. A. K., Zaitseva G. S. Synthesis and structure of titanium alkoxides based on tetraphenyl substituted 2,6-dimethanolpyridine moiety. // *Inorganica Chimica Acta*. - 2007 - V. 360. - № 7. - P. 2507-2512.

248. Swamy K. N., Hase W. L. The heavy-atom effect in intramolecular vibrational energy transfer). // *The Journal of Chemical Physics*. - 1985 - V. 82. - № 1. - P. 123-133.

249. Honrado M., Otero A., Fernández-Baeza J., Sánchez-Barba L. F., Garcés A., Lara-Sánchez A., Rodríguez A. M. Copolymerization of Cyclic Esters Controlled by Chiral NNO-Scorpionate Zinc Initiators. // *Organometallics*. - 2016 - V. 35. - № 2. - P. 189-197.

250. Ajellal N., Carpentier J.-F., Guillaume C., Guillaume S. M., Helou M., Poirier V., Sarazin Y., Trifonov A. Metal-catalyzed immortal ring-opening polymerization of lactones, lactides and cyclic carbonates. // *Dalton Transactions*. - 2010 - V. 39. - № 36. - P. 8363-8376.

251. Ikpo N., Saunders L. N., Walsh J. L., Smith J. M. B., Dawe L. N., Kerton F. M. Zinc Complexes of Piperazinyl-Derived Aminephenolate Ligands: Synthesis, Characterization and Ring-Opening Polymerization Activity. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2011 - V. 2011. - № 35. - P. 5347-5359.

252. Waggoner K. M., Olmstead M. M., Power P. P. Structural and spectroscopic characterization of the compounds $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$, $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$, $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Al}\{\mu\text{-N}(\text{H})1\text{-Ad}\}]_2$ (1-Ad = 1-adamantanyl) and $[\{\text{Me}(\mu\text{-NPh}_2)\text{Al}\}_2\text{NPh}(\mu\text{-C}_6\text{H}_4)]$. // *Polyhedron*. - 1990 - V. 9. - № 2. - P. 257-263.

253. Safaei E., Rasouli M., Weyhermüller T., Bill E. Synthesis and characterization of binuclear [ONXO]-type amine-bis(phenolate) copper(II) complexes. // *Inorganica Chimica Acta*. - 2011 - V. 375. - № 1. - P. 158-165.

- 254.** Agapie T., Bercaw J. E. Cyclometalated Tantalum Diphenolate Pincer Complexes: Intramolecular C–H/M–CH₃ σ -Bond Metathesis May Be Faster than O–H/M–CH₃ Protonolysis. // *Organometallics*. - 2007 - V. 26. - № 12. - P. 2957-2959.
- 255.** Kolesnikov S. P., Rogozhin I. S., Nefedov O. M. Preparation of complex of germanium bichloride with 1,4-dioxane. // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. - 1974 - V. 23. - № 10. - P. 2297-2298.
- 256.** Harris D. H., Lappert M. F. Monomeric, volatile bivalent amides of group IV elements, M(NR¹₂)₂ and M(NR¹R²)₂ (M=Ge, Sn, or Pb; R¹=Me₃Si, R²=Me₃C). // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. - 1974 - № 21. - P. 895-896.
- 257.** Matsnev M. E., Rusakov V. S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. // *AIP Conference Proceedings*. - 2014 - V. 1622. - № 1. - P. 40-49.
- 258.** Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. // *Journal of Applied Crystallography*. - 2015 - V. 48. - № 1. - P. 3-10.
- 259.** Sheldrick G. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. // *Acta Crystallographica Section A*. - 2015 - V. 71. - № 1. - P. 3-8.
- 260.** Sheldrick G. Crystal structure refinement with SHELXL. // *Acta Crystallographica Section C*. - 2015 - V. 71. - № 1. - P. 3-8.
- 261.** Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // *Physical Review Letters*. - 1996 - V. 77. - № 18. - P. 3865-3868.
- 262.** Ernzerhof M., Scuseria G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. // *The Journal of Chemical Physics*. - 1999 - V. 110. - № 11. - P. 5029-5036.
- 263.** Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange–correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. // *Chemical Physics Letters*. - 1997 - V. 281. - № 1. - P. 151-156.
- 264.** Laikov D. N., Ustynyuk Y. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. // *Russian Chemical Bulletin*. - 2005 - V. 54. - № 3. - P. 820-826.
- 265.** Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. // *The Journal of Chemical Physics*. - 2010 - V. 132. - № 15. - P. 154104.
- 266.** Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. // *Journal of Computational Chemistry*. - 2011 - V. 32. - № 7. - P. 1456-1465.

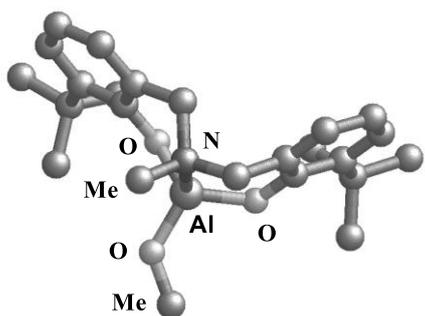
267. Zabalov M. V., Tiger R. P. The supermolecule method, as applied to studies of liquid-phase reaction mechanisms taking cyclocarbonate aminolysis in dioxane as an example: specific features. // Russian Chemical Bulletin. - 2016 - V. 65. - № 3. - P. 631-639.

268. Zabalov M. V., Tiger R. P. Specificities of application of the supermolecule method to the calculation of reaction mechanisms in a protonodonor medium. Ethylene carbonate aminolysis in methanol. // Theoretical Chemistry Accounts. - 2017 - V. 136. - № 9. - P. 95.

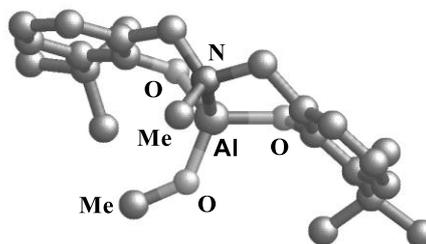
269. Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Pimerzin A. A. The thermodynamic properties of DL- and L-lactides. // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2009 - V. 83. - № 12. - P. 2013-2021.

270. Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Stepurko E. N., Roganov G. N., Georgieva M. K. Thermodynamical properties of ϵ -caprolactone. // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2010 - V. 84. - № 3. - P. 356-363.

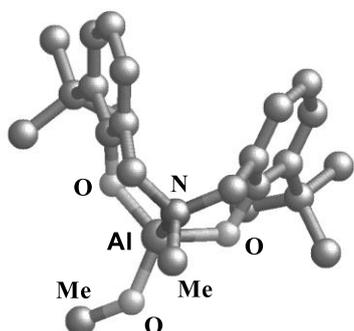
7. Приложение



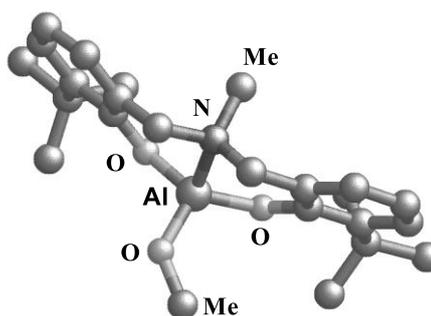
1a (0.0)



1b (3.1)

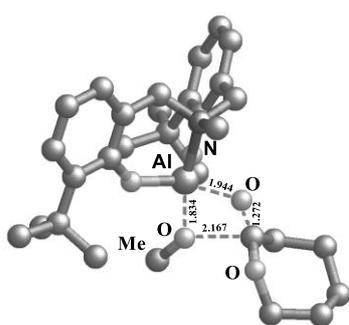


1c (3.7)

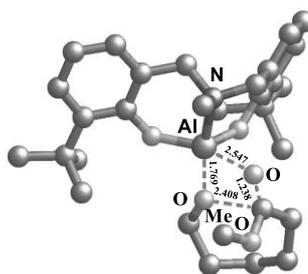


1d (6.3)

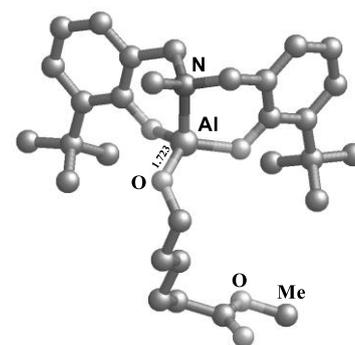
Рисунок III. Основные конформеры комплекса инициатора, отличающиеся структурой лиганда. В скобках приведены относительные свободные энергии в ккал×моль⁻¹.



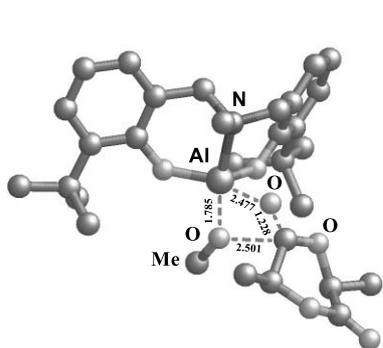
TS1eqCL



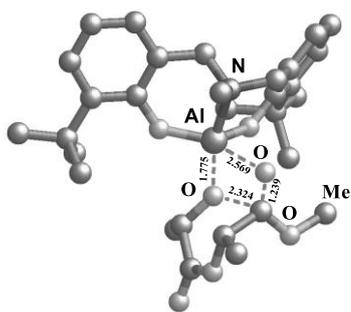
TS2eqCL



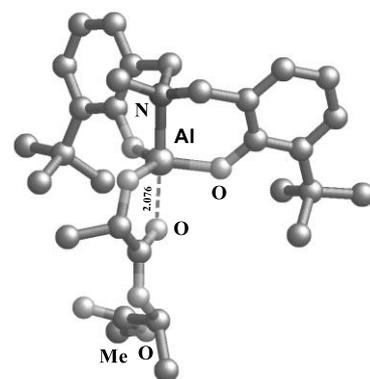
Int2CL



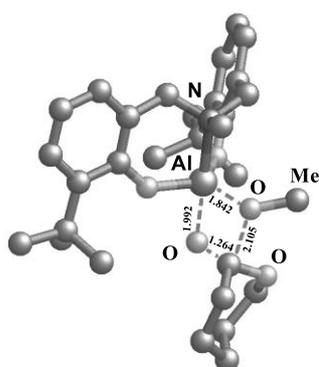
TS1eqLA



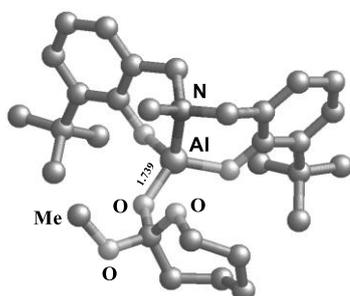
TS2eqLA



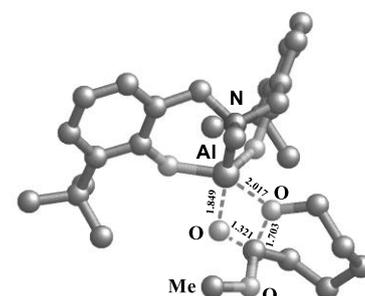
Int2LA



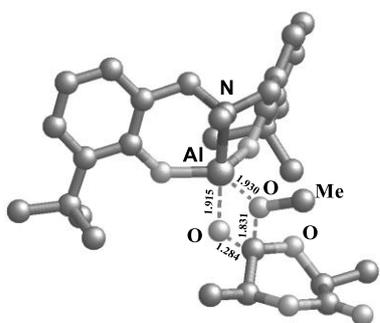
TS1axCL



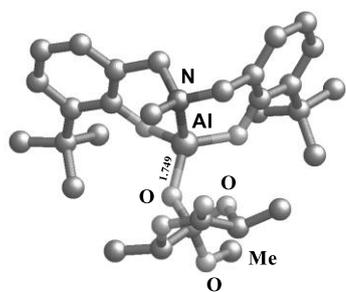
Int1CL



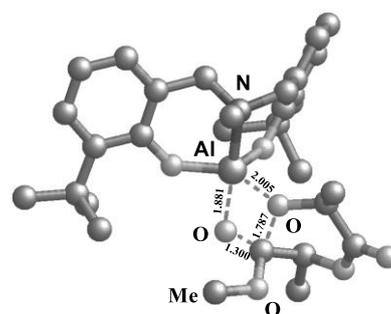
TS2axCL



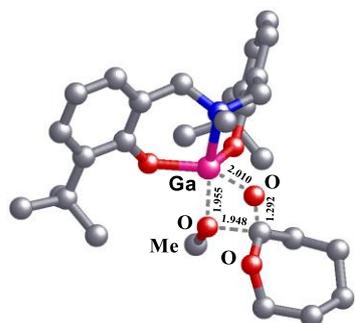
TS1axLA



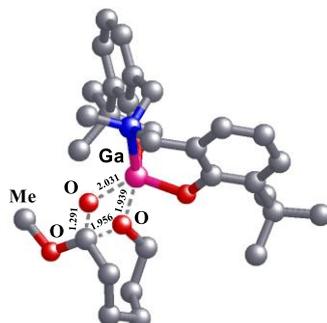
Int1LA



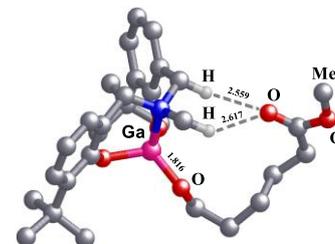
TS2axLA



TS1eqCL



TS2eqCL



Int2CL

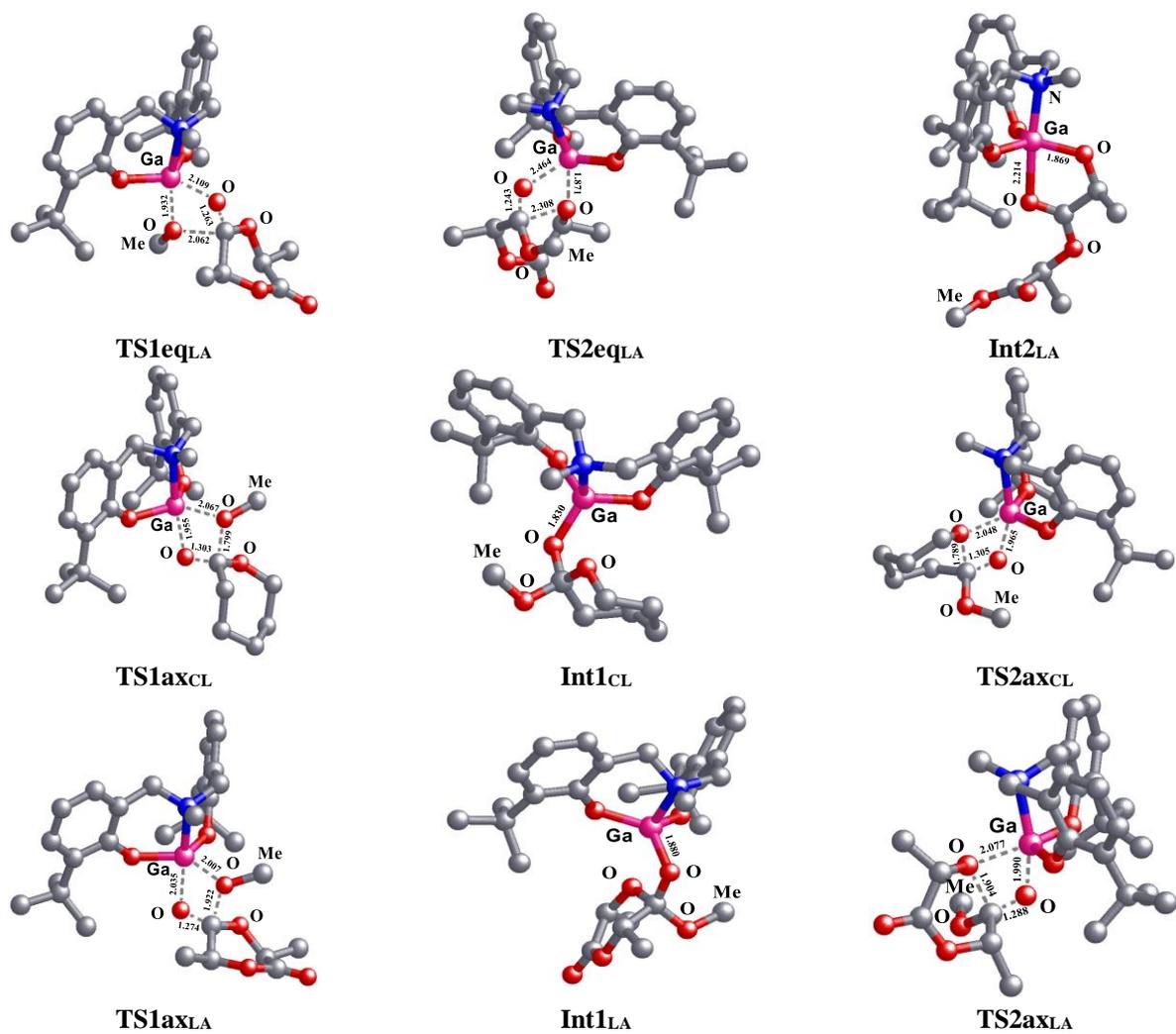
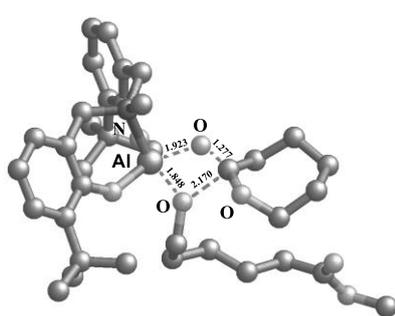
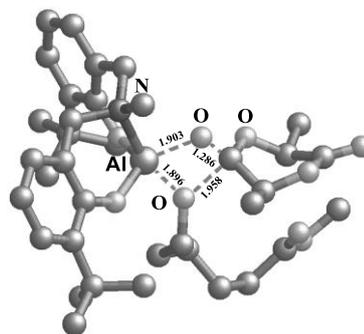


Рисунок П2. Репрезентативные структуры переходных состояний и интермедиатов стадии иницирования. Атомы водорода опущены для ясности, если они не участвуют в образовании водородных связей.

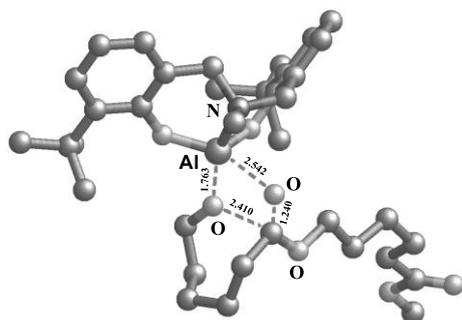
I:



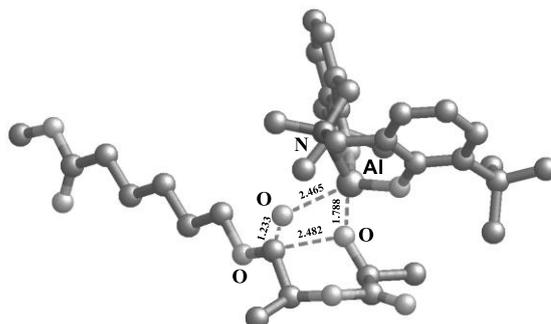
TS3eqCL



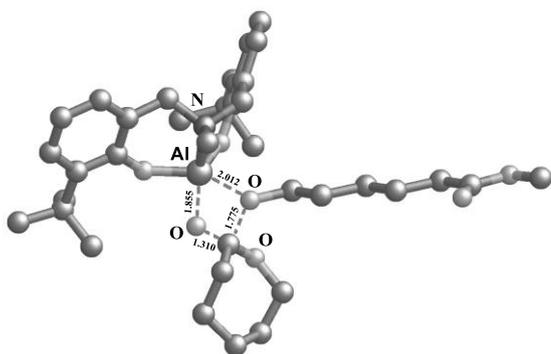
TS3eqLA



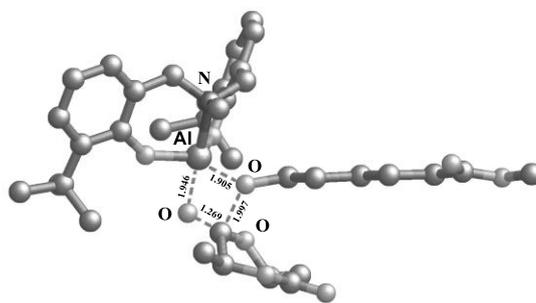
TS4eqCL



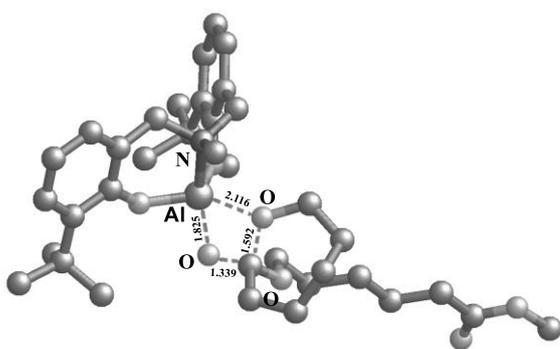
TS4eqLA



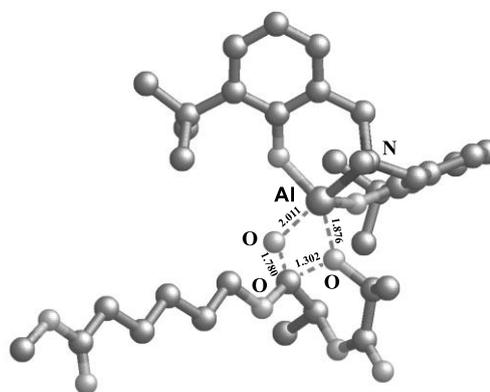
TS3axCL



TS3axLA

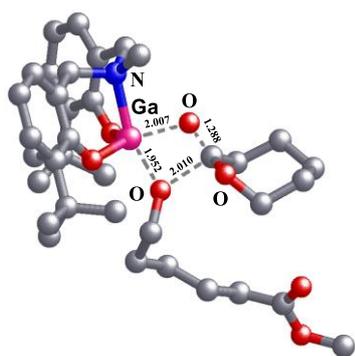


TS4axCL

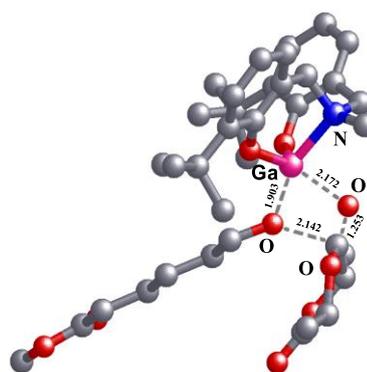


TS4axLA

II:



TS3eqCL



TS3eqLA

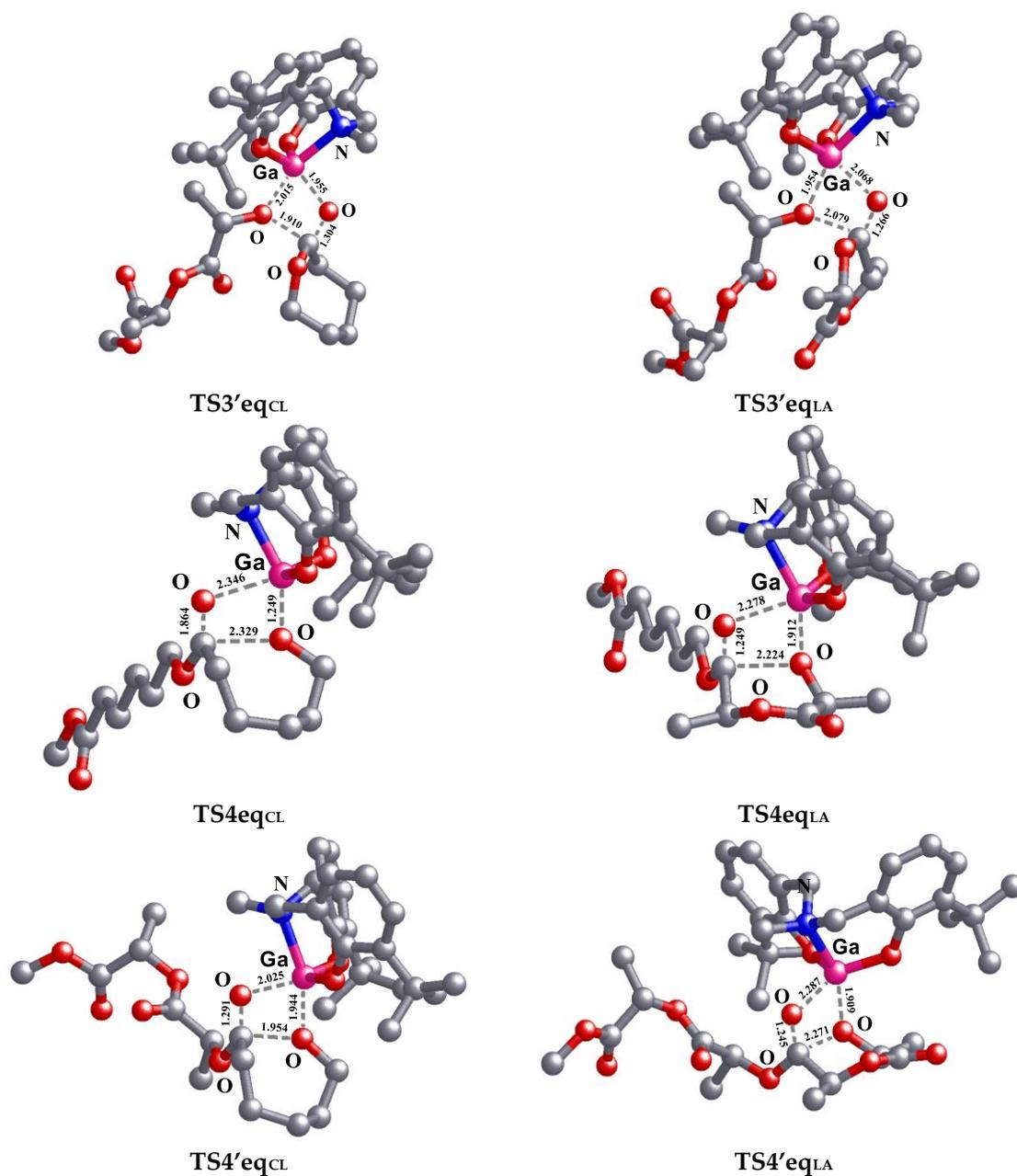
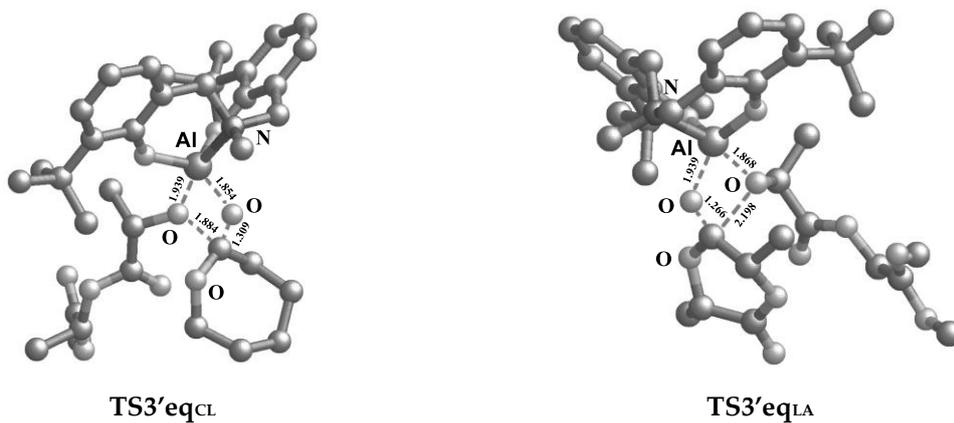


Рисунок. ПЗ. Структуры переходных состояний стадии роста цепи, протекающей по экваториальному или аксиальному пути (для алюминиевого инициатора (I) и галлиевого инициатора (II)) присоединения мономера к продукту присоединения LA на стадии иницирования.



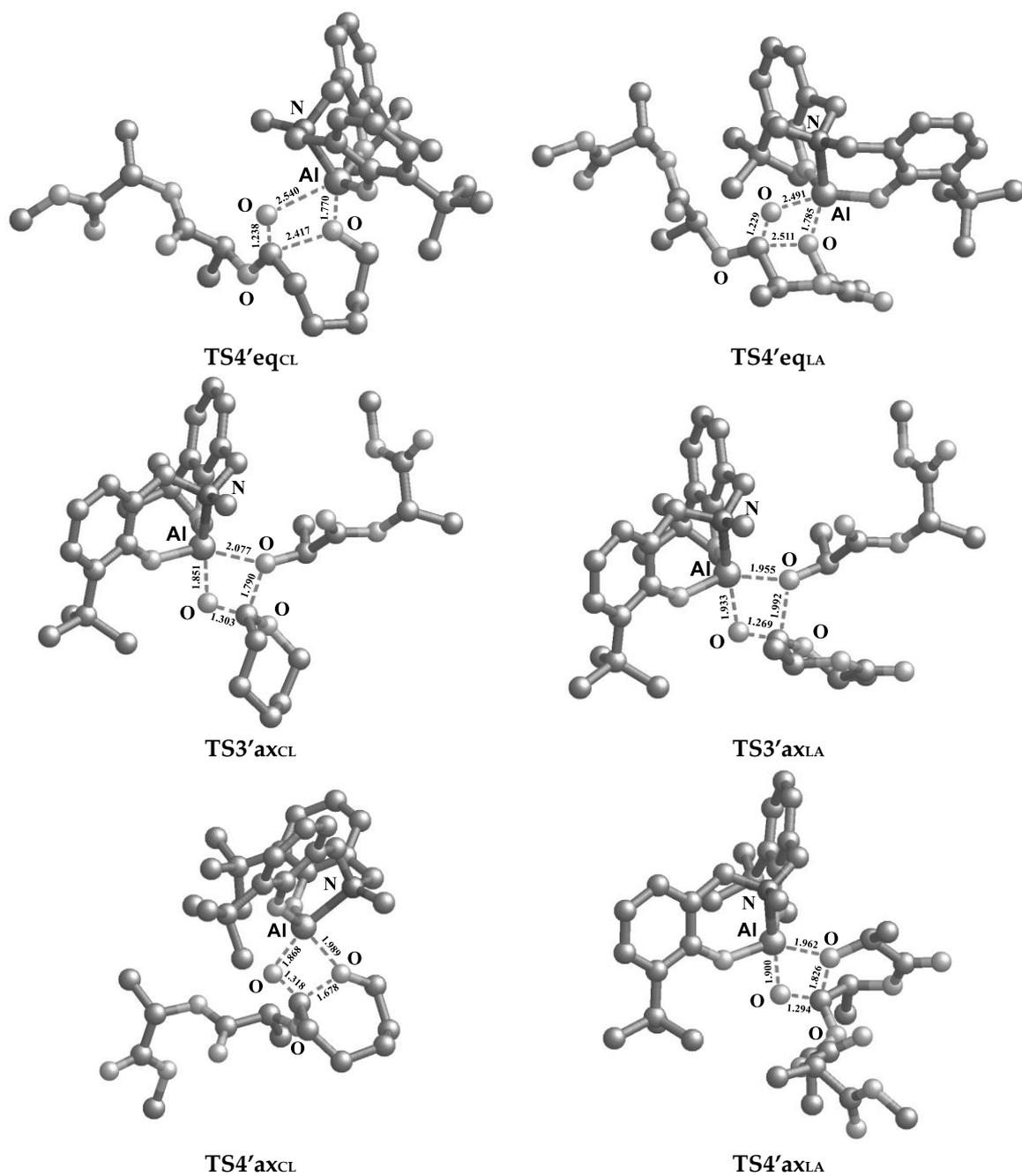


Рисунок. П4. Структуры переходных состояний стадии роста цепи, протекающей по экваториальному или аксиальному пути присоединения мономера к продукту присоединения LA на стадии иницирования.