

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Серова Валерия Андреевна

**Комплексы металлов 13-й и 14-й групп с тридентатными
(дианионными) лигандами: синтез, строение и использование в
полимеризации с раскрытием цикла**

1.4.8. Химия элементоорганических соединений,

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор РАН

Карлов Сергей Сергеевич

Москва - 2025

Оглавление

1.	Введение.....	4
2.	Обзор литературы.....	9
2.1.	Пятичленные замещенные карбонаты	9
2.2.	Шестичленные замещенные карбонаты.....	9
2.2.1.	Алкил-замещенные шестичленные карбонаты.....	10
2.2.2.	Шестичленные карбонаты с карбоксильными и арильными группами.....	19
2.2.3.	Другие замещенные шестичленные карбонаты.....	38
2.3.	Семичленные замещенные карбонаты.....	42
3.	Обсуждение результатов	46
3.1.	Синтез лигандов	46
3.1.1.	Получение лигандов пиридинбисфенольного типа	46
3.1.2.	Получение лигандов аминобистиофенольного типа.....	48
3.2.	Синтез и исследование структуры комплексов.....	51
3.2.1.	Синтез комплексов алюминия и исследование их структуры	51
3.2.2.	Синтез комплексов галлия и индия и исследование их структуры.....	59
3.2.2.1.	Синтез хлоридных комплексов галлия.....	59
3.2.2.2.	Синтез амидных комплексов галлия	62
3.2.2.3.	Синтез алкильных комплексов галлия и индия.....	64
3.2.3.	Синтез комплексов германия и олова и исследование их структуры	68
3.2.3.1.	Исследование электрохимических свойств комплексов германия и олова.....	74
3.3.	Синтез замещенных циклических семичленных карбонатов.....	77
3.3.1.	Синтез бензокси-замещенного семичленного карбоната.....	77
3.3.2.	Синтез NH-замещенных семичленных карбонатов	78
3.3.3.	Синтез алкил-замещенных циклических семичленных карбонатов.	79
3.4.	Изучение полимеризационной активности комплексов	80
3.4.1.	Изучение полимеризационной активности комплексов алюминия	81

3.4.2.	Изучение полимеризационной активности комплексов галлия и индия.....	90
3.5.	Полимеризация замещенных циклических карбонатов	102
3.5.1.	Полимеризация бензокси-замещенного карбоната	102
3.5.2.	Полимеризация NH-замещенных карбонатов	107
4.	Экспериментальная часть.....	113
4.1.	Общие условия	113
4.2.	Синтез лигандов	116
4.3.	Синтез комплексов алюминия	127
4.4.	Синтез комплексов галлия и индия	130
4.5.	Синтез комплексов германия и олова	141
4.6.	Синтез замещенных циклических семичленных карбонатов	146
4.6.1.	Синтез бензокси-замещенного семичленного циклического карбоната	146
4.6.2.	Синтез NH-замещенных карбонатов	147
4.6.3.	Синтез алкил-замещенного семичленного карбоната.	151
4.7.	Общая методика проведения полимеризаций	152
5.	Заключение	154
6.	Список сокращений	156
7.	Список литературы	158

1. Введение

Актуальность темы. Биоразлагаемые полимеры широко применяются в различных областях жизни человека: медицина, фармацевтика, упаковка. Основным методом получения таких полимеров в промышленности является полимеризация с раскрытием цикла циклических сложных эфиров. Для протекания данной реакции необходимо присутствие катализатора, в качестве которых в основном используются комплексы металлов. В промышленности наибольшее применение нашел бисоктаноат олова(II), который является стабильным и активным при высоких температурах.

С развитием областей применения биоразлагаемых полимеров, к ним стало появляться больше требований. Например, чтобы служить эффективными системами доставки лекарств, в составе полимера необходимо наличие функциональных групп. Но, к сожалению, получение указанных полимеров, остается не решенной проблемой. Существующие инициаторы не позволяют получать статистические сополимеры или получающиеся полимеры не обладают необходимыми механическими, термическими свойствами. Поэтому получение и тестирование новых металло-комплексов в гомо- и сополимеризации остается актуальной задачей.

Постполимеризационное введение различных функциональных групп, подходящих для целей медицины, фармацевтики и др. в боковые цепи полимера невозможно без наличия в нем реакционных центров, таких как OH, NH₂ группы. Соответственно, необходимо разработать пути получения сополимеров, содержащих в своем составе данные группы. Ранее было синтезировано большое количество мономеров с функциональными группами различной природы. Однако получение на их основе сополимеров, особенно со статистическим распределением функциональных групп по цепи, оказалось проблематичным. Поэтому актуальной остается задача разработки новых способов получения функционализированных мономеров, пригодных для получения сополимеров с заданными и регулируемые свойствами.

Степень разработанности темы. Исторически первой и самой важной областью применения биоразлагаемых полимеров являлась медицина. Они применяются в различных отраслях фармацевтики, медицины, как шовные материалы, штифты, для лекарств пролонгированного действия. Также большой интерес к биоразлагаемым полимерам был и есть сейчас в связи с экологическими проблемами, они в ряде случаев, например, при использовании в упаковке, являются логичной заменой традиционным пластикам. Для применения в различных областях медицины зачастую требуются сополимеры с функциональными группами, которые посредством постполимеризационной модификации могут служить, например, как системы доставки лекарств. В литературе широко описаны различные функционально-замещенные шестичленные циклические карбонаты. Однако получение сополимеров на их основе остается

нерешенной задачей: такие мономеры имеют низкую скорость полимеризации по сравнению с LA, ϵ -CL и TMC.

Целью работы является синтез биоразлагаемых полимеров медицинского назначения со свойствами, отличающимися от имеющихся на рынке, в том числе синтез биоразлагаемых сополимеров на основе функционализированных мономеров.

Задачами исследования являлись 1) разработка синтетических подходов к семейству лигандов пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типов; 2) разработка синтетических подходов к ранее неописанным комплексам Al, Ga, In, Ge(II), Sn(II) на основе содержащих разные по объему заместители тридентатных лигандов ONO- и SNS- типов; 3) исследование молекулярной и электронной структуры полученных комплексов; 4) экспериментальное тестирование полученных комплексов в гомо- и со-полимеризации L-LA, *rac*-LA и ϵ -CL, выявление закономерностей «структура комплекса»: «активность комплекса» и «структура комплекса»: «свойства полимера»; 5) разработка синтетических подходов к замещенным циклическим карбонатам; 6) получение гомо- и со-полимеров на основе замещенных циклических карбонатов.

Объектами исследования являются пиридинбисфенолы, содержащие в *орто*-положении к OH-группам различные по объему заместители; аминобистиофенолы содержащие в *орто*-положении к OH-группам различные по объему заместители; алкильные, алкоксидные, амидные комплексы Al, Ga, In, и комплексы Ge(II), Sn(II), не содержащие других заместителей на атомах металла; новые семичленные циклические карбонаты, содержащие алкильные, арильные и амидные группы в различных положениях кольца; гомополимеры и сополимеры, содержащие в своем составе арильные и амидные группы в боковых цепях.

Предметом исследования являлись синтетические подходы к комплексам Al, Ga, In, Ge(II), Sn(II) на основе тридентатных ONO- и SNS-лигандов, определение геометрии и электронного строения комплексов, оценка влияния структуры комплекса на его активность в полимеризации циклических сложных эфиров и свойства получаемых полимеров; а также синтетические подходы к α - и β - замещенным семичленным карбонатам и полимерам на их основе.

Методология 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; выделении и очистке полученных продуктов; исследовании структуры комплексов методами ЯМР-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.

Научная новизна работы состоит в: 1) разработанном методе синтеза новых лигандов пиридинбисфенольного типа; 2) синтезе новых лигандов аминобистиофенольного типа; 3) разработке методологии синтеза Al, Ga, In, Ge(II), Sn(II) на основе содержащих разные по объему заместители тридентатных лигандов ONO- и SNS- типов; 4) в синтезе 22 ранее неописанных комплексов указанных типов; 5) в исследовании структуры 11 комплексов методом РСА, 4-х комплексов методом циклической вольтамперометрии и УФ-спектроскопии; 6) в использовании новых синтезированных комплексов в гомополимеризации *rac*-LA, L-LA и ϵ -CL и сополимеризации L-LA и ϵ -CL; 7) в синтезе новых замещенных циклических карбонатов с различными заместителями в α - и β - положениях; 8) получении гомополимеров и сополимеров на их основе.

Теоретическая и практическая значимость. Впервые получены комплексы Al, Ga, Ge(II), Sn(II) на основе замещенных аминобистиофенолов и пиридинбисфенолов. Комплексы Al, Ga и In оказались эффективными инициаторами полимеризации циклических сложных эфиров. Найдено существенное влияние объема заместителей в орто-положениях к гидроксигруппам и к тио-группам в лигандах на каталитическую активность комплексов в полимеризации. Установлено, что для синтезированных комплексов алюминия и галлия на эффективность инициатора кислотность Льюиса металлического центра и его стерическая доступность оказывают сопоставимое влияние.

Найдено, что хлоридные комплексы галлия на основе лигандов пиридинбисфенольного типа являются эффективными инициаторами для синтеза сополимеров ϵ -CL и L-LA в условиях более мягких, чем используемые в настоящее время в промышленности.

Впервые получены сополимеры с функциональными группами с равномерным распределением по цепи.

Положения, выносимые на защиту.

— Замещенные аминобистиофенолы и пиридинбисфенолы являются удобными лигандными системами для получения эффективных в полимеризации с раскрытием цикла инициаторов.

— Комплексы германия и олова, полученные на основе лигандов пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типов способны окисляться и восстанавливаться в доступной области потенциалов.

— Комплексы галлия на основе замещенных пиридинбисфенолов и аминобистиофенолов являются эффективными инициаторами сополимеризации L-LA и ϵ -CL.

— Замещенные семичленные циклические карбонаты ускоряют полимеризацию капролактона и лактида, а также открывают путь к получению полимеров с функциональными группами, равномерно распределенными по цепи.

Степень достоверности результатов. Все результаты, полученные в работе, достоверны. Это однозначно подтверждается всей совокупностью физико-химических методов, использованных для характеристики синтезированных соединений (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ), а также тем, что описанные методики хорошо воспроизводятся, а полученные данные и выводы взаимно согласованы и не противоречат друг другу.

Личный вклад автора состоял в проведении синтетических экспериментов, расшифровке данных физико-химических исследований, подготовке материалов для научных статей и докладов на конференциях, включая написание и редактирование текстов рукописей и тезисов конференций.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 3 печатные работы, из них 3 статьи в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.8 – элементоорганическая химия и 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на 7 российских и международных научных конференциях: Восьмая всероссийская Каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020» (Москва, 2020), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (Москва, 2021), Всероссийская научная конференция "Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней" (WSOC 2022) (Сочи, Лоо, 2022), XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2024), IX Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры 2024» (Москва, 2024), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2025» (Москва, 2025). Тезисы докладов опубликованы в сборниках и доступны на интернет-сайтах соответствующих конференций.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка используемой литературы. Работа изложена на 171 странице машинописного текста и включает 105 рисунков, 20 таблиц и список литературы из 140 наименований.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке грантов Российского научного фонда (грант № 20-13-00391-П - синтез и изучение полимеризационной активности комплексов алюминия и галлия, грант № 24-13-00202 - синтез и исследование структуры комплексов германия и олова), и гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553 – синтез функционально замещенных циклических семичленных карбонатов и получение сополимеров на их основе, главы 3 и 5 автореферата).

2. Обзор литературы

Замещенные карбонаты с разным размером цикла. Синтез, полимеризация, свойства полимеров

2.1. Пятичленные замещенные карбонаты

Пятичленные циклические карбонаты, как правило, получают взаимодействием соответствующего эпоксида с диоксидом углерода (Рисунок 1). Это является одним из способов улавливания CO_2 . [1] В качестве катализаторов используют как металлокомплексные соединения [2], так и органические соединения.

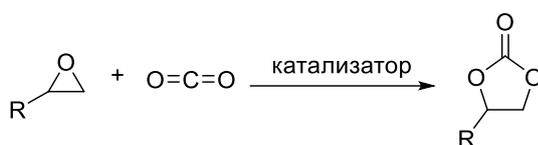


Рисунок 1. Схема синтеза пятичленныхциклических карбонатов из эпоксидов.

Такие полимеры легко полимеризуются, поэтому их получение с целью дальнейшей полимеризации не является целесообразным. Более удобным методом получения полимеров такого типа является сополимеризация эпоксидов с CO_2 или другими ангидридами кислот. [3] Сополимеры на основе пятичленных карбонатов широко применяются для создания мицелл, систем доставки лекарств, скаффолдов. [4]

2.2. Шестичленные замещенные карбонаты

Наиболее распространенным типом замещенных карбонатов являются триметиленкарбонаты. Различные сополимеры на их основе, позволяющие получать полимеры, различающиеся по своим механическим и термическим свойствам, широко применяются в медицине, системах доставки лекарств [5; 6; 7]. Наиболее удобным и широко используемым методом получения замещенных триметиленкарбонатов является циклизация соответствующего диола с этилхлорформиатом (Рисунок 2). Шестичленные циклические карбонаты способны полимеризоваться самостоятельно, однако это происходит намного медленнее, чем в случае пятичленных циклических карбонатов, и что наиболее важно, медленнее классических мономеров (ϵ -капролактона, L-лактида и триметиленкарбоната), что делает затруднительным получение сополимеров на их основе. Катализаторами полимеризации циклических карбонатов могут быть металлокомплексы, органические соединения и различные ферменты. [8; 9]

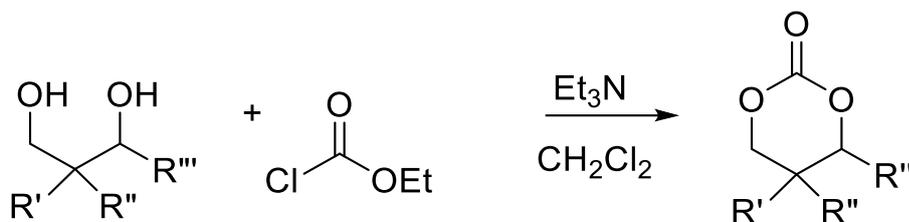


Рисунок 2. Схема получения шестичленных циклических карбонатов из диолов.

2.2.1. Алкил-замещенные шестичленные карбонаты

Простейшие метил- и диметил-замещенные шестичленные карбонаты **1** и **2** были получены по стандартной методике циклизации. Далее на основе предварительно полученного сополимера янтарной кислоты и 1,4-бутандиола были проведены реакции полимеризации с мономерами **1** и **2** при использовании $Ti(O^iPr)_4$ в качестве инициатора Рисунок(Рисунок 3). Таким образом были получены триблоксополимеры, соотношение замещенного карбоната и янтарной кислоты варьировалось и составляло 4:5 и 7:20. В полученных сополимерах содержание замещенного карбоната было ниже, чем заявленное содержание в смеси мономеров. Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C определено, что распределение звеньев карбонатов и бутиленсукцината случайное. Количество алкильных групп в замещенном карбонате почти не оказывает влияния на термические свойства сополимера [10].

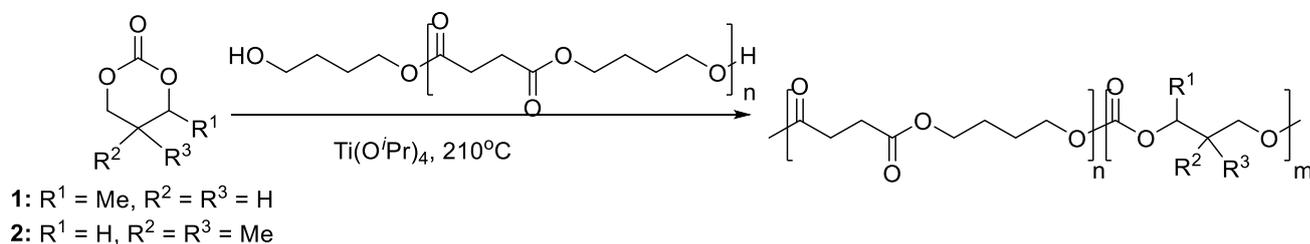
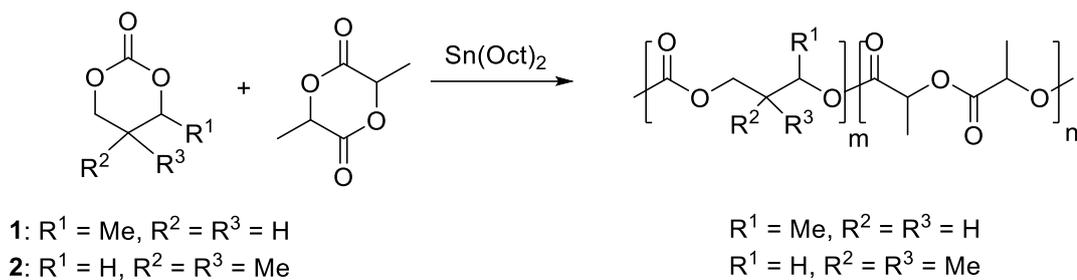
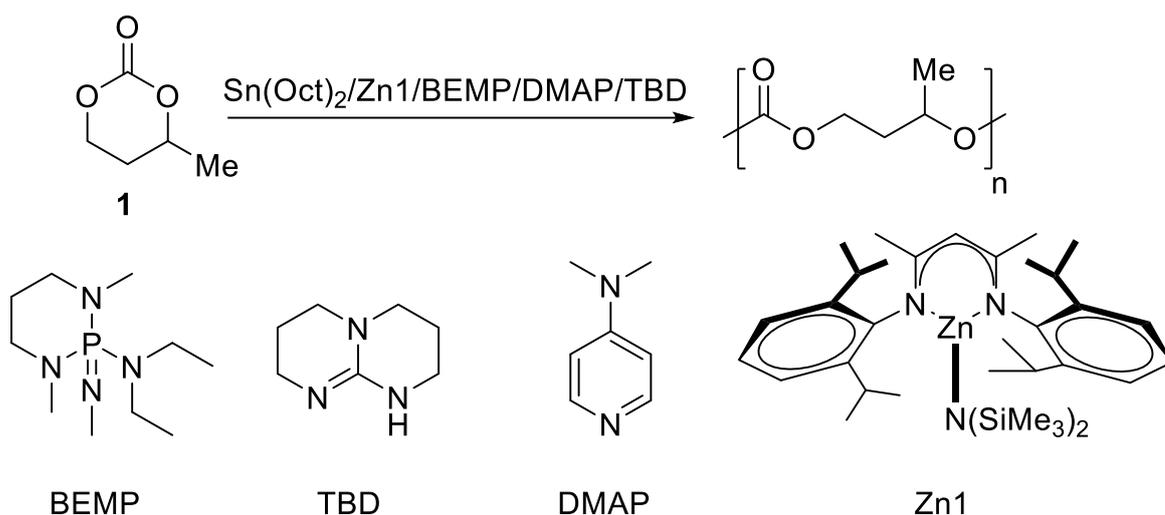


Рисунок 3. Схема синтеза мономеров **1** и **2** и их сополимеризация с бутилен сукцинатом.

Сополимеры мономеров **1** и **2** с L-лактидом были получены при полимеризации октаноатом олова (Рисунок 4) [11]. Содержание звеньев мономеров **1** и **2** варьировалось от 50 до 85 процентов. Гидрофобность сополимеров линейно увеличивается с увеличением содержания звеньев **1** и **2** в цепи. При одинаковом составе сополимеров, сополимер на основе мономера **2** обладает большей гидрофобностью по сравнению с аналогичным сополимером с мономером **1**. Все сополимеры аморфные, их температура стеклования уменьшается с увеличением содержания звеньев **1** и **2**. Сополимер на основе мономера **1** имеет более низкие температуры стеклования, по сравнению с аналогичным по составу сополимером с мономером **2**, что свидетельствует о большей гибкости сополимеров на основе мономера **1**. Также были проведены тесты по деградации полученных сополимеров. Показано, что скорость разложения для сополимеров с мономером **1** выше.

Рисунок 4. Сополимеризация мономеров **1** и **2** с L-лактидом.

Гомополимеризация мономера **1** была изучена [12] при использовании в качестве инициатора трифторметансульфоната алюминия ($\text{Al}(\text{OTf})_3$), гетеролептического комплекса цинка **Zn1** (Рисунок 5) и органических оснований (BEMP, TBD, DMAP) и бензилового спирта как соинициатора при соотношении мономер:инициатор:соинициатор равном 500:1:5. Трифлат алюминия оказался активным только при температуре выше 100°C . Тогда как **Zn1** эффективно катализирует гомополимеризацию даже при комнатной температуре. Стоит отметить, что молекулярные массы всех полимеров хорошо соотносятся с теоретическими. Полимеризации протекают контролируемым образом, так как молекулярно-массовое распределение (MMP) полимеров довольно низкое (1.12-1.56). Все гомополимеры оказались атактическими и аморфными. Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C было установлено, что **Zn1** позволяет получать полимер с высокой степенью региоселективности: мономер **1** раскрывается с наиболее затрудненной $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ связи. Также, как было сказано выше активность мономера **1** в полимеризации ниже, чем активность незамещенного триметиленкарбоната в одинаковых условиях.

Рисунок 5. Полимеризация мономера **1** различными инициаторами.

Комплексы лантана, иттрия и диспрозия (Рисунок 6) показали себя эффективными катализаторами гомополимеризации мономера **1**, а также его сополимеризации с ϵ -капролактоном ($\epsilon\text{-CL}$), полиэтиленгликолем (ПЭГ) и мономером **2**. [13] Полимеризации

проводились в течение часа, при температурах 0°C и 30°C. Соотношения мономер : инициатор варьировались от 150:1 до 1000:1. Наиболее активным оказался комплекс **La1**, во всех полимеризациях конверсия мономера **1** составила больше 90%. Активность комплексов уменьшается в ряду **La1**>**Dy1**>**Y1**. Полимеризация мономера **1** происходит по механизму “координация - внедрение” с преимущественным разрывом менее затрудненной связи C(O)-O мономера. Сополимеризация с капролактоном (соотношения **1**:CL от 20:80 до 60:40) при одновременной загрузке мономеров также была изучена при иницировании комплексами иттрия **Y1**, **Y2** и диспрозия **Dy1**. Скорость полимеризации мономера **1** выше скорости полимеризации капролактона. Однако удалось получить сополимер со случайным распределением звеньев мономеров в цепи: при изначальном соотношении мономеров 50:50 при использовании комплекса иттрия **Y1** в качестве инициатора. Также успешно были получены блок-сополимеры мономера **1** с CL и мономером **2** при последовательном добавлении мономеров в реакционную смесь. Используя комплекс иттрия **Y2**, успешно был получен триблок-сополимер на основе PEG с двумя концевыми OH-группами. Термическое поведение всех полимеров было подробно изучено. Гомополимер мономера **1** аморфный, не кристаллизуется. Случайный или блочный характер распределения звеньев в сополимерах также был подтвержден методом дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК): рандомные сополимеры не характеризуются температурой плавления, в отличие от блок-сополимеров.

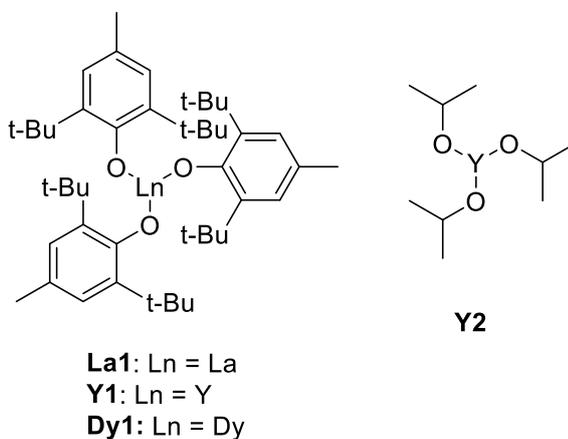


Рисунок 6. Комплексы лантанидов, используемые для проведения полимеризаций.

Гомополимеризация мономера **2** арилоксидами редкоземельных металлов (Рисунок 6) также была изучена [14]. Наиболее активным, как и в случае мономера **1**, оказался комплекс лантана **La1**. Конверсии больше 90% можно достичь за 15 минут даже при температуре 0°C. Гомополимер был исследован методом ДСК с двумя циклами нагревания. В первом цикле полимер имел две температуры плавления, а во втором цикле только одну, что свидетельствует о наличии трех кристаллических модификаций данного гомополимера.

В статье [15] были получены мономеры **2** и **3** (Рисунок 7). Высокомолекулярные гомополимеры на основе этих мономеров были получены методом анионной полимеризации с раскрытием цикла при использовании *трет*-бутилата калия в качестве инициатора в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) при температуре 0°C за 1 час. Мономер **2** имеет несколько большую скорость полимеризации по сравнению с мономером **3**. Отмечено, что конверсия не достигает 100%, а в реакционной смеси наблюдается равновесие мономер/полимер. Термические свойства полимеров изучены не были.

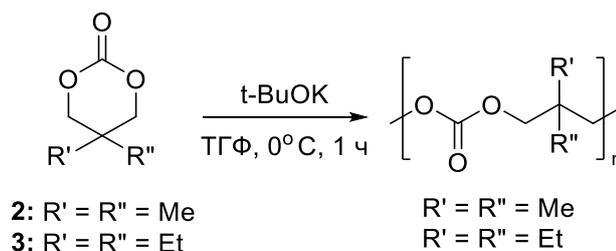


Рисунок 7. Схема получения полимера

Полимеризация мономера **2** проводилась комплексами лютеция **Lu1-Lu6** (Рисунок 8) [16] при комнатной температуре без соинициатора. Все комплексы обеспечивают конверсию мономера 95% за 30 минут. Но на начальном этапе проведения полимеризации (10 и 15 минут) алкильные (**Lu1, Lu2**) и гуанидиновые (**Lu5, Lu6**) комплексы оказались активнее амидных (**Lu3, Lu4**). Неожиданным оказался результат исследования полученных полимеров методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ). Все полимеры имеют бимодальное распределение. Это свидетельствует о том, что полимеризация одновременно протекает по двум конкурентным путям из-за наличия двух активных центров в составе комплекса. Также в работе детально обсуждается механизм протекания полимеризации: стадии иницирования и развития цепи, а также образование концевых групп в полимере.

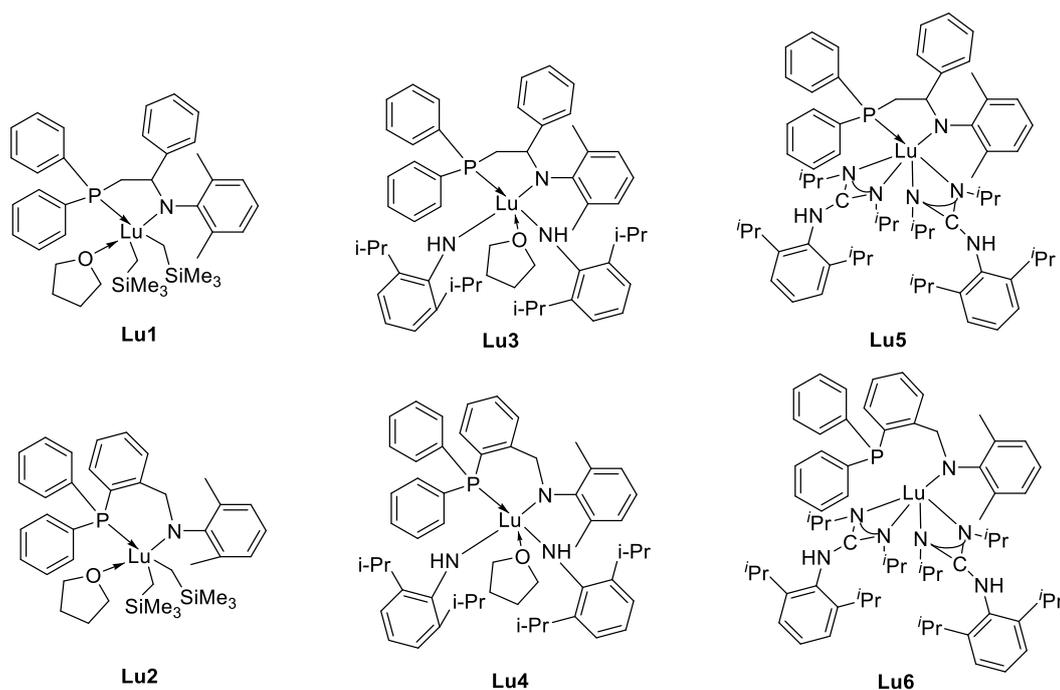


Рисунок 8. Инициаторы на основе лютеция.

Диметокси-замещенный карбонат **4** был получен из дигидроксиацетондимера (Рисунок 9). Гомополимеры при различных соотношениях мономер/инициатор (100:1, 200:1, 400:1) на его основе были получены при использовании октаноата олова, конверсия за два часа составила 100%. Далее было проведено удаление ацетальной защиты трифторуксусной кислотой с получением поли(2-оксипропиленкарбонат). Полученный гомополимер обладает необычайно высокой температурой стеклования (37°C), нехарактерной для аналогичных полимеров [17]. Также был получен поли(МПЭГ-блок-2,2-диметокси-1,3-пропилен карбонат) с разными соотношением исходных МПЭГ и мономера **4** (5000:3000, 5000:5000, 5000:10000). Далее с полученных сополимеров была удалена ацетальная защита и получены поли(МПЭГ-блок-2-оксипропилен карбонаты) [18]. Исследование сополимеров методом ДСК показало, что увеличение доли звеньев мономера **4** в сополимере приводит к снижению температуры плавления и энтальпии плавления сравнению с чистым МПЭГ ($T_{пл} = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\Delta H = 172\text{ Дж/г}$). Эта тенденция сохраняется по мере увеличения длины звеньев мономера **4**. Температура стеклования не наблюдалась ни для одного из блок-сополимеров.

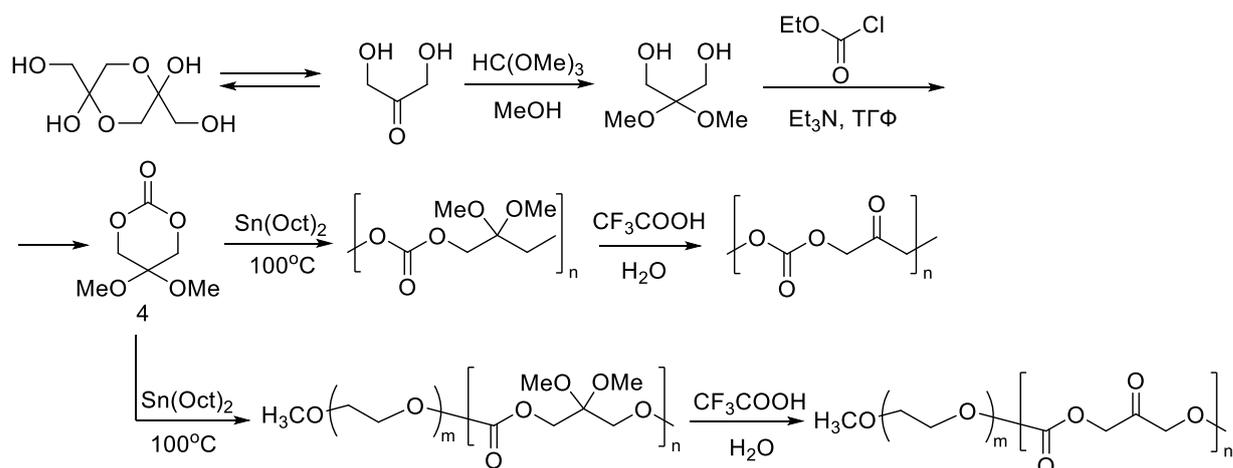


Рисунок 9. Схема синтеза диметокси-замещенного карбоната **4** и его гомо- и сополимеризации.

Также мономер **4** был исследован в гомополимеризации комплексом цинка **Zn1** (Рисунок 5), трифлатом алюминия и различными органокатализаторами (Рисунок 10). [19] Гомополимер с наибольшей молекулярной массой ($M_n = 70000$ г/моль) был получен при 90°C при использовании эквимольного количества комплекса **Zn1** и бензилового спирта в качестве инициатора и соинициатора. Показано, что полученный гомополимер с $M_n = 38800$ г/моль – аморфный, характеризуется только температурой стеклования (38.5°C). Не смотря на свою аморфную природу, по механическим свойствам данный гомополимер больше близок к полилактиду с близкой молекулярной массой.

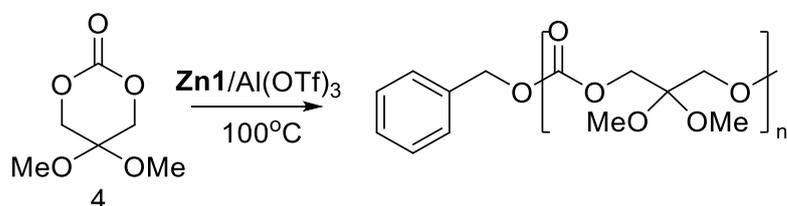


Рисунок 10. Гомополимеризация мономера **4**.

Спиро-бициклический карбонат **5** был исследован в полимеризации различными катализаторами: метилалюминоксаном (МАО), *изо*-бутилалюминоксаном (ИБАО), хлоридом трибутилолова, дихлоридом дибутилолова, трихлоридом бутилолова, трибутилметоксиоловом, дибутилдиметоксиоловом, диэтилцинком и смесью диэтилцинка и воды (Рисунок 11). Полимеризации проводились в массе при температуре 90°C при одинаковом соотношении мономера/инициатор 100/1. Самым активным инициатором оказался диэтилцинк, давая полимер с количественным выходом через 2 часа. Такую же активность показала и смесь $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$, однако молекулярно-массовые характеристики полимера в данном случае хуже: $M_n = 106000$ г/моль против 240000 г/моль в случае ZnEt_2 , ММР 3.08 против 1.8 в случае ZnEt_2 . Катализаторы на основе алюминия (МАО и ИБАО) также показали умеренную активность: через два часа конверсия мономера составила 88% (МАО) и 66% (ИБАО). Эти полимеры также

характеризуются умеренными молекулярными массами (около 80000 г/моль). Катализаторы на основе олова продемонстрировали гораздо меньшую активность по отношению к мономеру **5**. Лучшую активность из них показал BuSnCl_3 , давая конверсию 93% через 48 часов. Уменьшение количества атомов хлора в молекулах $\text{Bu}_{4-n}\text{SnCl}_n$ приводит к падению активности инициатора. Влияние времени реакции на характеристики получаемых полимеров было исследовано на примере MAO и ИБАО. При увеличении времени проведения полимеризации с 1 часа до 8 часов конверсия полимера и его молекулярная масса возрастают. Однако при дальнейшем увеличении времени полимеризации до 24 часов происходит своего рода затухание полимеризации, конверсия мономера почти перестает возрастать, а его молекулярная масса падает. По-видимому, происходит термическая и/ли каталитическая деградация полимеров. Влияние соотношения мономер/инициатор было изучено на примере ZnEt_2 и $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$. Конверсия мономера при использовании ZnEt_2 падает от 100% до 80% при увеличении соотношения мономер/инициатор от 100/1 до 800/1. Однако молекулярная масса полимера все равно остается высокой (около 200000 г/моль). Увеличение соотношения мономер/инициатор при использовании $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ (от 400/1 до 800/1) приводит к резкому падению конверсии мономера (от 98% до 33%). Увеличение соотношения мономер/инициатор при использовании $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ (от 100/1 до 400/1) приводит к увеличению молекулярной массы полимера (от 106000 г/моль до 276000 г/моль) и уменьшению ММР (от 3.0 до 1.8). Авторы связывают это с уменьшением количества активных центров инициатора в виду его частичного гидролиза. Пленки полимеров, изготовленные методом литья под давлением, были изучены методами ДСК и термогравиметрического анализа (ТГА). Полимер с молекулярной массой 142000 г/моль - аморфный, имеет температуру стеклования 16°C. Температура разложения данного полимера составила 300°C. [20]

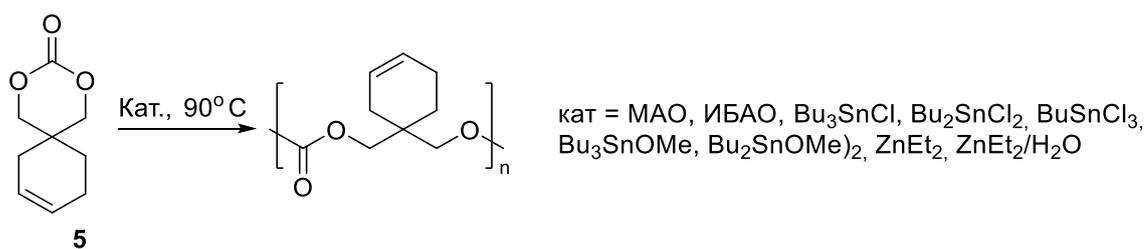


Рисунок 11. Гомополимеризация мономера **5**.

Разница в способности циклических карбонатов к полимеризации была показана на примере мономера **6**. [21] Он представляет собой бифункциональный карбонат с пяти- и шестичленными циклами. Полимеризация проводилась при использовании 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) в качестве инициатора при 50°C, 60°C, 70°C (Рисунок 12). Полимеризация протекает селективно по шестичленному циклу, пятичленный цикл остается неизменным. Это предоставляет возможность к дальнейшей пост-полимеризационной модификации полимера. Во всех трех случаях конверсия остается постоянной после 10 часов

полимеризации и не превышает 50%. Однако, при повышении температуры, конверсия мономера **6** уменьшается. Это связано с равновесным механизмом протекания полимеризации. Также было исследовано влияние исходной концентрации мономера на скорость протекания полимеризации. Обнаружено, что быстрее всего протекает полимеризация, протекающая в наиболее концентрированном растворе. Также показано, что полимер способен к деполимеризации под действием ДБУ в условиях, аналогичным условиям протекания полимеризации.

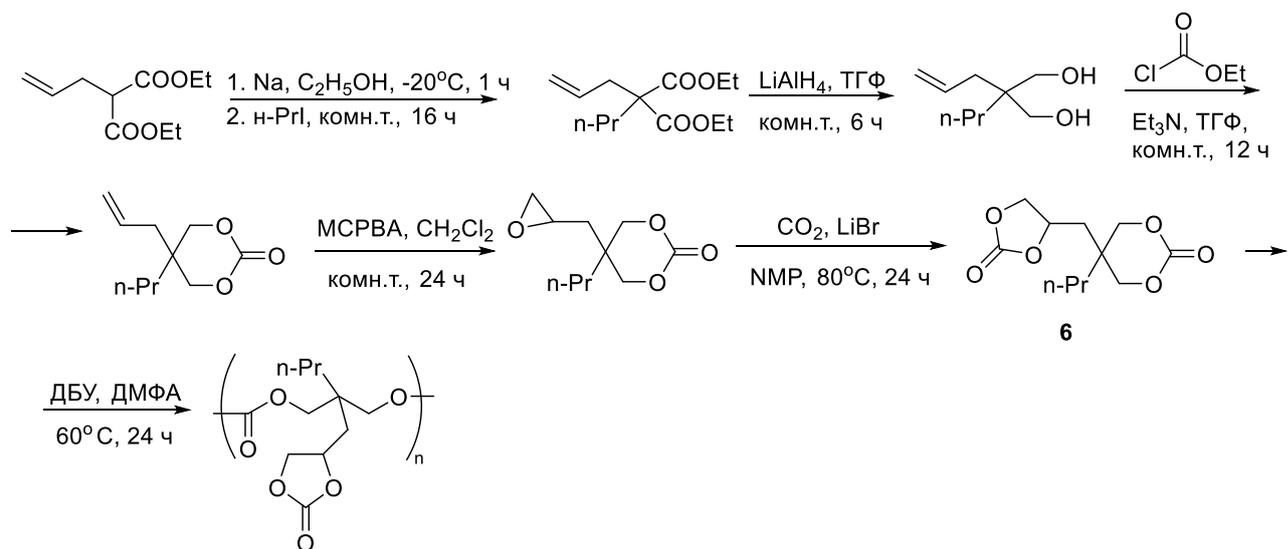


Рисунок 12. Получение бифункционального карбоната **6** и его гомополимеризация.

Взаимодействием карбоната **7** с меркаптоэтанолаом был получен карбонат **8** (Рисунок 13). Полимеризации **8** проводились бисоктаноатом олова, ДБУ и 4-диметиламинопиридином (ДМАП). Активности катализаторов при различных температурах (60°C, 80°C, 110°C), соотношении мономер/катализатор (200:1, 400:1) и растворителях (толуол, хлороформ, без растворителя) оказались одинаковыми. Полимеры, полученные при 80°C и 110°C, оказались нерастворимыми в органических растворителях. Авторы предполагают, что это связано с протеканием реакций сшивки, протекающих по механизму переэтерификации. Поэтому исследование методом ГПХ было проведено только для полимеров, полученных при 60°C. Молекулярная масса полимеров оказалась значительно ниже теоретической. Получение линейного полимера с данной функциональной группой посредством полимеризации соответствующего мономера **8** оказалось невозможным. Получен такой полимер был полимеризацией мономера **7** и его постполимеризационной модификацией - реакцией с меркаптоэтанолаом под действием УФ облучения. [22]

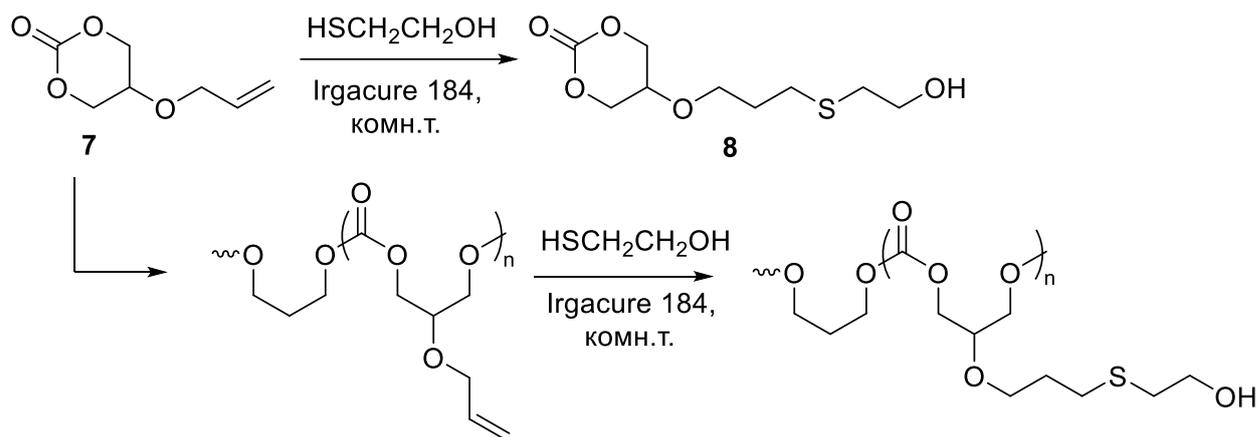
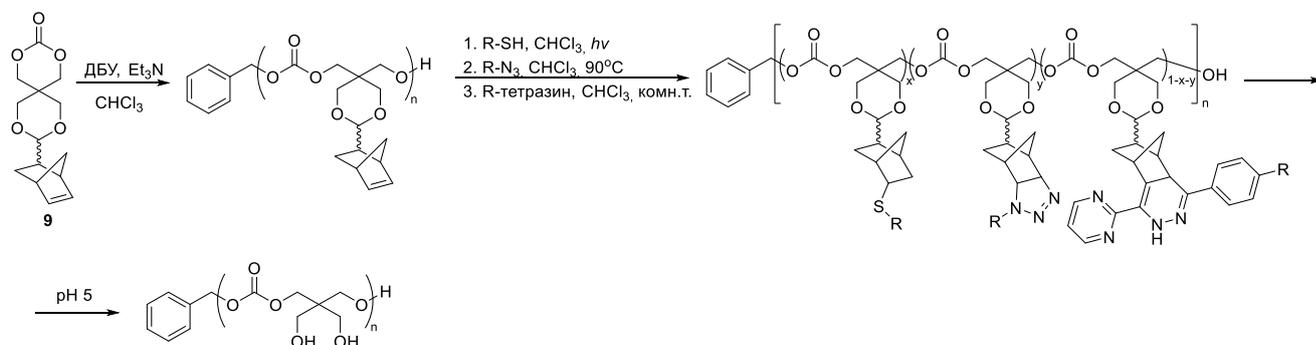
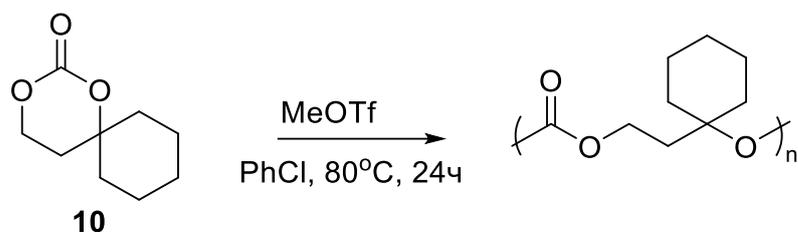


Рисунок 13. Получение сера-содержащего полимера.

Гомополимер на основе циклического карбоната **9** был получен при использовании ДБУ при комнатной температуре (Рисунок 14). Гомополимер был получен полимеризацией при помощи ДБУ в присутствии бензилового спирта [23]. Также была показана возможность различной пост-полимерной модификации полимера. Были проведены реакции с тиолом, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения с алкилазидом и реакция Дильса-Альдера. Дегградации полимера в ходе данных реакций не наблюдалось. Полученные полимеры были обработаны соляной кислотой в растворе этанола, что привело к гидролизу ацетальной связи и получению полимера со свободными ОН-группами. Удаление ацетальной защиты проходит полностью и сопровождается уменьшением молекулярной массы полимера и незначительным увеличением его ММР.

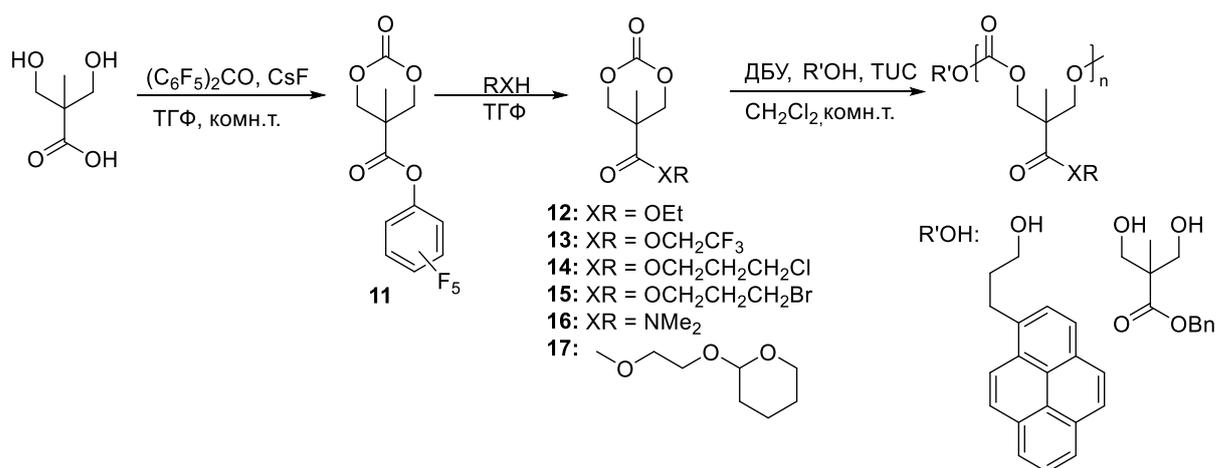
Рисунок 14. Схема синтеза мономера **9**, его полимеризации и постполимеризационной модификации

Спиро-циклический карбонат **10** был заполимеризован метиловым эфиром трифторметансульфоновой кислоты (Рисунок 15). Конверсия мономера составила 58% за 24 часа. Доля звеньев – продуктов декарбоксилирования – составила 19%. Молекулярно-массовое распределение равно 1.53, что указывает на контролируемый характер полимеризации, несмотря на частичное протекание декарбоксилирования. [24] Метилиодид не катализирует полимеризацию **10** даже в жестких условиях (в массе, при температуре 120°C).

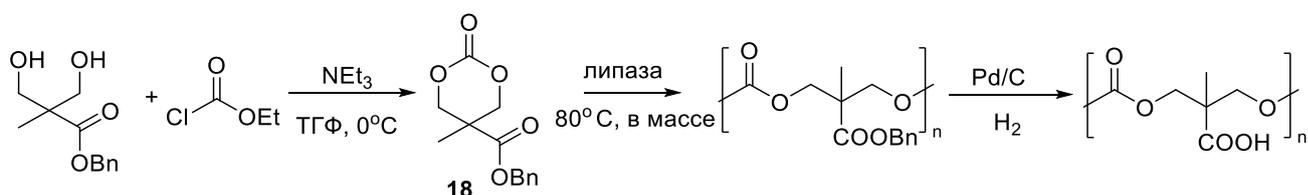
Рисунок 15. Полимеризация мономера **10**.

2.2.2. Шестичленные карбонаты с карбоксильными и арильными группами

Была разработана новая методика получения карбонатов с модифицированной сложноэфирной группой **12-17** (Рисунок 16). Промежуточным соединением является пентафторфенил-содержащий карбонат **11**. На основе данных мономеров при использовании ДБУ, спиртов и N-[3,5-бис(трифторметил)фенил]-N'-[(1R,2R)-2-(диметиламино)циклогексил] тиомочевины (TUC) были получены гомополимеры с молекулярными массами, близкими к теоретическим [25]. Полимеризация протекает контролируемым образом, ММР не превышает 1.45.

Рисунок 16. Схема получения мономеров **11-17** и их гомополимеризации.

Семь различных липаз были исследованы в качестве катализаторов гомополимеризации мономера **18**. [26] Наибольшую активность и возможность получения полимера с большей молекулярной массой показала липаза из *Pseudomonas fluorescens*, однако ММР в данном случае было наивысшим (1.65). Далее была проведена реакция удаления бензильной защитной группы с получением полимера со свободными карбоксильными группами (Рисунок 15). Это открывает путь для проведения различных реакций с получением модифицированных полимеров.

Рисунок 17. Схема получения мономера **18** и его гомополимеризации.

Сополимеры мономера **18** с лактидом в соотношениях (30:70, 20:80, 10:90) были получены при иницировании октаноатом олова (Рисунок 18). [27] Полимеризации проводились при температуре 110°C в течение 24 часов. Для удаления бензилокси-защитной группы с карбоксильной группы была проведена реакция гидрогенолиза при помощи водорода и гидроксида палладия на угле в хлороформе. Термические и механические свойства сополимеров изучены не были. Далее по карбоксильной группе сополимера была проведена реакция с гепарином.

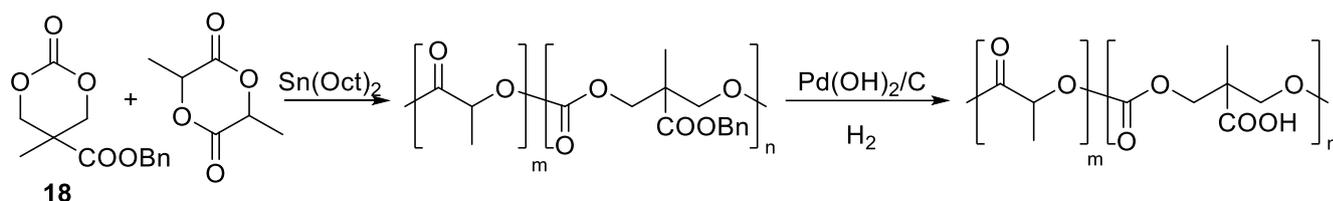


Рисунок 18. Сополимеризация мономера **18** с лактидом.

Гомополимеризация мономера **18** и его сополимеризация с L-лактидом также была исследована при катализе бис(триметилсилиламид)цинка в смеси с *изо*-пропанолом при комнатной температуре (Рисунок 19) [28]. При комнатной температуре бис(триметилсилиламид)цинка дает гомополимер мономера **18** с выходом 80% через 10 часов. Были получены как блок-, так и случайный сополимер L-лактида и **18**. Распределение звеньев мономеров по цепи подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и ГПХ. Механические и термические характеристики полученных сополимеров не изучались.

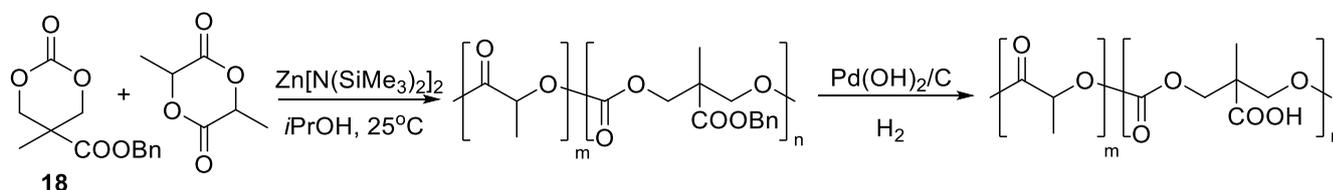


Рисунок 19. Сополимеризация мономера **18** с лактидом и удаление защитной группы.

Гомополимеризация мономера **18** и его сополимеризация с триметиленкарбонатом с последующим удалением бензильной защитной группы была проведена в работе [29] (Рисунок 20). Полимеризации проводились в течение 72 часов в массе при 80°C. В качестве инициатора использовалось эквивалентное количество фермента *Pseudomonas fluorescens*. Содержание **18** в исходной смеси мономеров менялось от 10 до 80 процентов. Все сополимеры (кроме сополимера с 10% мономера **18**) обладают молекулярно-массовым распределением больше 2.0. Это свидетельствует о хаотичном характере протекания сополимеризации. Содержание звеньев мономера **18** в сополимерах было выше его содержания в исходной смеси мономеров. Это говорит о более высокой скорости полимеризации мономера **18**, чем триметиленкарбоната. Ни один из полученных полимеров не является кристаллическим, так как ни один из них не обладает температурой плавления. Гомополимер мономера **18** характеризуется температурой стеклования

2.5°C. Температура стеклования сополимеров уменьшается с увеличением содержания триметиленкарбоната в цепи сополимера, для поли(триметиленкарбоната) достигая -29.8°C. Удаление защитной группы потребовало подбора условий: использование палладия на угле в различных растворителях (этилацетат, ацетон, циклогексан) не приводило к желаемым результатам. Однако использование гидроксида палладия на угле за 48 часов привело к удалению защитной группы с конверсией 92%. В ходе реакции гидрогенолиза деградация полимера не наблюдалась.

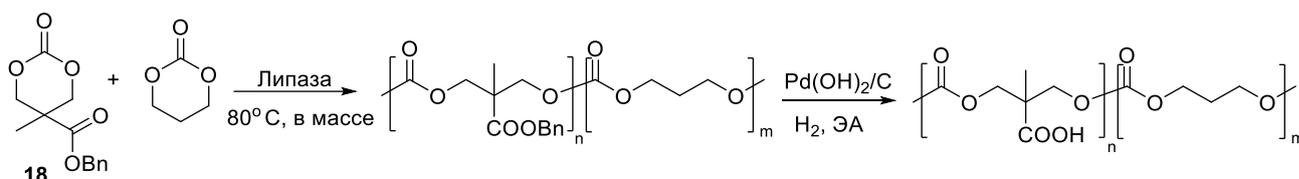


Рисунок 20. Сополимеризация **18** с триметиленкарбонатом.

Сополимеризация мономера **18** с L-LA и метиловым эфиром полиэтиленгликоля МПЭГ(2000)/МПЭГ(5000) проводилась в массе при температуре 100°C в течение 24 часов, в качестве инициатора использовался диэтилцинк (Рисунок 21). Содержание мономера **18** в исходной смеси мономеров (**18** + L-LA) варьировалось от 10 до 50%. Содержание звеньев мономера **18** в сополимерах составило от 7.4 до 41.9%. Термические свойства сополимеров изучались методом ДСК. Все сополимеры обладают только температурой стеклования в отличие от полилактида и полиэтиленгликоля, которые являются кристаллическими. Это свидетельствует о случайном распределении звеньев мономера **18** относительно звеньев L-LA. Температура стеклования уменьшается с увеличением содержания звеньев мономера **18** в цепи сополимера (от 44.4°C до 25.9°C). Также было проведено удаление защиты с использованием водорода и гидроксида палладия на угле в этилацетате с сополимером, содержащим 7.6 % звеньев мономера **18**. Температура стеклования сополимера со свободными -COOH группами выше, чем температура стеклования сополимера до удаления защитной группы (48.2>43.2°C).[30]

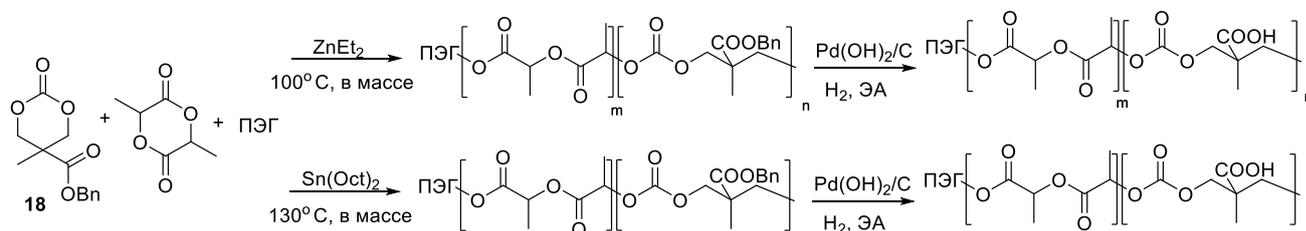


Рисунок 21. Сополимеризация **18**, L-лактида и МПЭГ.

Сополимеризация **18**, L-LA и МПЭГ также проводилась при использовании бисоктаноата олова в течение 24 часов при 130°C (Рисунок 21). [31] Содержание **18** в смеси составляло 10%, 20% и 40%. Молекулярная масса сополимеров уменьшается, а их молекулярно-массовое распределение увеличивается с увеличением содержания звеньев мономера **18** в цепи (6228,

26384, 5694 и 1.37, 1.40 и 1.51 для сополимеров с содержанием 10%, 20%, 40% соответственно). На кривых ДСК для всех сополимеров наблюдался один пик, соответствующий плавлению блока ПЭГ, который, по-видимому, немного смещался в сторону более высоких температур с увеличением содержания карбоната **18**: 52.1, 52.9 и 53.8°C для 10, 20 и 40% соответственно.

Родственные сополимеры были получены в аналогичных условиях, однако содержание звеньев мономера **18** в сополимерах составило 2.5% и 4.0% (Рисунок 22). После удаления защитной группы сополимеры со свободными -COOH группами вводились в реакции с противоопухолевыми препаратами доцетакселом и аргинилглициласпарагиновой кислотой.[32]

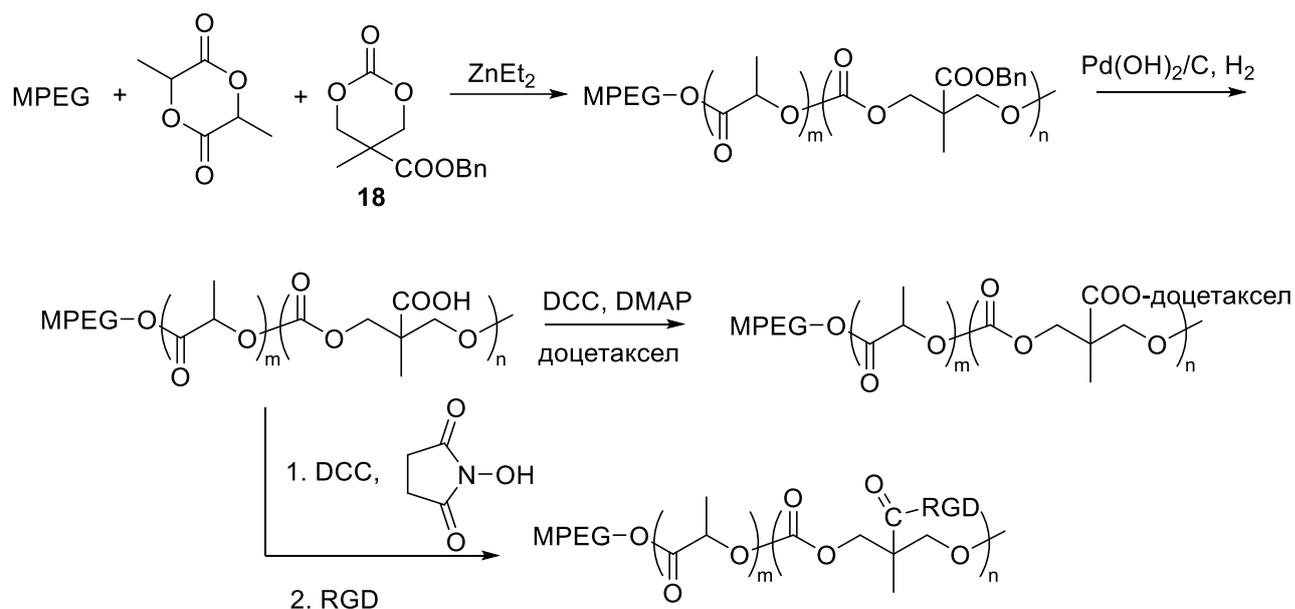


Рисунок 22. Сополимеризация **18** с L-LA, МПЭГ и дальнейшая модификация сополимеров.

Блок-сополимеры мономера **18** и метилового эфира полиэтиленгликоля (МПЭГ) в разных соотношениях были получены при использовании ДБУ как инициатора (Рисунок 23). [33] При увеличении количества звеньев мономера **18** молекулярная масса сополимеров предсказуемо увеличивалась. Молекулярно-массовое распределение при этом увеличивается незначительно. Температура плавления увеличивается с уменьшением длины гидрофобного блока поли(**18**) с 30 до 8 звеньев (от 49.5 до 53.4°C). Кроме того, сополимер с наибольшей длиной блока поли(**18**) имеет температуру стеклования -35.7°C , что указывает на то, что он представляет собой полукристаллический полимер с аморфными и кристаллическими блоками.

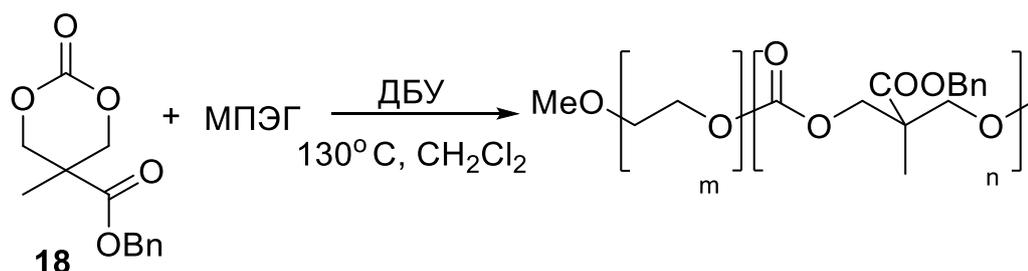


Рисунок 23. Сополимеризация **18** и МПЭГ.

Сополимеры с различным содержанием мономера **18** (10, 20, 30%) с L-лактидом были получены при использовании замещенной тиомочевины (R,R-TUC) как инициатора и пиренбутанола (ПБ) как соинициатора (Рисунок 24). [34] Полимеризации проводились при комнатной температуре в растворе дихлорметана в течение 7-12 дней. Сополимеризации протекают контролируемым образом, о чем свидетельствуют данные ГПХ: молекулярно-массовое распределение всех сополимеров не превышает 1.4. Молярное содержание звеньев мономера **18** в полученных сополимерах незначительно ниже исходного содержания **18** в смеси мономеров. Пиренильная концевая группа позволяет определить содержание звеньев мономеров в цепи по спектру ^1H ЯМР. Удаление защиты при использовании палладия на угле также приводит и к восстановлению перенильной концевой группы.

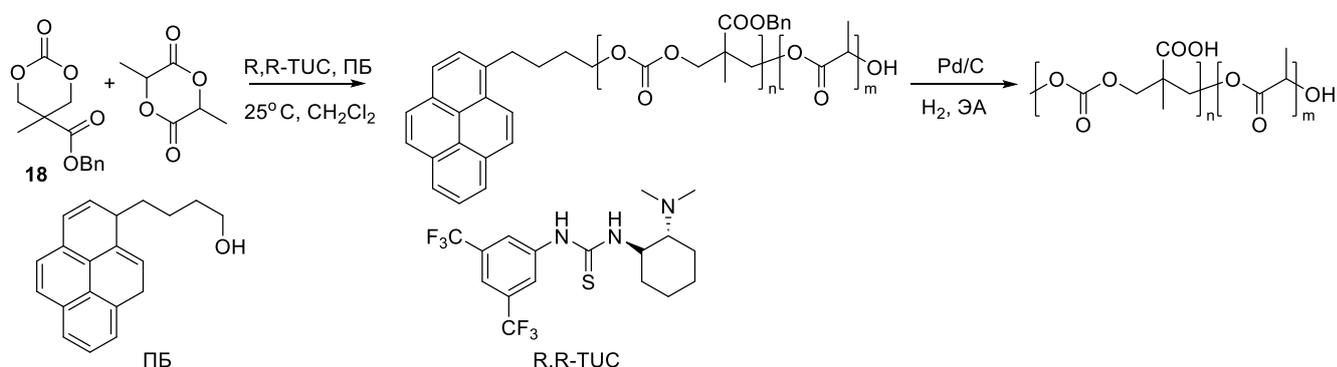


Рисунок 24. Сополимеризация **18** с L-лактидом.

Сополимеризация мономера **18** с капролактоном бисоктаоатом олова и трис-изо-пропоксидом алюминия была проведена (Рисунок 25) [35]. Кристалличность сополимеров снижалась при увеличении содержания мономера в цепи. При увеличении соотношения мономер/инициатор увеличивается и молекулярная масса получаемых сополимеров. Сополимеры с лактидом также были получены при использовании октаоата олова. Температура проведения реакции полимеризации имела решающее значение для получения растворимых полимеров. Было обнаружено, что при температурах полимеризации в массе, больших или равных 135 °С, бензильная защитная группа становится восприимчивой к переэтерификации, а образующаяся концевая карбонатная группа становится реакционноспособной и возникает конкурирующий процесс сшивки полимера. Полимеры, полученные при температуре меньше 135 °С, полностью растворимы в органических растворителях. После удаления бензильной защитной группы сополимеры мономера с капролактоном и лактидом становятся нерастворимыми в хлороформе, однако добавление ДМСО решает эту проблему. Сополимеры с незащищенными карбоксильными группами обладают более высокими температурами стеклования, чем их защищенные аналоги. Это обусловлено ограничением подвижности полимерных цепей из-за наличия свободных карбоксильных групп.

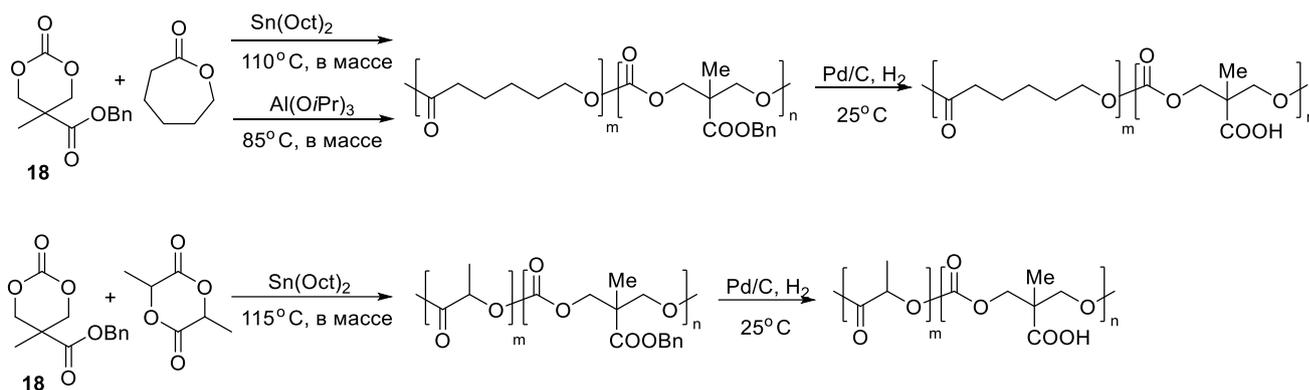


Рисунок. 25. Сополимеризация **18** с капролактоном и лактидом.

Гомополимер мономера **18** был получен при полимеризации раскрытием цикла с использованием ДБУ и бензилового спирта. [36] Было отмечено, что молекулярная масса существенно не увеличилась после 6 часов реакции, в то время как молекулярно-массовое распределение увеличилось. Авторы объясняют это возможным протеканием конкурирующих реакций деполимеризации. Удаление защиты проводилось с использованием описанных выше реагентов. Молекулярные массы полимеров после удаления защиты оказались близки к теоретическим, то есть процессы деградации полимеров не наблюдались. После удаления защиты полимеры становятся белыми полукристаллическими порошками, у которых детектируется температура плавления, в отличие от защищенных полимеров. Однако температурная стабильность полимеров после удаления защиты не изменилась: и до, и после удаления защитной группы полимеры начинают разлагаться при температуре около 210°C.

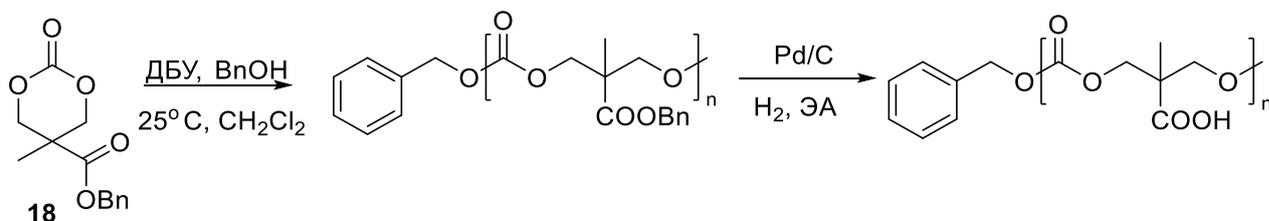


Рисунок 26. Гомополимеризация **18** с последующим удалением защитной группы.

Сополимеризация мономера **19** с лактидом проводилась при температуре 130°C в массе в течение 20 часов при использовании диэтилцинка в качестве инициатора при различных соотношениях мономеров (от 5% до 40% замещенного карбоната) (Рисунок 27). [37] Содержание фрагментов замещенного карбоната в полимере близко к исходному соотношению мономеров. Анализ спектров ЯМР полученных сополимеров показывает, что получившиеся сополимеры статистические. С увеличением содержания замещенного карбоната **19** в смеси температура стеклования сополимера уменьшается. Лишь для сополимера с 5% содержанием звеньев замещенного карбоната **19** была определена температура плавления (149°C). С увеличением доли замещенного карбоната **19** уменьшается степень кристалличности полимера. Удаление бензильной защитной группы проводилось под действием УФ-излучения. По данным ГПХ

значительного уменьшения молекулярной массы сополимера и увеличения молекулярно-массового распределения не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии деградации полимеров во время удаления защитной группы.

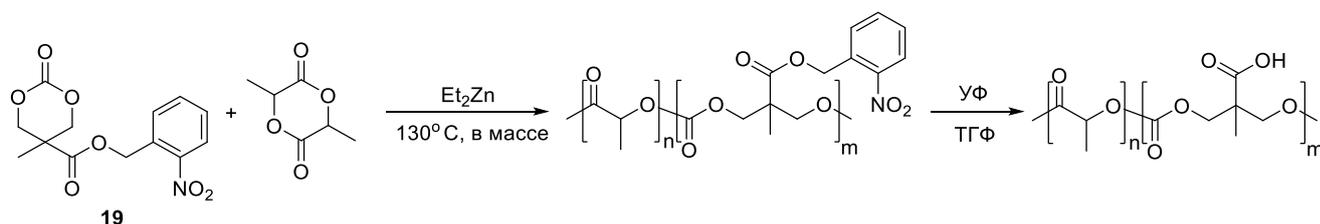


Рисунок 27. Сополимеризация мономера **19** с L-лактидом.

Были получены два циклических карбоната, содержащих в своем составе сложноэфирную группу **11** и **12** [38]. Гомополимеризация данных мономеров проводилась под действием бисоктаноата олова в массе при температуре 80°C. Соотношение мономер/инициатора составляло 50/10 и 100/1. Наибольшая молекулярная масса достигалась при времени полимеризации 16 часов. При увеличении времени полимеризации молекулярная масса резко уменьшалась в обоих случаях, по-видимому, из-за термической деградации полимеров. При уменьшении соотношения мономер/инициатор до 50/1 в случае мономера ее реакция полимеризации не протекала вовсе. При увеличении соотношения до 200/1 и 800/1 реакционная смесь представляла собой гель. Такие гелеобразные сшитые полимеры нерастворимы в органических растворителях и воде, но могут частично набухать в дихлорметане, хлороформе и ДМСО. Гомополимеры не являются кристаллическими, так как не обладают температурой плавления. Они характеризуются только температурами стеклования: для поли(**11**) 13°C и поли(**12**) -11°C. Также были изучены скорости деградации полимеров в фосфатном буфере. Поли(**11**) деградирует быстрее, чем поли(**12**): через 24 дня деградации потеря веса поли(**11**) составила 13%, тогда как потеря веса поли(**12**) – всего 2.4%. Вероятно, это связано с относительно большей гидрофобностью этоксикарбонильной боковой группы по сравнению с метоксикарбонильной группой.

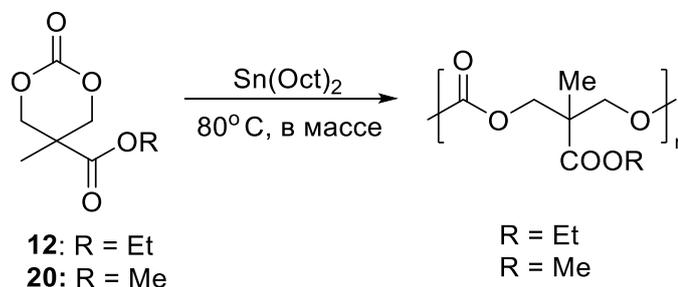
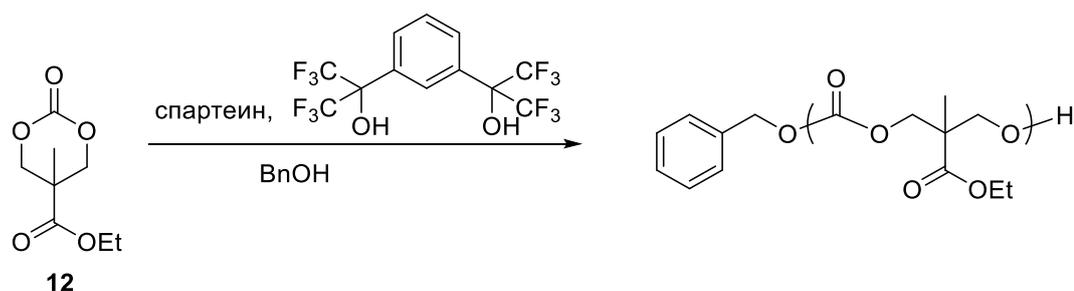
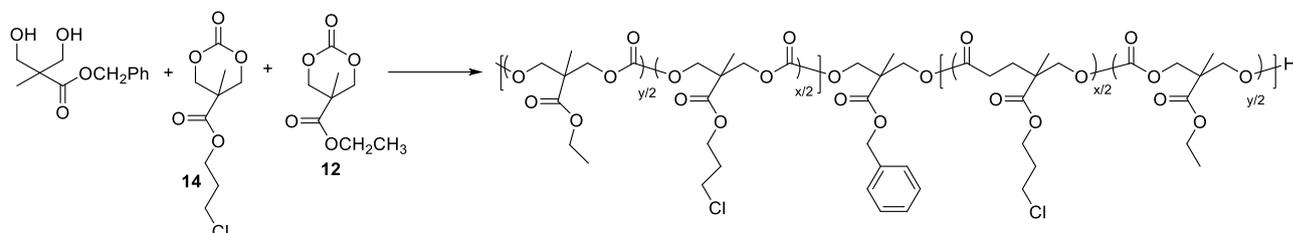


Рисунок 28. Гомополимеризация мономеров **12** и **20**.

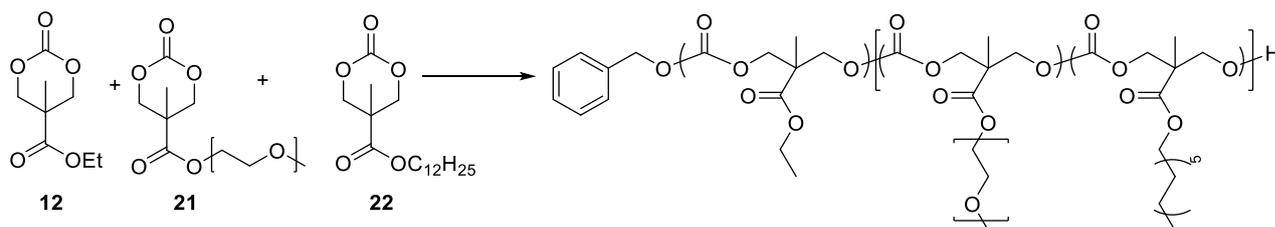
Гомополимер мономера **12** был получен при использовании органокатализатора (Рисунок 29). [39] Полимеризация протекает контролируемым образом, при температуре 50°C в дихлорметане.

Рисунок 29. Гомополимеризация мономера **20**.

Различные триблоксополимеры были получены на основе карбонатов **12** и **14** со сложноэфирными группами (Рисунок 30). [40] Образующийся сополимер – случайный, звенья мономеров распределены по цепи равномерно. Такие сополимеры могут вступать в реакцию с различными аминами, что делает их перспективными для “прививки” в их боковые цепи различных биологически активных соединений, содержащих в своем составе амино-группу. Благодаря своей амифильности сополимер способны образовывать мицеллы разных размеров.

Рисунок 30. Сополимеризация мономеров **12** и **14**.

Все триблоксополимеры отличаются низким молекулярно-массовым распределением, что говорит о контролируемом характере протекания полимеризации. Мицеллы, образующиеся из данных блоксополимеров являются термочувствительными, их поведение было изучено методом турбодиметрии.[41]

Рисунок 31. Сополимеризация мономеров **12**, **21** и **22**.

Триблоксополимер на основе МПЭГ и мономеров **12** и **18**, а также содержащего в боковой цепи фрагмент мочевины мономера **23**, был получен (Рисунок 32). Данные сополимеры также являются амфифильными, что способствует самопроизвольному образованию мицелл в водных растворах. Данное свойство позволяет использовать такие сополимеры для инкапсулирования различных лекарственных соединений. [42]

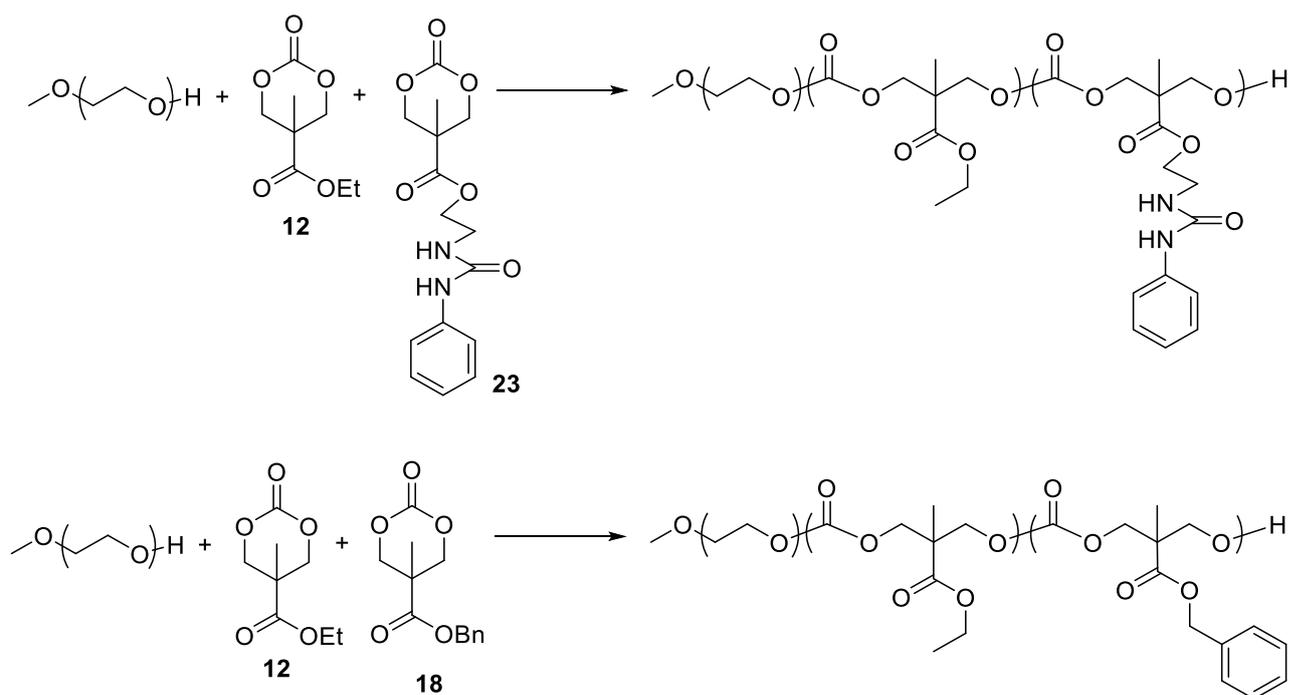


Рисунок 32. Получение амфифильных триблоксополимеров с различными группами в боковой цепи.

Сополимеризация мономеров **26** и **25** (Рисунок 33), содержащего гуанидиновый остаток, была проведена при участии сополимера поли(этиленоксид)- α,ω -метилкарбокситриметилен карбоната. [43] В качестве катализаторов использовались 2,2-бис(метил)-3-метил-3-карбокситриметилен, ДБУ и тиомочевина. Реакцию проводили при комнатной температуре в растворе хлористого метилена. Так был получен гидрогель, который обрабатывался трифторуксусной кислотой для удаления защитных групп.

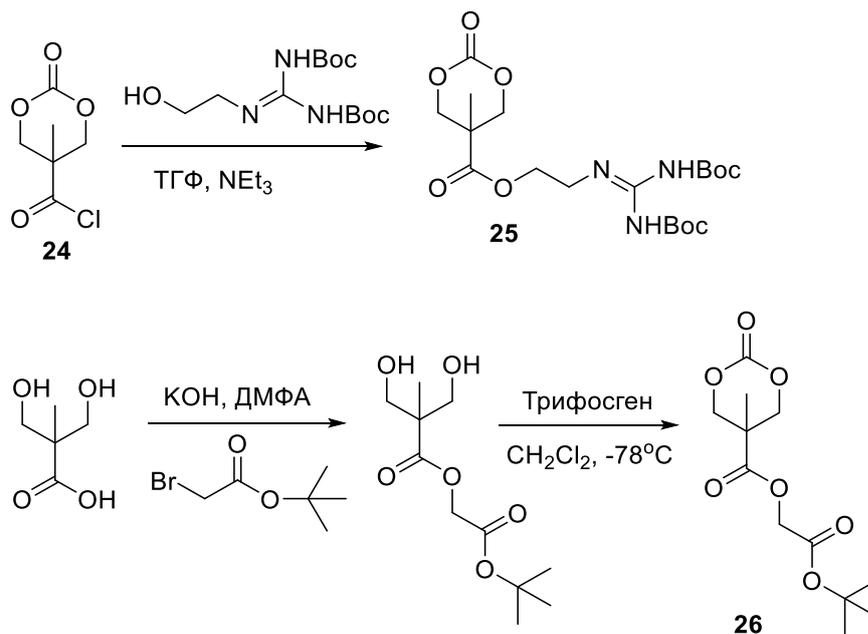


Рисунок 33. Получение карбонатов **25** и **26**.

Амфифильный графт-блоксополимер был получен из мономера **2**, поликапролактона и мономера **21**, содержащего в боковой цепи остаток полиэтиленгликоля (Рисунок 34). [44] Гидрофобные свойства проявляют поликарбонаты и поликапролактоны, а гидрофильность обеспечивает полиэтиленгликоль в боковой цепи сополимера. Молекулярные массы сополимеров оказались выше теоретических, с молекулярно-массовым распределением (ММР) от 1.72 до 2.05. Данные сополимеры самопроизвольно образуют мицеллы в водном растворе. Размер мицелл увеличивается с увеличением длины гидрофобного блока, а также с увеличением молекулярной массы всего сополимера.

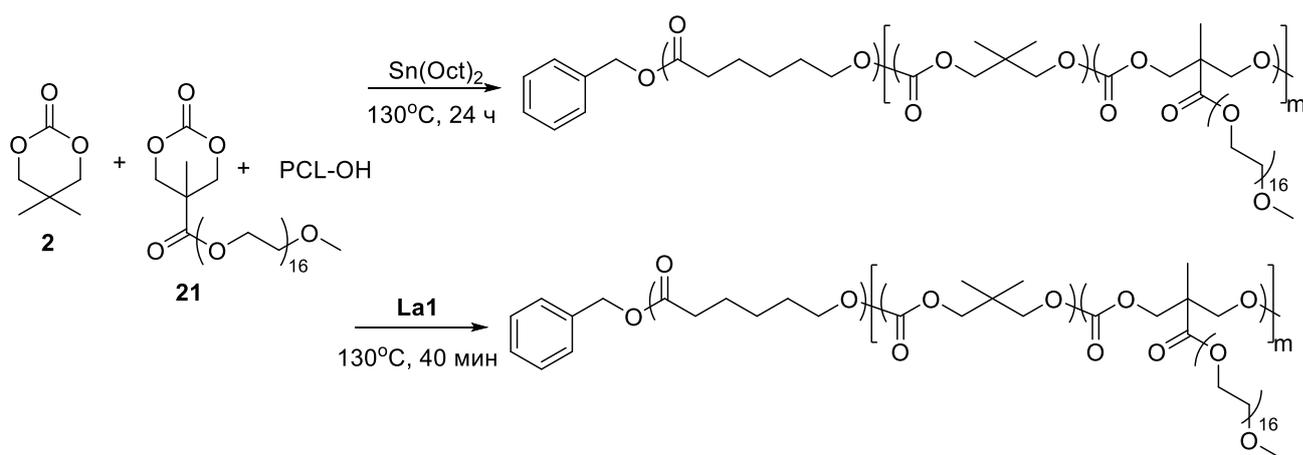


Рисунок 34. Синтез сополимеров мономеров **2**, **21** и поликапролактона

Случайные сополимеры на основе мономера **2**, CL в различных соотношениях (5/95, 9/91, 18/82, 50/50, 62/38, 81/19) были получены при использовании трис(2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенолята) лантана **La1** (Рисунок 34). [45] При комнатной температуре полимеризации проводились в течение 40 минут. Выход всех сополимеров составил больше 95 процентов. Молекулярные массы сополимеров уменьшается с увеличением содержания **2** в сополимере, ММР во всех случаях кроме сополимера в соотношении 18/82 меньше **2**. Температура стеклования сополимеров увеличивается от -58.6 до -5.9 °C при увеличении содержания мономера **2**, а термическая стабильность уменьшается. Введение мономера **2** увеличивает гибкость сополимера по сравнению с поликапролактоном. Для улучшения свойств поликапролактона, также полученного в рамках исследования, были изучены механические свойства сополимеров с низким содержанием добавки мономера **2**. Данные показывают, что сополимер с 5% **2** имеет значительно более высокое значение удлинения при максимальном напряжении и разрыве, чем поликапролактон. Однако при увеличении содержания **2** до 18% сополимер становится хрупким. Из полимеров методами прессования и электроспиннинга были получены пленки и маты, которые подвергались действию липазы для изучения скоростей и механизмов деградации. [46]

Карбонат **27** был введен в сополимеризацию с триметиленкарбонатом, содержание карбоната **27** в смеси мономеров варьировалось от 10% до 30% (Рисунок 35) [47]. Сополимеризация проводилась при 80°C в массе и в качестве инициатора использовались липазы: из *Pseudomonas cepacia* и *Candida antarctica* lipase-B (Novozym-435). Полимеры с более высокими молекулярными массами были получены при использовании Novozym-435. Однако, содержание звеньев мономера **27** при этом в сополимерах оказывалось ниже заявленного. Более низкое содержание **27** в полученных сополимерах позволяет предположить, что триметиленкарбонат полимеризуется быстрее, чем мономер **27**. Использование липазы *Pseudomonas cepacia* позволяет получать сополимеры с содержанием мономеров в цепи, близким к исходному. Однако молекулярные массы сополимеров в данной случае оказываются ниже, чем при использовании Novozym-435. Микроструктура полученных сополимеров была установлена по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C : сополимеры случайные, линейные и содержат гидроксильные группы на обоих концах цепи. Образование случайных сополимеров авторы работы объясняют протеканием параллельного процесса переэтерификации, который также успешно катализируются липазами. [48]

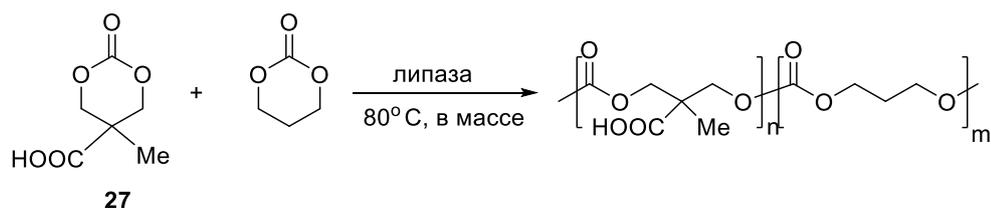


Рисунок 35. Гомополимеризация карбоната **27**.

Аминофункционализированный карбонат **28**, содержащий *трет*-бутилоксикарбонил (Boc) в качестве защитной группы, был сополимеризован с капролактоном и лактидом (Рисунок 36). Сополимеризации проводились при разных соотношениях мономеров: 75/20/5, 70/25/5, 75/15/10, 70/20/10. После удаления защитной группы, которое проводилось по реакции с трифторуксусной кислотой, ММР сополимеров не увеличилось, молекулярная масса предсказуемо уменьшалась. Все сополимеры характеризуются температурами плавления в диапазоне 135-150°C, только один обладает температурой стеклования – следовательно, он является рандомным. Этот результат свидетельствует о том, что кристаллизация сегментов PLA затруднена из-за присутствия сегментов поликапролактона и **28**. С увеличением содержания сегментов CL, включенных в сополимерные цепи, наблюдается снижение температуры стеклования. По сравнению с сополимером, содержащим 20 мол.% CL, температура стеклования сополимера с 25 мол.% CL падает ниже 0 °C, что обусловлено большим содержанием метиленовых групп в сегментах CL. [49] Свободные аминогруппы, образовавшиеся после снятия защитной группы, улучшили гидрофильность сополимеров. Более того, введение аминогрупп

открывает для гидрофильных сополимеров потенциальные возможности применения в медицинских устройствах, системах доставки лекарств и тканевой инженерии.

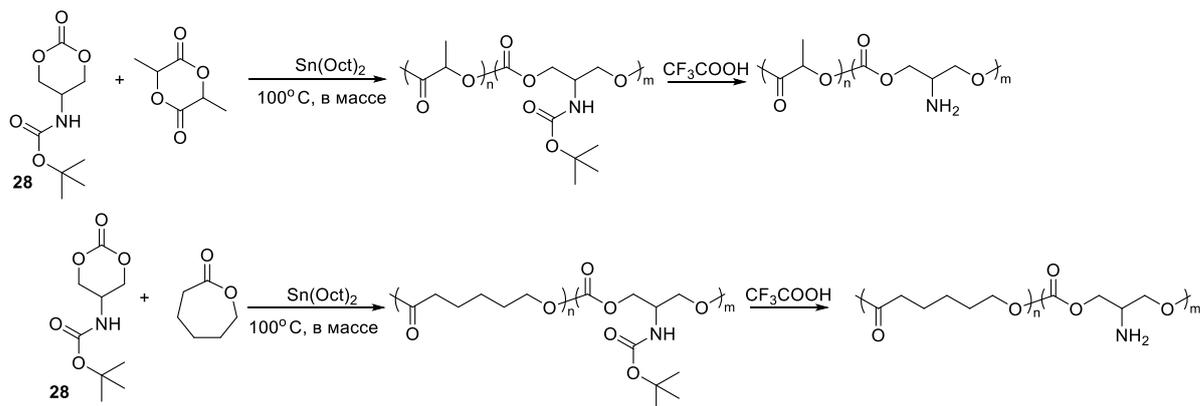


Рисунок 36. Сополимеризация NH-защищенного карбоната **28** с капролактоном и лактидом.

Гомополимер NH-защищенного карбоната **29** и его сополимеры с лактидом были получены при использовании диэтилцинка в качестве инициатора (Рисунок 37). Содержание мономера **29** варьировалось от 5% до 20%. Содержание звеньев **29** в сополимерах совпадало с его содержанием в исходной смеси. Выход полимера уменьшается с увеличением содержания **29**. Все полимеры характеризуются довольно узким ММР (1.43-1.71) и высокими молекулярными массами (около 30000 г/моль). Методом ^{13}C ЯМР спектроскопии было показано, что распределение звеньев в сополимере с 10%-ным содержанием **29**, является случайным. Также под действием гидроксида палладия на угле была проведена реакция удаления защиты с NH-группы со всех полимеров. Защита удаляется количественно в смеси ТГФ/метанол при давлении водорода 1.5 МПа при температуре 50°C за 48 часов. Уменьшение молекулярных масс полимеров после удаления защиты согласуется с теоретическим. Следовательно, деградация основной цепи полимера при гидрировании пренебрежимо мала. Термические свойства полимеров были изучены методом ДСК. С увеличением содержания **29** температура стеклования сополимеров незначительно уменьшается (55°C , 53°C , 48°C для сополимеров с содержанием 10 5%, 10% и 20% соответственно). Среди сополимеров только сополимер с содержанием мономера **29** 5% имеет температуру холодной кристаллизации. После удаления защиты сополимер с 10%-ным содержанием **29** становится полукристаллическим. Авторы связывают это со значительно меньшим объемом групп NH_2 - по сравнению с $-\text{NHCH}_2\text{Ph}$. Амино-группы в боковых цепях образуют водородные связи, за счет этого усиливается межмолекулярное взаимодействие. Этот сополимер характеризуется температурой холодной кристаллизации (110°C), температурой стеклования (50°C) и двумя температурами плавления (137°C и 147°C). [50]

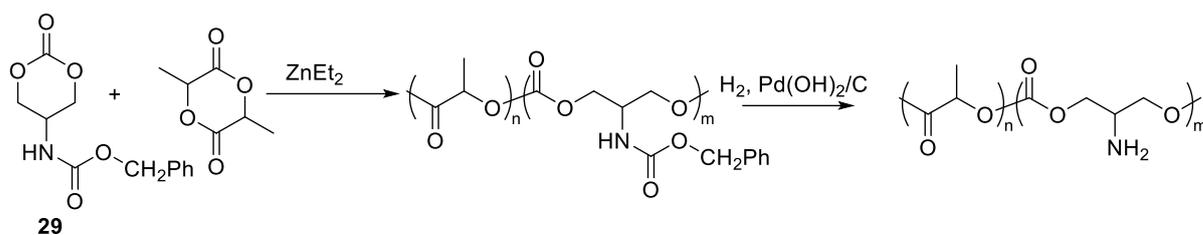


Рисунок 39. Сополимеризация карбоната **29** с лактидом.

Сополимеры мономера **30** с бензилсукцинатом, полученным из янтарной кислоты и 1,4-бутандиола, были получены при использовании тетраизопропоксида титана при температуре 210°C (Рисунок 40). [10] Соотношения **30**/янтарная кислота составили 1/10, 2/10, 35/100. Итоговое содержание **30** в сополимере составило 6.5, 13.0, 21.9% соответственно. Попытки провести реакцию удаления бензильной защиты в различных растворителях не приводили к желаемому результату: в этилацетате и ацетонитриле полимер не растворился, в хлороформе реакция гидролиза не происходила. Оптимальными условиями оказались использование смеси тетрагидрофурана и метанола при температуре 40°C в течение 30 часов. Уменьшение молекулярной массы в 20 раз наблюдается при полном удалении бензильной защитной группы, что свидетельствует о сильной деградации полимера.

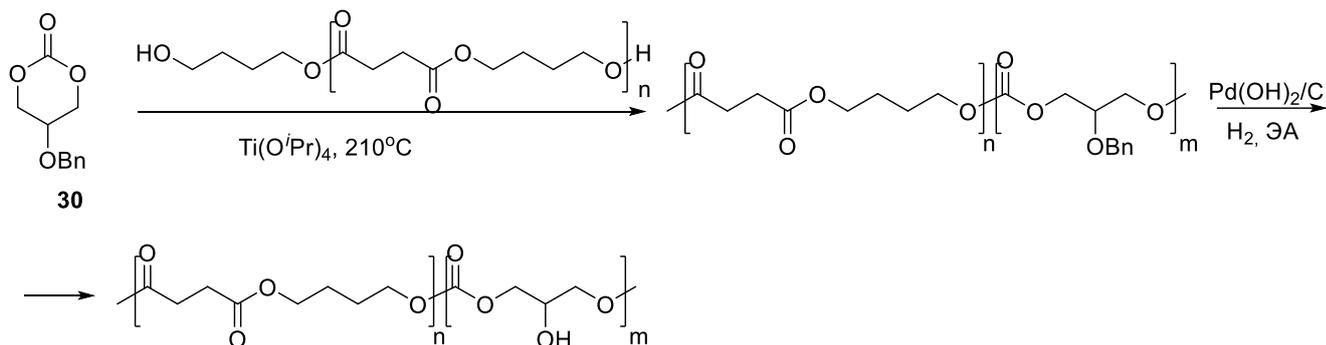


Рисунок 40. Получение сополимера карбоната **30** с бензилсукцинатом.

Амфифильный триблоксополимер был получен на основе бензил-замещенного **30** и диметилзамещенного карбонатов **2** и 1,6-гександиола (Рисунок 41) [51]. Далее была проведена реакция удаления бензильной защиты при комнатной температуре с использованием палладия на угле и водорода, не приводящая к деградации сополимера. Триблоксополимер является аморфным, а после удаления защитной группы становится кристаллическим. Также был изучен угол смачивания водой триблок сополимера: он оказался значительно ниже, чем для диблоксополимера мономера **5** и гександиола, и становится еще ниже с увеличением времени контакта. Это вполне объяснимо, поскольку поверхность плёнки триблоксополимера, полученной на воздухе, изначально должна быть богата гидрофобными блоками. При контакте с водой гидрофильный блок постепенно перемещается из внутренней части к внешней поверхности, что приводит к уменьшению угла смачивания водой.

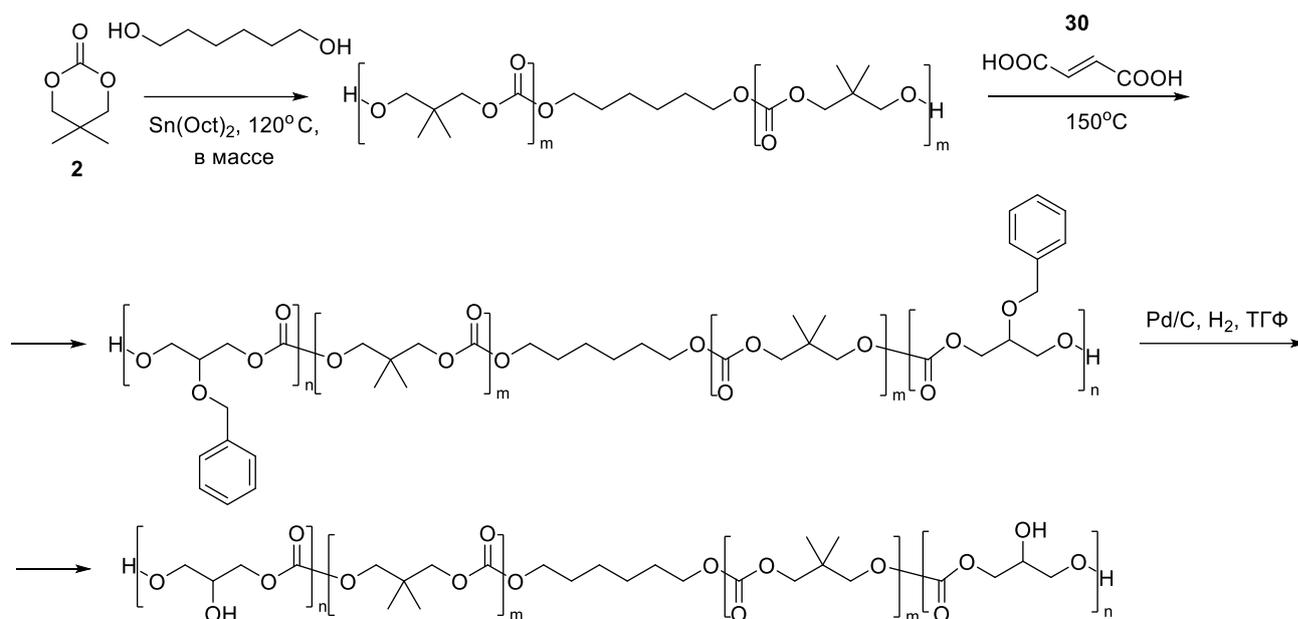


Рисунок 41. Получение триблоксополимера на основе мономеров **2**, **30** и 1,6-гександиола.

Сополимер мономеров **2** и **30** был получен при использовании иммобилизованных наночастиц разного размера из липазы из поджелудочной железы свиньи (iPPL) (Рисунок 42) [52]. Концентрация фермента существенно влияет на молекулярную массу сополимера: она быстро снижается с увеличением концентрации иммобилизованного PPL от 0.1 до 2.0 мас.%, независимо от типа иммобилизованного PPL. Наибольшее значение молекулярной массы было получено при концентрации иммобилизованного PPL около 0,1%. Это может быть связано с изменением количества иницирующих частиц при увеличении концентрации фермента. Активность липазы в частицах меньшего размера выше, чем в частицах большего размера.

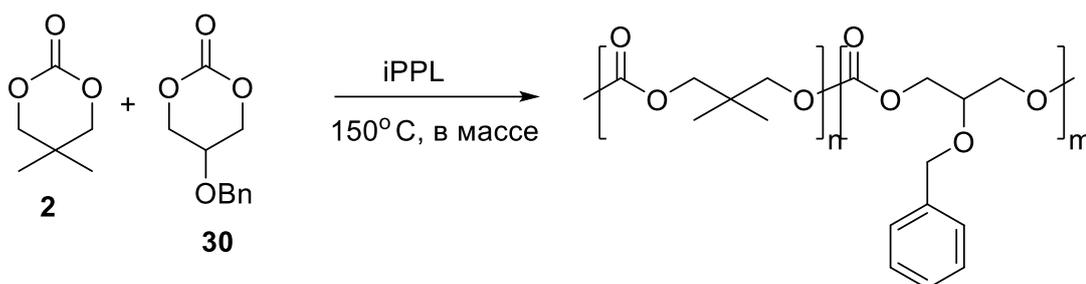


Рисунок 42. Получение сополимера мономеров **2** и **30**.

Также на основе мономера **30** был получен гомополимер с использованием ВЕМР/ VnOH и ВЕМР/ PPD систем (Рисунок 43) [53]. Обе системы являются активными инициаторами, за 4 часа при температуре 60°C давая полимер с выходом 100%. Полимеризация протекает контролируемым образом ($\text{MMP} < 1.7$), однако молекулярные массы полимеров оказываются ниже теоретических.

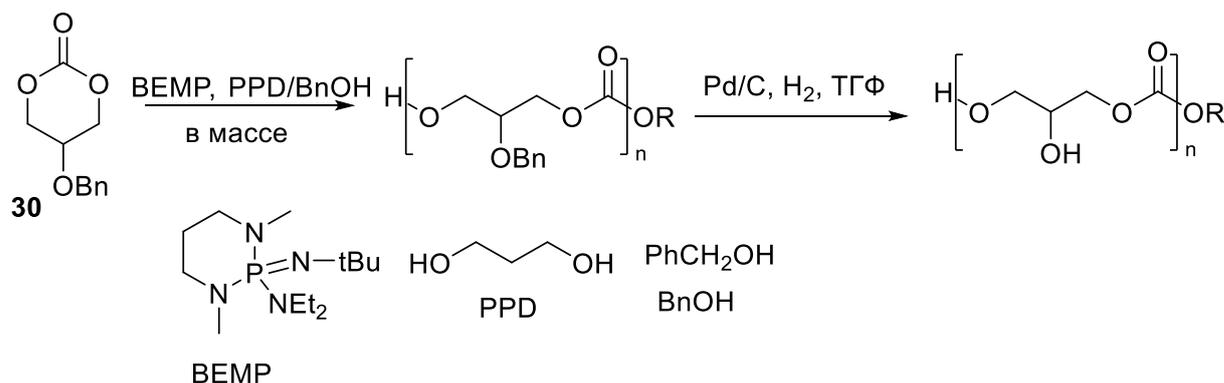


Рисунок 43. Полимеризация карбоната **30** с последующим получением полимера с OH-группами.

Гомополимер мономера **30** и его сополимеры с L-LA при различных соотношениях мономеров ($30/\text{LA} = 1/9, 1/3, 1/1, 3/7$) были получены при полимеризации октаноатом олова в массе (Рисунок 44). Сополимер с 10% мономера **30** по данным спектроскопии ^{13}C ЯМР обладает статистическим распределением звеньев. Сополимеры растворимы в галогенированных, ароматических растворителях, ТГФ и этилацетате. Затем с гомополимера и сополимеров была удалена бензильная защита. Для этого использовали смесь палладия и гидроксида палладия на угле. Полимеры со свободными OH-группами растворимы в метаноле и ДМФА. Гидрофобность сополимеров увеличивается с уменьшением содержания **5** в сополимере. Обратная тенденция прослеживается для температуры стеклования: температура стеклования увеличивается с уменьшением содержания **30**. [54] Также была изучена деградация сополимеров в нейтральной и кислой среде. Сополимеры с OH-группой разлагаются быстрее полилактида, полученного в аналогичных условиях, что согласуется с зависимостью их кристалличности от содержания звеньев замещенного карбоната.

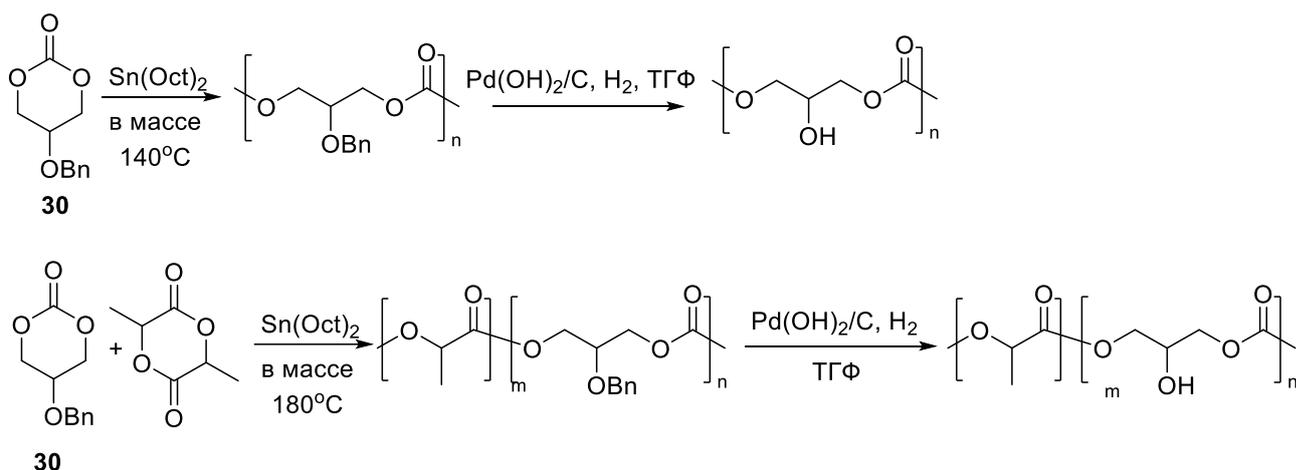


Рисунок 44. Гомо- и сополимеризация с лактидом карбоната **30**.

Мономер **30** также был запolyмеризован трис(*изо*-бутоксидом) алюминия, трис(*изо*-пропоксидом) алюминия и бисоктаноатом олова. Увеличение соотношения мономер/инициатор не приводило к заметному увеличению молекулярной массы полимера. Однако, во время

протекания полимеризации наблюдалось увеличение конверсии полимера. Все сополимеры обладают унимодальным распределением и довольно низким молекулярно-массовым распределением (1.41-1.96). Наибольшим индексом полидисперсности характеризуются полимеры, полученные при использовании $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$. Полимеры растворимы в большинстве органических растворителей, например в бензоле, хлороформе, ацетоне. Температура стеклования полимера с ММР 1.49 равна 0°C . Судя по отсутствию температуры плавления, полимер является аморфным. Также была проведена реакция удаления защиты в смеси ДМФА и метанола при использовании палладия на угле в качестве катализатора. Использование ДМФА и этилацетата не приводило к желаемому результату. Структура полученного гидрокси-замещенного полимера была подтверждена методами спектроскопии ЯМР. Также стоит отметить, что предсказуемо увеличилась гидрофильность незащищенного полимера по сравнению с защищенным. [55]

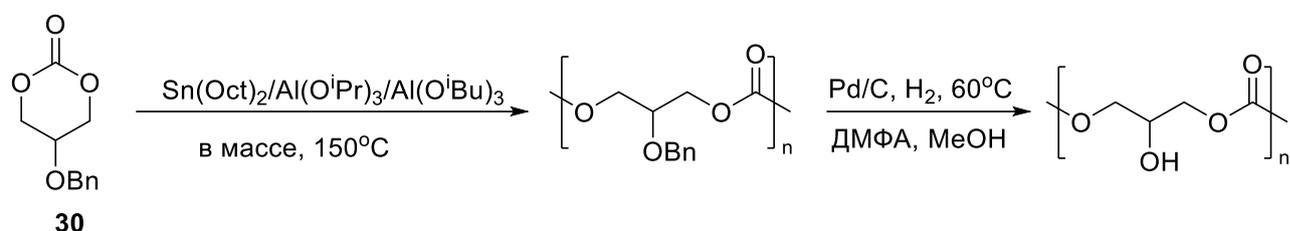


Рисунок 45. Гомополимеризация мономера **30**.

Гомополимеризация мономера **30** и его сополимеризация с ПЭГ проводилась без катализатора при температуре 150°C (Рисунок 46). Данный метод позволяет получать высокомолекулярные полимеры с умеренным молекулярно-массовым распределением (1.51-1.62). Исследование деградации и цитотоксичности гомополимера после удаления защиты показало, что он разлагается быстрее политриметилкарбоната, а его токсичность сопоставима с токсичностью полилактида [56].

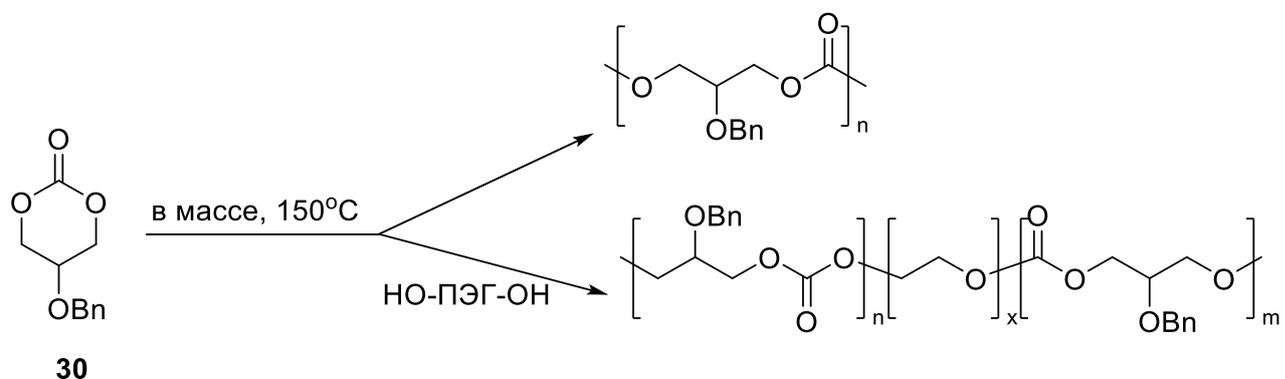


Рисунок 46. Гомо и сополимеризация карбоната **30** в отсутствие инициатора.

Мономер **31** был синтезирован по стандартной методике. Гомополимеризация и сополимеризация мономера **31** с лактидом проводилась в массе при высоких температурах и катализировалась диэтилцинком (Рисунок 47). Молекулярно-массовое распределение

сополимеров увеличивается с увеличением содержания **31** в составе сополимера (1.34 при 10% **31**, 1.74 при 70% **31**). Температуры стеклования сополимеров также увеличиваются с увеличением содержания **31** (54°C при 10% **31**, 87°C при 70% **31**), тогда как для полилактида она составляет 59°C, а для поли-**31** 124°C. Удаление защиты при помощи трифторуксусной кислоты привело только к 80% удалению защитных групп. Использование палладия на угле в различных растворителях (этилацетат, ацетон, 1,4-диоксан, ДМФА, ТГФ) не оказалось эффективным. Только использование гидроксида палладия на угле способствовала количественному удалению защиты. Сополимер с свободными OH-группами характеризуется более низкой температурой стеклования чем до удаления защиты. [57]

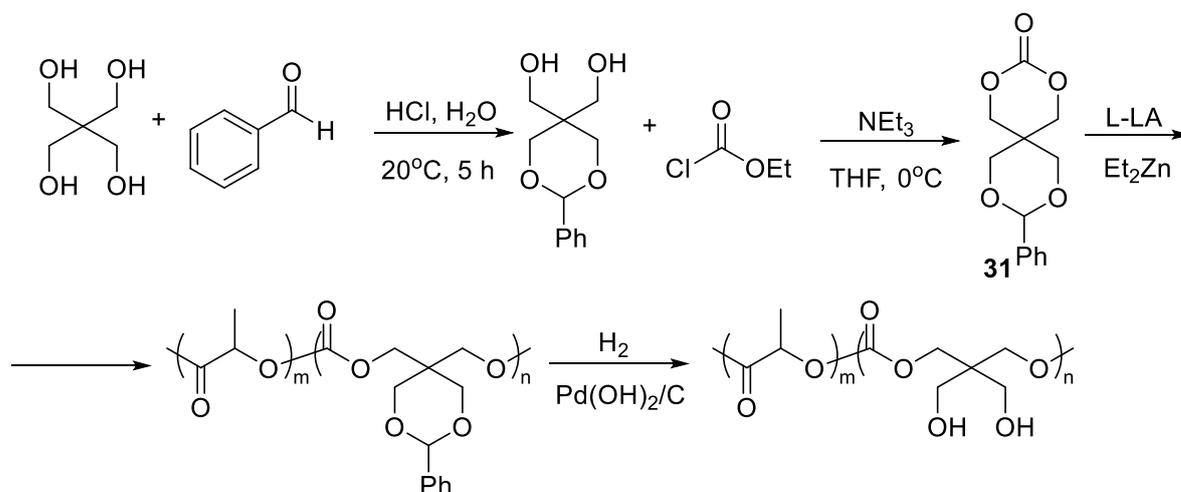
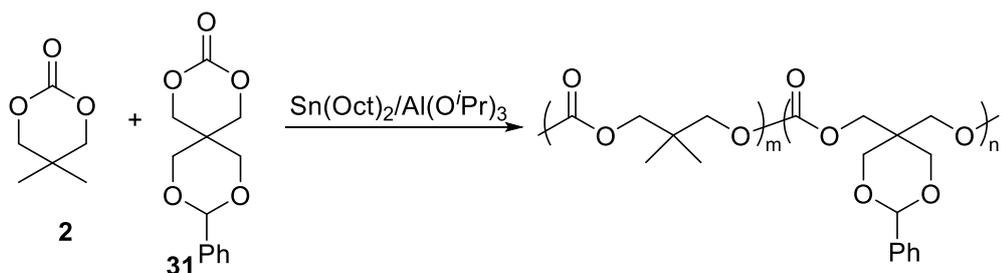
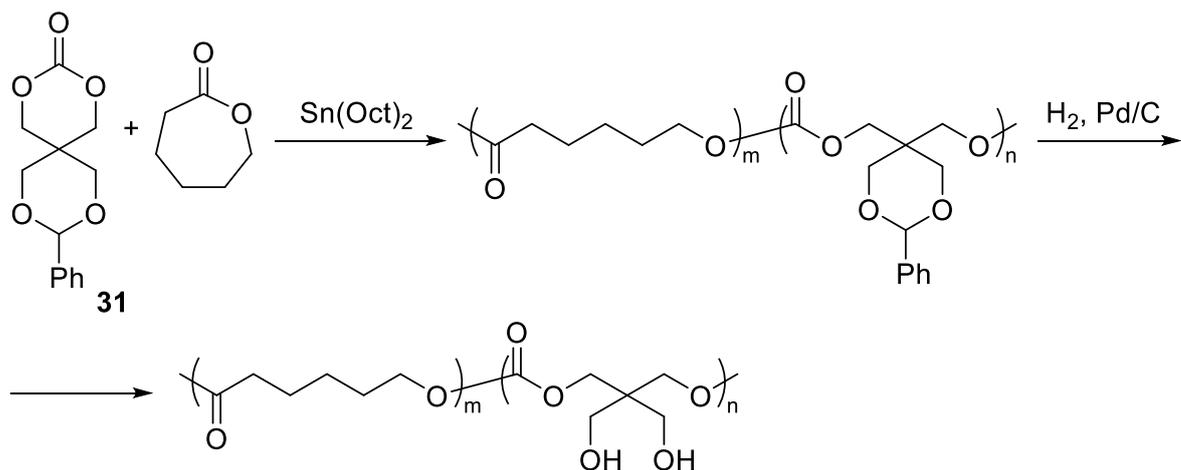


Рисунок 47. Получение сополимера **31** с полилактидом с последующим гидрогенолизом.

Сополимеризация мономеров **2** и **31** в соотношениях 1/8, 1/4, 1/2, 1/1, 2/1, 4/1, 8/1 была проведена октаноатом олова и трисизопропоксидом алюминия при 180°C (Рисунок 48). Как молекулярная масса сополимеров, так и соотношение повторяющихся звеньев **2** к **31** в цепи поликарбонатных сополимеров увеличивались при увеличении исходного соотношения мономеров **2** к **31** с 1/8 до 8/1. Также соотношение звеньев **2** и **31** в сополимерах оказывалось больше, чем исходное соотношение мономеров. Авторы связывают это с тем, что скорость полимеризации мономера **2** выше скорости полимеризации мономера **31**, и соответственно, в конечном сополимере содержание звеньев мономера **2** в цепи выше. Молекулярная масса сополимеров резко уменьшается при увеличении времени реакции (больше 36 часов) и при температуре 200°C. Возможно, это связано с деградацией полимера и протекания внутримолекулярной перэтерификации. [58]

Рисунок 48. Сополимеризация **2** и **31**.

Также была исследована гомополимеризация и сополимеризация мономера **31** с капролактоном под действием бисоктаноата олова в соотношениях **31**/CL 1/8, 1/4, 1/2, 1/1, 2/1, 4/1, 8/1 при 180°C (Рисунок 49). Молекулярная масса сополимеров уменьшается с уменьшением содержания **31** (**31**/CL от 8/1 до 1/1), далее резко растет с увеличением содержания CL (**31**/CL от 1/1 до 1/8). В связи с предположительно большей скоростью полимеризации капролактона, чем мономера **6**, содержание звеньев капролактона в сополимерах больше, чем его исходное содержание в смеси мономеров. Гидрофильность сополимеров увеличивалась с уменьшением содержания **31**. Длительное время проведения сополимеризации (больше 24 часов) и температура выше 180°C, по-видимому, приводят к возникновению деградации и переэтерификации, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимеров. Также была проведена реакция гидрогенолиза с использованием палладия на угле в ДМФА в течение 48 часов при небольшом нагревании. Появление в составе сополимера свободных OH- групп увеличивает гидрофильность сополимера. Также это приводит и к уменьшению температуры стеклования, так как увеличивается гибкость молекул сополимера. [59]

Рисунок 49. Сополимеризация **31** и капролактона.

Сополимеры на основе МПЭГ и мономеров **32** и **33** были получены при использовании бис(бис(триметилсилил)амида) цинка в соотношении МПЭГ/замещенный карбонат 1/0.8 (Рисунок 50). Полимеризация протекает медленно, вероятно из-за стерического объема заместителя в молекулах карбонатов **32** и **33**. Реакция протекала 5 дней и были получены

соответствующие блок-сополимеры. Попытки получить полимер при помощи бис(октаноата)олова даже при температуре 120°C не привела к получению полимера. Также получен сополимер **32**, МПЭГ и L-LA. Молекулярные массы гомо- и сополимеров близки к теретическим. Все сополимеры характеризуются низким молекулярно-массовым распределением (<1.2). Затем сополимер был гидролизован и получен сополимер с двумя гидроксильными группами. [60]

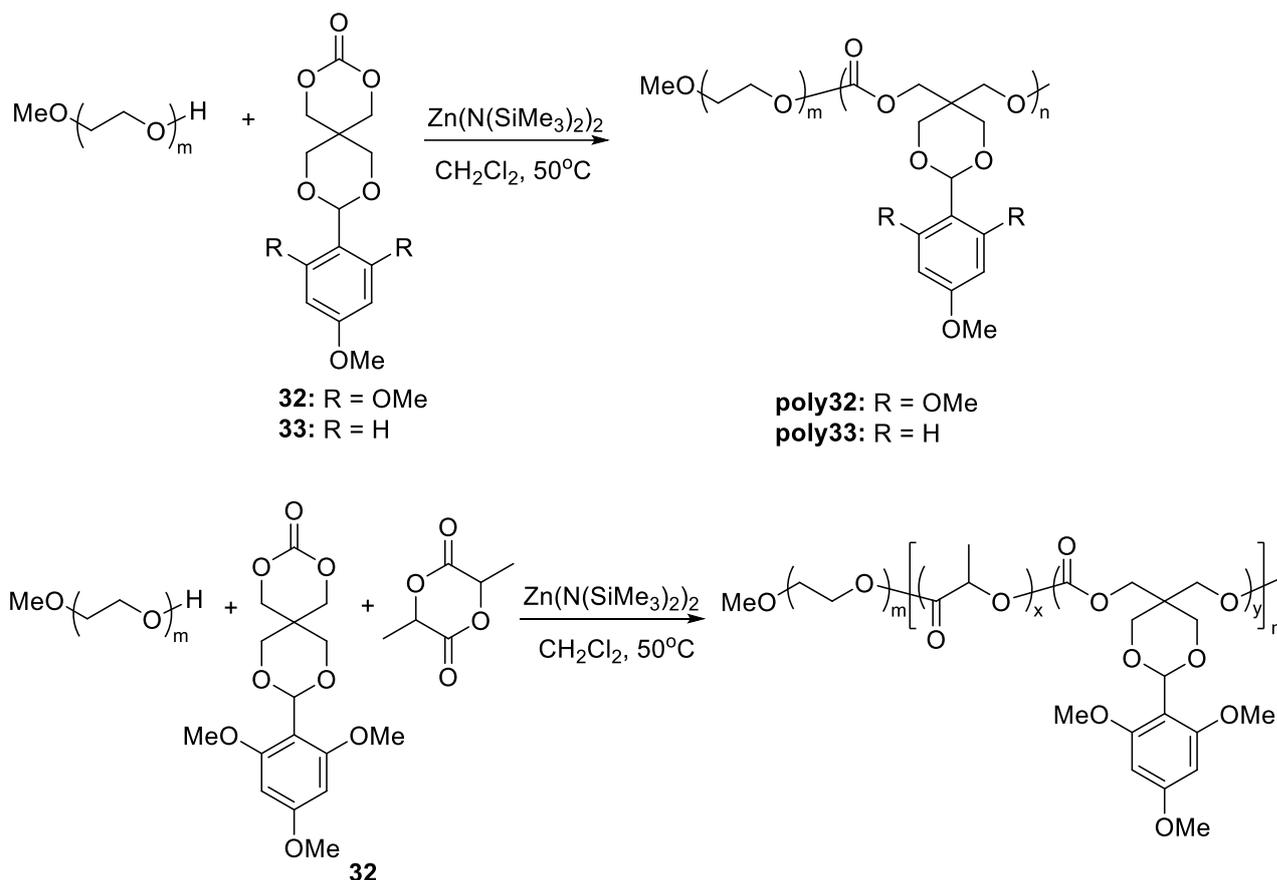
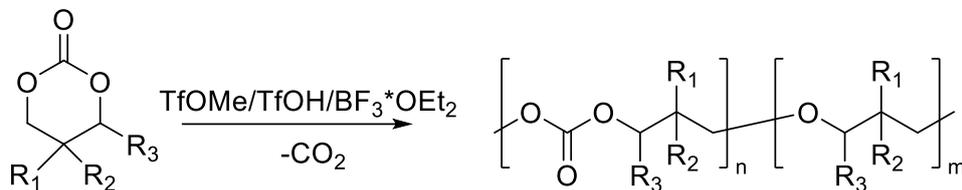


Рисунок 50. Сополимеризации стерическинагруженных мономеров **32** и **33**.

Полимеризация мономеров **33** - **38** проводилась под действием органокализаторов: Метилтрифлат, эфирата трехфтористого бора, трифторметансульфоновой кислоты (Рисунок 51). При отрицательных температурах полимеризация не происходила. При комнатной температуре лучшую активность продемонстрировали мономеры **33** и **34**. Активность инициаторов уменьшается в ряду $\text{TfOMe} \approx \text{TfOH} > \text{BF}_3\text{OEt}_2$. Низкие молекулярные массы полимеров связаны с протеканием реакций переноса цепи. Полимеры, полученные из мономеров **33** и **36** включают в себя эфирные звенья, образование которых вызвано протеканием процесса декарбосилирования. В случае **33** вероятность декарбосилирования возрастает при увеличении конверсии мономера, а в случае **36** она остается постоянной после достижения 20%-ной конверсии мономера. Это, возможно, связано с тем, что реакция между основной цепью и инициатором зависит от структуры основной цепи полимера. Также была проведена

полимеризация при участии метилиодида, которая требует более высоких температур (120°C) и более длительного времени протекания полимеризации для достижения высоких конверсии мономеров. В случае метилиодида процесс декарбоксилирования не наблюдался, и синтезированные полимеры обладают более высокими молекулярными массами. [61]



- 33:** R = Me, R₂ = COOPh, R₃ = H
34: R₁ = Me, R₂ = COOPh(4-OMe), R₃ = H
35: R₁ = Me, R₂ = COOPh(4-NO₂), R₃ = H
36: R₁ = R₂ = H, R₃ = COOPh
37: R₁ = R₂ = H, R₃ = COOPh(4-OMe)
38: R₁ = R₂ = H, R₃ = COOPh(4-NO₂)

Рисунок 51. Полимеризация мономеров **33-38**.

2.2.3. Другие замещенные шестичленные карбонаты

Углеводы представляют собой идеальный возобновляемый источник для строительных блоков полимеров благодаря своему богатому структурному и стереохимическому разнообразию. Глюкоза является одним из простейших углеводов и широко распространена в природе как в мономерной, так и в полимерной форме.

Бициклический карбонат на основе глюкозы был получен по трех-стадийной методике (Рисунок 52). [62] Полимеры на его основе были получены при использовании ДБУ, тиомочевины и ТБД в качестве инициатора и п-метилбензилового спирта. Полимеризации протекают крайне быстро даже при низкой концентрации мономера. Быстрое превращение мономера в ROP авторы объясняют повышенным напряжением в кольце при наличии эндоциклической двойной связи в бициклической системе. Полимер с самой высокой молекулярной массой был получен при использовании ТБД за две минуты. Данный полимер характеризуется температурой стеклования 69°C. Потеря массы около 70% наблюдается в интервале температур 210-310°C. Наличие двойной связи C=C в цепи полимера делает его более термочувствительным.

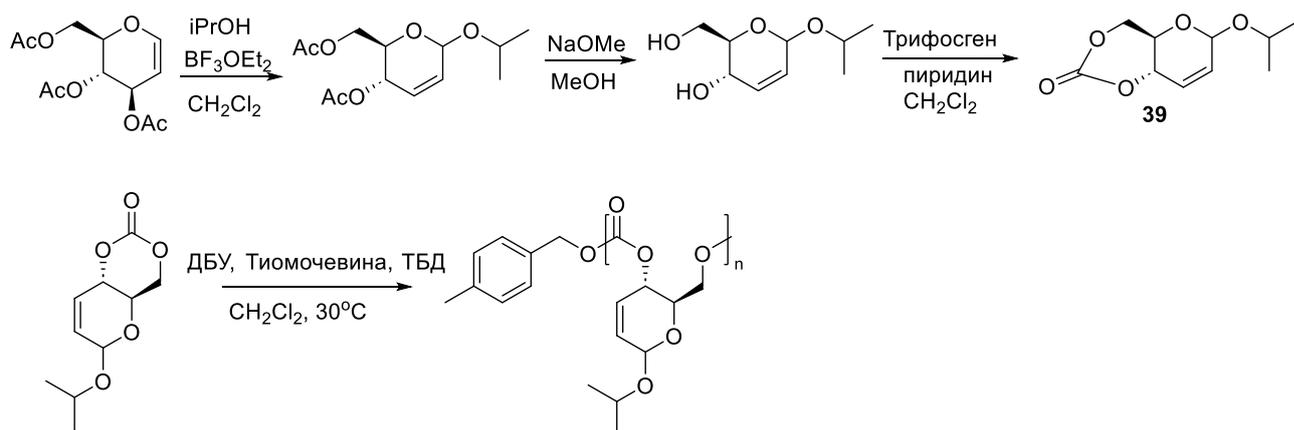


Рисунок 52. Получение карбоната **39** на основе глюкозы и его полимеризация.

В качестве исходного материала был выбран коммерчески доступный метил-4,6-О-бензилиден- α -D-глюкопиранозид (MBGlc) (Рисунок 53). [63] На основе MBGlc были разработаны два бициклических карбонатных мономера. Для сохранения функциональности и способности к самосборке полученных блок-сополимеров один заместитель является пригодной для постполимеризационной модификации группой, при этом данная функциональная группа не должна вступать в реакции в ходе полимеризации, а другая обеспечивает гидрофобность. Полимеризация протекает с выходом больше 80% за 1.5 минуты при температуре -78°C . Все полимеры характеризуются низким молекулярно-массовым распределением.

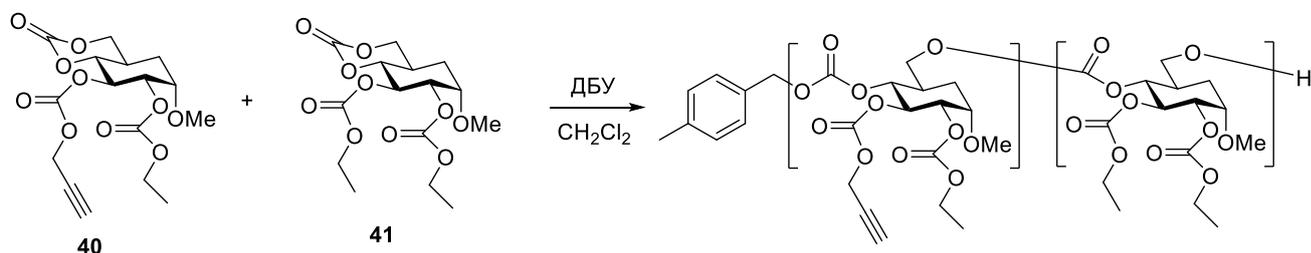


Рисунок 53. Сополимеризация карбонатов **40** и **41**.

Гомополимеры бициклического карбоната **42**, полученного на основе D-маннозы, были получены при комнатной температуре при различных соотношения мономер/инициатор (200/1, 1050/1, 100/1, 50/1, 25/1) (Рисунок 54). [64]

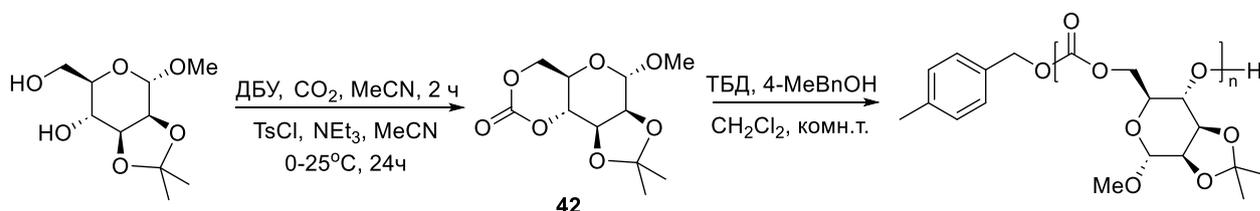


Рисунок 54. Получение карбоната **42** и его полимеризация.

Была проведена сополимеризация мономера **43** с лактидом в присутствии бисоктаноата олова, смеси диэтилцинка и воды, *изо*-пропоксида алюминия и триэтил- и три-*изо*-бутилалюминия (Рисунок 55). Стоит отметить, что содержание звеньев мономера **43** в полимере

оказалось меньше, чем в исходной смеси мономеров. Наиболее подходящим катализатором оказался бисоктаноат олова, с ним удалось добиться наилучшего соотношения активности/молекулярной массы/содержания мономера в полимере. [65]

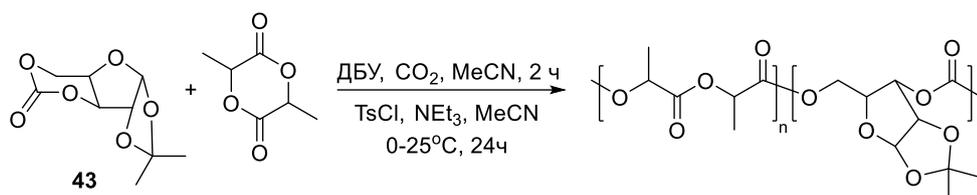


Рисунок 55. Сополимеризация карбоната **43** и лактида.

Диметил-амино-замещенный карбонат **44** был получен по стандартной методике. Попытки получить его сополимер с мономером **2** под действием бисоктаноата олова не привели к успеху. При температуре 120°C после 24 часов в реакционной смеси были обнаружены продукты декарбоксилирования, предположительно олигоэфирдиолы. Гомополимер **44** был получен при использовании фермента Новозим-435 (Рисунок 56). Стоит отметить, что в отличие от большинства поликарбонатов, гомополимер **44** обладает хорошей растворимостью в воде (10 мг полимера были растворены в 0.1 мл воды). Также гомополимер **44** способен медленно разлагаться в нейтральной среде, в отличие от незамещенных поликарбонатов. При повышении рН среды скорость разложения увеличивается. [66]

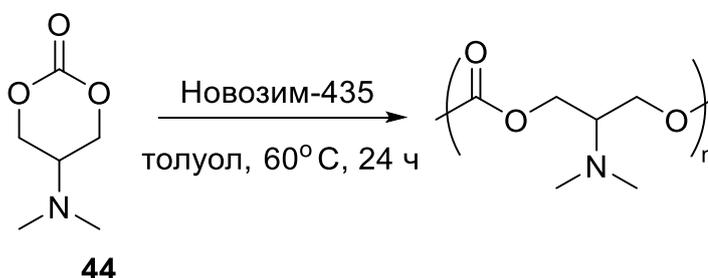


Рисунок 56. Получение гидрофильного полимера на основе карбоната **44**.

Использование мономера **45** позволяет получать полимеры типа “щетки” (Рисунок 57). [67] Полимер, содержащий в боковых цепях азидо-группы, открывает простой путь к постполимеризационной модификации полимеров, путем проведения клик-реакций. После проведения клик-реакций с различными полимерами с концевой ацетиленовой группой, молекулярно-массовое распределение оставалось низким – не выше 1.42. В кислой среде была изучена скорость деградации сополимеров. Они разлагаются до линейных диолов за 42 часа полностью.

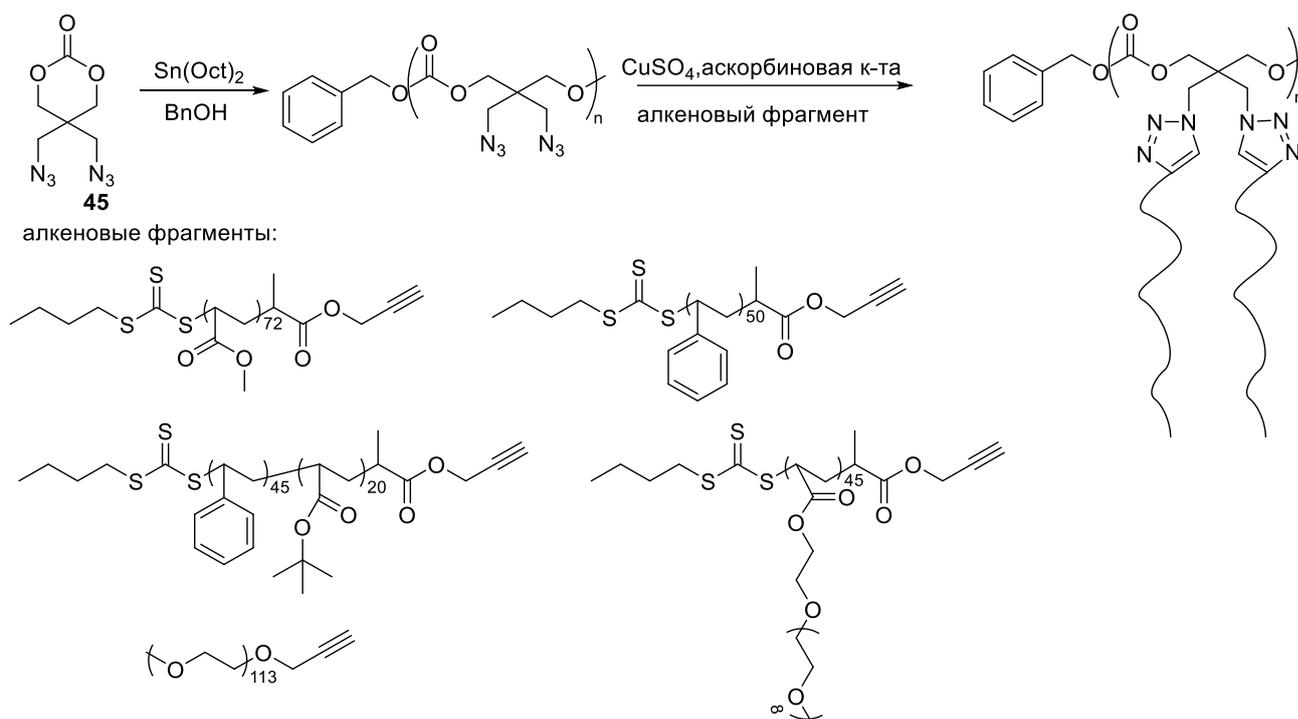


Рисунок 57. Полимеризация карбоната **45** и его постполимеризационная модификация.

Амфифильный блок сополимер мономеров и полиэтиленгликоля был получен при использовании в качестве инициатора бисоктаноата олова (Рисунок 58). Данный сополимер собирается в мицеллы, а затем благодаря наличию азидных групп вступает в клик-реакции, образуя редокс-активную сшивку, которая под действием восстановителя разрушается. [68]

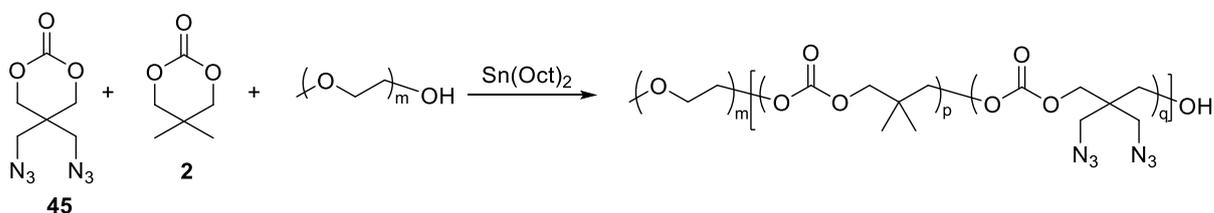


Рисунок 58. Сополимеризация мономеров **2** и **45** с ПЭГ.

Для получения полимера, содержащего азидо-группы, не обязательно получать соответствующий мономер. Возможно проводить постполимеризационную реакцию полимера с азидом натрия в ДМФА (Рисунок 59). [69]

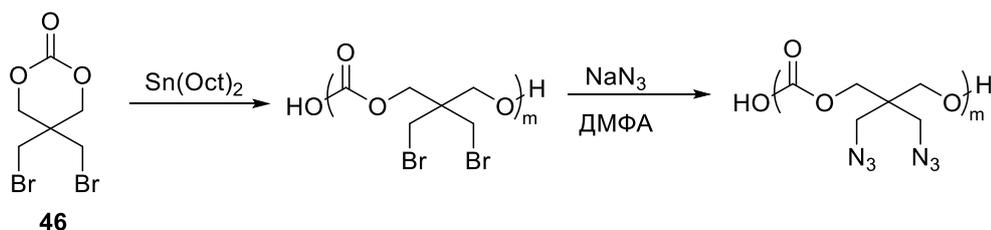


Рисунок 59. Получение азидо-содержащего полимера по реакции модификации полимера.

2.3. Семичленные замещенные карбонаты

По стандартной методике с трифосгеном и антипирином был получен циклический карбонат, содержащий аллильный заместитель (Рисунок 60) [70]. Полимеризация данного карбоната не проводилась.

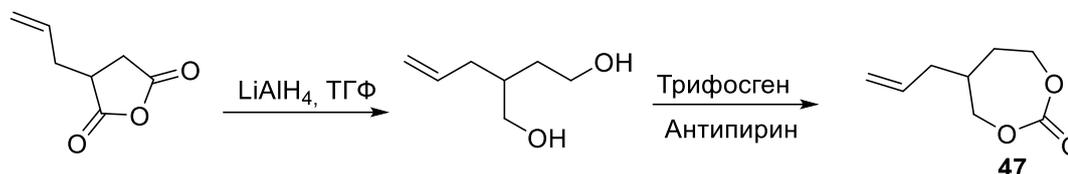


Рисунок 60. Получение карбоната **47**.

Из соответствующих диолов циклизацией с трифосгеном были получены α -метил (**48**) и β -метил (**49**) замещенные семичленные карбонаты (Рисунок 61) [71]. Условия проведения полимеризаций широко варьировались: температура менялась от 20°C до 110°C; полимеризация проводилась как в массе, так и в растворе; соотношения мономер/инициатор/соинициатор менялось от 50/1/0 до 500/1/5. Метил замещенные карбонаты были заполимеризованы трифлатом алюминия, комплексом цинка **Zn1** (Рисунок 6) и иттрия **Y3** (Рисунок 61). Карбонат **48**, вне зависимости от используемого катализатора, демонстрирует высокую региоселективность в полимеризации, атака происходит с наиболее замещенного атома углерода. Полимеры на основе мономера **49** имеют значительно более высокие температуры стеклования (28-36°C), чем полимеры мономера **48** (-18- -11°C).

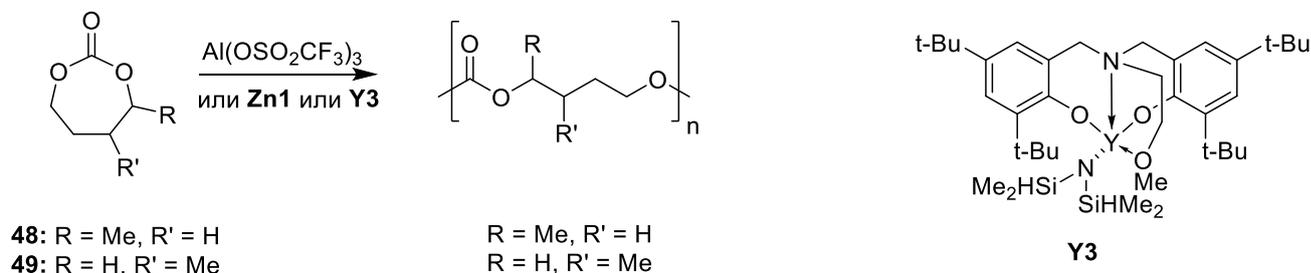


Рисунок 61. Гомополимеризации тетраметиленкарбонатов **48** и **49** с метильными заместителями.

α -Метильный карбонат **48** также был заполимеризован при помощи органокализаторов-метилтрифторметансульфоната и метилтрифторметансульфоной кислоты с высокой конверсией (100% за 4 часа при комнатной температуре) [72].

Была синтезирована серия бициклических карбонатов с циклогексильной и циклогексеновой группами (Рисунок 62) [73; 74; 75]. С мономерами **50** и **51** с заместителями в транс положениях была проведена полимеризация с **Y3** в качестве инициатора и бензиловым спиртом как соинициатором. Полимеризация проводилась при комнатной температуре в растворе толуола при различных соотношениях инициатора и мономеров (от

M/Y3/BnOH = 100/1/1 до M/Y3/BnOH = 20000/1/1). Температуры стеклования для всех исследованных полимеров находятся близки и находятся в интервале 32-39°C.

Мономер **52** с цис-расположением циклогексильного кольца был заподимеризован комплексом **Zn1** при комнатной температуре. Полимеризации проходят менее чем за 15 минут. Молекулярная масса полимеров увеличивается с ростом соотношения мономер/инициатор. Также были синтезированы сополимеры **52** с L-LA в соотношениях **52**/L-LA 1/1, 2/1, 4/1, 9/1 при комнатной температуре за 5 часов. Молекулярная масса сополимеров незначительно возрастает с увеличением содержания **52**. Содержание звеньев мономера **52** в сополимерах совпадает с его содержанием в изначальной смеси мономеров. Температура стеклования сополимеров больше температуры стеклования гомополимера **52** (35°C) и незначительно уменьшается с увеличением содержания звеньев **52** в цепи сополимера (46-42°C).

Полилактид известен как довольно хрупкий материал. В отличие от него, гомополимер **52** показал себя как пластичный материал, имея удлинение при разрыве (ϵ_B) $423.41 \pm 39.22\%$. Изменение соотношения **52**/L-LA оказывает большое влияние на механические свойства сополимеров. Увеличение содержания **52** в цепи сополимера способствует росту удлинения на разрыв сополимера и снижению прочности на разрыв. Эти результаты свидетельствуют о возможности регулирования механических характеристик этих сополимеров путем изменения соотношения мономеров. [75]

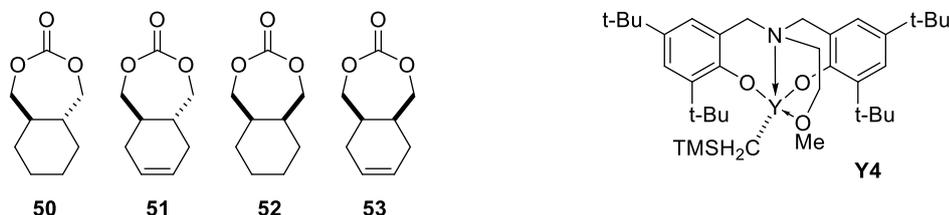


Рисунок 62. Бициклические тетраметиленкарбонаты.

Была синтезирована серия бициклических карбонатов с различными “мостиковыми” группами (Рисунок 63). Гомополимеризации мономеров **54-55** проводились при комнатной температуре и в растворе дихлорметана. Соотношения мономер/инициатор/соинициатор варьировались от 200/1/1 до 10000/1/1. Активность мономеров уменьшается в ряду **54**~**55**>**56**. Термические свойства полимеров на основе мономеров **54-56** сильно отличаются. Полимеры мономеров **54** и **56** характеризуются температурами стеклования 85°C и 99°C соответственно. В то время как полимер мономера **55** имеет температуру стеклования 105°C, однако при нагревании выше 200°C протекает реакция по типу ретро-Дильс-Альдера. Образующийся полимер характеризуется температурой плавления около 99°C. Аналогичное превращение наблюдается и при исследовании полимера методом ТГА: наблюдается потеря массы равная 38% на температурном интервале от 170°C до 220°C. В то же время полимеры мономеров **54** и **56**

стабильны при более высоких температурах: потеря массы в 5% наблюдается при температурах от 275°C до 325°C. Полимер мономера **56** ($M_n = 128000$ г/моль, $\bar{D} = 1.15$) оказался пригодным для изготовления пленки методом прессования. Удлинение на разрыв оказалось очень ограниченным ($\epsilon_B = 2.51 \pm 0.09\%$), прочность на разрыв составила $\sigma_B = 30.46 \pm 1.0$ МПа. Данные результаты указывают на то, что полимеры с жесткими бициклическими функциональными группами, являются очень хрупкими и необходима дальнейшая модификация таких полимеров с целью улучшения механических свойств. [76]

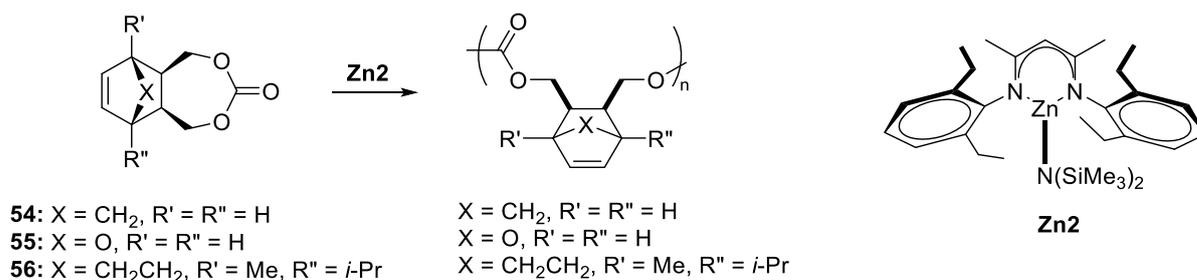


Рисунок 63. Полимеризация бициклических тетраметиленкарбонатов с мостиковыми группами.

Из бинафтола и хлорангирида *n*-нитробензойной кислоты был синтезирован карбонат **57** (Рисунок 64). Он оказался нестабильным, полимеризуясь *tert*-бутилатом калия в растворе ТГФ при комнатной температуре за 15 минут. Увеличение содержания *tert*-бутилата калия предсказуемо приводит к уменьшению молекулярной массы полимера и увеличению молекулярно-массового распределения. Увеличение времени проведения полимеризации приводит к еще большему понижению молекулярной массы и увеличению ММР. В ходе полимеризации не наблюдалось выделения CO₂. Полученный линейный полимер стабилен при высоких температурах (потеря массы 10% при температуре 295°C) и характеризуется температурой размягчения около 260°C. [77].

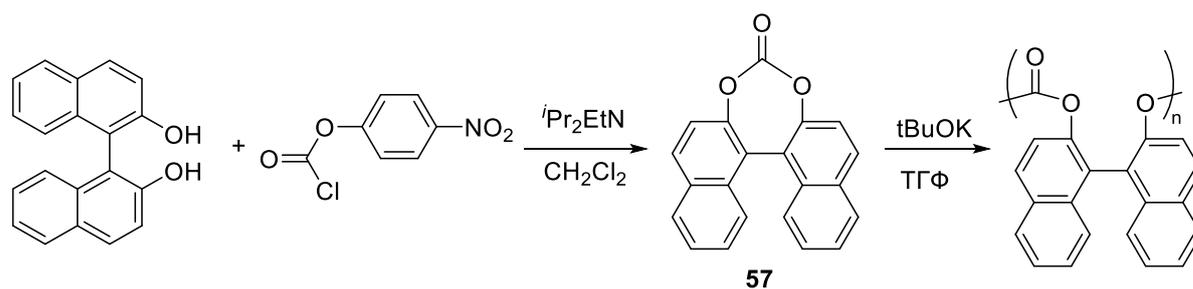


Рисунок 64. Получение карбоната **57** и его гомополимеризация.

Из производной винной кислоты был получен ОН-защищенный карбонат **58** (Рисунок 65), который впоследствии был введен в полимеризации, катализируемые коммерческими различными ферментами: Новозим-435 (*Candida antarctica*), АК (*Pseudomonas fluorescens*), PS-30 (*Pseudomonas cepacia*), PPL (*porcine pancreas*). Как уже было сказано выше, использование ферментов в качестве катализаторов полимеризации сопряжено с некоторыми трудностями:

невозможность проведения полимеризации при высоких температурах, низкая скорость протекания полимеризации, неудовлетворительные характеристики получающихся полимеров. Стоит отметить, что PPL не катализировал полимеризацию **58**. При проведении полимеризации в массе при температуре 80°C фермент АК оказался самым активным: конверсия мономера **58** составила 97% через 24 часа. Все полимеры характеризуются достаточно широким ММР (1.5-1.8). Молекулярные массы полимеров сильно отличаются: они составили 2300, 9500, 15500 г/моль для АК, PS и Новозим-435 соответственно. Именно последний фермент является наиболее удобным для получения полимеров среди остальных ферментов. Физико-химическими методами было показано, что абсолютная стереохимическая конфигурация сохраняется в процессе полимеризации. Далее была проведена реакция удаления ацетальной защиты с полимера при помощи трифторуксусной кислоты в хлористом метиле. Отмечается большее снижение молекулярной массы, что соответствует не только удалению защитных групп, но и частичной деградации полимера. Оба полимера кристаллические, полимер со свободными ОН-группами характеризуется чуть более высокой температурой плавления (58.8°C и 60.2°C). [78]

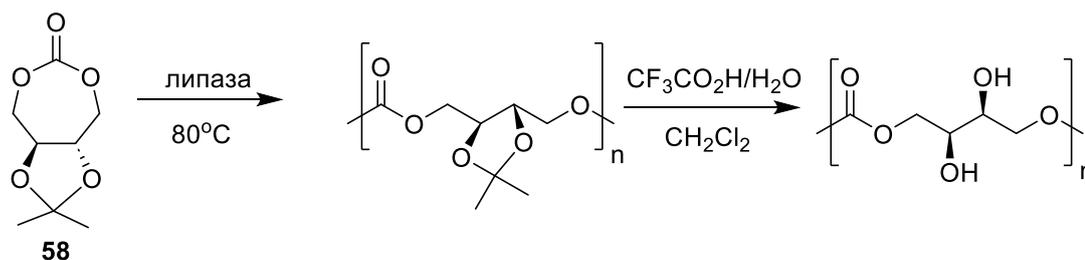


Рисунок 65. Гомоплимеризация карбоната **58** с дальнейшим удалением защитной группы.

По стандартной методике с трифосгеном были получены α - и β -фенил-замещенные семичленные карбонаты **59** и **60**. Попытка провести полимеризацию мономера **59** использованием тетрахлорида олова в качестве инициатора не увенчалась успехом: наблюдалось лишь образование побочных продуктов - замещенного тетрагидрофурана **59'** и алкена **59''**. [72]

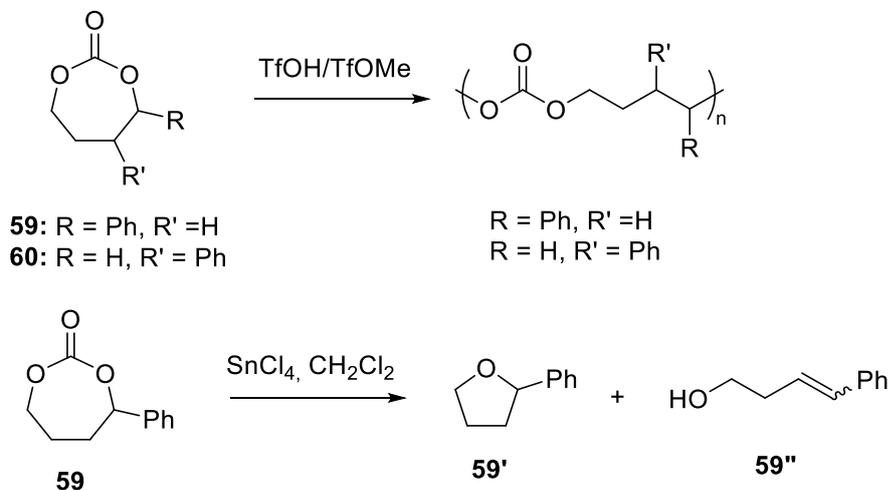


Рисунок 66. Полимеризация карбонатов **59** и **60**.

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез лигандов

Необходимо, чтобы лиганд удовлетворял нескольким требованиям: Широкое распространение получили лиганды аминобисфенольного типа. На их основе синтезировано большое количество комплексов различных металлов, например, алюминия, галлия, цинка, олова и других [79; 80; 81; 82]. Многие из них показали себя эффективными катализаторами гомополимеризации капролактона и лактида. Однако при проведении сополимеризации использование таких комплексов не приводит к хорошим результатам: получаемые сополимеры являются или градиентными, или блок-сополимерами. Поэтому было решено видоизменить лиганды аминобисфенольного типа, сохранив при этом основной структурный мотив.

Первым путем изменения аминобисфенолов является замена аминного атома азота на пиридиновый. Благодаря этому полученные лиганды пиридинбисфенольного типа обладают большей жесткостью, что при использовании комплексов на их основе, может положительно влиять как на скорость полимеризации, так и на свойства получаемых гомо- и сополимеров.

Вторым путем модификации аминобисфенолов является замена атомов кислорода на серу с получением лигандов аминобистиофенольного типа. Эта замена может влиять на координационный полиэдр и доступность атома металла при получении комплексов на основе данных лигандов.

3.1.1. Получение лигандов пиридинбисфенольного типа¹

Для решения задачи синтеза лигандов пиридинбисфенольного типа была предложена пятистадийная схема синтеза. В качестве исходного соединения решено было использовать *n*-трет-бутилфенол, который является дешевым коммерчески доступным реактивом.

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Serova V. A., Lykov A. V., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Lyssenko K. A., Chernikova E. V., Zabalov M. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Synthesis of Aluminum Complexes Based on 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)Pyridines: Efficient Initiators for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. // *ChemistrySelect*. – 2024. – V. 9 (45). – P. e202404218. EDN: QYYQVH. Импакт-фактор 2,0 (JIF). Объем = 1.21 п.л. Личный вклад автора 55%.

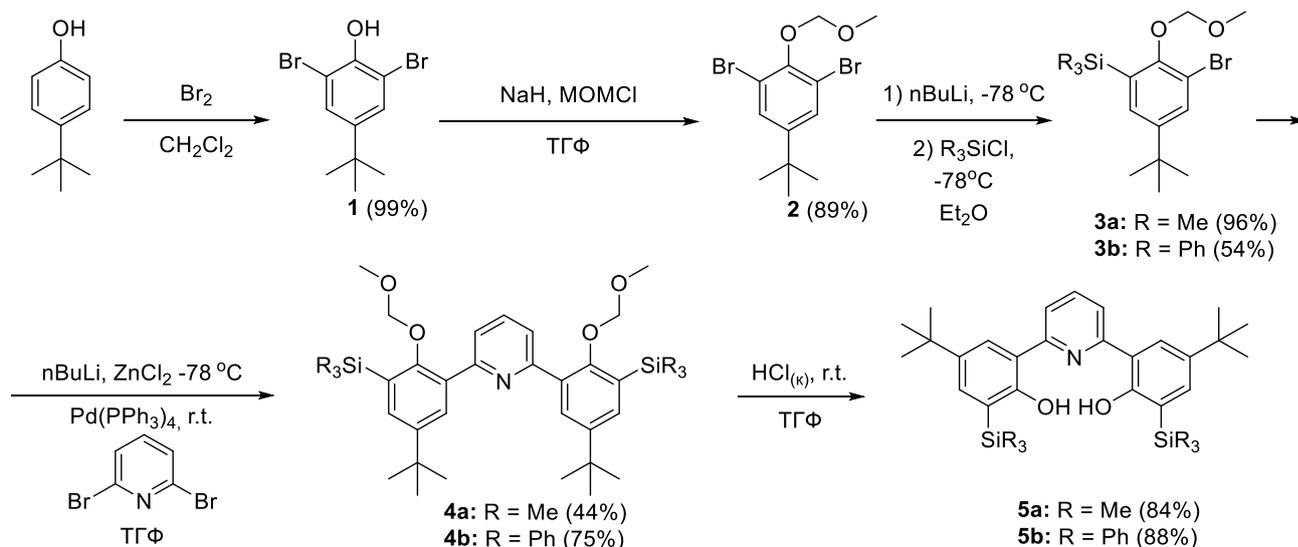


Рисунок 1. Схема синтеза лигандов пиридинбисфенольного типа.

Соединение **2**² было получено в две стадии по описанным ранее методикам. Для бромирования замещенных фенолов обычно применяются следующие реагенты: трибромид бензил-триметил-аммония [83], смесь NBr и H_2O_2 [84], различные кислоты Льюиса (например, железная пыль [85]). Нами была выбрана наиболее простая и дешевая методика бромирования: использование молекулярного брома в дихлорметане. Реакция протекает при мягких условиях, не требует повышенных температур и использования катализаторов. [86].

На второй стадии проводилось введение метокси-метильной защитной группы. Реакция проводилась по описанной методике [87] с использованием метоксиметилхлорида, полученного ранее по стандартной методике [88], и коммерческого гидрида натрия в качестве основания. Введение защитной группы необходимо для предотвращения нежелательных реакций на последующих стадиях.

Далее проводилась реакция силилирования, позволяющая варьировать стерическую нагруженность конечного лиганда. Полученное соединение **2** обрабатывалось эквивалентным количеством *n*-бутиллития, что позволило провести реакцию только по одному атому брома в молекуле **2**. Далее без выделения полученное литиевое производное обрабатывали эквивалентным количеством триметилхлорсилана (соединение **3a**) или трифенилхлорсилана (соединение **3b**).

Четвертой стадией синтеза лигандов пиридинбисфенольного типа является реакция кросс-сочетания Негиши. Данная стадия позволяет сформировать основной каркас конечных лигандов. Соединения **3a** и **3b** обрабатывались эквивалентным количеством *n*-бутиллития. Затем при

² Нумерация соединений и рисунков начата с 1.

добавлении к литийорганическим производным безводного дихлорида цинка были получены цинкорганические соединения, выделение которых не производилось. Далее в реакционную смесь добавляли 2,6-дибромпиридин и тетракис(трифенилфосфин)палладий – катализатор, необходимый для проведения реакции кросс-сочетания. Далее полученную реакционную смесь кипятили в течение 16 часов в атмосфере аргона. После выделения и концентрирования в вакууме проводилось разделение смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле.

На последней стадии синтеза лигандов осуществлялось удаление метоксиметильных защитных групп под действием концентрированной соляной кислоты. Для подобных соединений, как правило, используется кипячение в смеси метанола и концентрированной соляной кислоты [89; 90]. Однако, данные жесткие условия приводили к продукту, в котором отсутствовали группы R_3Si- , то есть происходил разрыв связи $C_{Ar}-Si$. Данный факт потребовал подбора более мягких условий удаления защитных метоксиметильных групп. В работе [91] используется концентрированная соляная кислота в тетрагидрофуране при нагревании до $50^\circ C$. Но при попытке воспроизвести методику, также были выделены продукты разрыва связи $C_{Ar}-Si$. В связи с этим был проведен индивидуальный подбор времени проведения реакции для каждого из веществ. Так, для получения лиганда **5a** необходимо проводить гидролиз при комнатной температуре в течение 75 минут, а для получения лиганда **5b** реакцию удаления защиты необходимо проводить также при комнатной температуре в течение 12 часов. Стоит отметить, что лабильность введенных кремниевых групп к гидролизу зависит от объема заместителя. Так, меньшая по объему группа Me_3Si- оказалась нестабильна при гидролизе в течение 90 минут, в то время как группа с большим стерическим объемом Ph_3Si- оказывается стабильной в течение суток. Описанный подбор условий реакции удаления защитных групп позволил получить лиганды **5a** и **5b** без дополнительной очистки и с высокими выходами.

3.1.2. Получение лигандов аминобистиофенольного типа³

Серные аналоги лигандов аминобистиофенольного типа почти не изучены. Только комплексы никеля на основе лигандов аминобистиофенольного типа были описаны. [92; 93] Также остается не изученным и влияние изменения радиуса атома, имеющего ковалентную связь

³ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования 1. Serova V. A., Lykov A. V., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Lyssenko K. A., Chernikova E. V., Egorov M. P., Karlov S. S. New aluminum complexes based on S,N,S-type Aminobisthiophenol Ligands for ring-opening polymerization of lactide and ϵ -caprolactone. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2025. – V. 1038. – P. 123735. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2025.123735. Импакт-фактор 2,4 (JIF). Объем = 0.81 п.л. Личный вклад автора 55%.

с атомом металла в комплексе, на координационный полиэдр металла в комплексе и его стерическую доступность.

Для выявления описанных выше закономерностей были получены лиганды аминобистиофенольного типа **10a** и **10b**, с различными заместителями в *орто*-положениях к тиофенольным группам. Объем заместителей в данных положениях оказывает влияние на координационный полиэдр атома металла в комплексах, и, предположительно, на каталитическую активность металлокомплексов.

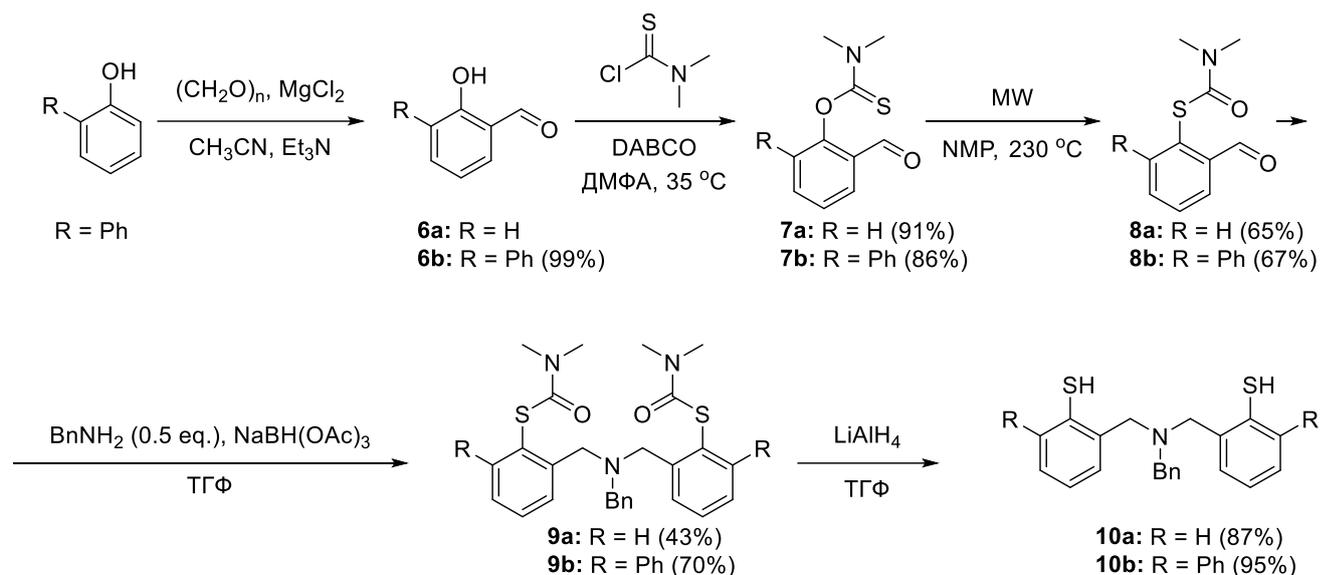


Рисунок 2. Схема получения лигандов аминобистиофенольного типа.

Соединения **8a** и **8b** были получены по описанной ранее методике [94]. Салициловый альдегид **6a** и 2-гидрокси-(1,1'-бифенил)-3-карбальдегид **6b** использовались как исходные. Соединение **6b** было получено из *орто*-фенилфенола реакцией формилирования с использованием параформа, триэтиламина, дихлорида магния и ацетонитрила [95]. Далее проводилось введение О-карбамотиоатной группы по стандартной методике с использованием диметилтиокарбамоилхлорида и 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана в ДМФА [94].

На третьей стадии проводилась реакция, известная как перегруппировка Ньюмана - Кварта. Перегруппировка Ньюмана-Кварта может выполняться под действием различных реагентов: катализаторов на основе палладия [96], фото-редокс катализаторов [97], методов электрохимических реакций [98], различных одноэлектронных окислителей (например, церий (IV) аммоний нитрат [99] и персульфат аммония в присутствии Fe^{2+} [100]).

Нами был выбран термический вариант перегруппировки Ньюмана-Кварта под действием микроволнового излучения [94]. Главными преимуществами термического варианта являются высокая скорость реакции и отсутствие необходимости использования катализаторов. К сожалению, попытки воспроизвести оригинальную методику не привели к желаемому

результату: выход целевых соединений составил меньше 20%, и большая часть продуктов представляла собой смесь продуктов реакции осмоления, отделение которых оказалось длительным и трудоемким. Нами были успешно оптимизированы условия проведения реакции: необходимо было подобрать время реакции так, чтобы количество примесей было минимальным при максимальной конверсии исходного соединения. Стоит отметить, что на протекание реакции оказывают влияние заместители в *орто*-положении к замещенной фенольной группе. Для соединения с меньшим по объему заместителем (**7a**) требуется более длительное воздействие микроволнового излучения. Для **7a** при проведении реакции в течение 10 минут наблюдается наиболее приемлемое соотношение конверсии и продуктов осмоления. В случае **8b** нам не удалось добиться высокой конверсии и малой доли протекания осмоления. Поэтому было принято решение проводить реакцию в течение 1 минуты. Это позволяет исключить образование смол, но приводит к неполной конверсии исходного **7b** (40%). Выделение **8b** в чистом виде в таком случае осуществляется перекристаллизацией. Выделенное из маточного раствора соединение **7b** пригодно для повторного использования в перегруппировке.

Четвертая стадия синтеза представляет собой реакцию восстановительного аминирования. Она проводилась по методике, аналогичной описанной в [94]. В нашей работе мы использовали бензиламин в двухкратном недостатке. Данная реакция пригодна для введения в нее различных аминов, что открывает возможность для варьирования заместителей на атоме азота в конечных лигандах. Это, в свою очередь, может влиять на способность атома азота донировать свободную электронную пару атому металла, что влияет на льюисовскую кислотность последнего в металлокомплексе. В качестве восстановителя использовался свежеприготовленный триацетоксиборгидрид натрия, синтезированный по описанной методике [52]. Продукты реакций представляют собой стабильные на воздухе порошки.

Последняя стадия синтеза лигандов **10a** и **10b** представляет собой восстановление карбамотиоатных групп до тиофенольных. [94]. В качестве восстановителя был выбран литийалюмогидрид, который предварительно суспензировался в безводном тетрагидрофуране. В обоих случаях полное восстановление достигалось в течение одной ночи при комнатной температуре. Важно отметить, что конечные лиганды **10a** и **10b** оказались нестабильными на воздухе маслообразными веществами, которые претерпевают окисление кислородом с образованием бисульфидного мостика. Поэтому полученные лиганды использовались в дальнейшем получении комплексов без дополнительной очистки.

3.2. Синтез и исследование структуры комплексов

3.2.1. Синтез комплексов алюминия и исследование их структуры⁴

В научной литературе представлено большое количество комплексов алюминия различных типов. Однако в рамках процесса ROP соединения алюминия, которые используются в качестве инициаторов, должны иметь достаточно лабильную группу, связанную с атомом алюминия. Обычно, в качестве лабильных выступают различные алкокси-группы. Комплексы с такими группами используются для инициации реакций ROP в качестве индивидуальных соединений или получают *in situ* из смеси алкильных комплексов алюминия и различных спиртов.

На основе полученных лигандов пиридинбисфенольного типа (**5a** и **5b**) и лигандов аминобистиофенольного типа (**10a** и **10b**) были получены комплексы алюминия. Синтез комплексов на основе лигандов пиридинбисфенольного типа **11a** и **11b** проводился в абсолютном толуоле при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве источника алюминия нами был выбран раствор триметилалюминия в гексане как наиболее удобный и коммерчески доступный. Пониженная температура на стадии добавления триметилалюминия к раствору лиганда позволяет избежать образования побочных продуктов реакции.

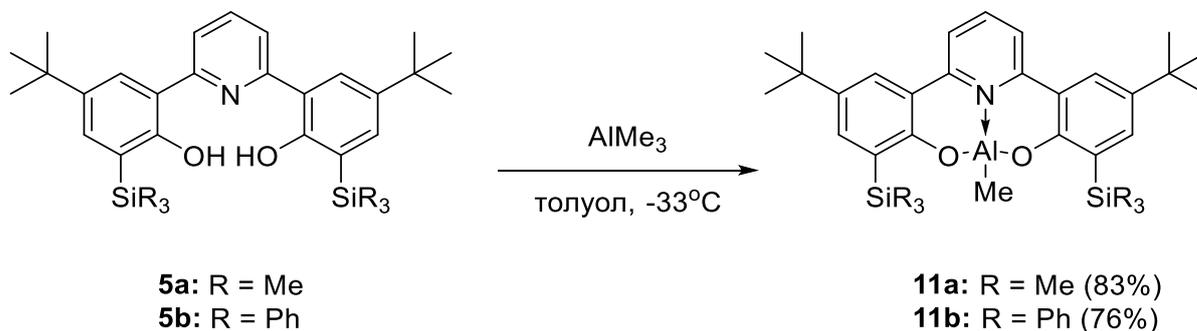


Рисунок 3. Схема синтеза комплексов алюминия на основе лигандов пиридинбисфенольного типа.

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Serova V. A., Lykov A. V., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Lyssenko K. A., Chernikova E. V., Egorov M. P., Karlov S. S. New aluminum complexes based on S,N,S-type Aminobisthiophenol Ligands for ring-opening polymerization of lactide and ϵ -caprolactone. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2025. – V. 1038. – P. 123735. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2025.123735. Импакт-фактор 2,4 (JIF). Объем = 0.81 п.л. Личный вклад автора 55%. Serova V. A., Lykov A. V., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Lyssenko K. A., Chernikova E. V., Zabalov M. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Synthesis of Aluminum Complexes Based on 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)Pyridines: Efficient Initiators for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. // *ChemistrySelect*. – 2024. – V. 9 (45). – P. e202404218. EDN: QYYQVH. Импакт-фактор 2,0 (JIF). Объем = 1.21 п.л. Личный вклад автора 55%.

Синтезированные комплексы алюминия **11a** и **11b** были охарактеризованы с помощью методов ЯМР-спектроскопии ^1H и ^{13}C и рентгеноструктурного анализа (РСА).

О полноценном протекании реакции в обоих случаях можно судить по полному исчезновению сигналов двух протонов ОН-групп лигандов. В области сильного поля наблюдается появление сигналов трех протонов метильной группы, связанной с атомом алюминия: -0.95 м.д. для комплекса **11a** и -1.74 м.д. для комплекса **11b**. Также наибольшее изменение химических сдвигов наблюдается для протонов в положении-4 пиридинового кольца. В случае комплекса **11a** это изменение всё еще остается незначительным, а в случае комплекса **11b** заметным: на 0.1 м.д. в сторону области более сильного поля. Изменение химических сдвигов сигналов остальных протонов нельзя считать характеристичным, однако это не свидетельствует о непротекании реакции. [101].

Такое различие для комплексов сходного строения предположительно может быть связано с дополнительным экранированием ароматическими кольцами трифенилсилильных групп в комплексе **11b**, которое было менее заметно в отсутствие связывающего две части лиганда атома алюминия.

Для комплексов **11a** и **11b** нам также удалось получить данные РСА (Рисунки 4, 5). Оба комплекса мономерны в твердой фазе. Координационное число атома алюминия равно 4, координационный полиэдр - искаженная тригональная монопирамида ($\tau = 0.895$ (**11a**) и 0.875 (**11b**)). Длина связей Al-O приблизительно одинаковая ($1.740(3) - 1.755(4)$ Å) и находится в соответствии с ранее полученными данными для аминокислотных комплексов алюминия ($1.7445(14) - 1.7588(14)$ Å). [101; 102] Донорно-акцепторная связь Al←N на 0.1 и 0.05 Å короче, чем для комплексов алюминия на основе аминокислотных лигандов (2.01 Å). [80] Небольшое уменьшение длин связей Al←N в комплексах **11a** и **11b** может быть связано с более жесткой структурой лиганда. [102].

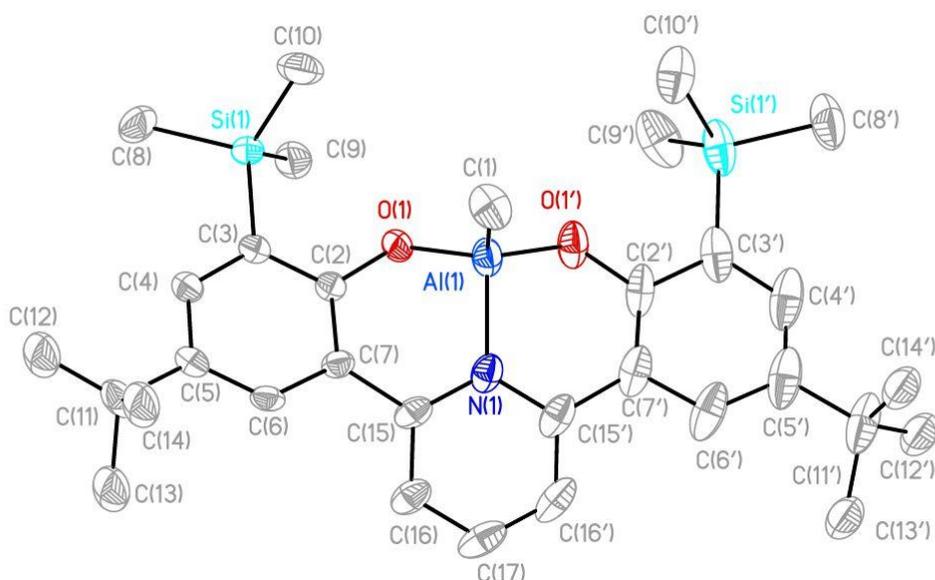


Рисунок 4. Молекулярная структура **11a**. Избранные длины связей [\AA] и углы [$^\circ$]: Al(1)-O(1) 1.752(3), Al(1)-O(1') 1.740(3), Al(1)-C(1) 1.921(5), Al(1)-N(1) 1.914(4); O(1)-Al(1)-O(1') 111.0(1), O(1)-Al(1)-N(1) 96.2(1), O(1')-Al(1)-N(1) 97.0(1), O(1)-Al(1)-C(1) 117.2(2), O(1')-Al(1)-C(1) 116.6(2), N(1)-Al(1)-C(1) 115.3(2).

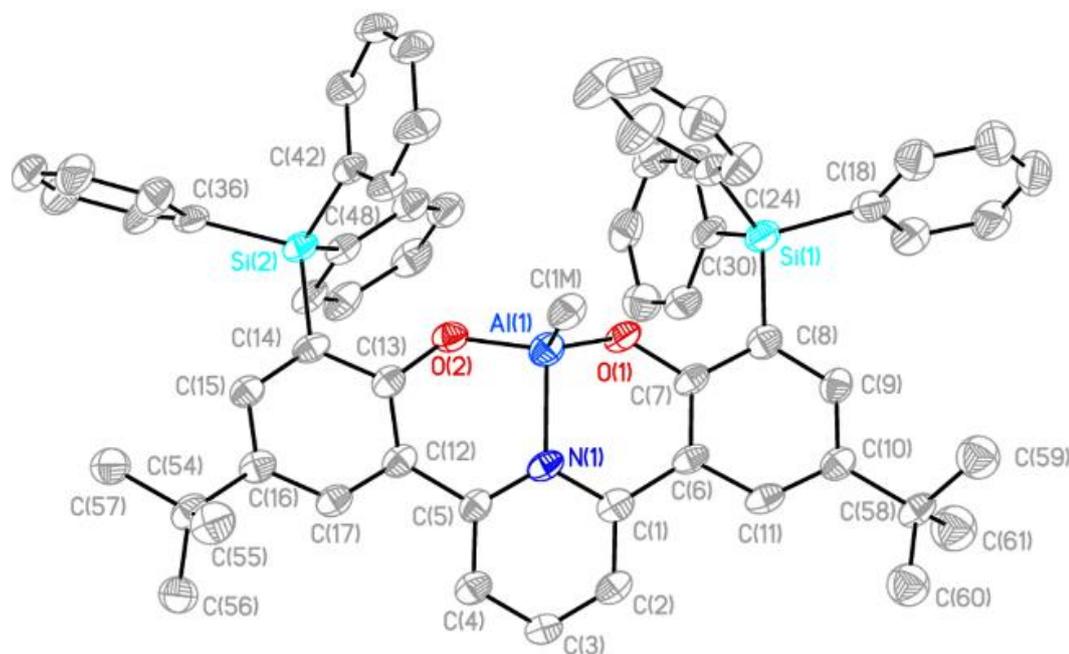


Рисунок 5. Молекулярная структура **11b**. Избранные длины связей [\AA] и углы [$^\circ$]: Al(1)-O(1) 1.755(3), Al(1)-O(2) 1.754(3), Al(1)-C(1M) 1.933(4), Al(1)-N(1) 1.950(3); O(1)-Al(1)-O(2) 112.5(2), O(1)-Al(1)-C(1M) 118.0(2), O(2)-Al(1)-C(1M) 118.6(2), O(1)-Al(1)-N(1) 95.4(1), O(2)-Al(1)-N(1) 95.3(1), C(1M)-Al(1)-N(1) 111.8(2).

Также было проведено исследование стабильности синтезированных комплексов алюминия на основе пиридинбисфенольных лигандов на воздухе и при повышении температуры.

В спектре ЯМР ^1H комплекса **11a**, после нахождения его на воздухе в течение 2 часов, не наблюдалось появление сигналов лиганда, что свидетельствует о некоторой устойчивости комплекса к гидролизу. Соединение **11b** было исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и методом термогравиметрии (ТГ) (Рисунок 6). Начальная потеря массы, составляющая 10.52% от изначальной, объясняется остатками толуола в образце комплекса. Как можно видеть, синтезированный комплекс **11b** термически стабилен вплоть до 300 °С, что позволяет использовать полученный комплекс в полимеризациях при повышенных температурах.

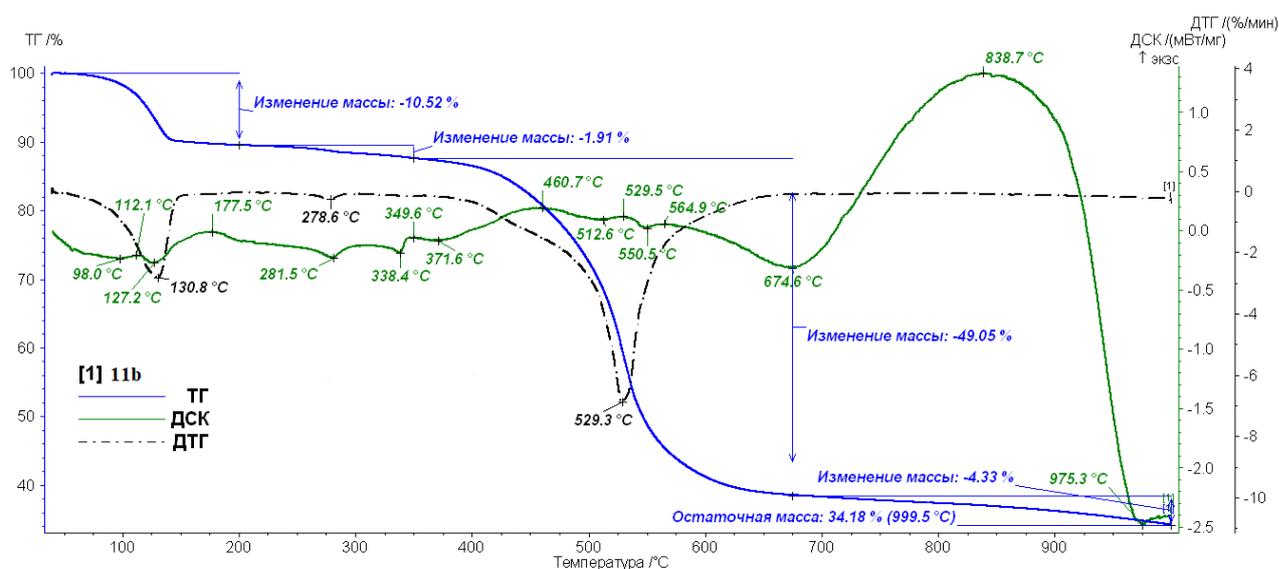


Рисунок 6. Данные ДСК и ТГ, полученные для комплекса алюминия **11b**.

Имеется лишь несколько примеров комплексов алюминия с ковалентной связью Al и S [103], где показано, что использование лигандов с более мягкими донорами может влиять на льюисовскую кислотность металлоцентра, оказывая заметное влияние на каталитическую эффективность [104]. Замена кислорода на серу в полидентатных лигандах часто приводит к повышению каталитической активности комплекса в реакции ROP как за счёт электронных эффектов (разница в электроотрицательности атомов), так и за счёт стерических факторов (комплексы более подвержены атаке мономера из-за большего размера атома серы по сравнению с кислородом).

Синтез комплексов алюминия на основе лигандов аминобистиофенольного типа **12a** и **12b** был произведен по аналогичной методике (Рисунок 7). К раствору лигандов **10a** и **10b** по каплям при перемешивании добавляли раствор триметилалюминия в гексане.

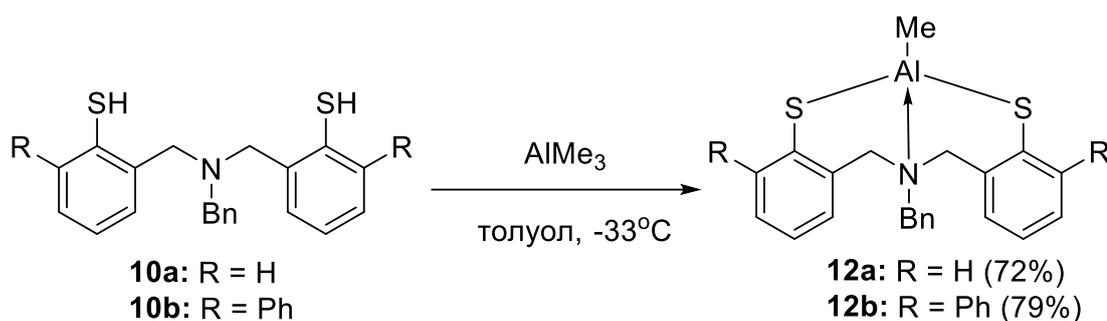


Рисунок 7. Схема синтеза комплексов алюминия на основе лигандов аминокатионофенольного типа.

Синтезированные комплексы алюминия SNS-типа были охарактеризованы с помощью методов ЯМР-спектроскопии ^1H и ^{13}C , а также с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения.

Спектр ЯМР ^1H , полученный для комплекса алюминия SNS-типа **12a**, позволяет подтвердить предполагаемую структуру. Ароматическая область спектра не отличается особой информативностью в силу большого количества мультиплетных сигналов. Однако можно заметить, что набор сигналов остался прежним. Характеристичными для данных комплексов являются сигналы, соответствующие двум наборам бензильных групп. Как было сказано ранее, при образовании комплексного соединения происходит ограничение конформационной подвижности, что приводит к проявлению диастереотопных атомов водорода бензильных групп. На спектре комплекса **12a** мы можем видеть два сигнала: широкий синглет при 3.78 м.д. и мультиплет при 4.08 м.д. (Рисунок 8). Сильное изменение значений химического сдвига в случае второго сигнала может быть объяснено смещением электронной плотности атома азота из-за наличия координационной связи с атомом алюминия, что наблюдалось ранее в работе [80]. Изменение формы сигналов также подтверждает комплексообразование. В случае сигнала протонов N-CH₂-Ph мы наблюдаем уширение синглета, а в случае сигнала Ar-CH₂-N явное преобладание мультиплетного характера. Такое изменение формы сигнала Ar-CH₂-N, как правило, соответствует неполному разделению сигналов диастереотопных атомов, которые перестали быть химически эквивалентными.

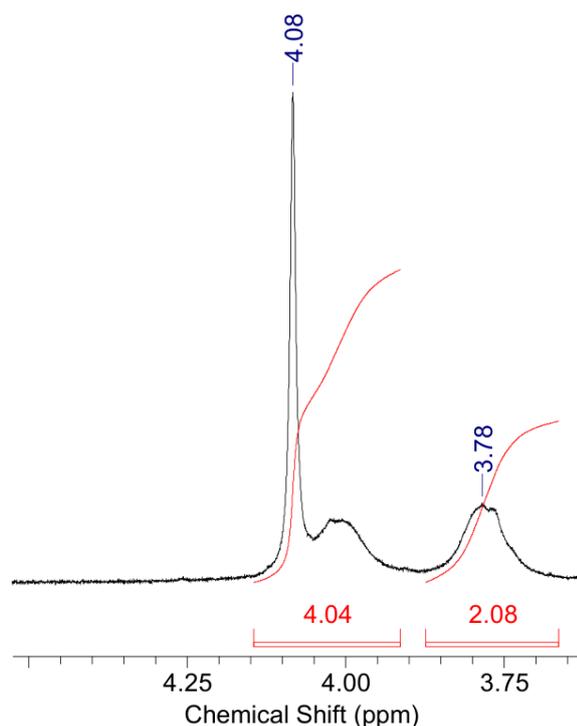


Рисунок 8. Фрагмент спектра ЯМР ^1H комплекса алюминия SNS-типа **12a** в области 4.25-3.65 м.д.

В результате исследования комплекса алюминия SNS-типа **12b** было выяснено, что данное соединение плохо растворимо в стандартных органических растворителях. Данный факт усложнил процесс характеризации данного комплекса с помощью метода ЯМР-спектроскопии, однако нам удалось получить спектр ЯМР ^1H удовлетворимого качества в дейтерохлороформе. Как и в случае с комплексом **12a**, ароматическая область спектра комплекса алюминия **12b** оказалось малоинформативной. Однако стоит отметить появление мультиплетного сигнала в слабом поле при 7.56 – 7.61 м.д., когда в спектре лиганда **10b** сигналы ароматических протонов имели значения химических сдвигов меньше, чем 7.44 м.д. Такой же эффект наблюдался и в случае комплекса **12a**. Характерные сигналы бензильных атомов водорода, к сожалению, не удалось разрешить должным образом. Однако на спектре ЯМР ^1H видно уширение синглета при 4.17 м.д., что может быть следствием конформационной нагруженности синтезированного комплекса **12b**. Изменение химических сдвигов сигналов бензильных атомов водорода также может говорить об образовании комплекса. Оба сигнала сместились в сторону слабого поля: на 0.45 м.д. в случае сигнала $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ и на 0.10 м.д. в случае сигнала $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$.

Характерным сигналом в спектрах ЯМР ^1H для соединений **12a** и **12b** также является сигнал протонов метильной группы, связанной с атомом алюминия. Для данных соединений этот сигнал наблюдается при -0.59 м.д. для комплекса **12a** и -0.61 м.д. для комплекса **12b**. Так как химический сдвиг сигналов атомов водорода метильного заместителя при атоме алюминия практически одинаков для комплексов **12a** и **12b**, то мы можем утверждать, что при введении

заместителя в синтезированных комплексах алюминия не появляются никаких вторичных эффектов.

Для комплекса **12a** нам также удалось получить данные РСА (Рисунок 9). Полученная структура представляет собой мономерное соединение, в котором атом алюминия окружен четырьмя атомами: тремя атомами тридентантного лиганда и одним атомом углерода от оставшегося метильного заместителя. Углы между связями алюминия находятся в диапазоне 99.57(5) - 118.18(5), что указывает на наличие искаженной тетраэдрической геометрии в полученной структуре. Длины связей S-Al составили 2.2341(5) Å и 2.2436(5) Å, а длина координационной связи Al-N составила 1.999(1) Å. Ранее в нашей научной группе был охарактеризован с помощью метода РСА комплекс алюминия ONO-типа на основе amino-бис-фенольного лиганда [80]. Длина координационной связи Al-N в данной работе составила 2.0101(8) Å, что согласуется со значениями, полученными для комплекса **12a**. Однако введение атомов серы привело к увеличению значения углов S-Al-S и S-Al-N в сравнении с углами O-Al-O и O-Al-N соответственно. На данный момент, это единственный пример комплекса алюминия SNS-типа с окружением из двух атомов серы, одного атома азота и одного атома углерода, который был охарактеризован методом РСА.

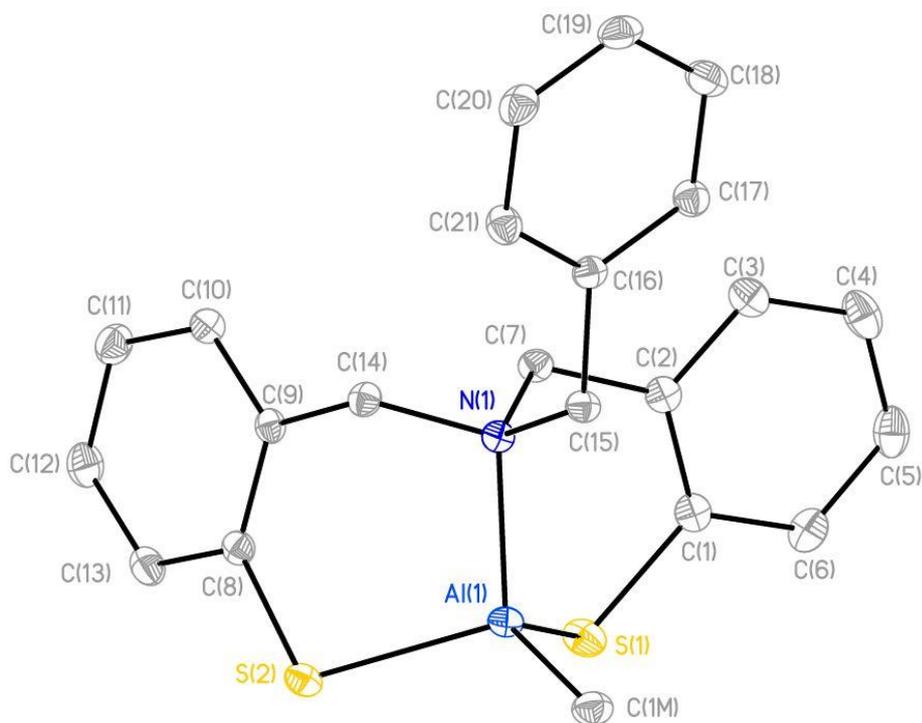


Рисунок 9. Молекулярная структура комплекса **12a**. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Ga1-O1 1.853(2), Ga1-O2 1.850(2), Ga1-C18 1.949(4), Ga1-N1 1.975(3); O1-Ga1-N1 93.5(1), O2-

Ga1-N1 94.0(1), O1-Ga1-C18 114.6(2), O2-Ga1-C18 120.6(2), O1-Ga1-O2 109.9(1), C18-Ga1-N1 119.7(2).

При длительном стоянии в ДМСО комплекс **12b** претерпевает разложение с образованием соединения **12b'** (Рисунок 10), которое, по-видимому, происходит через образование свободного лиганда в присутствии следов воды. Как было сказано выше, такие лиганды нестабильны и могут образовывать сульфидные мостики, что было подтверждено методом РСА (Рисунок 11)

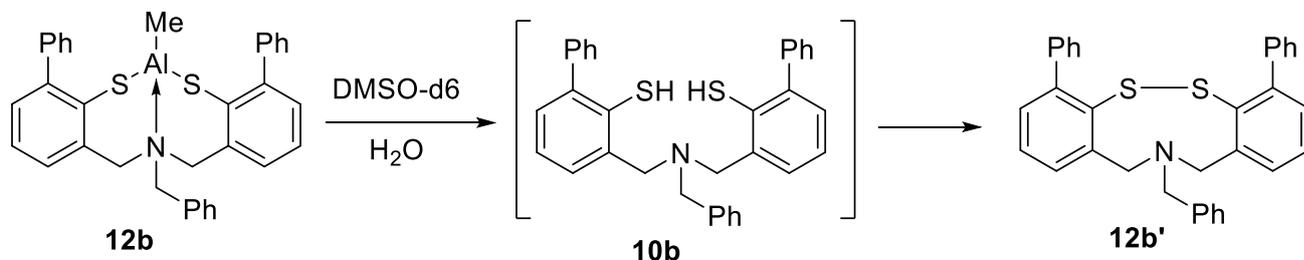


Рисунок 10. Схема образования соединения **12b'**.

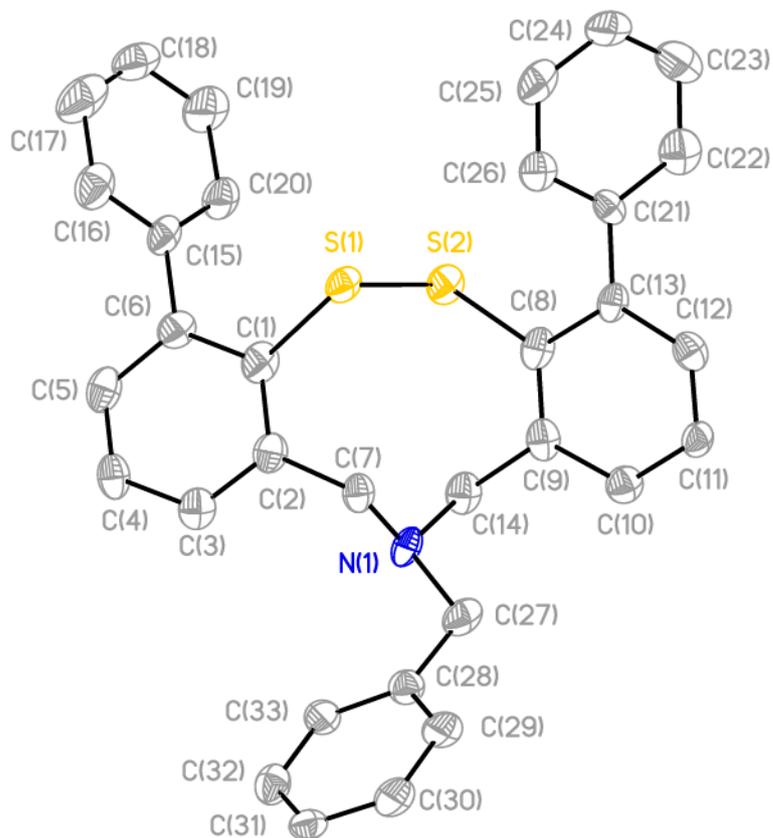


Рисунок 11. Молекулярная структура соединения **12b'**. Избранные длины связей [\AA]: S(1)-C(1) 1.772(7), S(1)-S(2) 2.082(2), N(1)-C(7) 1.457(8), N(1)-C(27) 1.474(7), N(1)-C(14) 1.507(8), S(2)-C(8) 1.796(6).

3.2.2. Синтез комплексов галлия и индия и исследование их структуры

Несмотря на их более высокую стоимость (по сравнению с алюминием), производные галлия и индия имеют ряд преимуществ: Ga(III) и In(III) являются биосовместимыми металлами, что позволяет применять полимеры, полученные при использовании таких инициаторов, более широко в медицине, так как остаточное содержание металла в полимере не оказывает токсического влияния на организм человека.

3.2.2.1. Синтез хлоридных комплексов галлия

Взаимодействием дилитиевых солей лигандов и трихлорида галлия были синтезированы хлоридные комплексы галлия на основе лигандов пиридинбисфенольного типа (рисунок 12). В спектрах ^1H ЯМР соединений **13a** и **13b** отсутствуют сигналы, соответствующие протонам гидроксо-групп лигандов. Также стоит отметить, что в полученных спектрах сохраняются все те же наборы сигналов, однако значения их химических сдвигов заметно изменяются. Кроме того, изотопное распределение сигналов на полученных масс-спектрометрией высокого разрешения спектрах позволяет подтвердить наличие атома хлора и атома галлия в синтезированных соединениях **13a** и **13b**.

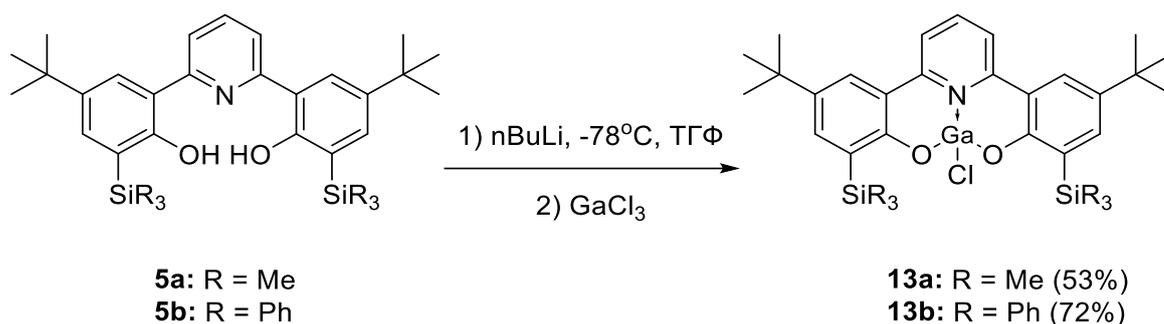


Рисунок 12. Схема синтеза хлоридных комплексов галлия на основе лигандов пиридинбисфенольного типа.

Соединение **13b** удалось охарактеризовать методом РСА (Рисунок 13). Полученная структура представляет собой комплекс **13b**, атом галлия в котором дополнительно координирован молекулой воды. Атом галлия имеет координационное число 5: три ковалентные связи с атомами хлора и двумя атомами кислорода лиганда, а также две координационные с атомом азота лиганда и атомом кислорода воды. Данный комплекс является мономерным, хотя подобные соединения склонны образовывать димерные структуры через образование циклов типа Ga_2O_2 . Ковалентные связи Ga-O находятся в диапазоне 1.837(3)-1.843Å, а координационная связь Ga-N имеет длину 2.048Å, что согласуется с представленными в литературе данными для схожих комплексов. Величины углов вокруг атома галлия находятся в диапазоне 80.1-166.5°, что говорит о координационном полиэдре атома галлия - искаженной тригональной бипирамиде.

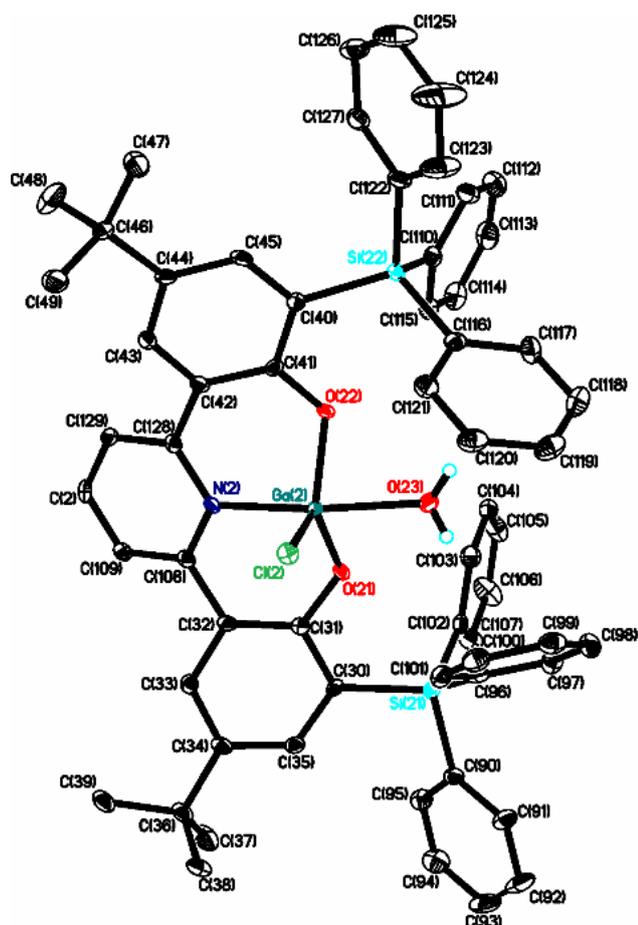


Рисунок 13. Молекулярная структура комплекса **13b**. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Ga1-O1 1.853(2), Ga1-O2 1.850(2), Ga1-C18 1.949(4), Ga1-N1 1.975(3); O1-Ga1-N1 93.5(1), O2-Ga1-N1 94.0(1), O1-Ga1-C18 114.6(2), O2-Ga1-C18 120.6(2), O1-Ga1-O2 109.9(1), C18-Ga1-N1 119.7(2).

По данной методике также была осуществлена попытка синтеза хлоридных комплексов галлия на основе лигандов аминокбистиофенольного типа (Рисунок 14).

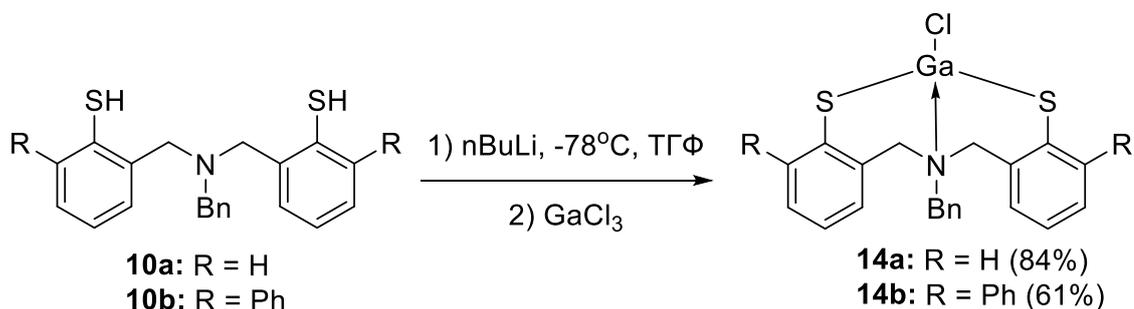


Рисунок 14. Схема синтеза комплексов галлия **16a** и **16b**.

Соединение **14a**, по-видимому, представляет собой жестко-каркасную структуру, в которой диастереотопные атомы водорода бензильных групп Ar-CH₂-N проявляются на спектрах ЯМР ¹H как мультиплеты высокого порядка. Данный факт не позволяет однозначно интерпретировать данные ЯМР-спектроскопии, полученные при комнатной температуре. Лишь регистрация спектров ЯМР при повышенных температурах позволила получить

удовлетворительные данные. На спектре ЯМР ^1H , полученном при $80\text{ }^\circ\text{C}$, можно заметить три сигнала, соответствующие бензильным атомам водорода (Рисунок 15). Кроме того, два из них являются дублетными, а именно сигнал при 3.60 м.д. и сигнал при 3.82 м.д. Относительная интегральная интенсивность для всех трех бензильных сигналов равна. Данные факты говорят о том, что бензильные атомы водорода групп $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ перестали быть химически эквивалентными. Это может произойти в результате конформационной фиксации полученного комплекса, о которой говорилось ранее.

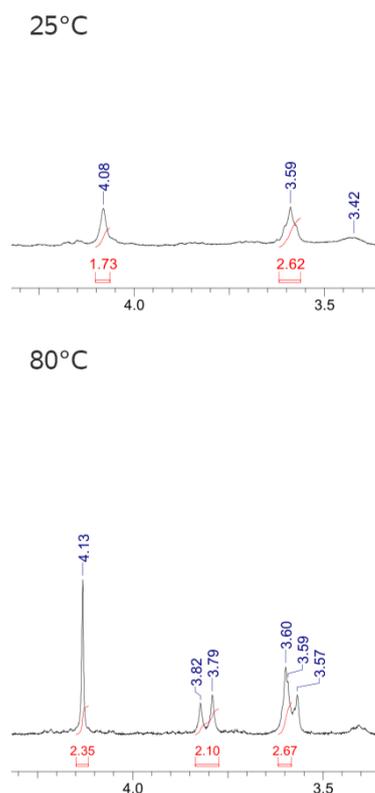


Рисунок 15. Спектры ЯМР ^1H комплекса галлия SNS-типа **14a** в области 4.25-3.50 м.д., полученные при разных температурах.

Похожая проблема наблюдалась и для синтезированного соединения **14b**. Кроме того, соединение **14b** оказалось плохо растворимым во всех стандартных органических растворителях, что также усложнило процесс установления структуры. Спектр ЯМР ^1H и ^{13}C для комплекса **14b** содержит те же наборы сигналов, что и исходный лиганд **10b**, за исключением сигналов тиофенольных групп. К сожалению, все сигналы в спектре ЯМР ^1H комплекса галлия **14b** заметно уширены, в силу плохой растворимости комплекса. Это не позволяет достоверно судить о относительной интегральной интенсивности сигналов в спектре соединения. При попытке установить наличие или отсутствие атома хлора в синтезированных соединениях с помощью метода масс-спектропии высокого разрешения удовлетворительные результаты получить не удалось в обоих случаях.

Неудачные попытки синтеза и характеристики комплексов **14a** и **14b** заставили задуматься над использованием другого источника галлия для получения галлиевых комплексов SNS-типа.

3.2.2.2. Синтез амидных комплексов галлия

В качестве такого источника был выбран амид галлия $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$. Данное соединение неустойчиво на воздухе, поэтому работа с ним проводилась исключительно в условиях инертной атмосферы. Однако реакции с подобным реагентом не требуют предварительного литирования исходных молекул лиганда.

Для синтеза комплексов галлия на основе лигандов аминокислотного типа к суспензии амида галлия $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ в толуоле при пониженной температуре прикапывались растворы лигандов **10a** и **10b** в толуоле (Рисунок 16 Рисунок 16. Схема). Проведение реакции при пониженной температуре позволяет избежать олигомеризации, к которой склонны комплексные соединения на основе амида галлия.

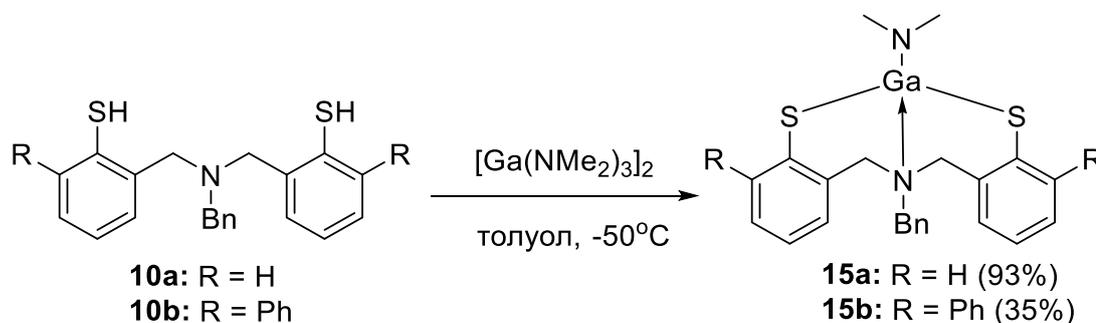


Рисунок 16. Схема синтеза комплексов галлия **14a** и **14b**.

Структуру данных комплексов, в отличие от комплексов **14a** и **14b**, удалось достоверно установить. Спектр ЯМР ^1H комплекса галлия **14a**, полученный при нагревании до 60°C , имеет ряд характерных сигналов. Сигналы бензильных атомов водорода также заметно изменились. Аналогично спектру ЯМР ^1H комплекса галлия **14a**, в спектре комплекса галлия **15a** наблюдается три бензильных сигнала, два из которых являются мультиплетами (Рисунок 17). Наличие трех бензильных сигналов с равной относительной интегральной интенсивностью говорит о наличии конформационных ограничений, вызванных образованием комплекса. Характерным сигналом для комплексов галлия такого типа является синглет с химическим сдвигом 2.78 м.д., который соответствует протонам группы $-\text{NMe}_2$.

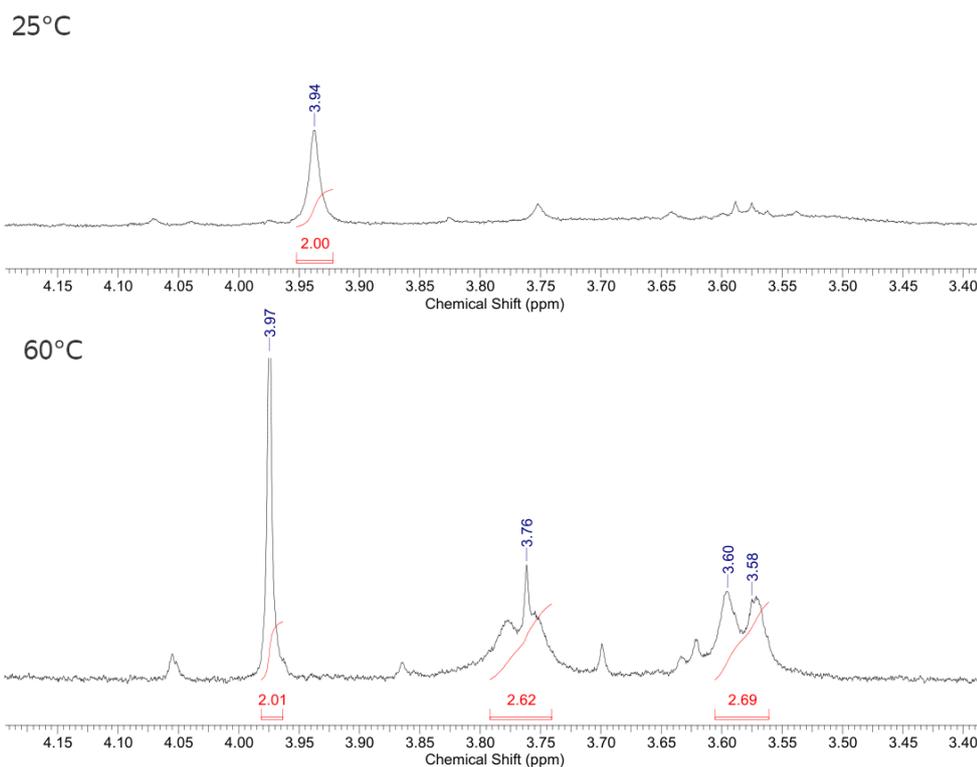


Рисунок 17. Спектр ЯМР ^1H комплекса галлия SNS-типа **15a** в области 4.15-3.40 м.д., полученный при разных температурах.

Для регистрации удовлетворимого спектра ЯМР ^1H комплекса галлия **15b** также понадобилось проводить нагревание до 60 °С. Однако, в отличие от спектра комплекса **15a**, спектр комплекса **15b** разрешился заметно хуже. Это можно видеть по трем сигналам бензильных атомов водорода при 3.74 м.д., 3.92 м.д. и 4.07 м.д. Два из этих сигналов являются широкими синглетами, которые имеют низкое значение соотношения сигнал\шум. Однако интегральные интенсивности данных трех сигналов равны, что, как и в случае с комплексом **15a**, говорит о наличии конформационной фиксации в следствие комплексообразования. Смещение сигналов бензильных атомов водорода в область слабого поля также говорит о связывании с электроотрицательным атомом галлия. Также наблюдались и заметные изменения в ароматической области спектра ЯМР ^1H . Прежде всего стоит отметить разделение сигналов, которые в случае лиганда представляли собой смесь мультиплетов. На данном спектре мы можем наблюдать как смещение сигналов в сторону слабого поля, например, сигнал при 7.50 м.д., так и смещение сигналов в сторону сильного поля, например сигнал при 6.85 м.д. Такое разделение сигналов может быть следствием комплексного изменения электронных свойств молекулы и ее конформационной подвижности.

На спектрах ЯМР ^1H наблюдаются характерные сигналы протонов амидной группы NMe_2 как для комплекса **15a**, так и для комплекса **15b**. Интегральная интенсивность данных сигналов эквивалентно соотносится с соответствующими сигналами лигандов. Данный факт говорит о

том, что полученные соединения **15a** и **15b** содержат одну молекулу соответствующего тридентантного лиганда и один атом галлия. Спектральные данные, полученные методом ЯМР-спектроскопии ^{13}C , также содержат характерные для данных структур сигналы, которые соответствуют атомам углерода амидной группы NMe_2 . Данные, полученные методом масс-спектрологии высокого разрешения, также позволяют установить эквимольное соотношение соответствующих лигандов и атома галлия.

По данной методике синтеза была предпринята попытка синтеза амидных комплексов галлия ONO-типа (Рисунок 18).

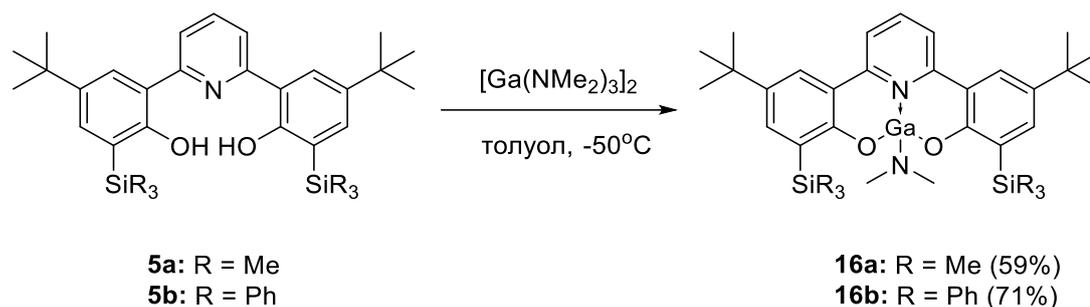


Рисунок 18. Схема синтеза комплексов галлия **15a** и **15b**.

К сожалению, однозначно установить структуру полученных соединений не удалось. Соединение **16a**, по-видимому, представляет собой олигомерную структуру, которая не растворяется ни в одном дейтерированном растворителе. Данный факт не позволил зарегистрировать удовлетворительные спектры ЯМР. Соединение **16b** обладало достаточно хорошей растворимостью, однако спектральные данные, полученные методом ЯМР-спектроскопии, не соответствовали предполагаемой структуре. В полученных спектрах отсутствовала амидная группа NMe_2 . Однако, масс-спектрометрия высокого разрешения не противоречит предполагаемым структурам комплексов. В спектрах соединений **16a** и **16b** наблюдаются сигналы, соответствующие молекулярным ионам. Кроме того, на спектрах можно отметить фрагментацию связи Ga-NMe_2 , которая характерна для комплексов такого типа.

3.2.2.3. Синтез алкильных комплексов галлия и индия

Размер центрального атома металлокомплекса оказывает влияние на его каталитическую активность.[105] Для изучения этого влияния необходимо чтобы комплексы изучаемых металлов имели сходное строение. Поэтому было необходимо синтезировать алкильные комплексы галлия и индия. Однако работа с триметильными производными галлия и индия осложнена из-за их гигроскопичности. Поэтому исходным соединением были выбраны трис(триметилсилилиметил)

На основе лигандов пиридинбисфенольного типа **5a** и **5b**, а также описанного ранее лиганда **5'** [106] были синтезированы комплексы галлия **17'**, **17a** и **17b** и комплексы индия **18'**,

18a и **18b** соответственно (Рисунок 19). В качестве исходного источника металла были выбраны соединения состава $M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$, где $M = \text{Ga}, \text{In}$.

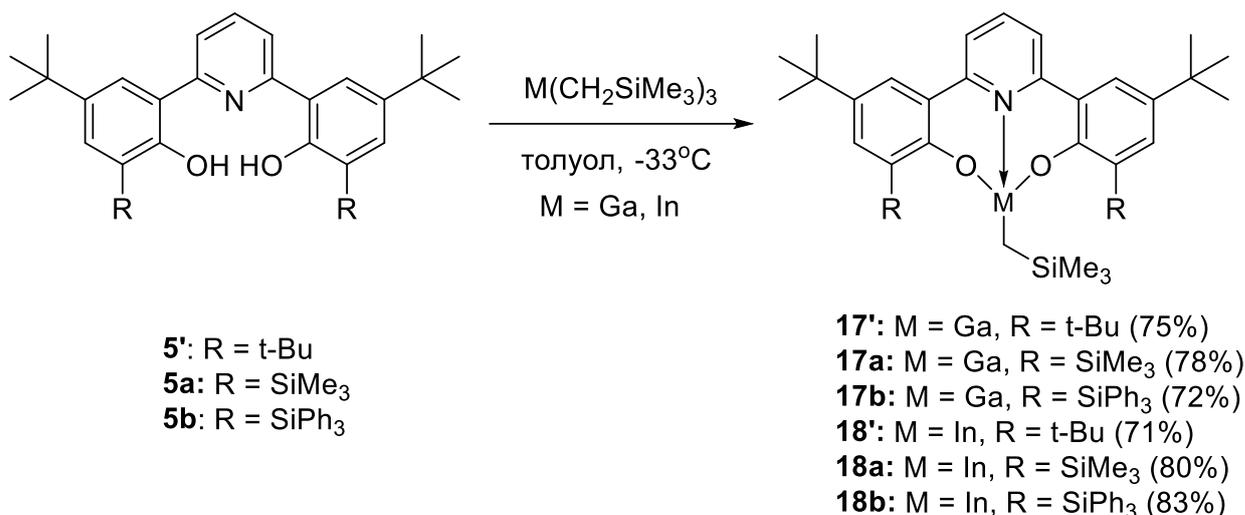


Рисунок 19. Схема синтеза комплексов галлия на основе лигандов пиридинбисфенольного типа.

Все комплексы были получены с хорошими выходами и представляют собой порошки от белого до желтого цвета. Стоит отметить различия в спектрах ЯМР комплексов галлия и индия на основе одного и того же лиганда. В комплексах галлия *tert*-бутильные группы в орто-положении к OH-группе являются эквивалентными. В комплексе же индия сигнал этой группы представляет собой два синглета с интегральными интенсивностями 9.

Структура всех комплексов галлия была подтверждена методом РСА (Рисунки 20-21). Координационное число атома галлия равно 4, а координационный полиэдр во всех случаях – искаженная тригональная пирамида.

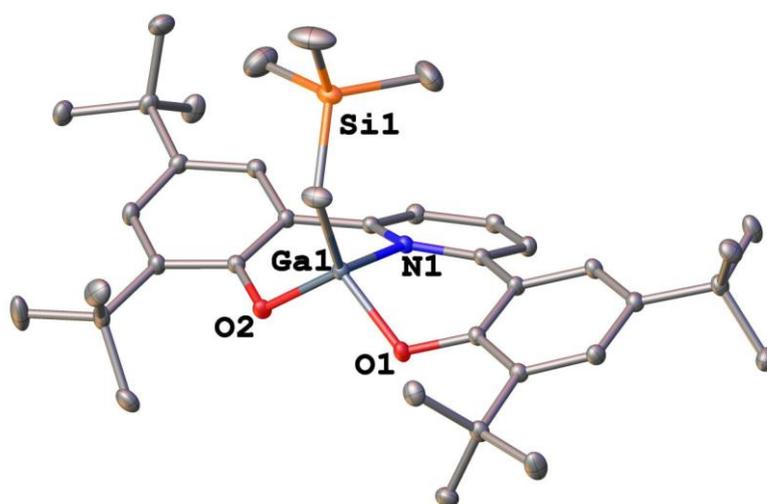


Рисунок 20а. Молекулярная структура комплекса **17'**. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga1-O1 1.8473(8), Ga1-O2 1.846(1), Ga1-C34 1.940(2), Ga1-N1 1.976(1); O1-Ga1-N1 93.47(5),

O2-Ga1-N1 93.73(5), O1-Ga1-C34 116.52(6), O2-Ga1-C34 119.06(6), O1-Ga1-O2 107.32(5), C34-Ga1-N1 122.02(6).

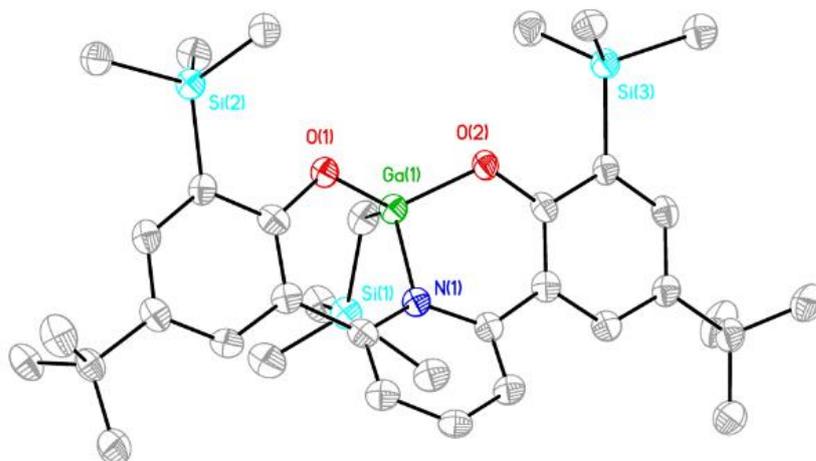


Рисунок 20b. Молекулярная структура комплекса **17a**. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga1-O1 1.837(3), Ga1-O2 1.854(3), Ga1-C24 1.945(4), Ga1-N1 1.971(3); O1-Ga1-N1 95.4(1), O2-Ga1-N1 92.8(1), O1-Ga1-C24 119.4(2), O2-Ga1-C24 119.9(2), O1-Ga1-O2 105.6(1), C24-Ga1-N1 118.3(2).

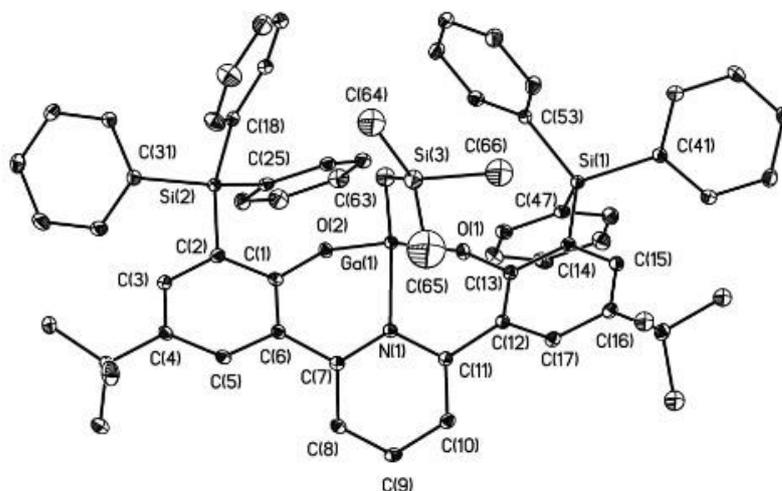


Рисунок 21. Молекулярная структура комплекса **17b**. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga1-O1 1.853(1), Ga1-O2 1.842(1), Ga1-C63 1.928(2), Ga1-N1 1.991(2); O1-Ga1-N1 92.13(7), O2-Ga1-N1 93.93(7), O1-Ga1-C63 118.79(9), O2-Ga1-C63 116.30(9), O1-Ga1-O2 108.15(6), C63-Ga1-N1 122.8(1).

Также при попытке синтезировать хлоридный комплекс галлия на основе лиганда **5'** с низким выходом был выделен комплекс **19'** с *n*-бутильным заместителем на атоме галлия (Рисунки 22, 23).

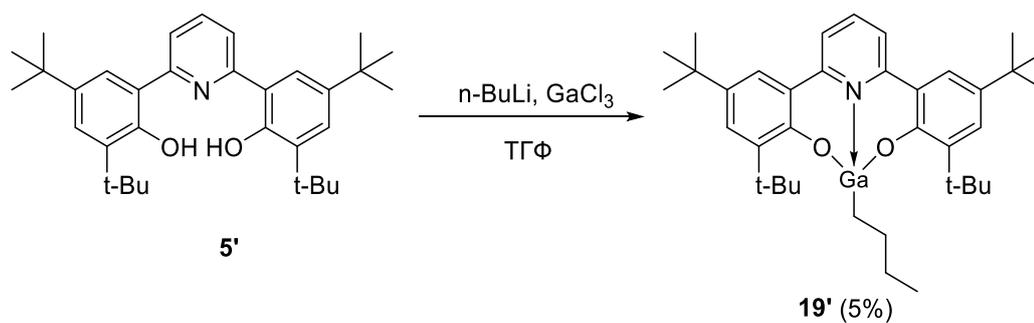


Рисунок 22. Схема синтеза комплекса **19'**.

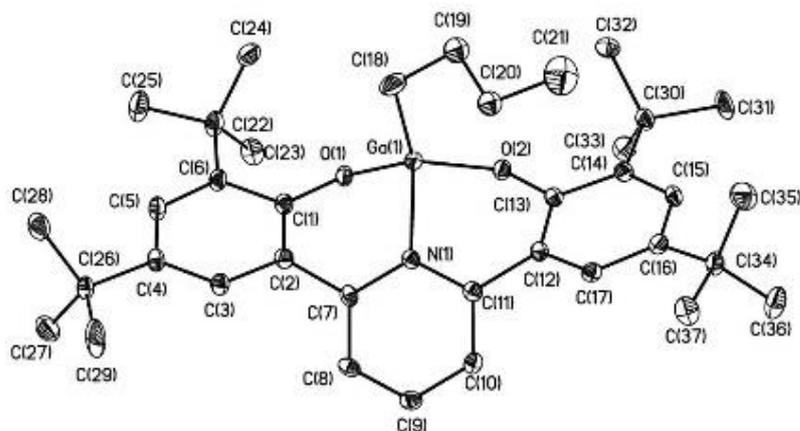


Рисунок 23. Молекулярная структура комплекса **19'**. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga1-O1 1.853(2), Ga1-O2 1.850(2), Ga1-C18 1.949(4), Ga1-N1 1.975(3); O1-Ga1-N1 93.5(1), O2-Ga1-N1 94.0(1), O1-Ga1-C18 114.6(2), O2-Ga1-C18 120.6(2), O1-Ga1-O2 109.9(1), C18-Ga1-N1 119.7(2).

3.2.3. Синтез комплексов германия и олова и исследование их структуры

В последнее время большое внимание исследователей привлекают производные элементов 14-й группы в степени окисления 2+ - тетрилены [107]. Данный интерес обусловлен как вопросами фундаментального интереса – исследованием электронной структуры подобных производных, а также влияния окружения атома элемента 14-й группы на стабильность и химические свойства молекулы тетрилена, так и вопросами прикладного применения тетриленов, например, как лигандов в комплексах переходных металлов [108]. Хорошо известно, что стабилизация молекулы тетрилена достигается двумя способами: кинетической стабилизацией за счет введения в молекулу объемных заместителей в положения, непосредственно близкие к атому элемента 14-й группы, либо термодинамической стабилизацией, в ходе которой происходит донирование электронной плотности заместителя(ей) на вакантную орбиталь атома элемента 14-й группы. Таким образом, основным фактором, определяющим свойства молекулы тетрилена, является структура лиганда. Среди достаточно большого числа дианионных тридентатных лигандов наиболее часто встречающимися являются лиганды NNN- и ONO-типов [109; 110; 111]. Среди последних определенным интересом представляют аминобисфенолятные лиганды [81], как лиганды относящиеся к так называемому «привилегированному» типу (недорогие и легко получаемые соединения, в которых возможно варьирование заместителей). Намного реже в литературе встречается информация о тетриленах на основе тридентатных лигандов других типов, в частности SNS-типа, хотя изменение природы ковалентно связанных атомов с атомом элемента 14-й группы с атомов 2-го периода (кислород, азот) на атом 3-го периода (сера) может принципиально поменять свойства всей молекулы. Для подобного типа лигандов описаны лишь тетрилены (станнилены) на основе дитиоэтанолминов, $RN(CH_2CH_2SH)_2$ [112]

Синтез тетриленов на основе лигандов пиридинбисфенольного типа проводился в атмосфере аргона, предварительно очищенного от следов воды (рисунок 24). Реакции проводили в толуоле, абсолютированном по стандартной методике. В качестве исходных соединений были выбрана гермилен и станнилен Лапперта ($Ge[N(SiMe_3)_2]_2$ и $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$). Реакции протекают довольно легко, в мягких условиях, при комнатной температуре, что позволяет избежать побочных реакций. Дальнейшее выделение (упаривание растворителя) проводили при пониженном давлении. Очистку (перекристаллизацию из смеси толуола и н-гексана) проводили в токе аргона. Структура полученных гермиленов (**20a**, **20b**) и станниленов (**21a**, **20b**) была определена методами 1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

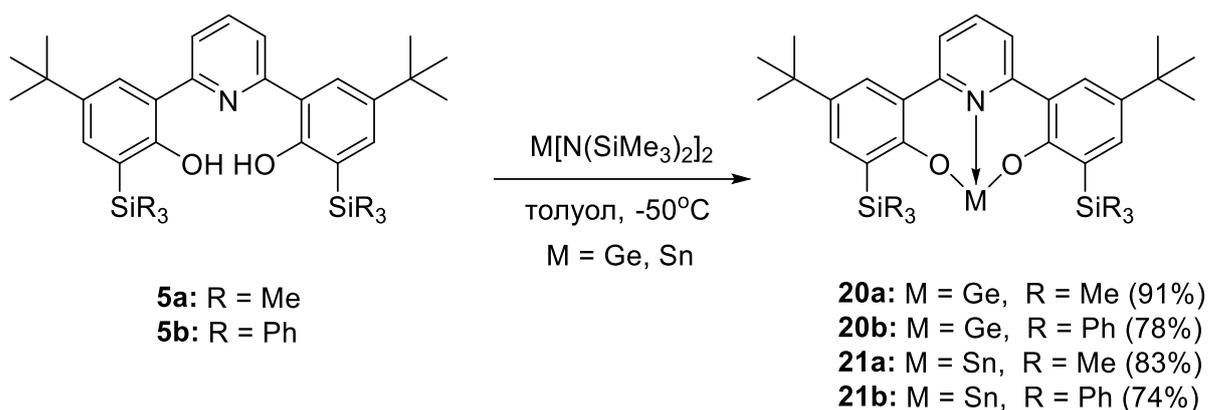


Рисунок 24. Схема синтеза тетриленов на основе лигандов пиридинбисфенольного типа.

В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C комплексов не было обнаружено сигналов триметилсилильных групп, связанных с атомами азота и сигналов протонов ОН-групп лигандов, что свидетельствует о том, что лигандый обмен прошел нацело. Таким образом, образовавшиеся станнилены и гермилены являются гомолигандными, то есть в состав комплексов входит только атом металла и лиганд.

Кристаллические структуры станниленов **21a** и **21b** были определены методом РСА (Рисунок 25). Станнилен **21b** в твердой фазе является мономером, координационное число атома олова равно трем (две связи Sn–O и одна связь Sn←NPy). При этом станнилен **21a** в твердой фазе представляет собой слабосвязанный димер, координационное число атома олова равно [3+1] – две связи Sn–O, одна связь Sn←NPy и один очень слабый контакт Sn...Sn (3.6817(4) Å).

Атом Sn в соединении **21b** имеет искаженную тетраэдрическую геометрию, в которой неподеленная электронная пара центрального атома занимает одно координационное место. Значения углов O–Sn–O и N–Sn–O (~80–92°) указывают на выраженный s-характер неподеленной пары электронов в **21b**. Связь N→Sn в **21a** (2.217(3) Å) и связи Sn–O (2.062(1), 2.066(2) Å) соответствуют связям в близкородственном аналоге, содержащем t-Bu (N→Sn 2.217(2); Sn–O 2.0572(17), 2.0609(17) Å).[113] Стоит отметить, что связи Sn–O (2.05(1), 2.071(7) Å) в **21b** равны связям в **21a**, тогда как связь N→Sn в **21b** (2.246(9) Å) длиннее, чем в **21a**, вероятно, из-за наличия слабого контакта Sn...Sn в **21a**.

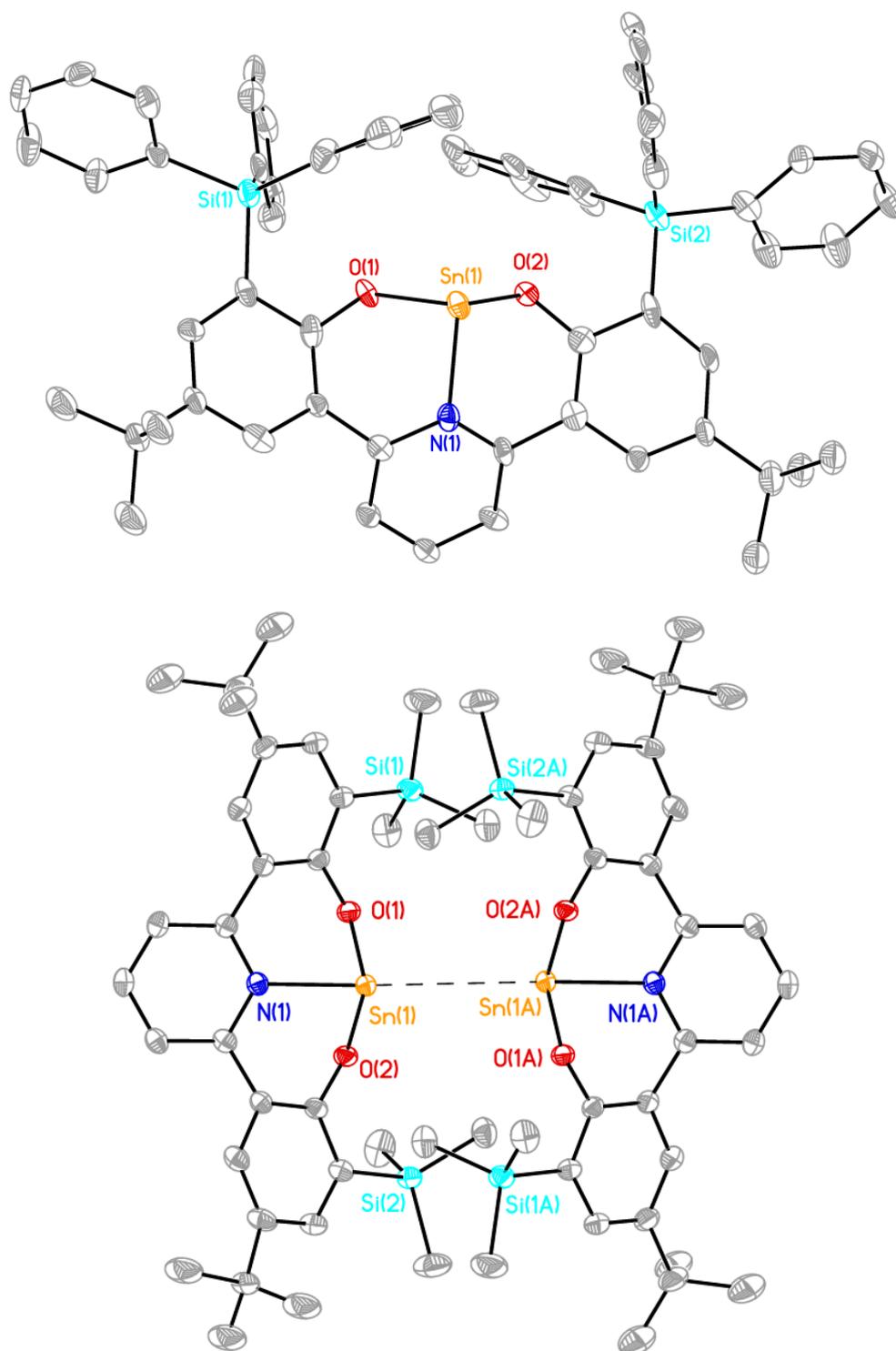


Рисунок 25. Молекулярная структура **21a**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Sn(1)-O(1) 2.062(1), Sn(1)-O(2) 2.066(2), Sn(1)-N(1) 2.217(3); O(1)-Sn(1)-O(2) 92.01(7), O(1)-Sn(1)-N(1) 82.19(7), O(2)-Sn(1)-N(1) 81.77(7). **21b**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Sn(1)-O(1) 2.072(7), Sn(1)-O(2) 2.051(7), Sn(1)-N(1) 2.244(9); O(1)-Sn(1)-O(2) 92.59(3), O(1)-Sn(1)-N(1) 80.32(3), O(2)-Sn(1)-N(1) 82.33(3); Вторая независимая молекула: Sn(2)-O(1A) 2.074(7), Sn(1A)-O(2A) 2.077(7), Sn(1A)-N(1A) 2.265(8); O(1A)-Sn(1A)-O(2A) 94.15(3), O(1A)-Sn(1A)-N(1A) 80.45(3), O(2A)-Sn(1A)-N(1A) 79.52(3).

По аналогичной методике были синтезированы комплексы германия и олова на основе лигандов аминобистиофенольного типа (Рисунок 26).



Рисунок 26. Схема синтеза тетраенов на основе лигандов аминобистиофенольного типа.

Строение полученных тетраенов подтверждена методами ЯМР 1H (спектроскопия на ядрах ^{13}C и ^{119}Sn не использовалась из-за малой растворимости комплексов) и элементного анализа. Следует отметить, что в спектрах ЯМР 1H тетраенов **22** и **23** не наблюдается расщепление сигналов протонов метиленового фрагмента $NCH_2C_6H_4S(R)$ (сигналы проявляются в виде уширенных синглетов), которое является характеристическим для кислородных аналогов, аминобисфенолятных комплексов. В спектрах последних метиленовая группа проявляется в виде системы $(AB)_2$, что вызвано образованием жесткой структуры аминобисфенолятного комплекса, которая делает эти протоны диастереотопными [82]. Следовательно, можно предположить более подвижную структуру тетраенов **22** и **23** за счет замены атомов кислорода на атомы серы (большой радиус, меньшая электроотрицательность).

Координационный полиэдр атома германия в **22a** представляет собой искаженный тетраэдр, где неподеленная электронная пара атома Ge занимает одно координационное место (Рисунок 28). Для ранее исследованных близкородственных мономерных аминобисфенолятных гермиленов $2-Py-CH_2-N[CH_2C_6H_2(3,5-mpet-Bu_2)(2-O)]_2Ge$ [81] и $n-Bu-N[CH_2C_6H_2(3-PhMe_2C, 5-Me)(2-O)]_2Ge$ [мы новая ИАН] длины связей $Ge \leftarrow N$ ($Ge \leftarrow N$ 2.1614(15) Å, 2.201(4) Å) очень близки к найденной в **22a**, что свидетельствует о том, что замена двух более электроотрицательных атомов кислорода на атомы серы вопреки известному правилу Бента не оказывает существенного влияния на донорно-акцепторную связь $Ge \leftarrow N$, хотя должна бы ее укорачивать. Длина связей германий–сера ожидаемо существенно больше, чем длины связей $Ge-O$ в $2-Py-N[CH_2C_6H_2(3,5-mpet-Bu_2)(2-O)]_2Ge$ и $n-Bu-N[CH_2C_6H_2(3-PhMe_2C, 5-Me)(2-O)]_2Ge$ (1.8516(13), 1.8607(13) Å и 1.843(3), 1.880(3), соответственно); углы S-Ge-S и S-Ge-N близки к ранее найденным углам O-Ge-O (97.61(6) и 96.15(15), O-Ge-N 93.29(6), 90.47(6) и 91.12(16), 88.57(15)) в родственных производных $2-Py-N[CH_2C_6H_2(3,5-mpet-Bu_2)(2-O)]_2Ge$ [81] и $n-Bu-$

$N[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(3\text{-PhMe}_2\text{C}, 5\text{-Me})(2\text{-O})]_2\text{Ge}$, соответственно. Возможно, именно удлинение ковалентных связей в **22a** (Ge–S vs. Ge–O) приводит к большей подвижности циклов.

Тетрилены способны проявлять себя как лиганды для различных переходных металлов (Рисунок 27). Такая их способность была продемонстрирована на примере комплекса **22a**. Была проведена реакция трех эквивалента комплекса **22a** и одного эквивалента иодида меди (I) в растворе толуола.

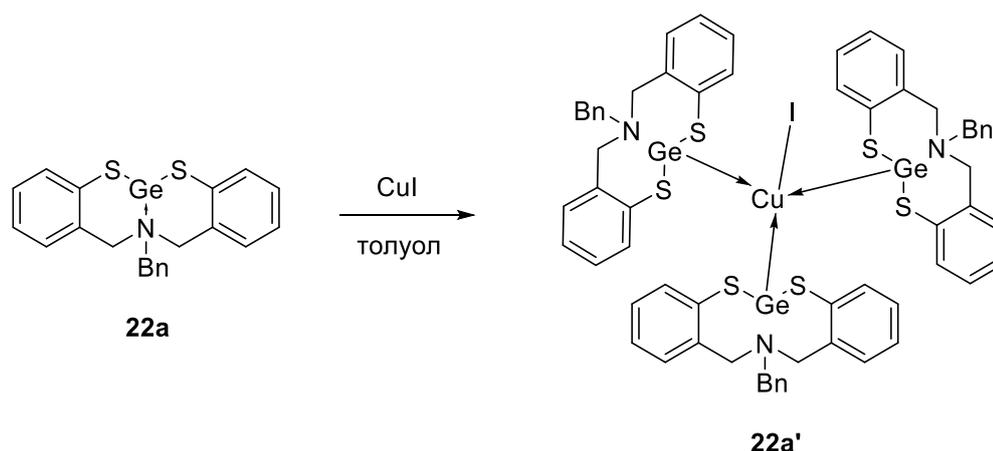


Рисунок 27. Схема синтеза комплекса **22a'**.

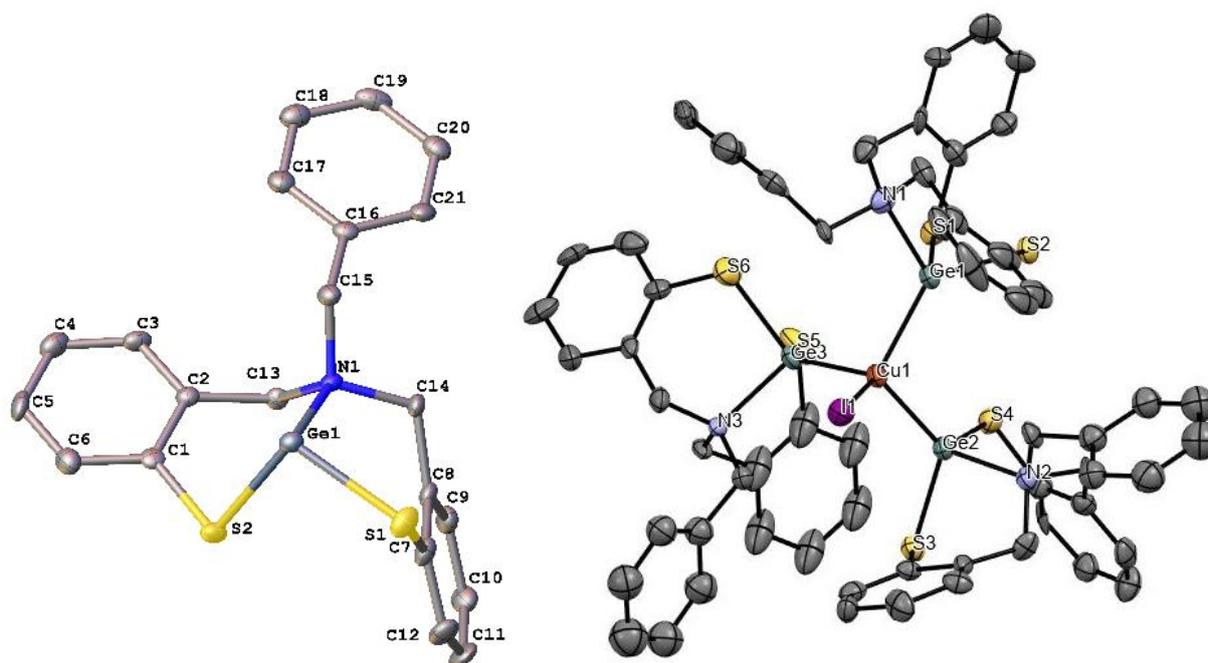


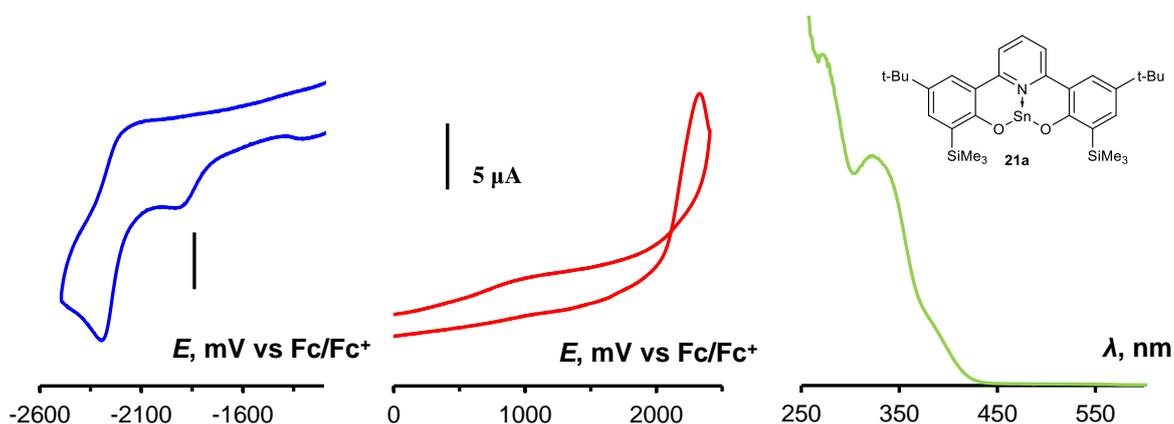
Рисунок 28. Молекулярная структура **22a**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ge1-S1 2.304(2), Ge1-S2 2.297(3), Ge1-N1 2.170(7); S1-Ge1-S2 96.59(8), S1-Ge1-N1 95.0(2), S2-Ge1-N1 92.5(2). Молекулярная структура **22a'**. I1 Cu1 2.5684(18), Ge1 Cu1 2.3733(19), Ge2 Cu1 2.3719(18), Ge3 Cu1 2.3941(19), Ge1 S1 2.266(4), Ge1 S2 2.289(3),

Ge2 S3 2.273(3), Ge2 S4 2.256(4), Ge3 S5 2.248(4), Ge3 S6 2.298(4), Ge2 N2 2.118(9), Ge3 N3 2.137(9), Ge1 N1 2.153(9), S1 Ge1 Cu1 112.66(10), S2 Ge1 Cu1 130.09(11), S3 Ge2 Cu1 123.14(10), S4 Ge2 Cu1 120.17(10), S5 Ge3 Cu1 127.62(12), S6 Ge3 Cu1 117.35(11), N1 Ge1 Cu1 117.3(3), N2 Ge2 Cu1 117.8(2), N3 Ge3 Cu1 117.3(3), S1 Ge1 S2 100.25(14), S4 Ge2 S3 100.41(13), S5 Ge3 S6 96.56(17), N1 Ge1 S1 97.1(3), N1 Ge1 S2 93.4(3), N2 Ge2 S3 93.0(3), N2 Ge2 S4 96.1(3), N3 Ge3 S5 94.5(3), N3 Ge3 S6 97.3(2), Ge2 Cu1 Ge3 103.74(7), Ge2 Cu1 Ge1 107.55(7), Ge1 Cu1 Ge3 102.35(7), Ge1 Cu1 I1 113.14(7), Ge2 Cu1 I1 114.51(7), Ge3 Cu1 I1 114.40(7).

Комплекс **22a'** – первый пример комплекса меди(1+), содержащего три молекулы тетрилена в качестве лигандов, и всего второй пример комплекса, содержащего мономерный фрагмент с атомом меди [114; 115]. Его структура была исследована методом РСА (Рисунок 28). Координационный полиэдр атома меди представляет собой искаженный тетраэдр, содержащий три атома германия и атом иода в его вершинах. При сравнении одинаковых длин связей и углов в **22a** и в **22a'** видно, что при переходе от свободного гермилена к комплексу несколько укорачивается в комплексе как связи Ge←N так и связи Ge–S. Длины связей Cu–I и Cu←Ge в **22a'** несколько длиннее, чем найденные ранее в родственном комплексе [2-(Et₂NCH₂)-4,6-(*трет*-Bu)₂-C₆H₂Ge(Cl)]₂CuI, где атомы германия трикоординированы за счет дополнительного взаимодействия Ge←N, а атом Cu также трикоординирован (2.5051(18), 2.3429(18) Å, соответственно). Это удлинение связано, на наш взгляд с увеличением координационного числа атома меди с 3 до 4. Также длина связи Cu–I близка к сумме ковалентных радиусов Cu и I (2.47 Å), длина связи Cu←Ge – к сумме ковалентных радиусов Cu и Ge (2.33 Å).

3.2.3.1. Исследование электрохимических свойств комплексов германия и олова

Изучены окислительно-восстановительные и оптоэлектронные свойства стanniленов **21a** и **21b** (Рисунок 29). Видно, что оба соединения химически необратимо окисляются и восстанавливаются, что свидетельствует об относительной нестабильности соответствующих продуктов одноэлектронного переноса – их катион-радикалов и анионов. Поглощение для всех соединений происходит в ближней ультрафиолетовой области. Станнилен **21b** в ДМФА восстанавливается и окисляется при -2599 и 839 мВ соответственно. Разность этих потенциалов (3.44 В) достаточно хорошо коррелирует с положением самой длинноволновой полосы в УФ/видимом спектре – 354 нм или 3.50 эВ. Замена растворителя с ДМФА на ацетонитрил при переходе от **21b** к **21a** приводит к относительно доступному восстановлению (-2292 мВ), но значительно более сложному окислению (2342 мВ), что не коррелирует с энергией длинноволнового перехода в УФ (329 нм, 3.77 эВ). Существенное различие в поведении соединений, по-видимому, обусловлено специфическими взаимодействиями с ДМФА, который является гораздо более сильным донором электронной пары, чем ацетонитрил. Такие взаимодействия могут затруднять восстановление, но облегчать окисление.



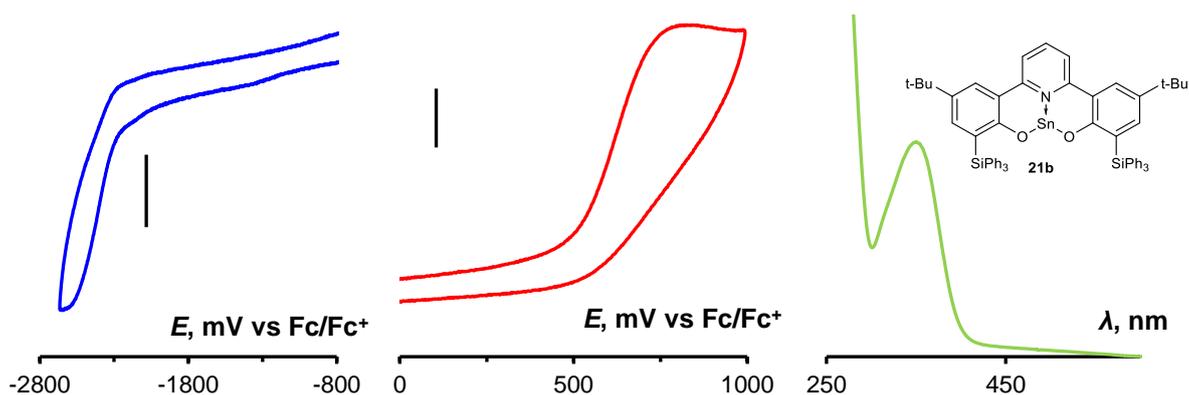


Рисунок 29. Вольтамперные кривые электрохимического восстановления (синий) и окисления (красный) 10^{-3} М растворов станниленов (0.1 М Bu_4NPF_6 , стеклоуглеродный электрод) и их УФ-видимые спектры ($c = 10^{-4}$ М). Среды: **21b** – ДМФА, **21a** – ацетонитрил.

Сравнивая электрохимическое поведение **22b** и **23a** (Рисунок 30), можно обратить внимание, что станнилен восстанавливается значительно, почти на 0.5 В (т.е. около 50 кДж/моль или 11.5 ккал/моль), легче, чем гермилен. Принимая во внимание, что неактивированные мощными акцепторами гермилены не восстанавливаются (как аминокислотный гермилен в таблице 1; в имеющихся [116] примерах восстановление идет по лигандной части), можно заключить, что в **22b** перенос электрона при восстановлении происходит на его бифенильный фрагмент. Действительно, незамещенный бифенил является хотя и достаточно трудно-, но электрохимически восстанавливаемым соединением с потенциалом восстановления сопоставимым с нафталином [117], что коррелирует с полученным нами результатом. При этом у станнилена **23a** подобный структурный мотив отсутствует, единственным потенциальным электрофорным для восстановления центром является Sn(II), а его потенциал восстановления резко ниже, чем у гермилена, несмотря на использование в качестве среды ДМФА, более сильнокоординирующего растворителя, чем MeCN, который мог бы осложнить восстановление олова из-за донирования на него электронной плотности. Это наблюдение показывает резкое отличие редокс-свойств металлиленов при переходе от гермиленов к станниленам – если первые способны восстанавливаться только в присутствии сильно активирующих их заместителей, то вторые достаточно восстанавливаются достаточно легко. Можно также добавить, что при переходе к плюмбиленам потенциалы восстановления становятся еще ниже [118], что отражает рост металлических свойств элементов при движении вниз по 14-й группе. В свою очередь, потенциалы окисления **22b** и **23a** существенно ближе. Их разница составляет всего около 0.08 В (порядка 8 кДж/моль или 2 ккал/моль). В данном случае можно предполагать, что окисление протекает по тиолятной части соединений, и в случае **22b**

это происходит несколько легче из-за наличия дополнительного сопряженного с редокс-центром ароматического кольца.

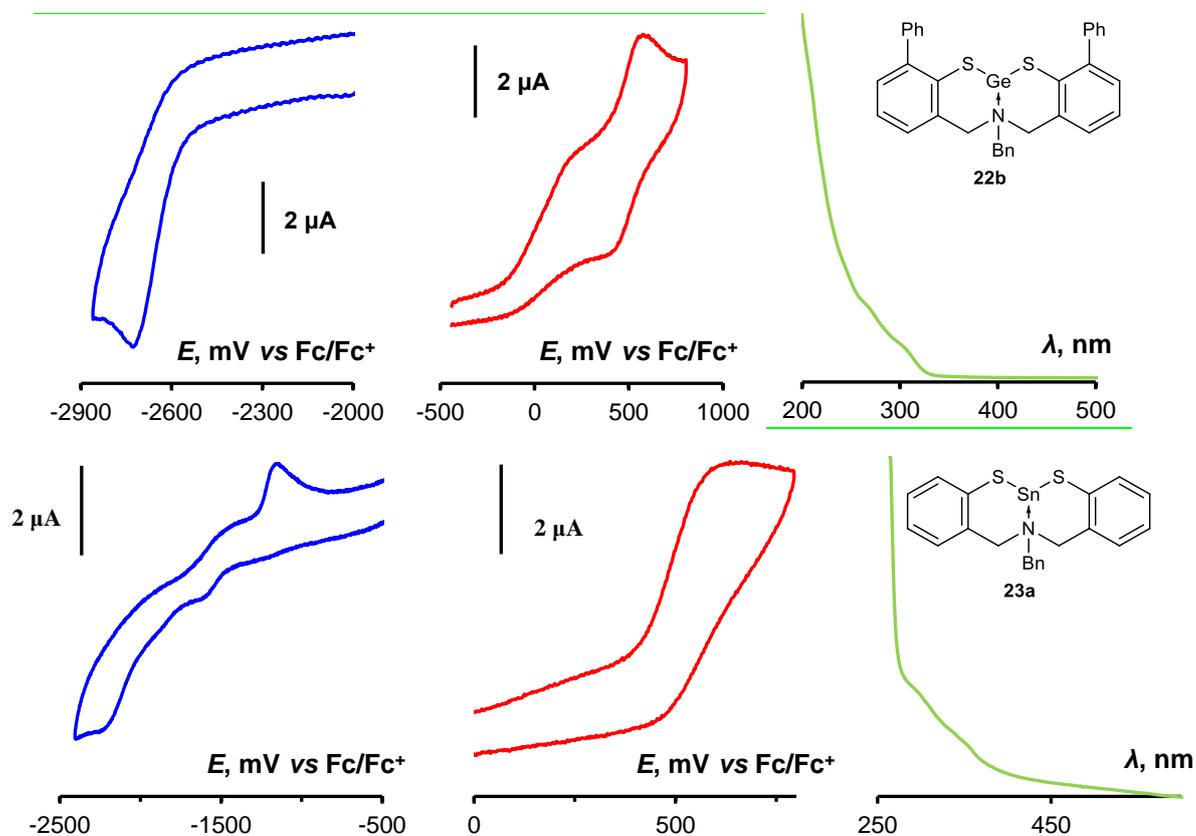


Рисунок 30. Вольтамперные кривые электрохимического восстановления (синий) и окисления (красный) 10^{-3} М растворов станниленов (0.1 М Bu_4NPF_6 , стеклоуглеродный электрод) и их УФ-видимые спектры ($c = 10^{-4}$ М). Среды: **21b** – ДМФА, **21a** – ацетонитрил.

3.3. Синтез замещенных циклических семичленных карбонатов.

Получение сополимеров на основе замещенных карбонатов остается

3.3.1. Синтез бензокси-замещенного семичленного карбоната⁵

Ключевая стадия получения замещенного карбоната **26** представляет собой циклизацию соответствующего диола **25** с использованием трифосгена (Рисунок 31). Другие возможные подходы для циклизации диола к успеху не приводят. Данную реакцию необходимо проводить при охлаждении до -78°C и в течение короткого времени, чтобы избежать образования большого количества побочного продукта **26'**, который представляет собой замещенный тетрагидрофуран. Проведение реакции при более высоких температурах, например, комнатной, приводит к отсутствию среди продуктов реакции требуемого циклического карбоната. Это происходит из-за конкуренции двух возможных путей протекания реакции, а именно 7-экзо-триг циклизации, которая приводит к карбонату **26**, и 5-экзо-тет циклизации, которая посредством реакции нуклеофильного замещения приводит к тетрагидрофурану **26'** [119]. Даже проведение процесса в найденных оптимальных условиях приводит к образованию смеси продуктов, которая была разделена методом колоночной хроматографии.

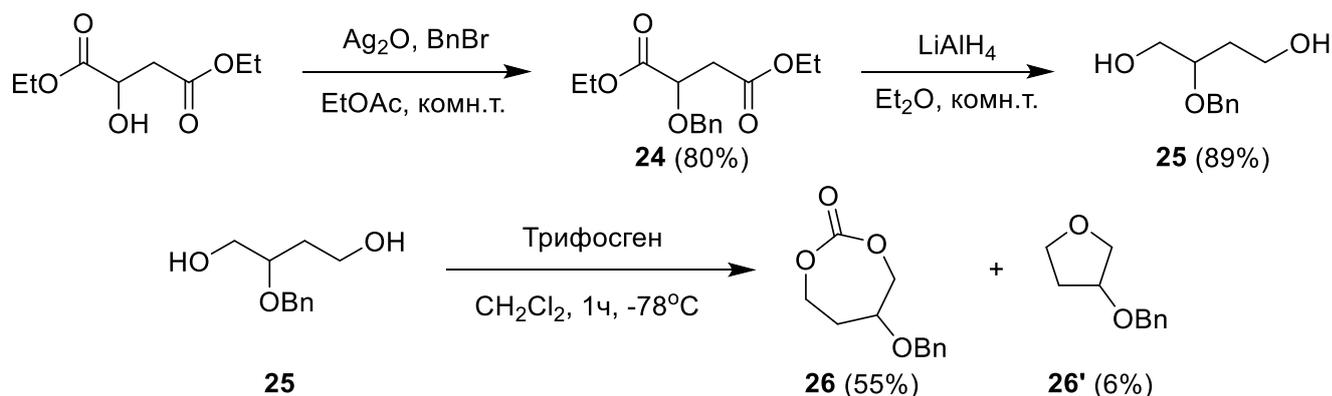


Рисунок 31. Схема синтеза бензокси-замещенного карбоната

Диол **25** был получен в две стадии из коммерчески доступного диэтилмалата. На первой стадии проводилось O-бензилирование исходного диэфира бензилбромидом в присутствии оксида серебра. Использование более типичных реагентов, таких как гидрид натрия, не приводит

⁵ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Serova V. A., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Chernikova E. V., Berkovich A. K., Alekseyev R. S., Khvostov A. V., Timofeev S. V., Karlov S. S. Novel β -Benzyloxy-Substituted Copolymers of Seven-Membered Cyclic Carbonate: Ring-Opening Polymerization with L-Lactide, ϵ -Caprolactone and Trimethylenecarbonate. // *Polymers*. - 2024. – V. 16 (23). – P. 3364. EDN: KSYDJS. Импакт-фактор 4,9 (JIF). Объем = 0.62 п.л. Личный вклад автора 50%.

к требуемому продукту. Далее полученный диэфир **24** восстанавливался алюмогидридом лития при комнатной температуре в течение суток [120].

Полученный замещенный карбонат **26** стабилен при комнатной температуре, о чем косвенно свидетельствует возможность его очистки методом колоночной хроматографии, а также неизменность при хранении.

3.3.2. Синтез NH-замещенных семичленных карбонатов

Получение полимеров со свободной NH₂-группой из триметиленкарбонатов с защищенной NH-группой, с последующим удалением защитной группы, осложнено низкой скоростью полимеризации шестичленных замещенных карбонатов. Поэтому важным остается поиск новых мономеров, пригодных для получения таких сополимеров, особенно с равномерным распределением звеньев по цепи.

Первой стадией синтеза NH-замещенных семичленных карбонатов является реакция получения диметилового эфира аспарагиновой кислоты **27** (Рисунок 32). Она протекает через образование хлорангида и его последующий алкоголиз спиртом. Данный диэфир является удобным соединением для его последующей модификации.

Далее проводилась реакция введения защитной группы. Были выбраны две защитные группы как наиболее используемые: бензилоксикарбонильная защитная группа (Cbz) и *tert*-бутилоксикарбонильная (Boc).

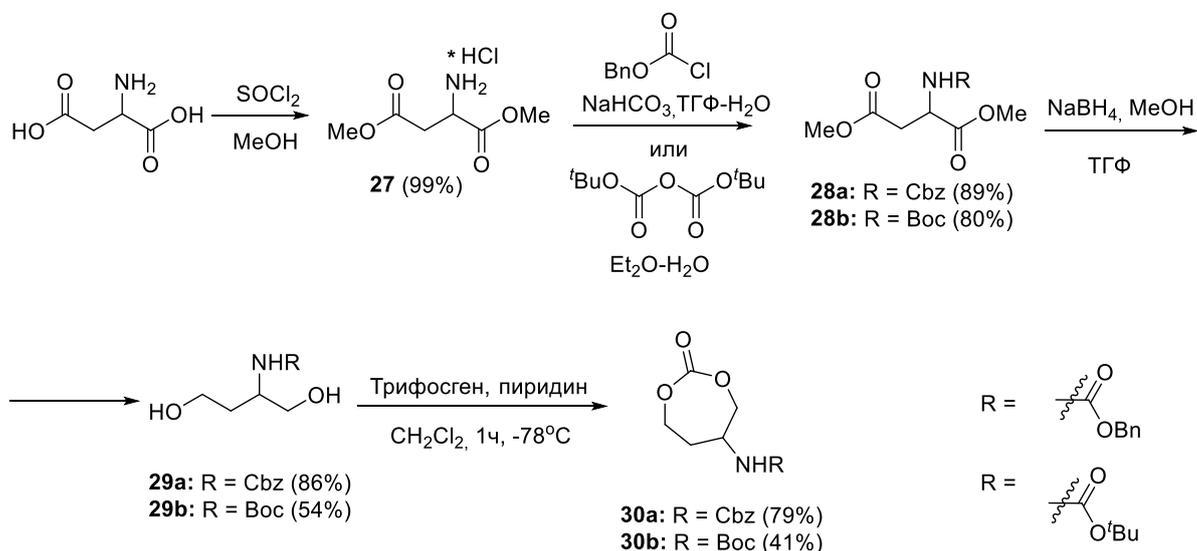


Рисунок 32. Схема синтеза NH-защищенных карбонатов **30**.

Третьей стадией синтеза является восстановление сложноэфирных групп до спиртовых при помощи NaBH₄ и MeOH в THF. В качестве восстановителя используется триметоксиборгидрид натрия NaBH(OMe)₃, образующийся *in situ* в ходе реакции. NaBH₄ и диметилвые эфиры NHR-аспарагиновой кислоты **28** растворяют в THF, и при охлаждении до 0 °C медленно добавляют метанол.

Последней стадией являлась циклизация диолов **29** при помощи трифосгена. Данная реакция проводилась по описанной выше для карбоната **26** методике.

3.3.3. Синтез алкил-замещенных циклических семичленных карбонатов.

Введение алкильных заместителей в первую очередь направлено на снижение степени кристалличности сополимеров, а также на повышение адгезионной способности получаемых материалов. Реакция циклизации 1,4-гептандиола **31** проводили в аналогичных условиях, как и при получении бензилокси- и амино-замещенных циклических карбонатов. α -Пропилзамещенный тетраметиленкарбонат **32** был получен с хорошим выходом 78% (Рисунок 33). 1,4-Гептандиол **31** был получен в ходе восстановления γ -пропилбутиролактона с помощью LiAlH_4 в ТГФ.

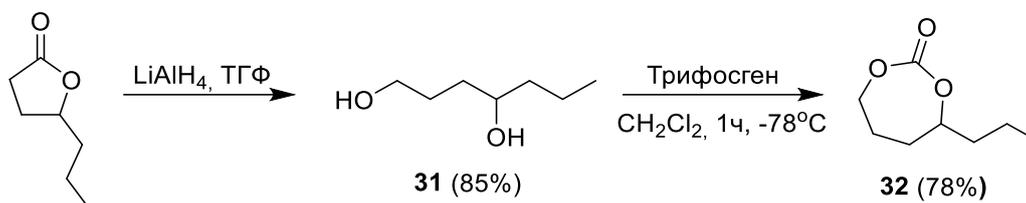


Рисунок 33. Схема синтеза α -пропил-замещенного карбоната **32**.

3.4. Изучение полимеризационной активности комплексов

Помимо природы металла важным для повышения эффективности инициатора является природа заместителя, который является в ходе первой стадии полимеризации уходящей группой, мигрирующей с атома металла на конец полимерной цепи. Хлоридные или алкильные комплексы металлов, согласно литературным данным, плохо катализируют ROP. Однако в присутствии внешних нуклеофилов (алкоксиды металлов и спирты, соответственно) такие комплексы довольно легко переводятся в алкоксидные производные, пригодные для использования в ROP.

Для полученных комплексов алюминия **12a** и **12b** с помощью метода ЯМР-спектроскопии ^1H была исследована стабильность в реакции с одним из возможных соинициаторов ROP – бензиловым спиртом. В ампулу помещалась навеска комплекса **12a** или **12b**, необходимое количество C_6D_6 и после добавлялось эквимоллярное количество бензинового спирта. Для полученных образцов регистрировался спектр ЯМР ^1H в течение времени. Оказалось, что комплекс **12a** вступает в реакцию с бензиловым спиртом при комнатной температуре достаточно медленно, что может вести к замедленной инициации ROP в будущем, однако образование продукта реакции – бензокси-комплекс алюминия SNS-типа, удалось зарегистрировать. Дальнейшее наблюдение за образцом комплекса **12a** показало, что образующийся бензокси комплекс нестабилен во времени и разлагается с образованием исходного лиганда **10a**. Данный процесс может вести к потере каталитической активности комплекса **12a** в процессе реакции ROP, а следовательно – к остановке полимеризации. Также данная термическая нестабильность может затруднять определение истинной каталитической активности комплекса алюминия **12a** и вести к некорректным результатам реакций ROP.

Подобное исследование для комплекса алюминия **12b** показало, что продукт реакции между комплексов и бензиловым спиртом образуется достаточно быстро, кроме того, образованный бензокси-комплекс **33b** оказывается стабильным во времени при комнатной температуре и не претерпевает разложения. Синтез проводился при комнатной температуре в абсолютном толуоле. К суспензии комплекса **12b** добавляли эквимоллярное количество бензинового спирта. Реакция перемешивалась в течение ночи, после чего реакционная смесь стала прозрачной. После удаления растворителей был получен маслообразный продукт, который дальнейшей очистке не подвергался. Характеризация полученного вещества с помощью ЯМР-спектроскопии ^1H и ^{13}C позволила подтвердить структуру образованного комплекса **33b**.

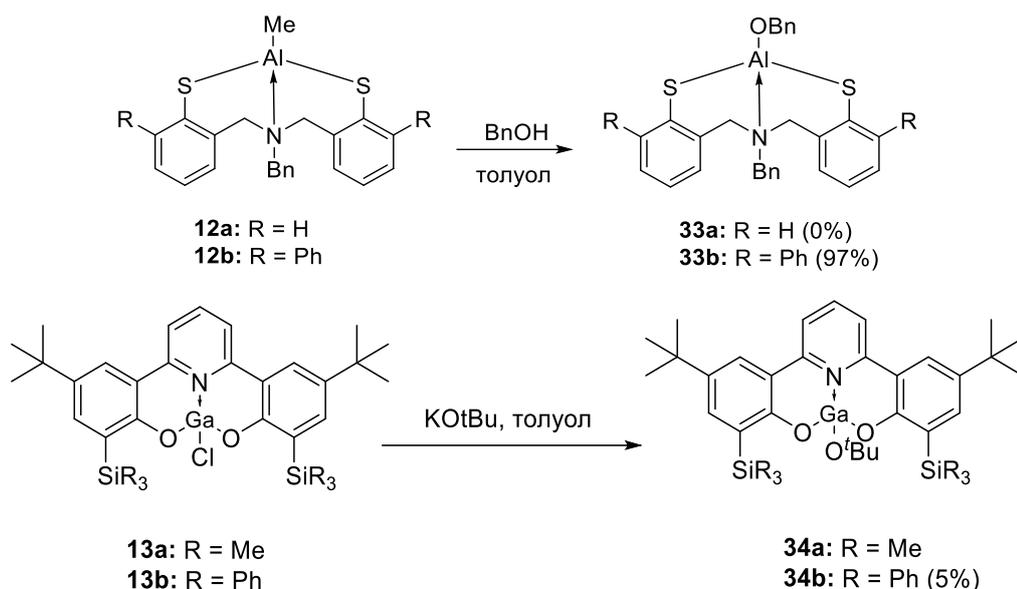


Рисунок 34. Схема взаимодействия комплексов **12** с бензиловым спиртом и комплексов **13** с *трет*-бутилатом калия.

3.4.1. Изучение полимеризационной активности комплексов алюминия⁶

Синтезированные комплексы алюминия **11a** и **11b** на основе пиридинбисфенольных лигандов были исследованы в качестве инициаторов в полимеризации с раскрытием цикла. Данное исследование осуществлялось в широком диапазоне экспериментальных параметров: варьировались температурный режим, природа растворителя, а также мольное соотношение мономера и инициатора.

Следует отметить, что, как неоднократно указывалось в предшествующих исследованиях, применение алкильных производных алюминия в присутствии различных спиртов приводит к генерации *in situ* комплексов, содержащих бензоксигруппу, обладающую выраженной лабильностью. Наличие данной функциональной группы в составе комплекса, будучи обусловленным её склонностью к легкому разрыву и замещению, выступает определяющим

⁶ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Serova V. A., Lykov A. V., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Lyssenko K. A., Chernikova E. V., Egorov M. P., Karlov S. S. New aluminum complexes based on S,N,S-type Aminobisthiophenol Ligands for ring-opening polymerization of lactide and ϵ -caprolactone. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2025. – V. 1038. – P. 123735. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2025.123735. Импакт-фактор 2,4 (JIF). Объем = 0.81 п.л. Личный вклад автора 55%. Serova V. A., Lykov A. V., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Lyssenko K. A., Chernikova E. V., Zabalov M. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Synthesis of Aluminum Complexes Based on 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)Pyridines: Efficient Initiators for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. // *ChemistrySelect*. – 2024. – V. 9 (45). – P. e202404218. EDN: QYYQVH. Импакт-фактор 2,0 (JIF). Объем = 1.21 п.л. Личный вклад автора 55%.

фактором в иницировании реакций раскрытия цикла, реализующихся по механизму координация - внедрение.

Для оценки активности **11a** и **11b** был проведён комплекс исследований, включающий гомополимеризацию L- и *rac*-лактидов, а также ϵ -капролактона. Более того, особое внимание было уделено процессу сополимеризации L- лактида и ϵ -капролактона, что позволило выявить дополнительные закономерности в поведении указанных комплексов.

Для реакций ROP, в которых в качестве мономера использовался лактид, были получены следующие результаты (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты полимеризации L- и *rac*- лактидов комплексами алюминия **11a** и **11b**.

Инициатор	[Мономер] [кат]\[ВпОН]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M_n^b , г\моль	\bar{D}^b	PDI^c	
<i>rac</i> -лактид								
11b	100:1:1	В массе, 130 °С	0.5	78	13520	1.20	0.50	
			1	98				
11a	100:1:1		0.5	95	14472	1.39	0.49	
			1	98				
11b	100:1:1		Толуол, 80 °С	1	8	3700	1.06	0.55
				3	13			
		6		20				
		24		41				
		72		48				
11a	100:1:1	96		81	15596	1.32	0.51	
		1		8				
		3		19				
		6		43				
				24	90			
L-лактид								
11b	50:1:1	Толуол, 80 °С	1	11	9156	1.10	-	
			3	20				
			6	46				
			24	85				
			48	100				
11b	100:1:1	В массе, 100 °С	1	11	23512	1.17	-	
			3	76				
			6	100				
11a	100:1:1		0.5	36	19581	1.17	-	
			1	57				

			3	96			
			6	100			
11b	2000:1:1	В массе, 140 °С	3	1	6904	1.35	-
			6	9			
			24	19			
			48	48			
			96	81			
120	88						
11a	2000:1:1		3	1	8891	1.26	-
			6	3			
			24	9			
			48	24			
		120	53				
		144	71				

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ; ^c Определено методом гомоядерной спектроскопии ЯМР ¹H

В полимеризации *rac*-лактидов в массе при 130°C комплексы показали одинаковую активность. Однако при переходе к полимеризации в растворе толуола и понижению температуры до 80°C менее замещенный комплекс **11a** продемонстрировал более высокую активность: конверсия 90% достигается за 24 часа, тогда как комплекс **11b** за это же время дает конверсию 41%. ММР выделенных полимеров в обоих случаях не высоко, что говорит об упорядоченности полимеризации. Низкую массу выделенного в случае комплекса **11a** полимера можно объяснить протеканием процессов деструкции полученного полимера при длительном температурном воздействии, которые характерны для полилактида.

На основе методик, описанных в работах [121; 122], для всех выделенных поли-*rac*-лактидов был определен показатель изотактичности P_r . Полимеры (таблица 1 строки 1-4) не обладают какой-либо упорядоченностью, о чем говорят значения P_r около 0.5 для каждого случая.

Полимеризационные тесты для L-лактида проводились также при различных температурах как в массе, так и в растворе. При проведении полимеризации в массе при 100°C комплекс **11a** оказался несколько активнее комплекса **11b** (таблица 1, строки 6-7). Стоит также отметить, что значения молекулярно-массового распределения выделенных в обоих случаях полимеров не отличаются.

Также была показана способность катализировать полимеризацию L-лактида при малых нагрузках инициатора: соотношение [Мономер]/[катализатор]/[ВпОН] = 2000:1:1 (таблица 1, строки 8-9). В данных условиях активнее оба комплекса не проявили высокой активности. Среднечисловые молекулярные массы полимеров оказываются меньше, чем при соотношении

100:1:1 и меньше теоретических. Это, безусловно, связано с процессами термической деструкции полилактида, которая преобладает при проведении полимеризации в течение нескольких суток при 140°C.

Для изучения структуры получаемого полимера при помощи комплекса **11b** нами был синтезирован полилактид при соотношении [мономер]\[катализатор]\[BnOH] = 50:1:1. Такие соотношения, как правило, позволяют исследовать выделенный полимер методом масс-спектрометрии МАЛДИ (Рисунок 35). Все сигналы на полученном спектре соответствуют молекулам полимера исходного образца. На спектре видно, что все сигналы отличаются друг от друга на значение, близкое к числу 144. Данное число представляет собой молекулярную массу L-лактида. На данном спектре можно наблюдать последовательный рост молекулярной массы посредством присоединения новых полимерных звеньев. Это показывает, что побочный процесс переэтерификации не происходит.

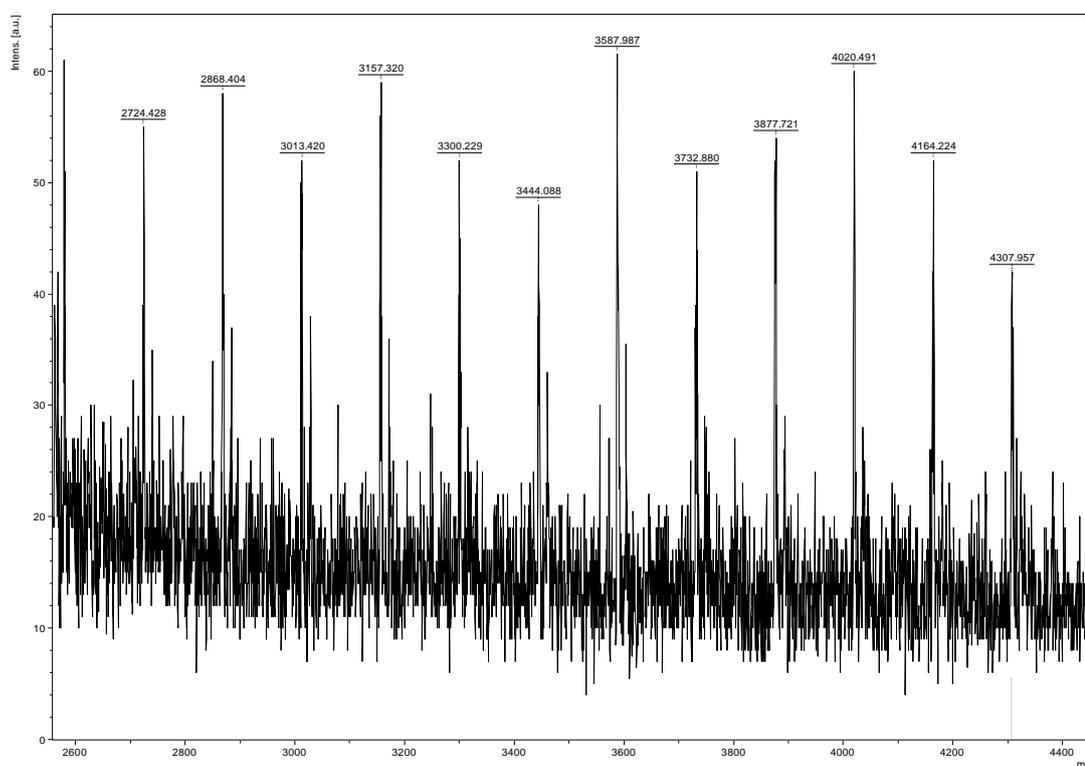


Рисунок 35. Масс-спектр MALDI-TOF, полученный для поли-L-лактида, с инициатором **11b**.

Для комплексов алюминия **11a** и **11b** была также исследована полимеризационная активность в гомополимеризации ε-капролактона.

Таблица 2. Результаты полимеризации ε-капролактона комплексами алюминия **11a** и **11b**.

Инициатор	[Мономер]\ [кат]\[BnOH]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M _n ^b , г/моль	Đ ^b
11b	100:1:1		0.5	99	11300	1.55

11a	100:1:1	В массе, 100 °С	0.25	100	19128	1.52
11b	100:1:1	Толуол, 80 °С	0.5	99	12400	1.47
11b	100:1:1	Толуол, 25 °С	0.5	3	- ^c	- ^c
			1	6		
			3	34		
			24	35		
11a	100:1:1		1	45	22743	1.29
			3	98		
11b	2000:1:1	В массе, 140 °С	0.5	2	36249	1.76
			1	4		
			3	27		
			6	39		
			24	90		
			48	96		
11a			1	0	25800	1.50
			3	4		
			6	10		
			24	16		
			48	65		
			96	99		

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ; ^c Полимер не был выделен.

В данных условиях оба комплекса алюминия **11a** и **11b** продемонстрировали высокую активность. Конверсия, близкая к 100%, достигалась меньше, чем за полчаса в обоих случаях при полимеризации в массе (Таблица 2, строки 1-2). Несмотря на близкую скорость в данных условиях, можно сделать предположения об активности опираясь на данные среднечисловой молекулярной массы выделенных полимеров. Значение M_n для полимеризации комплексом **11a** практически в два раза больше, чем для полимеризации комплексом **11b**.

В более мягких условиях проведения реакции комплекс **11b** оказался неспособным эффективно инициировать пролимеризацию капролактона (таблица, строки). Возможно, это связано с его низкой растворимостью в данном растворителе при комнатной температуре. Комплекс **11a** проявил высокую активность, продемонстрировав конверсию 98% всего за 3 часа. Таким образом, с помощью комплекса алюминия **11a** оказалось возможным получать узкие среднемассовые фракции поли-ε-капролактона при комнатной температуре в растворе.

При тестировании активности данных комплексов в полимеризации ε-CL было осуществлено понижение загрузки комплексов: [мономер]/[катализатор]/[BnOH] составило

2000:1:1. Примечательно, что в данных условиях полимеризации наблюдается обращение каталитической активности комплексов. При проведении полимеризации при 140 °С более активным оказывается комплекс алюминия **11b**. Такой же эффект наблюдался при тестировании каталитической активности в реакциях полимеризации лактидов. Значение M_n в случае полимеризации комплексом **11b**, оказывается больше, чем в случае комплекса **11a**. Однако в случае комплекса **11b** процесс полимеризации идет более хаотично, о чем свидетельствует более высокое ММР.

Таким образом, при стандартных условиях и небольших температурах проведения реакций ROP (130 °С и ниже) комплекс алюминия ONO-типа **11a** оказывается более активным инициатором.

Примечательно, что при повышении температуры проведения реакций полимеризации и понижении загрузки катализаторов наблюдается обращение как активности, так и селективности комплексов алюминия. В данных условиях более активным оказался комплекс алюминия **11b**, когда комплекс **11a** способствует проведению более контролируемых реакций полимеризации.

Для синтезированных комплексов алюминия ONO-типа **11a** и **11b** также была исследована каталитическая активность в реакциях сополимеризации (Таблица 3).

Таблица 3. Результаты полимеризации ϵ -капролактона и L- лактида комплексами алюминия **11a** и **11b**.

Инициатор	[ϵ -капролактон]/ [L-лактид]/ [кат]/[ВпОН]	Среда	Время, ч	Конверсия ϵ -CL ^a , %	Конверсия L-LA ^a , %	M_n^b , г\моль	\bar{D}^b
11b	100:100:1:1	В	120	0	33	6131	1.40
11a	100:100:1:1	массе, 100 °С	24	5	43	9100	1.17

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

Комплексы **11a** и **11b** не проявляют необходимой активности при проведении сополимеризации: протекает только гомополимеризация лактида. Ранее нашей научной группой было показано, что в условиях сополимеризации L-лактид ингибирует процесс инициации ϵ -капролактона, что приводит к существенному замедлению полимеризации ϵ -капролактона в условиях сополимеризации [57]. Кроме того, скорость полимеризации L-лактида, как правило, тоже уменьшается.

Таким образом, при гомополимеризации лактидов и ϵ -капролактона комплекс **11a** показывает себя более эффективным инициатором, чем комплекс **11b**. Данный факт согласуется с теоретическими представлениями о влиянии стерической нагрузки лигандов на каталитические свойства комплексных соединений. К сожалению, комплексы **11a** и **11b** не проявили активность в качестве инициаторов сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона.

Полученные ранее комплексы алюминия **12a** и **12b** на основе лигандов аминокатионофенольного типа также были протестированы в ROP.

Результате полимеризаций лактидов комплексами **12a** и **12b** представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты полимеризации L- и *rac*-лактидов комплексами алюминия **12a** и **12b**.

Инициатор	[Мономер]/ [кат]/[ВпОН]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M_n^b , г\моль	\bar{D}^b	Pr^c
L-лактид							
12a	100:1:1	В массе, 100 °C	0.5	10	7924	1.11	-
			1	15			
			3	21			
			6	24			
			24	54			
12b	100:1:1	В массе, 100 °C	24	10	-	-	-
			72	20			
<i>rac</i> -лактид							
12a	100:1:1	Толуол, 80 °C	72	4	-	-	-
12b	100:1:1		0.5	19	16691	1.12	0.54
			1	25			
			3	54			
			6	57			
			24	72			
			48	100			

^a Определено по 1H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ; ^c Определено методом гомоядерной спектроскопии ЯМР 1H

В случае полимеризации комплексом **12a**, значения конверсии перестают расти спустя сутки. Ранее в данной работе было обнаружено, что образующийся *in situ* комплекс **37a**, нестабилен. Это приводит снижению каталитической активности комплекса **12a** и выходе значений конверсии мономера на постоянное значение.

В случае полимеризации L-лактида в массе при 100 °C с помощью комплекса **12b** удовлетворительные конверсии не наблюдаются. Такие низкие значения конверсии, вероятно,

связаны с плохой растворимостью комплекса алюминия **12b** в расплаве L-лактида, что заметно затрудняет стадию инициации. При переходе к полимеризации в растворе эта проблема нивелируется, и комплекс **12b** демонстрирует активность, достаточную для получения полимера с молекулярной массой, близкой к теоретической за двое суток.

Результаты полимеризации ϵ -капролактона комплексами **12a** и **12b** представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты полимеризации ϵ -капролактона комплексами алюминия **12a** и **12b**.

Инициатор	[Мономер]/ [кат]/[ВпОН]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M_n^b , г/моль	\bar{D}^b
12a	100:1:1	В массе, 100 °С	0.25	99	16000	1.75
12a	500:1:1	В массе, 100 °С	24	4	15900	1.33
			120	35		
12a	100:1:1	Толуол, 80 °С	0.5	35	8100	1.84
			6	43		
			24	48		
			48	50		
			72	73		
12b	100:1:1	Толуол, 80 °С	0.5	99	18995	1.87
12b	100:1:1	Толуол, 25 °С	0.5	31	22268	1.44
			1	70		
			3	92		
			6	100		
17b	2000:1:0	В массе, 140 °С	6	1	14315	1.68
			24	16		
			48	65		
			96	98		

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

Несмотря на чрезвычайно высокую активность комплекса **12a** при полимеризации в массе, данный комплекс оказывается неактивен в полимеризации с увеличенной загрузкой мономера. (таблица 5, строка 2).

Далее активность комплексов **12a** и **12b** исследовалась в более мягких условиях. При полимеризации в растворе толуола при нагревании более высокую активность продемонстрировал комплекс **12b**. Комплекс **12b** в отличие от **12a**, демонстрирует высокую активность, давая конверсию 99% всего за 30 минут. Также данный комплекс оказывается эффективным инициатором для получения высокомолекулярного поликапролактона: при комнатной температуре конверсия капролактона составила 92% через 3 часа, а его молекулярная масса составила больше 22000 г/моль. Уменьшение содержания инициатора не приводит к полимеру с более высокой массой даже при использовании бензокси-комплекса **17b**.

Влияние введения фенильного заместителя на активность комплекса в реакциях ROP также достоверно установить не удалось, так как определение истинной каталитической активности комплекса **12a** затруднено его нестабильностью в условиях проведения полимеризационных тестов. Однако удалось достоверно определить, что введение стерических затруднений в комплекс алюминия SNS-типа приводит к повышению стабильности в условиях полимеризаций.

Для комплексов **12a** и **12b** была исследована каталитическая активность в реакции сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона (Таблица). Полученные результаты показали, что комплексы **12a** и **12b** непригодны в качестве инициаторов сополимеризации.

Таблица 6. Результаты сополимеризации ϵ -капролактона и L-лактида комплексами алюминия **12a** и **12b**.

Инициатор	[ϵ -капролактон]/ [L-лактид]/ [кат]/[BnOH]	Среда	Время, ч	Конверсия ϵ -CL ^a , %	Конверсия L-LA ^a , %	M _n ^b , г/моль	D ^b
12a	100:100:1:1	В массе, 100 °C	0.5	0	9	- ^c	- ^c
			1	0	10		
			6	0	13		
12b	100:100:1:1		24	0	3	- ^c	- ^c

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ; ^c Полимер не был выделен.

Таким образом, комплексы на основе лигандов аминокатионофенольного типа оказываются менее активными, чем комплексы на основе лигандо пиридинбисфенольного типа. Это может быть объяснено меньшей электроотрицательностью атома серы в сравнении с атомом кислорода, что приводит к меньшей плотности положительного заряда на атоме алюминия, а, следовательно, к меньшей кислотности по Льюису. Все изученные в нашей работе комплексы алюминия оказываются не пригодными для получения сополимеров капролактона и L-лактида.

3.4.2. Изучение полимеризационной активности комплексов галлия и индия

В данной части представлены результаты исследования каталитической активности хлоридных комплексов галлия с лигандами пиридинбисфенольного типа. При изучении активности комплексов в качестве соинициатора использовался *трет*-бутилат калия.

При исследовании каталитической активности комплексов **13a** и **13b** в полимеризации лактидов были получены следующие результаты. (Таблица 7).

Таблица 7. Результаты полимеризации L- и *рац*-лактидов комплексами галлия **13a** и **13b**.

Инициатор	[Мономер]/ [кат]/[<i>t</i> BuOK]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M_n^b , г\моль	\bar{D}^b	Pr^c
L-лактид							
13a	100:1:1	В массе, 100 °С	0.5	6	5610	1.17	-
			1	12			
			3	15			
			6	22			
			24	60			
			48	96			
13b	100:1:1	В массе, 100 °С	0.5	2	_d	_d	_d
			1	4			
			3	11			
			6	20			
			24	81			
			48	99			
13a	2000:1:1	В массе, 140 °С	1	14	6504	1.54	-
			3	18			
			6	27			
			24	68			
			48	95			
			72	100			
13b	2000:1:1	В массе, 140 °С	1	9	6252	1.44	-
			3	13			
			6	15			
			24	68			
			48	86			
			72	98			
<i>рац</i> -лактид							
13a	100:1:1		0.5	45	15332	1.59	0.53

		В	1	88			
			3	95			
13b	100:1:1	массе, 130 °С	1	10	8755	1.31	0.49
			6	46			
			24	93			

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ; ^c Определено методом гомоядерной спектроскопии ЯМР ¹H; ^d Полимер не растворяется в ТГФ.

При полимеризации L-лактида оба комплекса проявили одинаково невысокую активность: конверсия составила около 99% за двое суток.

При полимеризации рац-лактида в массе комплекс **13a**, который позволил провести полимеризацию за три часа с конверсией 95%. Среднечисловая молекулярная масса выделенного в данном тестировании полимера имела средние значения, однако значение молекулярно-массового распределения оказались слегка завышенными, что говорит более хаотичном характере реакции. Значения показателя изотактичности P_T в обоих случаях показывают, что при инициации ROP данными комплексами галлия упорядоченности в структурах полимера не наблюдается.

Увеличение соотношения мономер/инициатор, которое должно приводить к получению высокомолекулярных полимеров, не дает желаемого результата. Оба комплекса продемонстрировали низкую активность, но, помимо этого, молекулярные массы выделенных полимеров оказались гораздо ниже теоретических

При тестировании активности комплексов галлия **13a** и **13b** в полимеризации ϵ -капролактона, были получены следующие результаты (таблица 8).

Таблица 8. Результаты полимеризации ϵ -капролактона комплексами галлия **13a** и **13b**.

Инициатор	[Мономер]/ [кат]/[^t BuOK]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M_n^b , г/моль	\bar{D}^b
13a	100:1:1	В массе, 100 °С	0.5	99	24300	1.74
13b	100:1:1		0.5	99	22449	1.93
13a	100:1:1	Толуол, 25 °С	48	6	- ^c	- ^c
13b	100:1:1		48	10	- ^c	- ^c
13a	2000:1:1	В массе, 140 °С	1	46	72108	1.93
			3	67		
			6	99		
18b	2000:1:0		1	6	23429	1.77
			3	22		
			6	52		

			24	100		
--	--	--	----	-----	--	--

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ; ^c Полимер не был выделен.

Использование обоих комплексов при нагревании 100°C приводит к получению поликапролактонов с молекулярными массами выше теоретических. Однако при полимеризации в толуоле при комнатной температуре не приводит к получению полимера. При уменьшении соотношения мономер/инициатор активность комплексов всё еще остается довольно высокой. Стоит отметить, что комплекс **13a** позволяет получать высокомолекулярный полимер за шесть часов.

Полимеризационная активность комплексов галлия ONO-типа была также исследована в реакциях сополимеризации L-лактида и ε-капролактона (таблица 9).

Таблица 9. Результаты сополимеризации ε-капролактона и L-лактида комплексами галлия **13a** и **13b**.

Инициатор	[ε-капролактон]/ [L-лактид]/ [кат]/[^t BuOK]	Среда	Время, ч	Конверсия ε-CL ^a , %	Конверсия L-LA ^a , %	M _n ^b , г/моль	D ^b
13a	100:100:1:1	В массе, 100 °C	3	6	1	7701	1.39
			6	16	20		
			24	17	51		
			48	39	66		
			72	52	88		
			96	73	97		
13b			1	0	8	17358	1.32
			3	4	14		
			6	12	18		
			24	15	46		
			48	25	62		
			72	40	87		
	96	61	95				
	168	90	100				

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

В отличие от комплексов алюминия комплексы галлия **13a** и **13b** оказались способны провести сополимеризацию L-лактида и ε-капролактона.

Комплекс **13a** в условиях сополимеризации позволил провести данную реакцию за четыре дня с конверсиями L-лактида 97% и ε-капролактона 73%. Стоит отметить, что реакция полимеризации в этом случае проходит градиентно: на первых этапах полимеризуется

практически только L-лактид, ближе к середине реакции начинается полимеризация ϵ -капролактона, ближе к концу реакции конверсии ϵ -капролактона уже достигают высоких значений. Происходит обращение скоростей полимеризации мономеров: в сополимеризации быстрее полимеризуются лактиды, несмотря на то, что при проведении гомополимеризации капролактон полимеризуется быстрее лактида. Данное наблюдение согласуется с описанными ранее в литературе закономерностями. [123]. Молекулярно-массовые характеристики выделенных полимеров оказываются лучше в случае использования комплекса **13b**, однако молекулярная масса все еще остается низкой.

Выделенные в рамках тестирования каталитической активности сополимеры L-лактида и ϵ -капролактона были исследованы с помощью метода ЯМР-спектроскопии ^{13}C [124]. Нами был проанализирован спектр ЯМР ^{13}C карбонильной области от 169 до 174 м.д. (Рисунок 36 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Прежде всего стоит отметить отсутствие сигнала при 171.1 м.д., который соответствует переэтерификации [125; 126]. Это говорит о протекании контролируемого процесса сополимеризации.

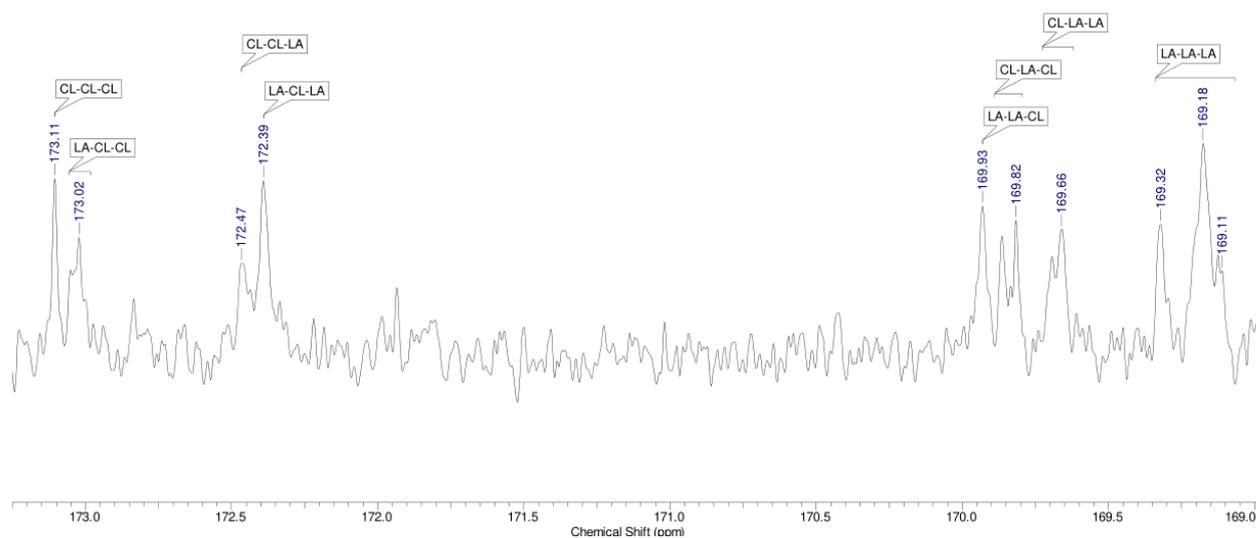


Рисунок 36. Область карбонильных углеродов в спектре ^{13}C ЯМР сополимера.

Данный анализ позволяет рассчитать среднюю длину цепей L-лактида и ϵ -капролактона в выделенном сополимере по следующим формулам:

$$l_{L-LA} = \frac{[LA-LA-LA] + [LA-LA-CL] + [CL-LA-LA] + [CL-LA-CL]}{[CL-LA-CL] + 0.5([CL-LA-LA] + [LA-LA-CL])}$$

$$l_{\varepsilon-CL} = \frac{[LA - CL - LA] + [CL - CL - LA] + [LA - CL - CL] + [CL - CL - CL]}{[LA - CL - LA] + 0.5([CL - CL - LA] + [LA - CL - CL])}, \text{ где}$$

В случае использование комплекса галлия **13a** в качестве инициатора длина цепей L-лактида составила $l_{L-LA} = 2.96$ блоков (комплекс **13a**), 3.78 (комплекс **13b**), а длина цепей ε -капролактона составила $l_{\varepsilon-CL} = 1.65$ блока (**13a**), 2.00 (**13b**).

В условиях гомополимеризации комплекс галлия **13a** проявил лучшую активность в качестве инициатора, чем комплекс **13b**, что также согласуется с теоретическими представлениями о влиянии стерической нагрузки лигандов на каталитические свойства комплексных соединений. Комплексы галлия проявили активность в качестве инициаторов сополимеризации L-лактида и ε -капролактона, в отличие от комплексов алюминия. При переходе от комплексов алюминия **11a** и **11b** к комплексам галлия **13a** и **13b** каталитическая активность увеличилась.

Для синтезированных комплексов галлия SNS-типа была также исследована каталитическая активность в реакциях ROP. Полимеризационные тесты были проведены только для комплексов галлия **15a** и **15b**.

Особенностью амидных комплексов является наличие лабильной группы $-NMe_2$, связанной с атомом галлия. Это позволяет им иницировать полимеризацию с раскрытием цикла без добавления соинициатора.

Результаты полимеризации лактинов комплексами **15a** и **15b** предствалены в таблице.

Таблица 10. Результаты полимеризации L- и *rac*-лактидов комплексами галлия **15a** и **15b**.

Инициатор	[Мономер]/ [кат]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M_n^b , г/моль	\bar{D}^b	Pr^c
L-лактид							
15a	100:1	В массе, 100 °C	6	9	4537	1.22	-
			24	21			
			48	34			
			72	47			
			96	63			
			144	78			
			168	83			
15b	100:1	В массе, 100 °C	0.5	3	3832	1.18	-
			1	6			
			3	10			

			6	11			
			24	30			
			48	55			
			72	76			
			96	93			
<i>рац</i> -лактид							
15a	100:1	В массе, 130 °С	1	7	8970	1.59	0.47
			3	16			
			24	76			
			48	91			
			72	97			
15b			1	0	11860	1.38	0.50
			6	44			
			24	48			
			48	84			
			72	92			

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ; ^c Определено методом гомоядерной спектроскопии ЯМР ¹H.

Оба комплекса оказались малоактивными в полимеризации как L-лактида, так и рац-лактида. Примечательно, что комплекс **15b** показывает более высокую активность при полимеризации L-лактида, чем комплекс **15a**. Однако все полилактиды, кроме поли(рац)лактида, полученного с использованием **15b** обладают неудовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками.

Исследование каталитической активности комплексов **15a** и **15b** в полимеризации ε-капролактона представлены в таблице 11.

Таблица 11. Результаты полимеризации ε-капролактона комплексами галлия **15a** и **15b**.

Инициатор	[Мономер]/ [кат]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M _n ^b , г/моль	D ^b
15a	100:1	В массе, 100 °С	0.5	99	28001	1.84
15b			0.5	13	14691	1.50
			1	27		
			3	58		
			6	97		
15a		Толуол, 80 °С	24	6	-	-
			48	12		

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

Комплексы **15a** и **15b** продемонстрировали высокую активность при полимеризации капролактона в массе., однако при переходе к более мягким условиям, комплексы перестают быть эффективными инициаторами полимеризации капролактона. Следует отметить, что замена лигандов пиридинбисфенольного типа на лиганды аминобистиофенольного типа, а также проведение полимеризации без внешнего соинициатора, не приводит к увеличению эффективности комплексов.

Для комплексов галлия SNS-типа **15a** и **15b** были также проведены полимеризационные тесты в реакциях сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона ().

Таблица 12. Результаты сополимеризации ϵ -капролактона и L-лактида комплексами галлия **13a** и **13b**.

Инициатор	[ϵ -капролактон]/ [L-лактид]/ [кат]	Среда	Время, ч	Конверсия ϵ -CL ^a , %	Конверсия L-LA ^a , %	M _n ^b , г\моль	D ^b		
15a	100:100:1	В массе, 100 °С	1	0	7	2549	1.51		
			3	9	23				
			6	10	24				
			24	49	43				
			48	80	75				
			72	92	85				
15b			100:100:1	В массе, 100 °С	3	1	5	7752	1.32
					6	1	7		
					24	3	14		
					48	9	24		
					72	9	26		
					96	19	37		
	120	31			57				
	168	48			64				
	192	55			77				
	216	65			86				

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

Оба комплекса оказались способными провести сополимеризацию L-лактида и ϵ -капролактона, однако и время, требуемое для получения высоких конверсий, и молекулярно-массовые характеристики выделенных сополимеров, не указывают на то, что комплексы **15a** и **15b** можно считать эффективными инициаторами сополимеризации лактида и капролактона. В случае использования **15a** наблюдается интересная закономерность: конверсия капролактона

выше конверсии лактида, и выделенный полимер имеет статистический характер распределения звеньев по цепи.

Сополимеры, полученные при использовании комплексов **15a** и **15b**, были охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии ^{13}C . В обоих случаях сигналов при 171.1 м.д. не наблюдалось, что говорит об отсутствии процесса переэтерификации.

При иницировании сополимеризации комплексом **15a** средняя длина цепей L-лактида составила $l_{\text{L-LA}} = 1.96$ блока, а длина цепей ϵ -капролактона составила $l_{\epsilon\text{-CL}} = 2.74$ блока. В случае данной сополимеризации длина цепей ϵ -капролактона преобладает над длиной лактидных цепей, что согласуется с результатами конверсий в процессе протекания реакции. Длина цепей выделенного сополимера, при использовании **15b**, составила в случае L-лактида $l_{\text{L-LA}} = 2.63$ блока, а в случае ϵ -капролактона $l_{\epsilon\text{-CL}} = 2.12$ блока. Данные значения находятся достаточно близко друг к другу.

Комплексы галлия **15a** и **15b** проявили меньшую активность, чем комплексы галлия **13a** и **13b**. Однако при переходе от комплексов алюминия **12a** и **12b** к комплексам галлия **14a** и **14b** наблюдалось повышение каталитической активности.

Для изучения влияния атома металла на активность комплекса в полимеризации было решено исследовать в полимеризации и алкильные комплексы галлия и индия.

Таблица 13. Результаты полимеризации L- и *rac*-лактидов комплексами галлия **17'**, **17a**, **17b** и индия **18'**, **18a**.

Инициатор	[Мономер]/ [кат]/[ВпОН]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M_n^b , г/моль	\bar{D}^b
<i>rac</i> -лактид						
17'	100:1:1	В массе, 130 °C	1	0	13588	1.74
			3	41		
			6	96		
			24	98		
18'			1	93	16253	1.87
			3	97		
			6	98		
			24	100		
<i>L</i> -лактид						
17'	100:1:1	В массе, 100 °C	1	10	4774	1.19
			3	11		
			6	12		
			24	45		

			48	72		
			120	100		
17a			1	13	3385	1.16
			3	20		
			6	21		
			24	36		
			48	58		
			72	77		
			17b			
3	12					
6	16					
24	47					
48	52					
120	84					
18'		В массе, 100 °С	1	5	4809	1.29
			3	7		
			6	10		
			24	28		
			48	67		
			120	95		
18a			1	11	3568	1.20
			3	18		
			6	20		
			24	53		
			48	82		
			72	94		

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ/

Комплекс **17'** при проведении полимеризации *rac*-LA в массе при 130°C достигает 96% за 6 часов. Комплекс **18'** оказался более активным. Конверсия, близкая к 100%, достигалась меньше, чем за 3 часа.

Молекулярно-массовое распределение выделенного полимера в случае полимеризации *rac*-LA в массе при 130°C комплексом **18'** составило 1.87, когда в случае использования комплекса **17'** в этих же условиях молекулярно-массовое распределение оказалось равным 1.74. Это говорит о хаотичности полимеризации в данных условиях.

Меньшую активность комплекса галлия **17'** по сравнению с комплексом индия **18'** можно объяснить снижением доступности металлического центра ввиду меньшего радиуса атома металла.

При проведении полимеризации L-лактида мономера в массе при 100°C комплекс **17a** оказался менее активным в данных условиях, чем комплекс **17'**, что можно увидеть по конверсии спустя 48 ч от начала реакции. Меньшую активность комплекса **17a** можно объяснить снижением доступности металлического центра ввиду увеличения стерического объема лиганда.

Комплексы **18'** и **18a** проявили умеренную активность, комплекс **18a** оказался активнее. Это можно заметить по конверсии реакции спустя 24 часа после начала полимеризации.

При проведении полимеризации данного мономера в массе при 100°C комплексы **17'** и **18'** показали примерно равную активность. Комплексы **17'** и **18'** в таких условиях способны провести полимеризацию за 5 суток, притом молекулярно-массовые распределения и среднечисловые молекулярные массы выделенных в данных случаях полимеров не сильно отличаются.

Низкие массы выделенных в данном случае полимеров можно объяснить процессами деструкции полимерных цепей при длительном температурном воздействии, которые характерны для полилактида. Таким образом, при использовании комплексов галлия и индия для полимеризации L-LA в массе при 100°C скорость деструкции полимерных цепей преобладает над скоростью полимеризации.

Таблица 14. Результаты полимеризации ϵ -капролактона комплексами галлия **17'**, **17a**, **17b** и индия **18'**, **18a**, **18b**.

Инициатор	[Мономер]/ [кат]/[ВпОН]	Среда	Время, ч	Конверсия ^a , %	M_n^b , г/моль	D^b
17'	100:1:1	Толуол, 80 °C	1	1	7318	1.08
			3	3		
			6	5		
			24	8		
			48	44		
17a			1	0	13761	1.23
			3	0		
			6	1		
			24	9		
			48	54		
	96	98				
17b	1	0	721	1.03		
	3	0				

			6	0		
			24	0		
			48	0		
			120	9		
18'			1	8	10588	1.20
			3	40		
			6	57		
			24	96		
			48	98		
18a			1	23	11120	1.26
			3	64		
			6	94		
			24	100		
18b			1	40	7220	1.27
			3	71		
			6	87		
			24	100		

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

Полимеризация ε-капролактона проводилась в одинаковых условиях в растворе толуола (1 М) при нагревании на масляной бане до 80°C в присутствии внешнего нуклеофила (BnOH).

При проведении полимеризации капролактона в растворе при 80°C комплексы галлия **17'** и **17a** показали примерно равную активность, однако комплекс **17a** оказался более активным в данных условиях, что можно увидеть по конверсии спустя 48 ч от начала реакции.

Комплекс **17b** не демонстрирует активности в отношении капролактона. Меньшую активность комплекса **17b** можно объяснить снижением доступности металлического центра ввиду увеличения стерического объема лиганда.

Комплексы индия оказались более активными в полимеризации капролактона по сравнению с комплексами галлия. Особенно это видно при сравнении комплексов **17b** и **18b**

Меньшую активность комплексов галлия (**17'**, **17a**, **17b**) по сравнению с комплексами индия (**18'**, **18a**, **18b**) можно объяснить снижением доступности металлического центра ввиду меньшего радиуса атома металла. Так же это можно объяснить тем, что индий является более сильной кислотой Льюиса по сравнению с галлием.

Оптимальным по соотношению активность комплекса/ молекулярно-массовые характеристики является комплекс **18a**.

Результаты сополимеризации ϵ -капролактона и L-лактида комплексами галлия и индия представлены в таблице 15.

Таблица 15. Результаты сополимеризации ϵ -капролактона и L-лактида комплексами галлия **17'** и индия **18'**.

Инициатор	[ϵ -капролактон]/ [L-лактид]/ [кат]/[ВnОН]	Среда	Время, ч	Конверсия [ϵ -CL] ^a , %	Конверсия [L-LA] ^a , %	M _n ^b , г/моль	D ^b
17'	100:100:1:1	В массе, 100 °С	1	0	0	8790	1.56
			3	0	0		
			6	3	0		
			24	20	57		
			48	48	69		
			72	79	78		
			144	100	80		
18'			1	0	0	9463	1.32
			3	0	0		
			6	0	0		
			24	10	69		
			48	33	92		
			72	49	96		
			144	78	100		

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

Несмотря на то, что активность комплекса индия O,N,O-типа **17'** в отношении реакции полимеризации ϵ -капролактона больше, чем в реакции полимеризации L-лактида, в условиях сополимеризации конверсия ϵ -капролактона практически не меняется. Ранее нашей научной группой было показано, что в условиях сополимеризации L-лактид ингибирует процесс инициации ϵ -капролактона, что приводит к существенному замедлению полимеризации ϵ -капролактона в условиях сополимеризации. Кроме того, скорость полимеризации L-лактида, как правило, тоже уменьшается.

При сравнении активности комплексов галлия и индия на основе одного и того же лиганда в сополимеризации капролактона и лактида, было обнаружено, что полимеризация протекает по-разному. Комплекс галлия быстрее полимеризует капролактон, не наблюдается ингибирования активного центра лактидом. В случае комплекса индия быстрее полимеризуется лактид.

3.5. Полимеризация замещенных циклических карбонатов

Получение функционализированных полимеров, особенно сополимеров с равномерным распределением звеньев по цепи остается важной задачей. Для этого нами были проведены гомо- и сополимеризации функциональнорзамещенных карбонатов **26**, **30a** и **30b** с ϵ -капролактоном, L-лактидом и триметиленкарбонатом в различных соотношениях мономеров (1:1, 1:5, 1:10).

3.5.1. Полимеризация бензокси-замещенного карбоната ⁷

Полимеризация карбоната **26** проводилась в растворе толуола при температуре 80°C при использовании бисоктаноата олова в качестве инициатора без внешнего нуклеофила.

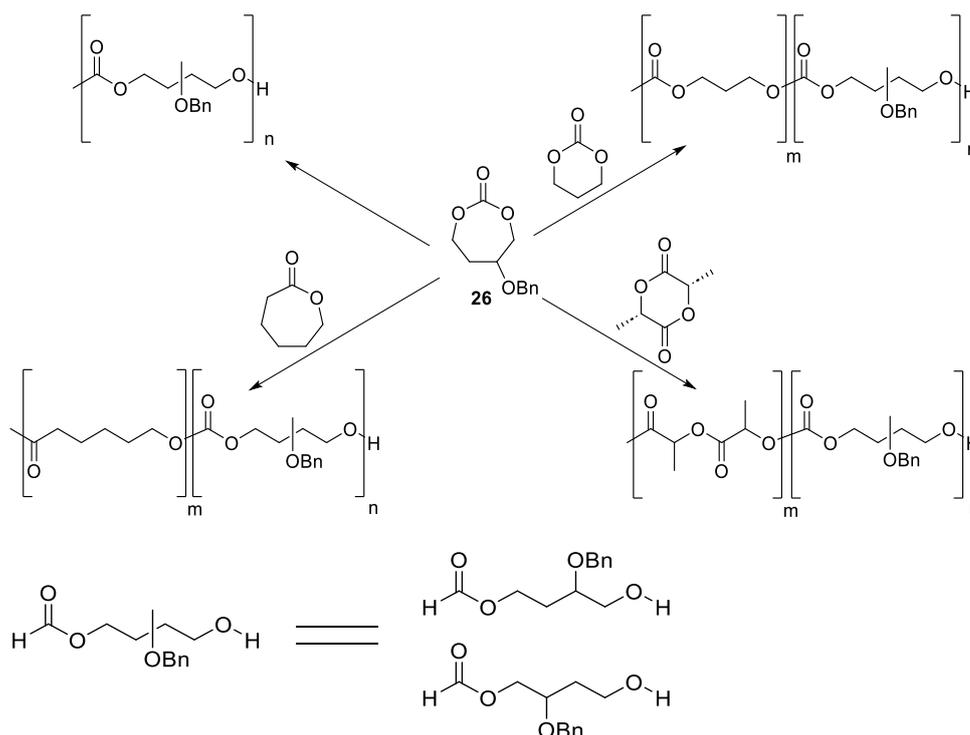


Рисунок 37. Схема гомополимеризации карбоната **26** и его сополимеризаций с CL, L-LA, TMC.

Таблица 16. Результаты гомополимеризации **26** и его сополимеризаций CL, L-LA, TMC

Мономер 1	Мономер 2	[M1]:[M2]: Sn(Oct) ₂	Время, ч	Конверсия [M1] ^a , %	Конверсия [M2] ^a , %	M _n ^b , г/моль	Đ ^b
26	-	55:0:1	0.5	72	-	2674	1.26

⁷ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Serova V. A., Mankaev B. N., Agaeva M. U., Chernikova E. V., Berkovich A. K., Alekseyev R. S., Khvostov A. V., Timofeev S. V., Karlov S. S. Novel β -Benzyloxy-Substituted Copolymers of Seven-Membered Cyclic Carbonate: Ring-Opening Polymerization with L-Lactide, ϵ -Caprolactone and Trimethylenecarbonate. // *Polymers*. - 2024. – V. 16 (23). – P. 3364. EDN: KSYDJS. Импакт-фактор 4,9 (JIF). Объем = 0.62 п.л. Личный вклад автора 50%.

			1	93	-		
			3	100	-		
ε-CL	-	55:1	1	10	-	8679	1.34
			3	37	-		
			6	89	-		
			24	92	-		
26	ε-CL	5:50:1	-	-	-	9600	1.47
26	ε-CL	9.16:45.84:1	-	-	-	5229	1.38
26	ε-CL	27.5:27.5:1	1	100	63	3638	1.26
			3	100	76		
			6	100	30		
			24	100	96		
L-LA	-	55:1	1	20	-	6488	1.28
			3	50	-		
			6	77	-		
			24	93	-		
26	L-LA	27.5:27.5:1	1	100	76	3789	1.36
			3	100	93		
			6	100	95		
			24	100	95		
TMC	-	55:1	1	6	-	4463	2.73
			3	25	-		
			6	48	-		
			24	96	-		
26	TMC	27.5:27.5:1	1	100	14	3256	1.30
			3	100	20		
			6	100	50		
			24	100	86		

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

Результат гомополимеризации карбоната **26** представлен в таблице 1 (Строка №1). Данный мономер в описанных условиях полностью полимеризуется в течение 3 часов. Изменение соотношения мономер/полимер в реакционной смеси измерялось путем интегрирования соответствующих сигналов в спектре: сигнал с химическим сдвигом 2.1 м.д. соответствует протонам мономера **26**, сигнал с химическим сдвигом 1.9 м.д. –гомополимеру) (Рисунок 38).

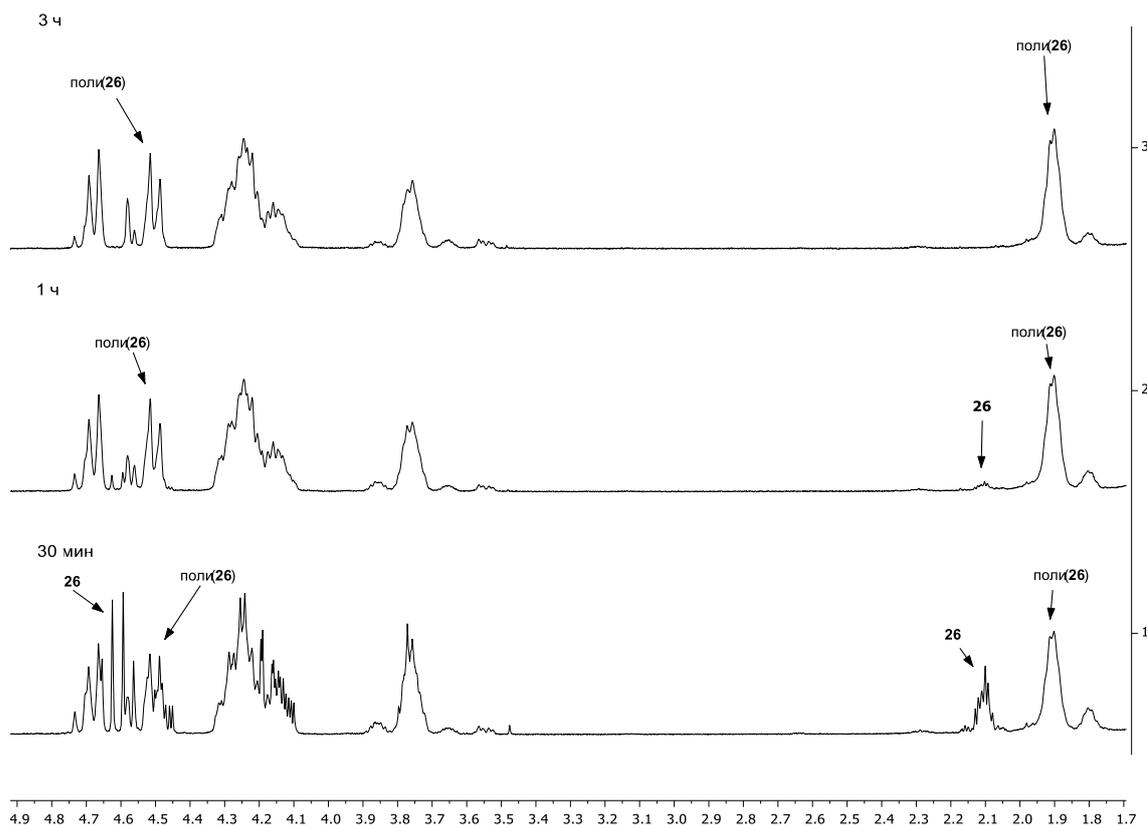


Рисунок 38. Спектры ^1H ЯМР гомополимеризации карбоната **26** для разного времени реакции.

(Таблица 1, эксперимент №1).

Карбонат **26** имеет два пути раскрытия цикла в ходе протекания полимеризации (Рисунок 37). Региорегулярность получаемого гомополимера была изучена методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . В карбонильной области спектра найдены три сигнала с химическими сдвигами 155.0, 155.1 и 155.2 м.д. с отношением интегральных интенсивностей 1:2:1, что свидетельствует о протекании полимеризации в статистическом режиме, что соотносится с результатами, описанными для ранее известных замещенных семичленных карбонатов [71].

Также в описанных условиях были проведены гомополимеризации ϵ -CL, L-LA и TMC (Таблица 16, строки 2, 6 и 8 соответственно). Следует отметить, что данные мономеры полимеризуются значительно медленнее, чем карбонат **26**. Конверсии за 6 часов составили 77%, 89% и 50% для L-LA, ϵ -CL и TMC соответственно. Довольно низкие значения молекулярно-массовое распределение ($\text{Đ} = 1.26$) для поли(**27**) свидетельствует о протекании полимеризации в контролируемом режиме. Малая молекулярная масса поли(**26**), по-видимому, связана с частыми реакциями обрыва цепи, характерными при полимеризации замещенных циклических эфиров [127].

Результаты сополимеризаций замещенного семичленного карбоната **26** с ϵ -капролактоном, L-лактидом и триметиленкарбонатом представлены в Таблице 1 (эксперименты 3-5, 7, 9 соответственно). Была изучена сополимеризация **27** с капролактоном в соотношениях

26:CL равных 1:10, 1:5, 1:1 (эксперименты № 3, 4, 5) и сополимеризации с L-лактидом (эксперимент № 7) и триметиленкарбонатом (эксперимент № 9) в соотношениях 1:1. Все сополимеры обладают низким молекулярно-массовым распределением, что свидетельствует о контролируемом характере протекания процесса. Молекулярные массы сополимеров в соотношении 1:1 заметно меньше молекулярных масс гомополимеров (L-LA, ϵ -CL и TMC), в то же время сополимеризация ϵ -CL и **26** в соотношении 10:1 приводит к полимер большой массы (при заданном количестве мономера).

Наиболее перспективным после удаления бензильной защиты с OH-групп можно считать сополимер с исходным соотношением **26** и капролактона равным 1:10 (эксперимент №3), поскольку он обладает наибольшей молекулярной массой.

Важно отметить, что скорость полимеризации двух используемых "классических" незамещенных мономеров (ϵ -CL и L-LA) увеличивается при сополимеризации с мономером **26** по сравнению с соответствующей гомополимеризацией. Таким образом, циклический замещенный карбонат **26** является своего рода активатором полимеризации L-лактида и ϵ -капролактона. В то же время TMC полимеризуется примерно с одинаковой скоростью как при гомополимеризации, так и при сополимеризации с карбонатом **26**.

Структура полученных сополимеров также была исследована ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Распределение сомономерных последовательностей и относительное содержание фрагментов мономеров в сополимерах было определено по спектральным данным (таблица 2). В спектре ЯМР ^1H поли(**26-co-LA**) (таблица 1, эксперимент № 7) сигналы с химическими сдвигами 5.02 и 1.52 м.д. были отнесены к соответствующим метиновым и метильным протонам гетеропоследовательности **26-LA**.

Кроме того, в спектре ЯМР ^1H поли(**26-co-LA**) мы наблюдали пик при 5.17 м.д., соответствующий диаде LA-LA. В спектре ЯМР ^{13}C поли(**26-co-LA**) (таблица 1, запись 7) пики при 155.11-155.21 и 154.43-154.57 м.д. соответствуют диадам TT и TL. Для поли(**26-co-CL**) (таблица 1, строка 5) пики 173.87, 173.69, 173.43 и 173.39 были обнаружены в карбонильной области спектра ЯМР ^{13}C , которые соответствуют триадам CL-CL-CL, **26-CL-CL**, CL-CL-**26** и **26-CL-CL**, соответственно, а диады **26-CL** и **26-26** соответствуют пикам 155.12 и 155.23–155.33 м.д. Эти назначения соответствуют литературным данным [128; 129; 130; 131].

Таблица 17. Относительное содержание мономеров и средние длины последовательностей фрагментов (M)_n и (**26**)_m в сополимерах.

№	Мономер	[26]:[M]	L_{26}	L_M	26 :M в полученном сополимере ^a , %
1	ϵ -CL	1:10	-	-	8:92
2	ϵ -CL	1:5	-	-	17:83
3	ϵ -CL	1:1	1.7	2.2	55:45

4	L-LA	1:1	1.7	2.6	51:49
5	TMC	1:1	-	-	67:33

^a Определено по ¹H ЯМР.

Используя данные спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, средние длины последовательностей L₃ и L_M (где M = ε-CL и L-LA) были оценены в соответствии с уравнениями 1-4 (таблица 2).

$$L_{LA} = \frac{I_{5.17ppm}}{I_{5.04ppm}} + 1 \quad (1).$$

$$L_{26} = \frac{I_{155.11} + I_{155.21ppm}}{I_{154.43} + I_{154.57ppm}} + 1 \quad (2)$$

$$L_{CL} = \frac{I_{173.69} + I_{173.87ppm}}{I_{154.39} + I_{173.43ppm}} + 1 \quad (3)$$

$$L_{26} = \frac{I_{155.23} + I_{155.33ppm}}{I_{155.12ppm}} + 1 \quad (4)$$

Вовремя сополимеризации, инициированной Sn(Oct)₂, потребление **26** завершалось быстрее, чем для L-LA и ε-CL, таким образом, случайные сополимеры были образованы путем переэтерификации. Спектры ЯМР ¹³C поли(**26-co**-TMC) (таблица 1, запись 9), поли(**26-co**-CL) (таблица 1, запись 3), поли(**26-co**-CL) (таблица 1, запись 3) не содержали резонансов, ожидаемых от диадных и триадных последовательностей, происходящих из случайного сополимера, что предполагает образование градиентных сополимеров. Все полученные сополимеры, представленные в таблице 1, имели унимодальное молекулярно-массовое распределение с индексом полидисперсности от 1.26 до 1.47, что свидетельствует о том, что полученные полимеры представляли собой чистые сополимеры без гомополимеров L-LA, ε-CL, TMC и **26**.

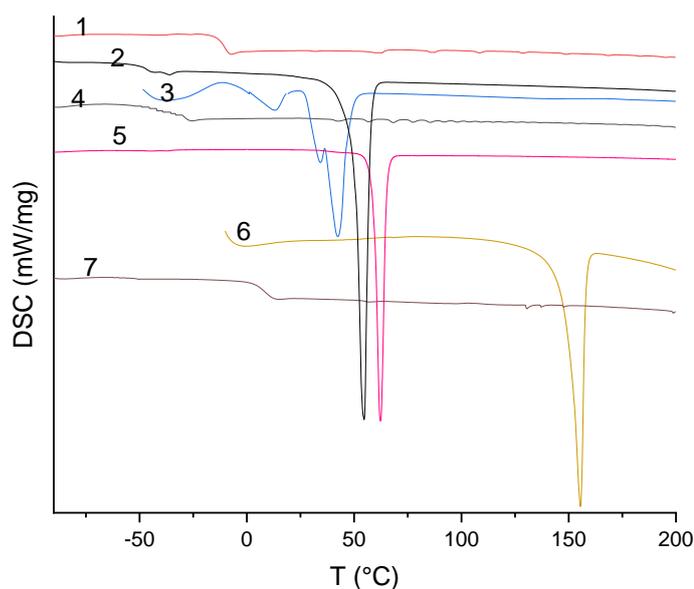


Рисунок 39. ДСК термограммы для поли(**26**) (линия 1), гомополимеров ε-CL (линия 5), L-LA (линия б) и сополимеров **26** с ε-CL (линии 2-4) и с L-LA (линия 7).

На Рисунке показаны термограммы ДСК для гомополимера поли(**26**), его сополимеров с L-LA, ϵ -CL и TMC, а также гомополимеров L-LA, ϵ -CL и TMC, синтезированных и выделенных в описанных условиях. Очевидно, что гомополимер поли(**26**) имеет температуру стеклования -10°C (линия 1). Гомополимер ϵ -CL обладает высокой степенью кристалличности и температурой плавления 60°C (линия 5). При сополимеризации **26** с избытком ϵ -CL длина блоков капролактонов в цепи уменьшается, что приводит к снижению температуры плавления до 54°C при соотношении **26**:CL равном 1:10 (линия 2) и 42.9°C при соотношении мономеров **26**:CL равном 1:5 (линия 3). Дальнейшее увеличение содержания сомономера **26** до эквивалентного состава приводит к полному исчезновению пика плавления, что указывает на статистическое распределение звеньев в сополимерной цепи (линия 4). Аналогичная тенденция наблюдается для сополимера **26** и L-LA одинакового состава. Сополимер не проявляет кристалличности и демонстрирует температуру стеклования +8.5°C.

3.5.2. Полимеризация NH-замещенных карбонатов

Результаты гомополимеризации **30a** и **30b** представлены в таблицах 18 и 19 соответственно. Оба мономера продемонстрировали высокие скорости полимеризации, достигая полной конверсии в течение 30 минут. Гомополимеризация протекала контролируемым образом, о чем свидетельствует узкое молекулярно-массовое распределение с индексами полидисперсности (\bar{D}) 1.41 и 1.51 для поли(**30a**) и поли(**30b**) соответственно. Наблюдаемые скорости полимеризации как для **30a**, так и для **30b** столь же высоки, как и для ранее описанного семичленного циклического карбоната **26**. Это дополнительно подтверждает общую тенденцию, согласно которой семичленные циклические карбонаты обладают значительно более высокой склонностью к полимеризации по сравнению с их шестичленными аналогами.

Таблица 18. Результаты гомополимеризации **30a** и его сополимеризаций с ϵ -CL, L-LA, TMC.

Мономер 1	Мономер 2	[M1]:[M2]: Sn(Oct) ₂	Время, ч	Конверсия [M1] ^a , %	Конверсия [M2] ^a , %	M _n , г/моль	\bar{D}
30a	-	55:0:1	1	100	-	2749	1.41
30a	ϵ -CL	27.5:27.5:1	1	100	66	3347	1.69
			3	100	93		
			6	100	100		
30a	ϵ -CL	9.16:45.84:1	1	100	60	7518	1.58
			3	100	80		
			6	100	94		
			24	100	100		
30a	ϵ -CL	5:50:1	1	100	38	8905	1.65

			3	100	67		
			6	100	88		
			24	100	100		
30a	L-LA	27.5:27.5:1	1	100	75	3608	1.71
			3	100	79		
			6	100	82		
			24	100	85		
30a	L-LA	9.16:45.84:1	1	100	66	4929	1.85
			3	100	85		
			6	100	90		
			24	100	91		
30a	L-LA	5:50:1	1	100	38	3884	1.37
			3	100	73		
			6	100	87		
			24	100	94		
30a	TMC	27.5:27.5:1	1	100	46	1949	2.11
			3	100	58		
			6	100	75		
			24	100	93		
30a	TMC	9.16:45.84:1	1	100	15	2142	2.18
			3	100	32		
			6	100	63		
			24	100	96		
30a	TMC	5:50:1	1	100	3	3258	2.20
			3	100	11		
			6	100	53		
			24	100	92		

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

Таблица 19. Результаты гомополимеризации **30b** и его сополимеризаций с ε-CL, L-LA, TMC.

Мономер 1	Мономер 2	[M1]:[M2]: Sn(Oct) ₂	Время, ч	Конверсия [M1] ^a , %	Конверсия [M2] ^a , %	M _n , г/моль	Đ
30b	-	55:0:1	1	100	-	1631	1.51
30b	ε-CL	27.5:27.5:1	1	100	47	1928	2.12
			3	100	80		

			6	100	90		
			24	100	100		
30b	ϵ -CL	9.16:45.84:1	1	100	52	3737	1.50
			3	100	77		
			6	100	90		
			24	100	100		
30b	ϵ -CL	5:50:1	1	100	39	9095	1.91
			3	100	86		
			6	100	93		
			24	100	100		
30b	L-LA	27.5:27.5:1	1	82	67	1694	1.53
			3	89	74		
			6	90	77		
			24	92	77		
30b	L-LA	9.16:45.84:1	1	72	69	5133	1.49
			3	74	87		
			6	77	87		
			24	88	89		
30b	L-LA	5:50:1	1	100	44	3642	1.29
			3	100	76		
			6	100	88		
			24	100	91		
30b	TMC	27.5:27.5:1	1	100	14	2001	2.23
			3	100	31		
			6	100	50		
			24	100	80		
30b	TMC	9.16:45.84:1	1	100	9	3783	13.13
			3	100	33		
			6	100	59		
			24	100	95		
30b	TMC	5:50:1	1	100	11	4218	4.97
			3	100	37		
			6	100	60		
			24	100	92		

^a Определено по ¹H ЯМР; ^b Определено методом ГПХ.

Региорегулярность поли(**30**) исследовалась с помощью ЯМР-спектроскопии ¹³C. В спектрах этих полимеров наблюдались три резонанса в карбонильной области (δ 154.8, 154.9 и

155.0 м.д.) с относительным соотношением интенсивностей 1:2:1. Это наблюдение указывает на то, что полимеризация с раскрытием цикла, инициированная $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, в карбонатах **30a** и **30b** протекает по статистическому механизму. Удаленное расположение заместителя NHR не позволяет инициатору различать две связи $\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}$, что согласуется с поведением, описанным выше для карбоната **26** (см. выше).

Полученные сополимеры были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Распределение последовательности сомономеров в сополимерах [**30**]:[M] 1:1 (M = ϵ -CL, L-LA, TMC) было проанализировано для подтверждения образования статистического сополимера, что обычно ожидается при таком эквимолярном соотношении мономеров.

Однако было обнаружено, что поведение сополимеризации сильно зависит от сомономера. Сополимеризация с ϵ -капролактоном не привела к образованию статистического сополимера, о чем свидетельствует спектр ЯМР ^{13}C поли(**30-co-CL**), в котором сигналы принадлежат исключительно триаде CL-CL-CL, что указывает на блочную структуру сополимера. Напротив, для сополимера с L-лактидом спектр ЯМР ^{13}C поли(**30-co-LA**) (таблица 18, строка 5 и таблица 19, строка 5) показал соответствующий набор сигналов в карбонильной области спектра. Сигналы карбонильной группы лактида при 170.1 и 169.7 м.д. были отнесены к триадам LLT/TLL и LLL соответственно. Сигналы карбонильной группы **30**, соответствующие диадам TT и LL, наблюдались при 154.88 и 154.00 м.д. для поли(**30a-co-LA**) и при 154.94 и 154.41 м.д. для поли(**30b-co-LA**). Средние длины последовательностей (L_{LA} и L_{30}) были рассчитаны на основе этих данных с использованием уравнений (5) и (6).

$$L_{\text{LA}} = \frac{I_{169.7\text{ppm}}}{I_{170.13\text{ppm}}} + 1 \quad (5)$$

$$L_{\text{TMC}} = \frac{I_{154.88\text{ppm}}}{I_{154.00\text{ppm}}} + 1 \quad (6)$$

Рассчитанные значения составили $L_{\text{LA}} = 1.89$ и $L_{30a} = 2.20$ для поли(**30a-co-LA**), а также $L_{\text{LA}} = 1.94$ и $L_{30b} = 3.04$ для поли(**30b-co-LA**). Для сополимера с триметиленкарбонатом распределение последовательностей определить не удалось из-за незначительного влияния соседних звеньев на химические сдвиги ^{13}C ЯМР углеродов карбонильной группы карбоната.

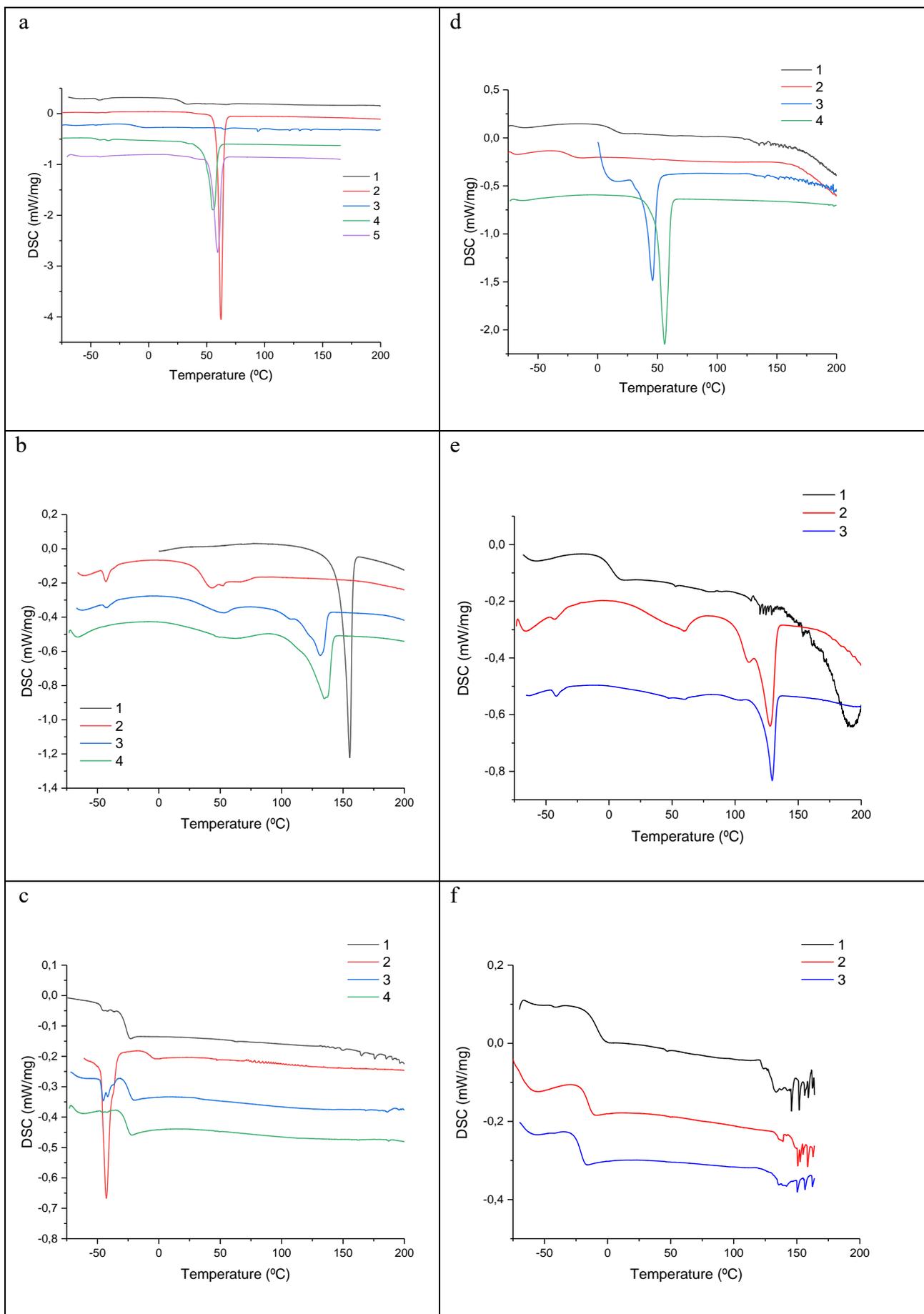
На основании анализа ЯМР мы заключаем, что в ходе сополимеризации с L-LA, инициированной $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, более быстрое расхождение **30a** и **30b** сопровождалось реакциями переэтерификации, что в конечном итоге приводило к образованию случайных сополимера. Все полученные сополимеры, перечисленные в таблицах 18 и 19, за исключением сополимеров с триметиленкарбонатом (TMC) (таблица 18, строки 9 и 10, таблица 19, строки 9 и 10), где соотношение мономеров [**30**]:[TMC] составляло 1:5 и 1:10, демонстрировали унимодальное молекулярно-массовое распределение. Их индексы полидисперсности (\bar{D}) варьировались от 1.37 до 2.23, что указывает на образование чистых сополимеров без примесей гомополимеров L-LA,

ϵ -CL, ТМС или **30**. Кроме того, анализ методом DOSY ЯМР сополимеров [**30**]:[M] (M = ϵ -CL, L-LA, ТМС) в соотношении 1:1 выявил единый коэффициент диффузии для всех сигналов сополимеров. Это служит дополнительным доказательством образования истинных сополимеров, а не смесей соответствующих гомополимеров.

Данные ДСК представлены на рисунке и согласуются с представленными выше результатами. В случае сополимеров с капролактоном и лактидом увеличение содержания сомономера до 1:5 и 1:10 приводит к образованию кристаллической фазы, температура плавления которой приближается к температуре плавления гомополимера по мере увеличения содержания соответствующего сомономера. Для образцов с соотношением 1:1 образование кристаллической фазы не наблюдается, несмотря на тенденцию к блочному распределению звеньев. Длина блоков в таких сополимерах недостаточна для образования кристаллитов. Все сополимеры с триметиленкарбонатом также являются аморфными.

Гомополимеры на основе **30a** и **30b** не кристаллизуются из-за отсутствия стереорегулярности, а температуры стеклования составляют 24°C и 9°C соответственно. Гомополимер **30b** и большинство его сополимеров проявляют низкую термическую стабильность и активно разрушаются при температурах выше 120°C.

Таблица 20. ДСК термограммы гомополимеров **30a** и **30b** и их сополимеров с ϵ -CL, L-LA и ТМС. (a) линия 1- гомополимер **30a**, линия 2 – поли-CL, линия 3 - **30a**: ϵ -CL (1:1), линия 4 - **30a**: ϵ -CL (1:5), линия 5 - **30a**: ϵ -CL (1:10); (b) линия 1 – поли-LA, линия 2 **30a**: L-LA 1:1, линия 3 - **30a**: L-LA 1:5, линия 4 - **30a**: L-LA 1:10; (c) линия 1 – поли-ТМС, линия 2 - **30a**: ТМС 1:1, линия 3 - **30a**: ТМС 1:5, линия 4 - **30a**: ТМС 1:10; (d) линия 1- гомополимер **30b**, линия 2 – **30b**: ϵ -CL 1:1, линия 3 – **30b**: ϵ -CL 1:5, линия 4 – **30b**: ϵ -CL 1:10; (e) линия 1 – **30b**: L-LA 1:1, линия 2 – **30b**: L-LA 1:5, линия 3 – **30b**: L-LA 1:10; (f) линия 1 – **30b**: ТМС 1:1, линия 2 – **30b**: ТМС 1:5, линия 3 – **30b**: ТМС 1:10.



4. Экспериментальная часть

4.1. Общие условия

Все операции с производными алюминия, галлия, индия, 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.

n-Бутиллитий (2.5 М раствор в гексане) («Aldrich»), *трет*-бутилат калия («Merck»), двухлористое олово («Merck»), AlMe_3 (2М раствор в толуоле) («Aldrich»), GaCl_3 («Merck»), $\text{Ga}[\text{NMe}_2]_3$ («Merck»), MgCl_2 («Aldrich»), 36 % водный раствор формальдегида («Русхим»), бром («Русхим»), H_2SO_4 («Русхим»), HCl («Русхим»), триметилхорсилан («Merck»), трифенилхлорсилан («Merck»), (хлорметил)триметилсилан («Merck»), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ («Aldrich»), 2,4-ди-*трет*-бутил-фенол («Aldrich»), *n*-трет-бутилфенол («Aldrich»), *o*-фенилфенол («Aldrich»), салициловый альдегид («Aldrich»), *N,N*-диметилтиокарбамоилхлорид («Aldrich»), *N*-метилпирролидон («Aldrich»), бензиламин («Aldrich»), LiAlH_4 («Aldrich»), NaBH_4 («Aldrich»), NaNH («Aldrich») являлись коммерческими препаратами и использовались без дополнительной очистки. GaCl_3 («Merck»), InCl_3 («Merck») и ZnCl_2 («Aldrich») кипятили с насадкой Дина-Старка в абсолютном толуоле, затем сушили в вакууме. Тетрахлорид германия и гексаметилдисилазан очищали перегонкой. VnOH , $\epsilon\text{-CL}$ («Aldrich») очищали перегонкой над CaH_2 . *L*-лактид и *рац*-лактид («Aldrich») очищали перекристаллизацией из абсолютного толуола, а затем возгонкой в вакууме. Et_3N перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона.

6,6'-(пиридин-2,6-диил)бис(2,4-ди-*трет*-бутилфенол) [106], $\text{GeCl}_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [132], $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [133], $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [133] 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 10^4 \AA , 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.

Регистрацию электронных спектров поглощения в УФ и видимом диапазоне проводили на спектрометре «Agilent 8453», используя 10 мм кварцевую кювету с тефлоновой крышкой. Растворы готовились в перчаточном боксе, плотно закрывались и герметизировали при помощи ленты Parafilm, после чего выносили из бокса, и непосредственно после этого (в течение 5-10 мин) проводили запись спектров.

Циклическая вольтамперометрия. Электрохимическое поведение обсуждаемых соединений при окислении и восстановлении исследовалось с помощью циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата IPC-Pro-MF производства Эконикс. Приготовление растворов и все измерения производились в заполненном аргоном перчаточном боксе при уровне воды и кислорода не выше 0.1 м.д. Перед использованием ацетонитрил и ДМФА (категорий «для ВЭЖХ», Acros) с изначальным содержанием воды не более 100 м.д. хранились над молекулярными ситами (4 \AA) предварительно высушенными под вакуумом масляного насоса при 200-250 оС в течение 4 час. Bu_4NBF_4 и Bu_4NPF_6 (Sigma Aldrich) сушились под вакуумом масляного насоса при 80 °С в течение 4 час. Содержание воды в использованной системе 0.1 М Bu_4NBF_4 /ацетонитрил после этого не превышало 20 м.д., а Bu_4NPF_6 /ДМФА – 40 м.д., что контролировалось титрованием по Карлу Фишеру с использованием титратора C10SD производства Mettler-Toledo. Соединения, растворенные в 5 мл вспомогательного электролита, электрохимически исследовались в стандартной конической трехэлектродной стеклянной ячейке. Рабочим электродом служил дисковый стеклоуглеродный электрод диаметром 1.7 мм помещенный в ПТФЭ. Перед использованием он полировался наждачной бумагой и пастой ГОИ до достижения зеркального блеска. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, предварительно прокаленная в пламени газовой горелки для удаления окислов и других возможных загрязнений. Потенциалы исследуемых процессов измеряли относительно серебряной проволоки, покрытой AgCl (что достигалось ее гальваностатическим анодированием в 5%-м растворе соляной кислоты), отделенной от основного раствора электрохимическим мостиком, заполненным вспомогательным электролитом. Отдельно в аналогичных условиях

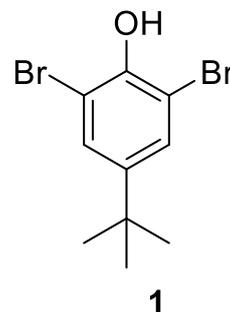
производили запись кривых окисления ферроцена, относительно которого приведены потенциалы.

Данные рентгенодифракционных исследований были получены при 100 и 139 К на Bruker Quest D8 дифрактометре, оснащенном Photon-III детектором (φ- и ω-сканирование), при использовании Mo Kα-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.

4.2. Синтез лигандов

Синтез 2,6-дибром-4-(*трет*-бутил)фенола (1)

В двугорлую колбу (250 мл) засыпали *n*-*трет*-бутилфенол (10.00 г, 0.067 моль), растворили его в 200 мл дихлорметана. При перемешивании прикапали бром (7.4 мл, 0.143 моль). Реакционную смесь оставили на ночь. Далее степень превращения контролировали методом ТСХ (ДХМ:петролейный эфир = 1:1). Избыток Br₂ нейтрализовали водным раствором Na₂SO₃ до обесцвечивания, органическую фазу промыли водой (3x50 мл), упарили под пониженным давлением. Получили белые кристаллы (m=20.39 г, выход = 99%, t_{пл} = 70-71°C). Спектральные данные, а также температура плавления, совпадают с описанными в литературе [84].

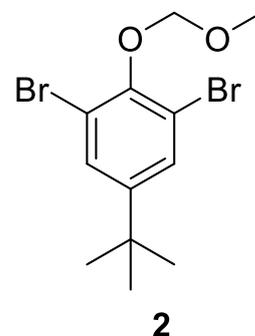


¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 1.26 (с., 9H, C(CH₃)₃), 5.71 (с., 1H, OH), 7.42 (с., 2H, ароматические протоны).

¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 31.22 (C(CH₃)₃), 34.36 (C(CH₃)₃), 109.41, 129.16, 146.02, 146.95 (ароматические углероды).

Синтез 1,3-дибром-5-(*трет*-бутил)-2-(метоксиметокси)бензола (2)

Синтез проводился по методике, описанной в работе [40]. В колбу Шленка (500 мл) в токе аргона перенесли раствор соединения 1 (19.51 г, 0.063 моль) в абсолютном ТГФ (200 мл). К раствору при 0 °С в токе аргона порционно присыпали NaN (3.34 г, 0.139 моль) при перемешивании, реакционная смесь перемешивалась 1 час, нагреваясь до комнатной температуры. По каплям при перемешивании добавили MOMCl (5.68 г, 0.070 моль), оставили перемешиваться на 2 суток. Добавили 15 мл воды, чтобы погасить остатки NaN, упарили ТГФ на водоструйном насосе, остаток растворили в этилацетате (100 мл), промыли водой (3x25 мл). Органическую фазу высушили над Na₂SO₄ и упарили на роторном испарителе. Получили желтую вязкую жидкость массой 19.85 г (89%). Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [87].

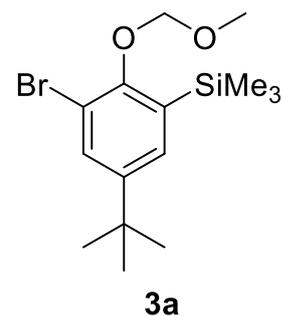


¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 1.27 (с., 9H, C(CH₃)₃), 3.70 (с., 3H, OCH₃), 5.13 (с., 2H, OCH₂O), 7.48 (с., 2H, ароматические протоны).

¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 31.08 (C(CH₃)₃), 34.54 (C(CH₃)₃), 58.41 (OCH₃), 99.49 (OCH₂O), 117.85, 130.02, 148.96, 150.10 (ароматические углероды).

Синтез (3-бром-5-(*трет*-бутил)-2-(метоксиметокси)фенил)триметилсилана (3a)

В колбу Шленка (250 мл) в токе аргона перенесли раствор соединения **2** (7.61 г, 0.022 моль) в абсолютном диэтиловом эфире (90 мл). К реакционной смеси в токе аргона при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали *n*-BuLi (9.70 мл, 2.5M р-р, 0.024 моль) при перемешивании, перемешивали 30 мин. По каплям при перемешивании добавили триметилхлорсилан (2.58 г, 0.024 моль), убрали охлаждение, оставили перемешиваться на ночь. В реакционную смесь добавили воду (50 мл), растворили осадок, водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x25 мл). Органическую фазу промыли водой (3x25 мл), высушили над Na_2SO_4 и упарили на роторном испарителе. Получили желтое масло ($m = 7.17\text{ г}$, 96%).



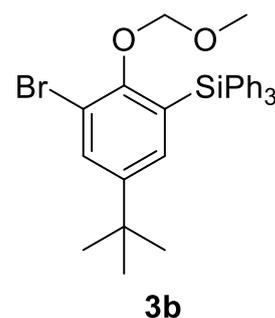
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.32 (с., 9H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.29 (с., 9H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 3.64 (с., 3H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 5.11 (с., 2H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 7.35 (д., $J = 2.4\text{ Гц}$, 1H, ароматические протоны), 7.53 (д., $J = 2.4\text{ Гц}$, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.19 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.31 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.41 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 57.91 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 99.49 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 116.33, 131.40, 132.05, 134.93, 148.28, 155.74 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{BrO}_2\text{Si}$: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 370.0776; найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 370.0780.

Синтез (3-бром-5-(*трет*-бутил)-2-(метоксиметокси)фенил)трифенилсилана (3b)

К раствору соединения **2** (5.00 г, 0.014 моль) в абсолютном диэтиловом эфире (70 мл) в колбе Шленка в токе аргона при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ по каплям добавили *n*-BuLi (5.95 мл, 2.5M р-р, 0.015 моль) при перемешивании, перемешивали 30 мин. Присыпали Ph_3SiCl (4.19 г, 0.014 моль), убрали охлаждение, оставили перемешиваться на ночь. В реакционную смесь добавили воду (50 мл), растворили осадок, водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x25 мл). Органическую фазу промыли водой (3x25 мл), высушили над Na_2SO_4 и упарили на роторном испарителе. Полученный продукт был очищен методом колоночной хроматографии (толуол: петролейный эфир=1:1, $R_f=0.36$). Получили белое кристаллическое вещество $m = 4.05\text{ г}$ (54%, $t_{\text{пл}} = 165\text{-}170\text{ }^{\circ}\text{C}$).



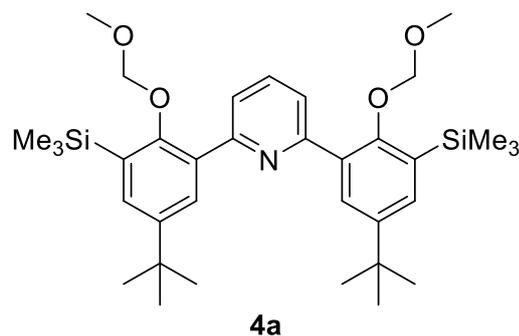
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.13 (с., 9H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 3.06 (с., 3H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 4.31 (с., 2H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 7.21 (д., $J = 2.4\text{ Гц}$, 1H, ароматические протоны), 7.35-7.42 (м., 9H, ароматические протоны), 7.58-7.60 (м., 6H, ароматические протоны), 7.63 (д., $J = 2.4\text{ Гц}$, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 31.10 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.36 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 57.41 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 98.35 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 116.63, 127.53, 127.76, 129.58, 133.35, 134.30, 135.29, 136.48, 148.11, 155.77 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{BrO}_2\text{Si}$: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 555.1150; найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 555.1149.

Синтез 2,6-бис(5-(*трет*-бутил)-2-(метоксиметокси)-3-(триметилсилил) фенил)- пиридина (4а)

К раствору соединения **3а** (3.75 г, 0.011 моль) в абсолютном ТГФ (35 мл) в колбе Шленка в токе аргона при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ прикапали $n\text{-BuLi}$ (4.80 мл, 2.5М р-р, 0.012 моль) при перемешивании, перемешивали 1ч при охлаждении. Добавили раствор безводного ZnCl_2 (1.97 г, 0.014 моль) в абсолютном ТГФ (25 мл) при $-78\text{ }^\circ\text{C}$, перемешивали 30 мин при медленном нагревании до комнатной температуры. Добавили раствор $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.13 г, 0.109 ммоль) в ТГФ (6 мл) и раствор 2,6-дибромпиридина (0.85 г, 0.004 моль) в ТГФ (6 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь кипятилась 16ч. После кипячения к реакционной смеси добавили воду (30 мл). Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x50 мл). Объединенную органическую фазу промыли водой (3x50 мл), высушили над Na_2SO_4 , упарили на роторном испарителе. Полученный продукт был очищен методом колоночной хроматографии (толуол:петролейный эфир=4:1, $R_f=0.35$). Получили твердое вещество белого цвета ($m = 0.97\text{ г}$, 44%, $t_{\text{пл}} = 160 - 165\text{ }^\circ\text{C}$).



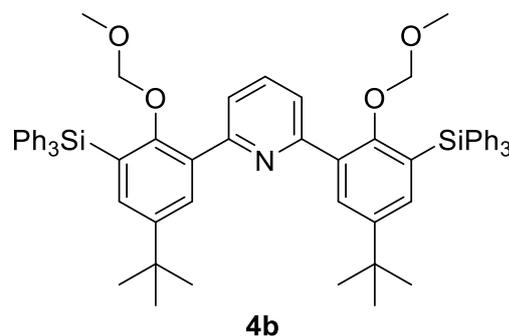
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.37 (с., 18H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.36 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 3.28 (с., 6H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 4.67 (с., 4H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 7.50 (д., $J = 2.7\text{ Гц}$, 2H, ароматические протоны), 7.73 (м., 3H, ароматические протоны), 7.83 (д., $J = 2.7\text{ Гц}$, 2H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.09 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.43 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.45 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 57.41 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 99.79 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 122.87, 130.11, 132.42, 132.89, 132.95, 135.86, 146.36, 157.19, 157.41 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{NO}_4\text{Si}_2$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 608.3586; найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 608.3591.

Синтез 2,6-бис(5-(*трет*-бутил)-2-(метоксиметокси)-3-(трифенилсилил)фенил)-пиридина (4b)

К раствору соединения **3b** (4.05 г, 0.0076 моль) в абсолютном ТГФ (40 мл) в колбе Шленка в токе аргона при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали *n*-BuLi (3.35 мл, 2.5М р-р, 0.0084 моль) при перемешивании, перемешивали 1 ч при охлаждении. Добавили раствор безводного ZnCl_2 (1.38 г, 0.0101 моль) в абсолютном ТГФ (30 мл) при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, перемешивали 30 мин при медленном нагревании до комнатной температуры. Добавили раствор $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.088 г, 0.076 ммоль) в ТГФ (7 мл) и раствор 2,6-дибромпиридина (0.60 г, 0.0025 моль) в ТГФ (7 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь кипятилась 16ч. После кипячения к реакционной смеси добавили воду (40 мл). Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x50 мл). Объединенную органическую фазу промыли водой (3x50 мл), высушили над Na_2SO_4 , упарили на роторном испарителе. Полученный продукт был очищен методом колоночной хроматографии (этилацетат:петролейный эфир=1:15, $R_f=0.25$). Получили твердое вещество бледно-зеленого цвета ($m = 1.85\text{ г}$, 75%, $t_{\text{пл}} = 155 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$).



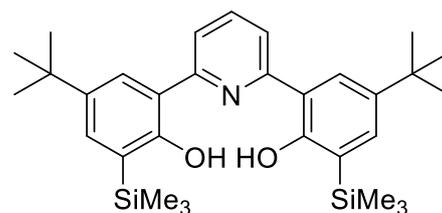
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.19 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 2.62 (с., 6H, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 3.89 (с., 4H, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{O}$), 7.30 (д., $J=2.6\text{ Гц}$, 2H, ароматические протоны), 7.33-7.42 (м., 18H, ароматические протоны), 7.62-7.64 (дд., $J_1=7.9\text{ Гц}$, $J_2 = 1.4\text{ Гц}$, 12H, ароматические протоны), 7.73 (м., 3H, ароматические протоны), 7.87 (д., $J=2.6\text{ Гц}$, 2H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 31.21 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 34.37 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3$); 56.76 ($\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$); 98.75 ($\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{O}$); 123.19, 127.63, 127.89, 129.36, 131.27, 133.05, 134.94, 135.72, 136.52, 136.68, 146.38, 157.03, 157.20 (ароматические углероды)

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{65}\text{H}_{65}\text{NO}_4\text{Si}_2$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 980.4525; найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 980.4535.

Синтез 6,6'-(пиридин-2,6-диил)бис(4-(*трет*-бутил)-2-(триметилсилил)фенола) (5a)

В круглодонную колбу (10 мл) перенесли раствор соединения **4a** (0.5 г, 0.82 ммоль) в ТГФ (3 мл). При перемешивании прикапали HCl_{conc} (0.86 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась 30 мин. Реакцию остановили добавлением воды (5 мл). Смесь перенесли в делительную воронку, экстрагировали эфиром



5a

(3x10 мл). Органическую фазу промыли раствором NaHCO_3 (3x20 мл), высушили над Na_2SO_4 , упарили на роторном испарителе. Получили твердое вещество ($m = 0.36$ г, 84%, $t_{\text{пл}} = 180\text{-}183$ °C).

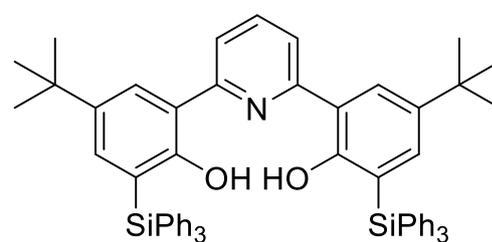
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.32 (с., 18H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.37 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.49 (д., $J=2.4$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.63 (м., 3H, ароматические протоны), 7.66 (с., 1H, ароматические протоны), 7.99 (т., $J=7.9$ Гц, 1H, ароматические протоны), 10.28 (с., 1H, OH).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -1.03 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.58 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.23 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 119.71, 119.80, 126.04, 127.64, 134.14, 139.74, 141.88, 157.16, 158.86 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{Si}_2$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 520.3062; найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 520.3062.

Синтез 6,6'-(пиридин-2,6-диил)бис(4-(*tert*-бутил)-2-(трифенилсилил)-фенола) (5b)

В круглодонную колбу (10 мл) перенесли раствор соединения **4b** (0.3 г, 0.306 ммоль) в ТГФ (2 мл). При перемешивании прикапали HCl_{conc} (0.32 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась в течение ночи. Реакцию остановили добавлением воды (5 мл). Смесь перенесли в делительную воронку, экстрагировали эфиром (3x10 мл). Органическую фазу промыли раствором NaHCO_3 (3x20 мл), высушили над Na_2SO_4 , упарили на роторном испарителе. Получили твердое бледно-зеленое вещество ($m = 0.24$ г, 88%, $t_{\text{пл}} = 158 - 162$ °C).



5b

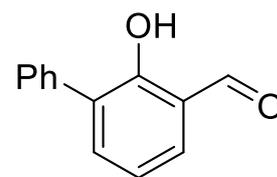
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.15 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.23 (м., 2H, ароматические протоны), 7.25-7.27 (м., 12H, ароматические протоны), 7.30 (т., $J=1.5$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.32 (м., 3H, ароматические протоны), 7.34 (т., $J=1.3$ Гц, 1H, ароматические протоны), 7.61 (м., 6H, ароматические протоны), 7.63 (т., $J=1.3$ Гц, 6H, ароматические протоны), 7.71 (с., 1H, ароматические протоны), 7.73 (м., 3H, ароматические протоны), 7.93 (т., $J=7.9$ Гц, 1H, ароматические протоны), 10.16 (с., 2H, OH).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 31.32 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.12 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 119.93, 120.61, 121.55, 127.63, 129.27, 134.52, 136.32, 137.90, 137.93, 138.85, 142.01, 156.67, 159.17 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{61}\text{H}_{57}\text{NO}_2\text{Si}_2\text{H}^+$ ($\text{M}+\text{H}^+$): 892.4001; найдено 892.4000.

Синтез 2-гидрокси-(1,1'-бифенил)-3-карбальдегида (6b)

Синтез проводился по методике работы [95]. В трехгорлую колбу (500 мл), снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником в токе аргона поместили 17.43 г (0.581 моль) параформа, 12.28 г (0.1293 моль) хлорида магния, 200 мл абсолютного ацетонитрила. К полученной смеси по каплям добавляли 32.61 г (45 мл, 0.3223 моль) триэтиламина. Перемешивали в течение 10 минут. Затем порциями добавили 20.00 г (0.1175 моль) 2-фенилфенола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 10 часов при перемешивании. Степень протекания реакции контролировали с помощью ТСХ (элюент: хлористый метилен/петролейный эфир 1:2). Далее смесь охладили до комнатной температуры и добавили 100 мл 5% раствора HCl и перемешивали еще 30 минут, после чего добавили еще 50 мл 5% раствора HCl. Органическую фазу отделили с помощью делительной воронки. Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x50мл), органическую фазу промыли водой (3x50мл). Органические фазы объединили, высушили над Na₂SO₄, растворители удалили на роторном испарителе. Получили аморфное вещество (m = 23.28 г, 99%). Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [95].



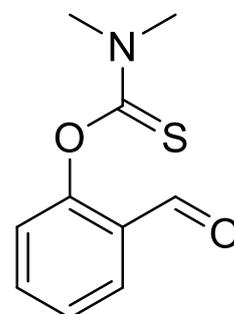
6b

¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 7.11 (т., J = 7.7 Гц, 1H, ароматические протоны), 7.39 (т., J = 7.3 Гц, 1H, ароматические протоны), 7.47 (т., J = 7.7 Гц, 2H, ароматические протоны), 7.55 (д., J = 7.8 Гц, 1H, ароматические протоны), 7.62 (д., J = 7.3 Гц, 3H, ароматические протоны), 9.94 (с., 1H, ОН), 11.52 (с., 1H, СН=О).

¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 119.84, 120.78, 127.58, 128.19, 129.18, 130.35, 133.11, 136.22, 137.69, 158.78 (ароматические углероды), 196.76 (СН=О).

Синтез O-(2-формилфенил) диметилкарбамотиоата (7a)

Синтез проводился по описанной ранее методике [94]. В колбе Шленка (500 мл) к раствору 15.02 г (0.1228 моль) салицилового альдегида в 200 мл абсолютного ДМФА порционно присыпали 27.76 г (0.2457 моль) 1,4-диазабицикло-[2.2.2]-октана. Реакционную смесь нагрели до 35 °С. После 15 минут перемешивания к реакционной смеси присыпали 22.78 г (0.1842 моль) диметилтиокарбамоил хлорида. Полученную реакционную смесь оставили перемешиваться на 15 часов. Реакционную смесь залили водой (300 мл), охладили на ледяной бане и отфильтровали выпавший осадок. Полученный осадок перекристаллизовали из смеси этилацетат/петролейный эфир (1:2). Получили бледно-



7a

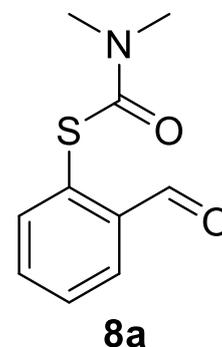
желтые кристаллы массой 23.45 г (91%, $t_{пл} = 98 - 103$ °C). Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [94].

$^1\text{H ЯМР}$ (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.41 (с., 3H, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3.46 (с., 3H, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 7.12 (д., $J=8.1$ Гц, 1H, ароматические протоны), 7.38 (т., $J=7.5$ Гц, 1H, ароматические протоны), 7.59-7.64 (м., 1H, ароматические протоны), 7.90 (дд., $J_1=7.7$ Гц, $J_2=1.7$ Гц, 1H, ароматические протоны), 10.06 (с., 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}\text{O}$).

$^{13}\text{C ЯМР}$ (CDCl_3 , δ , м.д.): 38.92 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 43.40 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 111.49, 123.96, 126.00, 128.69, 129.23, 134.43 (ароматические углероды), 154.81 ($\underline{\text{C}}=\text{S}$), 187.92 ($\underline{\text{C}}\text{H}\text{O}$).

Синтез S-(2-формилфенил)диметилкарбамотиоата (8a)

Синтез проводился по описанной ранее методике [94]. Раствор соединения **7a** (7.27 г, 0.0347 моль) в N-метил-2-пирролидона (90 мл) разделили на 9 частей по 10 мл и каждую из частей поместили в специальную виалу. Виалы загружали в микроволновый реактор (Monowave 400) на 10 минут при 230 °C при перемешивании. Далее все реакционные смеси объединили и вылили в 200 мл насыщенного раствора NaCl, после чего экстрагировали этилацетатом (4x50 мл). Объединенную органическую фракцию тщательно промыли водой (5x100 мл), после чего высушили над прокаленным Na_2SO_4 и удалили растворители на роторном испарителе. Полученное желтое масло очистили методом колоночной хроматографии (этилацетат:петролейный эфир=1:4), $R_f = 0.24$. Получили бежевый порошок массой 4.75 г (65%, $t_{пл} = 93 - 99$ °C). Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [94].

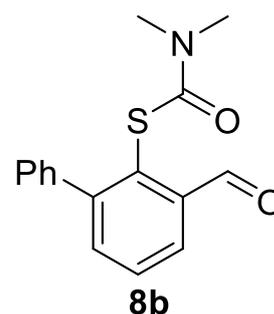


$^1\text{H ЯМР}$ (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.02 (с., 3H, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3.12 (с., 3H, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 7.53-7.58 (м., 3H, ароматические протоны), 8.01-8.03 (м., 1H, ароматические протоны), 10.35 (с., 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{O}$).

$^{13}\text{C ЯМР}$ (CDCl_3 , δ , м.д.): 36.96 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 128.47, 129.92, 132.19, 133.61, 137.24, 137.58 (ароматические углероды), 165.09 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$), 191.10 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{O}$).

Синтез S-(3-формил-[1,1'-бифенил]-2-ил)диметилкарбамотиоата (8b)

Синтез проводился по описанной ранее методике [94]. Раствор соединения **7b** (5.25 г, 0.0184 моль) в NMP (46 мл) разделили на 5 частей и каждую из частей поместили в специальную виалу. Виалы загружали в микроволновый реактор (Monowave 400) на 1 минуту при 230 °C при перемешивании. Нагрев от комнатной температуры до 230 °C производился в течение 1 минуты. Далее все реакционные смеси объединили и вылили



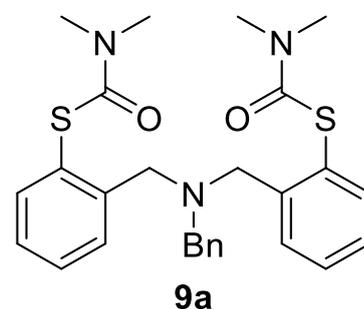
в 150 мл насыщенного раствора NaCl, после чего экстрагировали этилацетатом (4x50 мл). Объединенную органическую фракцию тщательно промыли водой (5x100 мл), после чего высушили над прокаленным Na₂SO₄ и удалили растворители на роторном испарителе. Полученное желтое масло перекристаллизовали из смеси этилацетат/петролейный эфир (4:1), получили чистый продукт. Маточный раствор, оставшийся после перекристаллизации, очистили методом колоночной хроматографии (этилацетат:петролейный эфир=1:4, R_f = 0.34). Получили бежевый порошок массой 3.52 г (45%, t_{пл} = 101 – 105 °С). Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [94].

¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 2.95 (с., 6H, N(CH₃)₂), 7.29 – 7.31 (м., 2H, ароматические протоны), 7.38 – 7.41 (м., 3H, ароматические протоны), 7.57-7.59 (м., 2H, ароматические протоны), 8.05 (дд., J₁=5.3 Гц, J₂=4.0 Гц, 1H, ароматические протоны), 10.43 (с., 1H, C=O).

¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 37.12 (N(CH₃)₂), 127.55, 127.76, 129.59, 130.76, 135.53, 138.59, 140.10, 148.25, 165.25 (ароматические протоны), 191.83 (C=O), 191.84 (C=O).

Синтез S,S'-(((бензилазандиил)бис(метилен))бис(2,1-фенилен))бис- (диметилкарбамотиоата) (9a)

В колбе Шленка (250 мл) к раствору 3.25 г соединения **8a** (0.0155 моль) в 120 мл абсолютного ТГФ по каплям добавили 0.83 г (0.0078 моль) бензиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. Затем в реакционную смесь по порциям присыпали 13.17 г (0.0621 моль) свежеприготовленного NaBH(OAc)₃, который был получен по методике работы [52]. Полученную суспензию оставили перемешиваться на сутки. Летучие компоненты удалили



под вакуумом. Остаток растворили в 150 мл этилацетата, профильтровали от нерастворившегося NaBH(OAc)₃. Фильтрат промыли водой (3x50 мл), высушили над прокаленным Na₂SO₄, упарили, получили желтое масло. Полученное масло перекристаллизовали из смеси этилацетат/петролейный эфир (1:1). Получили белый порошок массой 1.64 г (43%, t_{пл} = 146-150°С).

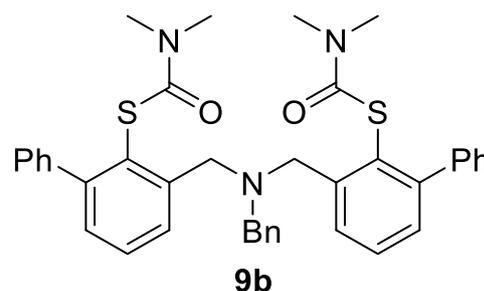
¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 3.05 (с.ш., 12H, N(CH₃)₂), 3.55 (с., 2H, CH₂-Ph), 3.72 (с., 4H, CH₂-Ar), 7.18-7.27 (м., 5H, ароматические протоны), 7.32-7.35 (м., 4H, ароматические протоны), 7.42 (м., 2H, ароматические протоны), 7.64 (д., J=7.5 Гц, 2H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 36.89 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 56.22 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ar}$), 58.29 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ph}$), 126.63, 127.12, 127.92, 128.49, 129.07, 129.44, 130.21, 137.19, 139.24, 143.44 (ароматические углероды), 168.52 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 494.1930; найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 494.1920.

Синтез S,S'-(((бензилазанедирил)бис(метилен))бис([1,1'-бифенил]-3,2-диил)) бис-(диметилкарбамотиоата) (9b)

В колбе Шленка (250 мл) к раствору 2.18 г соединения **8b** (0.0076 моль) в 80 мл абсолютного ТГФ по каплям добавили 0.41 г (0.0038 моль) бензиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. Затем в реакционную смесь по порциям присыпали 6.48 г (0.0306 моль) свежеприготовленного $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, который был



получен по методике работы [52]. Полученную суспензию оставили перемешиваться на сутки. Летучие компоненты удалили под вакуумом. Остаток растворили в 75 мл этилацетата, профильтровали от нерастворившегося $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$. Фильтрат промыли водой (3x40 мл), высушили над прокаленным Na_2SO_4 , упарили, получили желтое масло. Полученное масло перекристаллизовали из смеси этилацетат/петролейный эфир (4:5). Получили белый порошок массой 1.71 г (70%, $t_{\text{пл}} = 140\text{-}143^\circ\text{C}$).

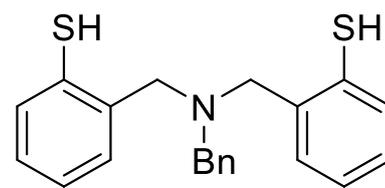
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.86 (с., 12H, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3.71 (с., 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ph}$), 3.88 (с., 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ar}$), 7.20-7.22 (м., 3H, ароматические протоны), 7.28-7.34 (м., 12H, ароматические протоны), 7.41-7.45 (м., 4H, ароматические протоны), 7.83 (д., $J=7.6$ Гц, 2H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 36.92 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 56.73 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ar}$), 58.77 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ph}$), 126.66, 126.74, 126.96, 127.32, 128.01, 128.86, 128.95, 129.34, 129.49, 139.40, 142.27, 145.08, 147.97 (ароматические углероды), 166.26 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 646.2556; найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 646.2551.

Синтез 2,2'-((бензилазандиил)бис(метилен))дифензентииола (10a)

В колбу Шленка (100 мл) в токе аргона поместили 0.22 г LiAlH_4 (0.0058 моль), растворенного в 10 мл абсолютного ТГФ. Раствор 0.50 г вещества **9a** (0.0010 моль) в 15 мл ТГФ аккуратно прикапали в колбу из шприца при перемешивании. Реакционную смесь оставили перемешиваться на ночь. После окончания

**10a**

реакции к раствору при охлаждении на ледяной бане добавили 20 мл этилацетата и 10 мл 10%-го раствора H_2SO_4 для нейтрализации остатков LiAlH_4 . Далее добавили 30 мл этилацетата и разделили фазы на делительной воронке. Водную фазу экстрагировали этилацетатом (2x25 мл). Органические фазы объединили, промыли водой (2x25 мл). Объединенную органическую фазу высушили над прокаленным Na_2SO_4 . Затем растворители упарили на роторном испарителе. Получили желтое масло массой $m = 0.31$ г (выход 87%).

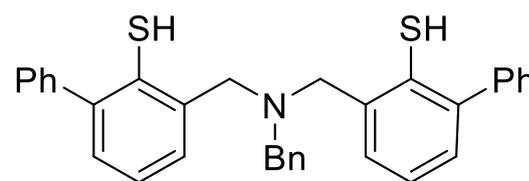
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.51 (с., 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.59 (с., 4H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 4.71 (с.ш., 2H, SH), 7.04-7.11 (м., 3H, ароматические протоны), 7.21-7.30 (м., 10H, ароматические протоны),

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 58.15 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 58.45 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 125.22, 127.43, 127.97, 128.25, 130.02, 130.49, 131.59, 133.28, 135.28, 137.59 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NS}_2$: $[\text{M}]^+$ m/z 352.1188; найдено $[\text{M}]^+$ m/z 352.1189.

Синтез 3,3'-((бензилазандиил)бис(метилен))бис((1,1'-бифенил)-2-тиола) (10b)

В колбу Шленка (100 мл) в токе аргона поместили 0.38 г LiAlH_4 (0.0100 моль), растворенного в 15 мл абсолютного ТГФ. Раствор 1.14 г вещества **9b** (0.0018 моль) в 22 мл ТГФ аккуратно прикапали в колбу из шприца при перемешивании. Реакционную смесь оставили перемешиваться на ночь. После окончания

**10b**

реакции к раствору при охлаждении на ледяной бане добавили 25 мл этилацетата и 15 мл 10%-го раствора H_2SO_4 для нейтрализации остатков LiAlH_4 . Далее добавили 40 мл этилацетата и разделили фазы на делительной воронке. Водную фазу экстрагировали этилацетатом (2x25 мл). Органические фазы объединили, промыли водой (2x30 мл). Объединенную органическую фазу высушили над прокаленным Na_2SO_4 . Затем растворители упарили на роторном испарителе. Получили желтое масло массой $m = 1.08$ г (выход 95%).

¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 3.62 (с., 2H, CH₂-Ph), 3.72 (с., 4H, CH₂-Ar), 4.91 (с., 2H, SH), 7.26-7.46 (м., 21H, ароматические протоны).

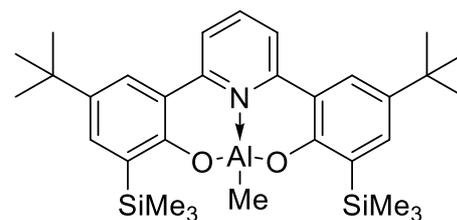
¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 56.87 (N-CH₂-Ar), 59.28 (N-CH₂-Ph), 124.20, 127.45, 128.19, 128.26, 128.57, 129.35, 130.12, 130.74, 133.11, 135.04, 141.24, 141.27 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для C₃₃H₂₉NS₂: [M]⁺ m/z 504.1814; найдено [M]⁺ m/z 504.1803.

4.3. Синтез комплексов алюминия

Синтез комплекса 11a

В колбу Шленка (25 мл) в токе аргона перенесли раствор соединения 5a (0.20 г, 0.385 ммоль) в абсолютном толуоле (4 мл). К раствору при охлаждении до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали AlMe_3 (0.2 мл, 2М р-р, 0.385 ммоль) при перемешивании. Далее реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение ночи. Летучие компоненты удалили из смеси, получили порошок желтоватого цвета массой $m = 0.18\text{ г}$ (83%).



11a

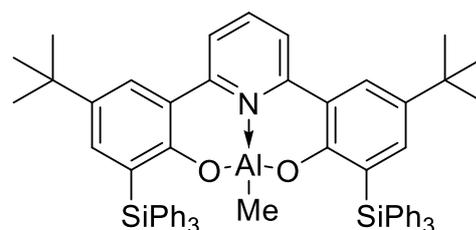
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.95 (с., 3H, Al-CH_3), 0.35 (с., 18H, $\text{Si(CH}_3)_3$), 1.36 (с., 18H, $\text{C(CH}_3)_3$), 7.55 (д., $J = 2.5$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.60 (д., $J = 2.5$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.68 (д., $J = 8.2$ Гц, 2H, ароматические протоны), 8.03 (т., $J = 8.2$ Гц, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.73 ($\text{Si(CH}_3)_3$), 31.57 ($\text{C(CH}_3)_3$), 34.20 ($\text{C(CH}_3)_3$), 120.17 , 120.77 , 126.36 , 132.23 , 136.45 , 141.20 , 141.37 , 155.47 , 160.89 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{AlNO}_2\text{Si}_2$: $[\text{M}]^+$ m/z 560.2955; найдено $[\text{M}]^+$ m/z 560.2947.

Синтез комплекса 11b

В колбу Шленка (25 мл) в токе аргона перенесли раствор соединения 5b (0.50 г, 0.56 ммоль) в абсолютном толуоле (5.6 мл). К раствору при охлаждении до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали AlMe_3 (0.3 мл, 2М р-р, 0.56 ммоль) при перемешивании. Далее реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровали, промыли гексаном (3x3мл). Получили светло-зеленый порошок массой $m = 0.39\text{ г}$ (76%).



11b

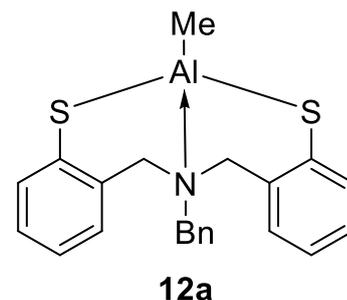
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -1.74 (с., 3H, Al-CH_3), 1.16 (с., 18H, $\text{C(CH}_3)_3$), 7.18 (т., $J = 7.5$ Гц, 13H, ароматические протоны), 7.28 (т., $J = 1.3$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.30 (м., 3H, ароматические протоны), 7.31 (м., 1H, ароматические протоны), 7.40 (д., $J = 2.6$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.54 (с., 1H, ароматические протоны), 7.55 (м., 6H, ароматические протоны), 7.57 (м., 6H, ароматические протоны), 7.62 (д., $J = 2.5$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.83 (т., $J = 8.2$ Гц, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -15.78($\text{Al}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.39 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H})_3$), 34.11 ($\underline{\text{C}}(\text{CH})_3$), 120.08, 120.63, 126.35, 127.13, 127.50, 128.22, 129.02, 135.04, 136.50, 139.97, 140.77, 154.88, 161.95 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{62}\text{H}_{58}\text{AlNO}_2\text{Si}_2$: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 954.3714; найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 954.3713.

Синтез комплекса 12a

В колбу Шленка на 50 мл поместили 0.40 г (0.0011 моль) лиганда **10a**, растворенного в 30 мл абсолютного толуола. К раствору лиганда при -50°C и при перемешивании аккуратно прикапали 0.57 мл 2М раствора триметилалюминия AlMe_3 (0.0011 моль) в гексане. Реакционную смесь оставили на ночь. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом. Полученный осадок перекристаллизовывали из смеси гексан/толуол. Получили белый порошок массой 0.32 г (выход 72%).



^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.58 (с., 3H, $\text{Al}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 3.76 (с.ш., 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ph}$), 4.10 (с., 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ar}$), 7.10 (с., 1H, ароматические протоны), 7.12 (с., 1H, ароматические протоны), 7.15 (с., 1H, ароматические протоны), 7.22 (с., 1H, ароматические протоны), 7.24 (с., 1H, ароматические протоны), 7.39 (м., 1H, ароматические протоны), 7.50-7.54 (м., 7H, ароматические протоны).

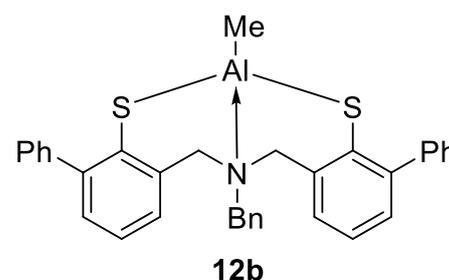
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 52.87 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ph}$), 57.51 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ar}$), 59.74 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ar}$), 120.29, 123.23, 123.68, 124.18, 124.32, 124.66, 124.90, 125.19, 125.32, 126.71, 127.40, 128.02, 128.87, 130.64, 131.73, 133.95 (ароматические углероды).

Вычислено, %: C, 67.49; H, 5.66; N, 3.58. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{AlNS}_2$

Найдено, %: C, 67.83; H, 5.79; N, 3.67.

Синтез комплекса 12b

В колбу Шленка на 50 мл поместили 0.5 г (0.0010 моль) лиганда **10b**, растворенного в 25 мл абсолютного толуола. К раствору лиганда при -50°C при перемешивании аккуратно прикапали 0.50 мл 2М раствора триметилалюминия AlMe_3 (0.0010 моль) в гексане. Реакционную смесь оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали, промыли гексаном (2x5мл). Получили светло-бежевый порошок массой 0.43 г (79%).



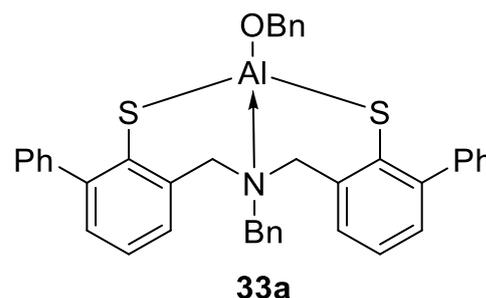
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.61 (с., 3H, Al-CH_3), 3.72 (с., 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.17 (с., 4H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 7.10-7.61 (м., 21H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 35.44 (с., $\text{N-CH}_2\text{-Ar}$), 121.38, 124.21, 124.49, 127.00, 127.69, 128.98, 129.68, 130.78, 131.50, 132.81, 137.61, 142.01, 148.11 (ароматические углероды).

EI-MS: m/z (%): 543 (1) $[\text{M}]^+$, 528 (20) $[\text{M-CH}_3]^+$.

Синтез комплекса **33a**

В колбу Шленка на 25 мл перенесли 0.0703 г (0.0001 моль) комплекса алюминия **12b**, добавили 15 мл толуола. К получившейся суспензии при перемешивании прикапали 13.5 мкл (0.014г, 0.0001 моль) бензилового спирта. Реакционную смесь оставили перемешиваться на ночь. На следующий день смесь представляла собой прозрачный раствор. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом. Получили коричневое масляное вещество массой $m = 0.0789$ г (96%).



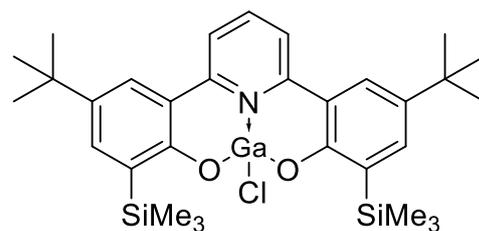
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.59 (с., 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.69 (с., 4H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 4.89 (с., 2H, $\text{OCH}_2\text{-Ph}$), 7.08 (д., 4H, $J = 3.8$ Гц, ароматические протоны), 7.17-7.42 (м., 22H, ароматические протоны)

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 58.87 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 59.29 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 77.21 ($\text{O-CH}_2\text{-Ph}$), 124.21, 127.43, 127.46, 128.27, 129.36, 129.40, 130.14, 130.76, 133.14, 135.04, 137.57, 141.25, 141.79 (ароматические углероды).

4.4. Синтез комплексов галлия и индия

Синтез комплекса 13a

В колбу Шленка на 25 мл в токе аргона перенесли раствор 0.38 г (0.0007 моль) соединения **5a** в 15 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь охладили до -78°C и при перемешивании прикапали раствор *n*-BuLi в гексане (0.62 мл, 2.5М, 0.0015 моль). После добавления *n*-BuLi окраска раствора изменилась с светло-зеленой на желто-зеленую. Полученная реакционная смесь перемешивалась в течение 15 минут при -78°C . Далее к раствору прикапали раствор безводного GaCl₃ в гексане (1.53 мл, 0.53М, 0.0008 моль), после чего реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом, остаток залили толуолом (5 мл). Далее раствор отфильтровали на целите от выпавшего LiCl, промыли толуолом (2x5 мл). Из полученного маточного раствора удалили растворитель, полученное сухое вещество затерли из чистого гексана, после чего сразу же отфильтровали, осадок промыли малыми количествами гексана (2x2мл). Получили ярко-зеленый осадок массой 0.24г = (53%).



13a

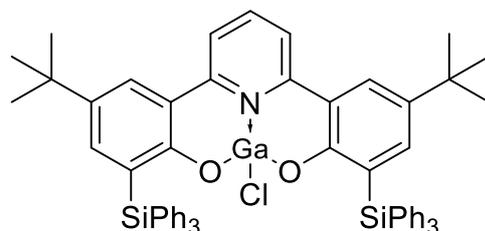
¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 0.38 (с., 18H, Si(CH₃)₃), 1.36 (с., 18H, C(CH₃)₃), 7.56 (м., 4H, ароматические протоны), 7.70 (д., J = 8.1 Гц, 2H, ароматические протоны), 8.13 (т., J = 8.1 Гц, J₂ = 16.0 Гц, 1H, ароматические протоны).

¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): -0.67 (Si(CH₃)₃), 31.49 (C(CH₃)₃), 34.23 (C(CH₃)₃), 119.41, 121.82, 127.37, 128.22, 133.06, 136.87, 142.42, 142.51, 155.87 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для C₃₁H₄₃GaNO₂Si₂: [M+K]⁺ m/z 627.2298; найдено [M+K]⁺ m/z 627.2354.

Синтез комплекса 13b

В колбу Шленка на 25 мл в токе аргона перенесли раствор 0.34 г (0.0004 моль) соединения **5b** в 8 мл ТГФ. Реакционную смесь охладили до -78°C и при перемешивании прикапали раствор *n*-BuLi в гексане (0.32 мл, 2.5М, 0.0008 моль). После добавления *n*-BuLi окраска раствора изменилась с бледно-зеленой на желто-зеленую. Полученная реакционная смесь перемешивалась в течение 30 минут при -78°C . Далее к раствору прикапали раствор безводного GaCl₃ в гексане (0.80 мл, 0.53М, 0.0004 моль), после чего реакционную смесь нагрели до комнатной температуры



13b

и оставили на ночь. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом, полученную смесь залили толуолом (10 мл). Далее раствор отфильтровали на целите от выпавшего LiCl, обильно промыли толуолом (2x10 мл). Из полученного маточного раствора удалили растворитель, полученное сухое вещество затерли из малых количеств чистого толуола (2.5 мл), оставили в морозилке на ночь. Полученный осадок отфильтровали, промыли малыми количествами толуола (2x1 мл). Получили ярко-зеленый осадок массой $m = 0.28$ г (72%).

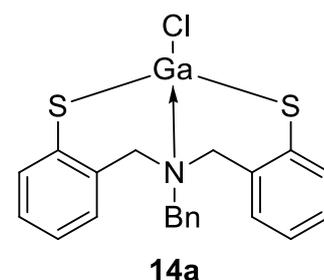
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.17 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 7.23-7.25 (м., 8H, ароматические протоны), 7.27 (с., 4H, ароматические протоны), 7.33 (т., $J = 1.4$ Гц, $J_2 = 6.5$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.34-7.36 (м., 3H, ароматические протоны), 7.37 (т., $J = 1.4$ Гц, $J_2 = 7.0$ Гц, 1H, ароматические протоны), 7.39 (д., $J = 2.5$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.55 (с., 1H, ароматические протоны), 7.57-7.58 (м., 3H, ароматические протоны), 7.58-7.60 (м., 6H, ароматические протоны), 7.61 (м., 6H, ароматические протоны), 7.92 (т., $J_1 = 8.1$ Гц, $J_2 = 16.2$ Гц, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 31.33 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.13 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 119.34, 121.74, 126.42, 127.66, 128.31, 129.20, 134.92, 136.52, 140.04, 141.07, 141.61, 155.54, 163.07 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{61}\text{H}_{55}\text{GaClINO}_2\text{Si}_2$: $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 960.3017; найдено $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 960.3010.

Синтез комплекса 14a

В колбу Шленка на 50 мл в токе аргона перенесли раствор 0.35 г (0.0010 моль) лиганда **10a** в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь охладили до -78 °С и при перемешивании прикапали раствор $n\text{-BuLi}$ в гексане (0.84 мл, 2.5M, 0.0021 моль). После добавления $n\text{-BuLi}$ окраска раствора изменилась с бледно-желтой на ярко-красную, однако со временем интенсивность окраски падала. Полученная



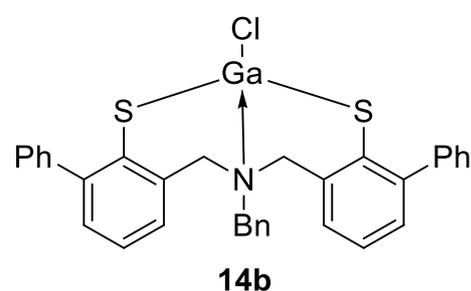
реакционная смесь перемешивалась в течение 15 минут при -78 °С. Далее к раствору прикапали раствор безводного GaCl_3 в гексане (1.89 мл, 0.53M, 0.0010 моль), после чего реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом, полученную смесь залили толуолом (10 мл). Далее раствор отфильтровали на целите от выпавшего LiCl, промыли толуолом (2x10 мл). Из полученного маточного раствора удалили растворитель. Получили коричнево-желтое масляное вещество массой $m = 0.38$ г (84%). Структуру полученного вещества однозначно доказать не удалось.

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., 80°C): 3.55 - 3.63 (м., 4H, N- CH_2 -Ar), 3.81 (д., $J = 12.0$ Гц, 2H, N- CH_2 -Ph), 6.65 (м., 2H, ароматические протоны), 6.80 (т.д., $J_1 = 7.6$ Гц, $J = 1.2$ Гц, 2H, ароматические протоны), 6.92 (т.д., $J_1 = 7.6$ Гц, $J = 1.5$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.04 (м., 2H, Ar), 7.08 - 7.14 (м., 3H, ароматические протоны), 7.49 (д.д., $J_1 = 1.0$ Гц, $J_2 = 7.8$ Гц, 2H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., 80°C): 30.48 (N- CH_2 -Ph), 59.75 (N- CH_2 -Ar), 59.93 (N- CH_2 -Ar), 126.20, 129.15, 129.82, 130.64, 130.77, 132.52, 133.37, 134.05, 135.92, 138.21 (ароматические углероды).

Синтез комплекса 14b

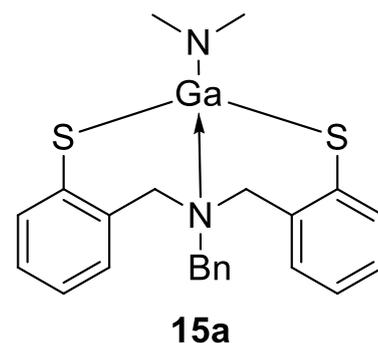
В колбу Шленка на 50 мл в токе аргона перенесли раствор 0.45 г (0.0009 моль) лиганда 10b в 18 мл ТГФ. Реакционную смесь охладили до -78°C и при перемешивании прикапали раствор $n\text{-BuLi}$ в гексане (0.75 мл, 2.5M, 0.0019 моль). После добавления $n\text{-BuLi}$ окраска изначально коричневого раствора практически не менялась, однако увеличивалась ее интенсивность. Полученная реакционная смесь перемешивалась в течение 15 минут при -78°C . Далее к раствору прикапали раствор безводного GaCl_3 в гексане (1.68 мл, 0.53M, 0.0009 моль), после чего реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом, полученную смесь залили толуолом (10 мл). Наблюдалось выпадение большого количества белого осадка, количество которого было на порядок больше теоретического количества LiCl . Выпавший осадок отфильтровали, промыли толуолом (2x10 мл), высушили. Получили бледно-бежевый порошок массой $m = 0.33$ г (61%). Структуру полученного вещества однозначно доказать не удалось в силу его плохой растворимости во всех стандартных дейтерированных растворителях.



^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.35 (с.ш., 4H, N- CH_2 -Ar), 4.68 (с.ш., 2H, N- CH_2 -Ph), 7.30-7.41 (м., 15H, ароматические протоны), 7.55-7.60 (м., 6H, ароматические протоны).

Синтез комплекса 15a

В колбу Шленка на 25 мл поместили 0.2008 г (0.0005 моль) $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$, суспензировали вещество в 5 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь охладили до $-35\text{ }^\circ\text{C}$, после чего при перемешивании прикапали раствор 0.3410 г (0.0010 моль) лиганда 10a в 10 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом. Получили светло-желтый порошок массой $m = 0.39\text{ г}$ (93%).



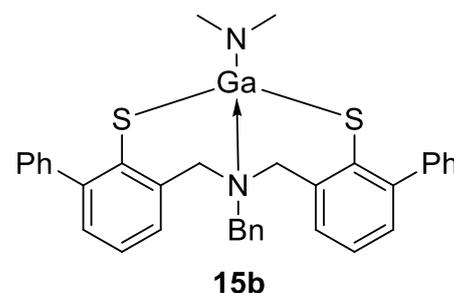
^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., 60°C): 2.78 (с., 6H, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3.56-3.62 (м., 2H, $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ar}$) 3.76 (с.ш., 2H, $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ar}$), 3.97 (с., 2H, $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ph}$), 6.66-6.71 (м., 3H, ароматические протоны), 6.79 (т., $J = 7.5\text{ Гц}$, 3H, ароматические протоны), 6.88 (д., $J = 7.6\text{ Гц}$, 1H, ароматические протоны), 6.93 (т.д., $J_1 = 1.5\text{ Гц}$, $J_2 = 7.6\text{ Гц}$, 3H, ароматические протоны), 7.57-7.64 (м., 3H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 42.98 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 57.61 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ph}$), 59.52 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ar}$), 126.03, 129.05, 129.66, 130.29, 131.07, 132.46, 133.23, 134.60, 135.81, 139.64 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{GaN}_2\text{S}_2$: $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$ m/z 418.0209; найдено $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$ m/z 418.0200.

Синтез комплекса 15b

В колбу Шленка на 25 мл поместили 0.1695 г (0.0004 моль) $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$, суспензировали вещество в 4 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь охладили до $-35\text{ }^\circ\text{C}$, после чего при перемешивании прикапали раствор 0.4024 г (0.0008 моль) лиганда 10b в 8 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. После протекания реакции наблюдалось выпадение осадка. Осадок отфильтровали, промыли малыми количествами толуола (2x1мл). Получили светло-бежевый порошок массой $m = 0.17\text{ г}$ (35%).



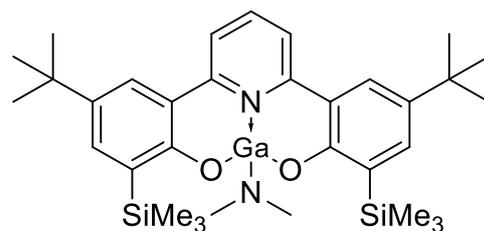
^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., 60°C): 2.60 (с., 6H, $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3.74 (ш.с., 2H, $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ar}$), 3.92 (ш.с., 2H, $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ar}$), 4.07 (с., 2H, $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ph}$), 6.60-6.75 (м., 2H, ароматические протоны), 6.77-6.82 (м., 1H, ароматические протоны), 6.82-6.90 (м., 2H, ароматические протоны), 7.17 (с.ш., 4H, ароматические протоны), 7.22 (т., $J = 7.5\text{ Гц}$, 6H, ароматические протоны), 7.42 (ш.с., 2H, ароматические протоны), 7.47-7.51 (м., 4H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 44.73 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 56.71 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ph}$), 60.25 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ar}$), 125.47, 126.71, 129.14, 129.66, 131.09, 132.27, 132.96, 133.36, 133.73, 134.60, 135.18, 139.64 140.05, 140.93 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{Ga}\text{N}_2\text{S}_2$: $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$ m/z 570.0857; найдено $[\text{M}]^+$ m/z 570.0848.

Синтез комплекса 16a

В колбу Шленка на 25 мл поместили 0.1476 г (0.0004 моль) $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$, суспензировали вещество в 4 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь охладили до -35°C , после чего прикапали раствор 0.38 г (0.0007 моль) лиганда **5a** в 8 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. После протекания реакции наблюдалось выпадение осадка. Осадок отфильтровали, промыли малыми количествами толуола (2x1мл). Получили светло-зеленый порошок массой $m = 0.27$ г (59%). Полученное вещество не удалось охарактеризовать методами ЯМР в силу его плохой растворимости во всех стандартных дейтерированных растворителях.

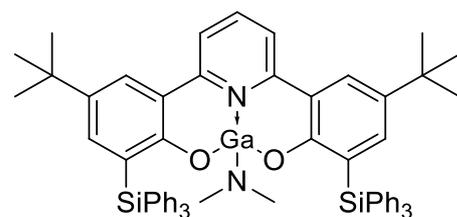


16a

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{Ga}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$: $[\text{M}-2\text{H}_2]^+$ m/z 627.2348; найдено $[\text{M}-2\text{H}_2]^+$ m/z 627.2334.

Синтез комплекса 16b

В колбу Шленка на 25 мл поместили 0.0883 г (0.0002 моль) $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$, суспензировали вещество в 2 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь охладили до -35°C , после чего прикапали раствор 0.39 г (0.0004 моль) лиганда **5b** в 4 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и оставили на ночь. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом, после чего смесь перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и гексана. Получили светло-желтый порошок массой 0.31 г (71%). Полученное вещество не удалось охарактеризовать методами ЯМР в силу его плохой растворимости во всех стандартных дейтерированных растворителях.

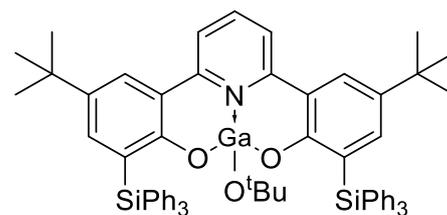


16b

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{63}\text{H}_{59}\text{Ga}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$: $[\text{M}-\text{H}_2+\text{NH}_4]^+$ m/z 1018.3354; найдено $[\text{M}-\text{H}_2+\text{NH}_4]^+$ m/z 1018.3303.

Синтез комплекса 34b

В колбу Шленка на 25 мл в токе аргона перенесли раствор 0.1480 г (0.0002 моль) комплексного соединения **13b** в 6 мл толуола. К полученному светло-зеленому раствору при перемешивании присыпали 0.0122 г (0.0002 моль) *m*-BuOK. Реакционную смесь оставили перемешиваться на ночь. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом, полученную смесь залили малыми количествами толуола (3 мл). Маточный раствор упарили под вакуумом, перекристаллизовали из смеси абсолютных гексана и толуола, поставили в морозилку на ночь. На следующий день наблюдалось выпадение светло-зеленого осадка. Маточный раствор декантировали, осадок промыли гексаном (2x5мл) с повторной декантацией, высушили. Получили малое количество бледно-зеленого порошка $m = 0.0035$ г (2%).



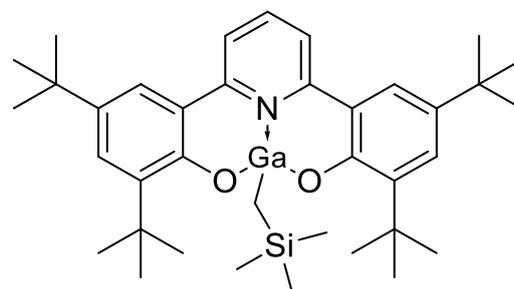
34b

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.16 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 1.25 (ш.с., 9H, $\text{OC}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 7.26 (м., 2H, ароматические протоны), 7.29-7.38 (м., 12H, ароматические протоны), 7.37 - 7.42 (м., 6H, ароматические протоны), 7.57 (д., $J = 6.6$ Гц, 12H, ароматические протоны), 7.60 - 7.61 (м., 3H, ароматические протоны), 7.62 (с, 1H, ароматические протоны), 7.97 (т., $J = 8.1$ Гц, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 31.33 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.13 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 31.35 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.09 ($\text{OC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 119.74, 121.93, 124.98, 127.79, 129.34, 135.18, 136.55, 139.23, 139.65, 139.99, 141.06, 156.13, 163.55 (ароматические углероды).

Синтез комплекса 17'

В токе аргона раствор 0.30 г (0.6 ммоль) лиганда **5'** в 3 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.20 г (0.6 ммоль) трис((триметилсилил)метил)галлия $\text{Ga}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ в 3 мл абсолютного толуола при охлаждении (-75°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 2 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.30 г. Выход 75% от теоретического.



17'

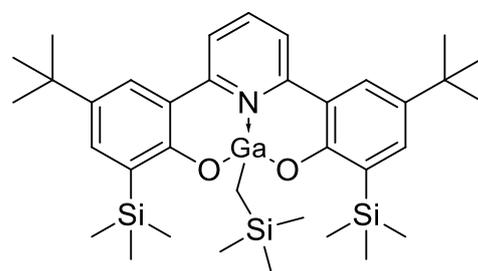
^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -0.41 (с., 9H, $\text{CH}_2\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), -0.14 (с., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.34 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.69 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.00-7.02 (д., $J = 7.8$ Гц, 2H, Ar), 7.09-7.11 (д., $J = 7.4$ Гц, 1H, Ar), 7.37 (с., 2H, Ar), 7.67 (с., 2H, Ar).

^{13}C ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -5.34 ($\text{CH}_2\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.15 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 30.53 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.08 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.75 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 36.39 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 122.03, 123.60, 124.35, 131.98, 140.93, 141.83, 142.59, 156.13, 158.87 (Ar).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{37}\text{H}_{54}\text{GaNO}_2\text{Si}$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 642.3252, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 642.3253.

Синтез комплекса 17a

В токе аргона раствор 0.31 г (0.6 ммоль) лиганда **5a** в 3 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.20 г (0.6 ммоль) трис((триметилсилил)метил)галлия $\text{Ga}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ в 3 мл абсолютного толуола при охлаждении (-75°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 2 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и н-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.31 г. Выход 78% от теоретического.



17a

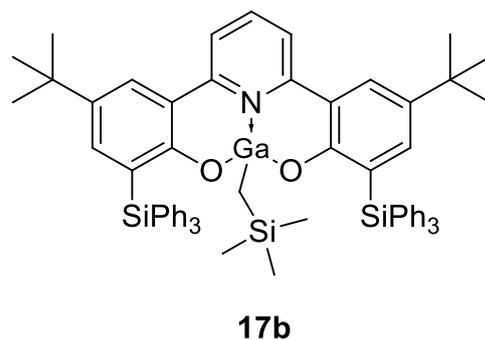
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.57 (с., 9H, $\text{CH}_2\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), -0.47 (с., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2$), 0.33 (с., 18H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.34 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.48-7.50 (д., $J_1 = 2.4$ Гц, $J_2 = 6.6$ Гц, 4H, ароматические протоны), 7.54-7.56 (д., $J_1 = 8.1$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.99-8.03 (т., $J_1 = 8.1$ Гц, $J_2 = 16.1$ Гц, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.94 ($\text{CH}_2\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), -0.58 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.50 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.54 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.11 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 123.83, 125.23, 125.69, 126.45, 131.24, 139.77, 151.31, 160.40, 161.82 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{GaNO}_2\text{Si}_3$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 674.2791, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 674.2785.

Синтез комплекса 17b

В токе аргона раствор 0.33 г (0.4 ммоль) лиганда **5b** в 3 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.12 г (0.4 ммоль) трис((триметилсилил)метил)галлия $\text{Ga}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ в 3 мл абсолютного толуола при охлаждении (-75°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 2 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и н-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.28 г. Выход 72% от теоретического.



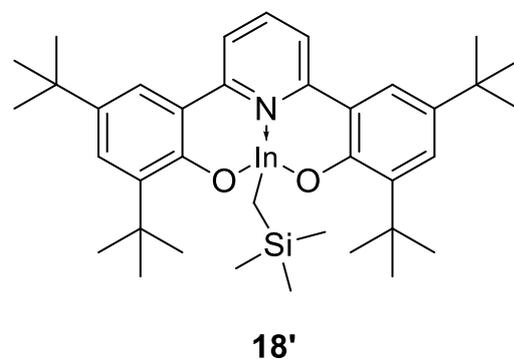
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.45 (с., 9H, $\text{CH}_2(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)$), -0.34 (с., 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.18-7.22 (т., $J_1 = 7.4$ Гц, $J_2 = 14.9$ Гц, 12H, ароматические протоны), 7.30-7.34 (т., $J_1 = 7.4$ Гц, $J_2 = 14.9$ Гц, 6H, ароматические протоны), 7.46-7.48 (м., 4H, Ar), 7.53-7.54 (д., $J = 2.4$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.61-7.63 (д., $J = 6.8$ Гц, 12 H, ароматические протоны), 7.86-7.90 (т., $J_1 = 8.1$ Гц, $J_2 = 16.1$ Гц, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -5.58 ($\text{CH}_2(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)$), 0.46 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 31.36 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.08 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 120.55, 121.09, 127.24, 127.42, 127.64, 128.91, 135.21, 136.99, 139.72, 140.63, 141.12, 154.90, 164.11 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{65}\text{H}_{66}\text{GaNO}_2\text{Si}_3$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 1046.3730, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 1046.3725.

Синтез комплекса 18'

В токе аргона раствор 0.40 г (0.8 ммоль) лиганда **5'** в 4 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.32 г (0.9 ммоль) трис((триметилсилил)метил)индия $\text{In}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ в 4 мл абсолютного толуола при охлаждении (-75°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 2 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и н-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.40 г. Выход 71% от теоретического.



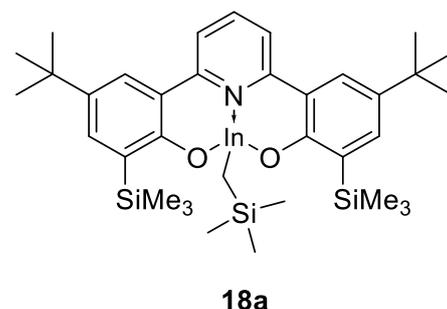
¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): -0.52 (с., 9H, CH₂Si(CH₃)₃), 0.13-0.16 (д, J = 12.5 Гц, 1H, CH₂(Si(CH₃)₃)), 0.28-0.31 (д, J = 12.5 Гц, 1H, CH₂(Si(CH₃)₃)), 1.32 (с., 9H, C(CH₃)₃), 1.35 (с., 18H, C(CH₃)₃), 1.84 (с., 9H, C(CH₃)₃), 6.85-6.86 (д., J = 2.7 Гц, 1H, ароматические протоны), 6.90-6.91 (д., J = 2.5 Гц, 1H, ароматические протоны), 6.97-6.99 (дд, J₁ = 2.2 Гц, J₂ = 2.5 Гц, 1H, ароматические протоны), 7.50-7.51 (д., J = 2.5 Гц, 1H, ароматические протоны), 7.57 (д., J = 2.5 Гц, 1H, ароматические протоны).

¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 0.40 (CH₂Si(CH₃)₃), 1.03 (CH₂Si(CH₃)₃), 29.85 (C(CH₃)₃), 31.45 (C(CH₃)₃), 31.59 (C(CH₃)₃), 32.17 (C(CH₃)₃), 120.85, 121.20, 126.98, 132.49, 136.11, 140.97, 141.42, 155.43, 163.20 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для C₃₇H₅₄InNO₂Si: [M+H]⁺ m/z 688.3036, найдено [M+H]⁺ m/z 688.3040.

Синтез комплекса 18a

В токе аргона раствор 0.29 г (0.6 ммоль) лиганда **5a** в 3 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.21 г (0.6 ммоль) трис((триметилсилил)метил)индия In(CH₂SiMe₃)₃ в 3 мл абсолютного толуола при охлаждении (-75°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 2 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и н-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.32 г. Выход 80% от теоретического.



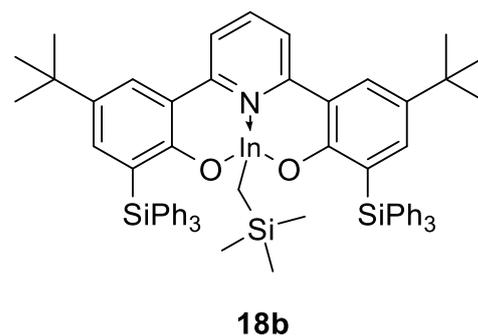
¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): -0.53 (с., 9H, CH₂Si(CH₃)₃), -0.44 (с., 2H, CH₂(Si(CH₃)₃)), 0.37 (с., 18H, Si(CH₃)₃), 1.34 (с., 18H, C(CH₃)₃), 7.51-7.53 (д., J = 8.1 Гц, 1H, ароматические протоны), 7.45-7.56 (дд., J₁ = 2.5 Гц, J₂ = 9.1 Гц, 4H, ароматические протоны), 7.34 (с., 2H, ароматические протоны), 7.95-8.01 (т., J₁ = 8.1 Гц, J₂ = 16.1, 1H, ароматические протоны).

¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): -5.85 (CH₂Si(CH₃)₃), -0.50 (CH₂Si(CH₃)₃), 0.53 (Si(CH₃)₃), 31.50 (C(CH₃)₃), 34.09 (C(CH₃)₃), 123.81, 125.19, 125.59, 126.39, 131.05, 139.75, 151.27, 160.36, 161.79 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для C₃₅H₅₄InNO₂Si₃: [M+H]⁺ m/z 720.2574, найдено [M+H]⁺ m/z 720.2553.

Синтез комплекса 18b

В токе аргона раствор 0.26 г (0.3 ммоль) лиганда **5b** в 2 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.12 г (0.3 ммоль) трис((триметилсилил)метил)индия $\text{In}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ в 2 мл абсолютного толуола при охлаждении (-75°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 2 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.25 г. Выход 78% от теоретического.



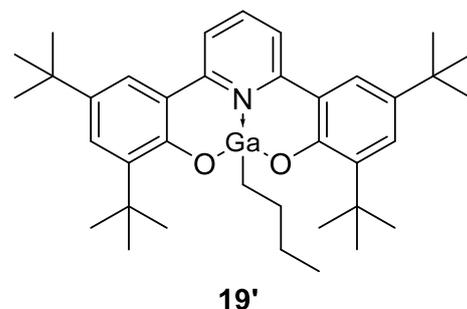
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.30 (с., 9H, $\text{CH}_2\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), -0.49 (с., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 1.15 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 7. 20-7.22 (м. 8H, ароматические протоны), 7.30 (т., $J_1 = 1.4$ Гц, $J_2 = 6.5$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.32-7.34 (м., 3H, ароматические протоны), 7.35 (т., $J_1 = 1.4$ Гц, $J_2 = 7.1$ Гц, 1H, ароматические протоны), 7.36 (д., $J = 2.5$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.50 (с., 1H, ароматические протоны), 7.55-7.56 (м., 3H, ароматические протоны), 7.56-7.58 (м., 6H, ароматические протоны), 7.59 (м., 6H, ароматические протоны), 7.89 (т., $J_1 = 8.1$ Гц, $J_2 = 16.0$ Гц, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.40 ($\text{CH}_2\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.03 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 31.30 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.09 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 119.40, 121.65, 126.31, 127.64, 128.25, 129.24, 134.85, 136.49, 140.01, 141.03, 141.55, 155.49, 163.03 (ароматические углероды).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{65}\text{H}_{66}\text{InNO}_2\text{Si}_3$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 1092.3514, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 1092.3506.

Синтез комплекса 19'

В колбу Шленка на 25 мл в токе аргона перенесли раствор 0.38 г (0.0007 моль) соединения **5a** в 15 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь охладили до -78°C и при перемешивании прикапали раствор *n*-BuLi в гексане (0.62 мл, 2.5M, 0.0015 моль). После добавления *n*-BuLi окраска раствора изменилась с светло-зеленой на желто-зеленую. Полученная реакционная смесь перемешивалась в течение 15 минут при -78°C . Далее к раствору прикапали раствор безводного GaCl_3 в гексане (1.53 мл, 0.53M, 0.0008 моль), после чего реакционную смесь нагрели до комнатной температуры



и оставили на ночь. После протекания реакции растворители удалили под вакуумом, остаток залили толуолом (5 мл). Далее раствор отфильтровали на целите от выпавшего LiCl, промыли толуолом (2x5 мл). Из полученного маточного раствора удалили растворитель, полученное сухое вещество затерли из чистого гексана, после чего сразу же отфильтровали, осадок промыли малыми количествами гексана (2x2мл). Получили ярко-зеленый осадок массой $m = 0.24\text{г}$ (53%).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.49-0.53 (т., $J_1 = 7.1$ Гц, $J_2 = 14.4$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 0.58-0.62 (т., $J_1 = 7.8$ Гц, $J_2 = 15.6$ Гц, 2H, GaCH_2CH_2), 0.87-0.91 (м., 2H, CH_2CH_3), 0.98-1.02 (м., 2H, GaCH_2CH_2), 1.35 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.51 (с., 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.31-7.32 (д., $J = 2.7$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.44-7.45 (д., $J = 2.7$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.52-7.54 (д., $J = 8.1$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.99-8.03 (т., $J_1 = 8.3$ Гц, $J_2 = 16.1$ Гц, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.36 (GaCH_2), 13.63 (CH_2CH_3), 26.95 (CH_2CH_3), 27.04 (CH_2CH_2), 29.79 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.57 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.26 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.64 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 121.72, 122.71, 123.61, 127.58, 140.16, 141.23, 155.71, 157.77 (ароматические углероды).

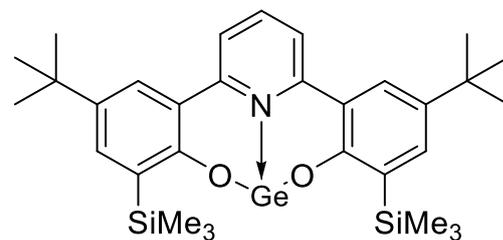
Вычислено (%): C, 72.55; H, 8.56; N, 2.29. $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{GaNO}_2$

Найдено (%): C, 72.64; H, 8.67; N, 2.35.

4.5. Синтез комплексов германия и олова

Синтез комплекса 20a

В токе аргона раствор 0.2131 г лиганда **5a** (0.00041 моль) в 5 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.1600 г гермилена Лапперта $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.00041 моль) в 5 мл абсолютного толуола при охлаждении (-30°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры



20a

и оставили перемешиваться в течение 5 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.17 г. Выход составил 71% от теоретического.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.35 (с., 18H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.36 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.52-7.56 (м., 6H, ароматические протоны), 7.92-7.96 (т., $J_1 = 8.1$ Гц, $J_2 = 15.9$ Гц, 1H, ароматические протоны)

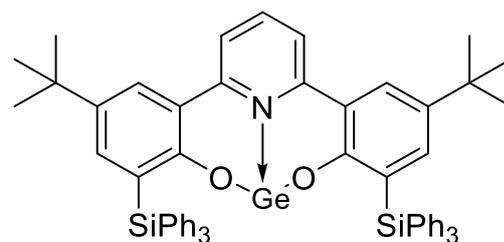
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.71 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.54 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.28 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 121.09, 125.72, 129.03, 133.69, 136.46, 141.32, 142.37, 151.19, 157.29 (ароматические углероды)

Вычислено (%): C, 63.05; H, 7.34; N, 2.37. $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{GeNO}_2\text{Si}_2$.

Найдено (%): C, 63.10; H, 7.37; N, 2.34.

Синтез комплекса 20b

В токе аргона раствор 0.2500 г лиганда **5b** (0.00028 моль) в 5 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.1102 г гермилена Лапперта $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.00028 моль) в 5 мл абсолютного толуола при охлаждении (-30°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной



20b

температуры и оставили перемешиваться в течение 5 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.18 г. Выход 67% от теоретического.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.17 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.13-7.17 (м., 11H, ароматические протоны), 7.27-7.30 (м., 7H, ароматические протоны), 7.42 (д., $J_1 = 2.2$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.47-7.49 (д., $J = 8.3$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.54-7.56 (м., 14H, ароматические протоны), 7.88 (т., $J_1 = 8.1$ Гц, $J_2 = 16.1$ Гц, 1H, ароматические протоны).

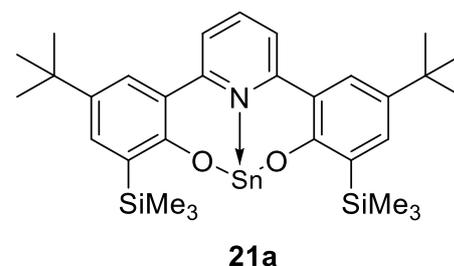
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 31.30 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.30 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 127.49, 129.07, 130.11, 131.50, 134.89, 135.44, 136.03, 136.57, 137.01, 137.54, 138.10, 151.97, 197.02 (ароматические углероды).

Вычислено (%): C, 76.09; H, 5.76; N, 1.45. $\text{C}_{61}\text{H}_{55}\text{GeNO}_2\text{Si}_2$.

Найдено (%): C, 76.15; H, 5.80; N, 1.39.

Синтез комплекса 21a

В токе аргона раствор 0.2235 г лиганда **5a** (0.00043 моль) в 5 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.1900 г станнилена Лапперта $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.00043 моль) в 5 мл абсолютного толуола при охлаждении (-30°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 5 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.21 г. Выход 78% от теоретического.



^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.36 (с., 18H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.36 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.44-7.47 (м., 4H, ароматические протоны), 7.53-7.54 (д., $J = 2.6$ Гц, 2H, ароматические протоны), 7.92-7.96 (т., $J_1 = 8.04$ Гц, $J_2 = 15.9$ Гц, 1H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.52 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.55 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.17 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 122.27, 125.28, 127.20, 128.21, 129.01, 136.16, 141.25, 153.85, 159.40 (ароматические углероды).

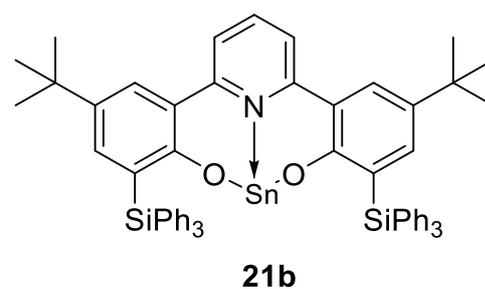
^{119}Sn ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -482.33.

Вычислено (%): C, 58.49; H, 6.81; N, 2.20. $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{NO}_2\text{Si}_2\text{Sn}$.

Найдено (%): C, 58.62; H, 6.90; N, 2.15.

Синтез комплекса 21b

В токе аргона раствор 0.2030 г лиганда **5b** (0.00023 моль) в 5 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.1011 г станнилена Лапперта $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.00023 моль) в 5 мл абсолютного толуола при охлаждении (-30°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 5 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для



удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.17 г. Выход 74% от теоретического.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.24 (с., 18H, $\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 7.09-7.11 (м., 10H, ароматические протоны), 7.78-7.81 (м., 5H, ароматические протоны), 7.85-7.90 (м., 18H, ароматические протоны), 7.93-7.96 (м., 4H, ароматические протоны).

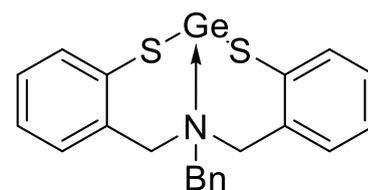
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 31.38 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.08 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 124.14, 127.43, 127.55, 127.63, 127.91, 128.21, 129.07, 134.54, 135.38, 136.32, 136.60, 140.83, 144.19 (ароматические углероды).

^{119}Sn ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -508.49.

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{61}\text{H}_{55}\text{NO}_2\text{Si}_2\text{Sn}$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 1010.2879, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 1010.2850.

Синтез комплекса 22а

В токе аргона раствор 0.2131 г лиганда **10а** (0.00041 моль) в 5 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.1600 г гермилена Лапперта $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.00041 моль) в 5 мл абсолютного толуола при охлаждении (-30°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 5 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола. Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.17 г. Выход составил 71% от теоретического.



22а

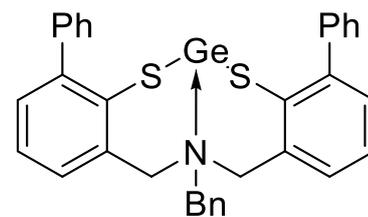
^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.36 (с., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ph}$); 3.71 (с., 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ar}$); 6.85-6.89 (м., 2H, Ar); 6.98-7.02 (м., 4H, ароматические протоны), 7.05-7.11 (м., 5H, ароматические протоны), 7.64-7.66 (м., 2H, ароматические протоны).

Вычислено (%): C, 59.62; H, 4.47; N, 3.23. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{GeNS}_2$.

Найдено (%): C, 59.75; H, 4.54; N, 3.32.

Синтез комплекса 22b

В токе аргона раствор 0.2500 г лиганда **10b** (0.00028 моль) в 5 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.1102 г гермилена Лапперта $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.00028 моль) в 5 мл абсолютного толуола при охлаждении (-30°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 5 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола.



22b

Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.18 г. Выход 67% от теоретического.

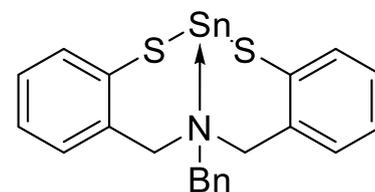
^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.60-3.65 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ph}$); 4.04-4.33 (м., 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ar}$); 7.32-7.39 (м., 10H, ароматические протоны); 7.49-7.51 (м., 3H, ароматические протоны).

Вычислено (%): C, 68.87; H, 4.59; N, 2.45. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{GeNS}_2$

Найдено (%): C, 69.01; H, 4.74; N, 2.44.

Синтез комплекса 23a

В токе аргона раствор 0.2235 г лиганда **10a** (0.00043 моль) в 5 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.1900 г станилена Лапперта $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.00043 моль) в 5 мл абсолютного толуола при охлаждении (-30°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 5 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола.



23a

Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.21 г. Выход 78% от теоретического.

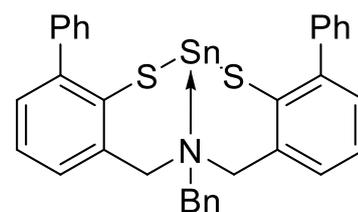
^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.11-3.14 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ar}$), 3.32-3.36 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ar}$), 4.04-4.07 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ph}$), 6.93-6.97 (м., 8H, ароматические протоны), 7.61-7.74 (м., 5H, ароматические протоны).

Вычислено (%): C, 53.94; H, 4.11; N, 2.97. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{SnNS}_2$.

Найдено (%): C, 53.97; H, 4.19; N, 2.99.

Синтез комплекса 23b

В токе аргона раствор 0.2030 г лиганда **10b** (0.00023 моль) в 5 мл абсолютного толуола по каплям добавляли при перемешивании в колбу Шленка к раствору 0.1011 г станилена Лапперта $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.00023 моль) в 5 мл абсолютного толуола при охлаждении (-30°C). Реакционную смесь разогрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 5 дней. Затем смесь была концентрирована в вакууме для удаления толуола.

**23b**

Полученное вещество перекристаллизовали из смеси абсолютных толуола и *n*-гексана. Получили желтоватый порошок массой 0.17 г. Выход 74% от теоретического.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.26-3.41 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ph}$), 3.62-3.75 (м., 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ar}$), 6.95-6.99 (м., 7H, ароматические протоны), 7.35-7.40 (м., 8H, ароматические протоны), 7.44-7.46 (м., 6H, ароматические протоны).

Вычислено (%): C, 63.78; H, 4.41; N, 2.27. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{SnNS}_2$.

Найдено (%): C, 63.89; H, 4.39; N, 2.26.

Синтез комплекса 22a'

К раствору гермилена **22a** (0.1 г, 0.24 ммоль) в толуоле (5 мл) при температуре -78°C присыпали CuI (0.015 г, 0.08 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение суток. Летучие компоненты удалили при пониженном давлении.

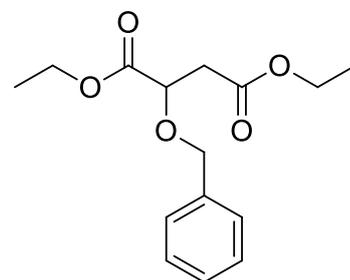
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.70-3.76 (м., 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ph}$), 3.97 (с., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ar}$), 7.01-7.08 (м., 4H, ароматические протоны), 7.17-7.27 (м., 5H, ароматические протоны), 7.43-7.45 (м., 2H, ароматические протоны), 7.68-7.71 (м., 2H, ароматические протоны).

4.6. Синтез замещенных циклических семичленных карбонатов

4.6.1. Синтез бензокси-замещенного семичленного циклического карбоната

Синтез диэтил-2-бензилоксисукцината (**24**)

Диэтил-2-бензилоксисукцинат был получен по описанной ранее методике [120]. К суспензии диэтил(±)-малата (1.72 г, 9.0 ммоль) и оксида серебра (6.32 г, 27.3 ммоль) в 25 мл этилацетата добавили бензилбромид (2.16 мл, 18.1 ммоль). Смесь перемешивали в темноте в течение двух дней при комнатной температуре. Полученную смесь отфильтровали через целит и концентрировали в вакууме. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: этилацетат: петролейный эфир = 1:10, R_f 0.28) с получением диэтил-2-бензилоксисукцината (**1**) (2.02 г, 79%) в виде бесцветного масла. Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [120].

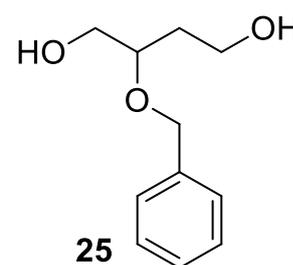
**24**

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.25-1.27 (т., $J = 7.1$ Гц, 3H, $\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.27-1.31 (т., $J = 7.1$ Гц, 3H, $\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.73–2.80 (м., 2H, $\text{OCHC}\underline{\text{H}}_2\text{CO}$), 4.11-4.25 (м., 4H, $\text{CH}_3\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}$), 4.39 (дд., $J_1 = 7.8$ Гц, $J_2 = 5.1$ Гц, 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{OVBn}$), 4.54 (д., $J = 11.4$ Гц, 1H, $\text{PhC}\underline{\text{H}}_2$), 4.78 (д., $J = 11.4$ Гц, 1H, $\text{PhC}\underline{\text{H}}_2$), 7.37–7.27 (м., 5H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.22 ($\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2\text{O}$), 14.27 ($\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2\text{O}$), 38.17 ($\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CHOVBn}$), 60.96 ($\text{CH}_3\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}$), 61.33 ($\text{CH}_3\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}$), 73.15 ($\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ph}$), 74.77 ($\text{C}\underline{\text{H}}\text{OCH}_2\text{Ph}$), 128.02, 128.19, 128.46, 137.40 (ароматические углероды), 170.16 ($\text{C}=\text{O}$), 171.47 ($\text{C}=\text{O}$).

Синтез 2-(бензилокси)бутан-1,4-диола (**25**)

Раствор диэтил-2-бензилоксисукцината (**24**) (2.50 г, 8.9 ммоль) в диэтиловом эфире (25 мл) добавляли по каплям к суспензии LiAlH_4 (0.80 г, 21 ммоль) в Et_2O (20 мл) в атмосфере аргона при 0°C . Серую суспензию энергично перемешивали в течение 12 ч. Смесь охлаждали до 0°C и гасили последовательным добавлением по каплям H_2O (2.4 мл), 15% раствора NaOH (2.4 мл) и H_2O (4.8 мл). После разбавления этилацетатом (40 мл) ее фильтровали и сушили над Na_2SO_4 . Затем органический растворитель удаляли при пониженном давлении. 2-(Бензилокси)бутан-1,4-диол (**2**) (1.57 г, 90%) выделили в виде бесцветного масла. Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [134].

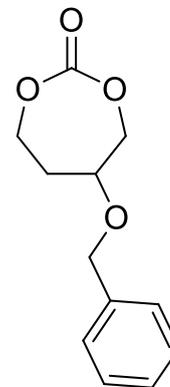
**25**

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.80–1.88 (м., 2H, $\text{OCHC}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2$), 2.59 (ш.с., 2H, OH), 3.58–3.62 (м., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{OVBn}$), 3.68–3.78 (м., 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{OH}$), 4.59–4.61 (м., 2H, $\text{PhC}\underline{\text{H}}_2$), 7.29–7.37 (м., 5H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 34.00 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2$), 59.57 ($\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$), 64.04 ($\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CHOBn}$), 71.75 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 77.90 ($\underline{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{Ph}$), 127.97, 128.04, 128.67, 138.22 (ароматические углероды).

Получение 5-(бензилокси)-1,3-диоксепан-2-она (**26**)

Раствор трифосгена (0.85 г, 2.9 ммоль) в дихлорметане (85 мл) добавляли по каплям в течение 15 мин к перемешиваемому раствору 2-(бензилокси)бутан-1,4-диола (**25**) (1.12 г, 5.7 ммоль) и безводного пиридина (2.76 мл, 2.71 г, 34.2 ммоль) в дихлорметане (280 мл) при -78°C . Через 75 мин при -78°C реакцию гасили добавлением насыщенного водного раствора хлорида аммония (80 мл), а затем воды (20 мл). Смеси давали нагреться до 5°C и органическую фазу отделяли. Водную фазу экстрагировали дихлорметаном (3×50 мл), затем органические экстракты объединяли, промывали насыщенным раствором хлорида натрия (100 мл), сушили над Na_2SO_4 и **26**



концентрировали под вакуумом. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: этилацетат:петролейный эфир = 1:1) с получением соединения **26** (R_f 0.80, 0.69 г, 55%) в виде бесцветного масла.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.09–2.12 (м., 2H, $\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}$), 3.75–3.78 (м., 1H, $\underline{\text{C}}\text{HOBn}$), 4.09–4.19, 4.44–4.50, 4.23–4.28, (3м., 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 4.60 (д.д., $J = 23.2, 11.4$ Гц, 2H, $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 7.31–7.37 (м., 5H, ароматические протоны).

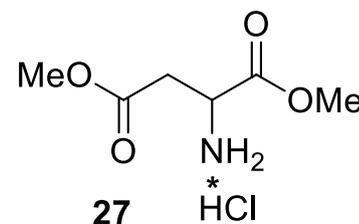
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 33.13 ($\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}$), 66.19 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$), 70.41 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 70.86 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}$), 72.02 ($\underline{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{Ph}$), 127.76, 128.15, 128.68, 137.53 (ароматические углероды), 154.73 (CO).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 223.0965, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ 223.0963.

4.6.2. Синтез NH-замещенных карбонатов

Синтез гидрохлорида диметилового эфира аспарагиновой кислоты (**27**)

К раствору 6.65 г (0.05 моль) аспарагиновой кислоты в 40 мл метанола добавили по каплям в течение 20 минут хлористый тионил (7.25 мл). Затем реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. Полученный раствор упарили на роторном испарителе и переупаривают дважды с толуолом (2×30

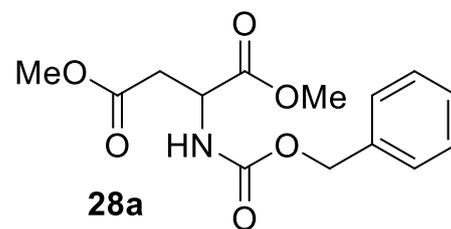


мл). Получили 9.87 г (колич. выход) гидрохлорида диметилового эфира аспарагиновой кислоты в виде белого кристаллического вещества. Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [135].

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.94-3.08 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2$), 3.62 (с., 3H, $\text{O}\text{C}\underline{\text{H}}_3$), 3.70 (с. 3H, $\text{O}\text{C}\underline{\text{H}}_3$), 4.30 (т., $J_1 = 5.2$, $J_2 = 10.9$ Гц, 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 8.89 (ш.с., 3H, $\text{N}\underline{\text{H}}_3$).

Синтез диметилового эфира (N-(бензилокси)карбонил)аспарагиновой кислоты (**28a**)

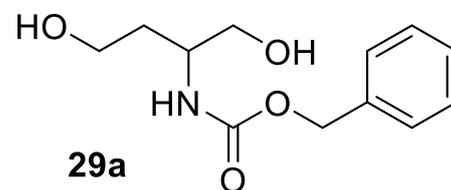
Гидрохлорид диметиласпарагината (**27**) (9.87 г, 0.05 моль) растворили в 50 мл холодной воды, добавили порциями 9.24 г (0.11 моль) NaHCO_3 . К полученной эмульсии добавили 20 мл диэтилового эфира и прикапали раствор 7.5 мл бензилхлорформиата. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Отделили органический слой, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2x30 мл). Органические фазы объединили, высушивали над Na_2SO_4 и конденсировали в вакууме. Получили 13.1 г (выход 89%) бесцветного масла. Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [136].



^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.83-3.05 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}$), 3.67 (с., 3H, OCH_3), 3.75 (с., 3H, OCH_3), 4.63-4.69 (м., 1H, $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}$), 5.12 (с., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ph}$), 5.87 (д., $J = 8.2$ Гц; 1H, $\text{N}\underline{\text{H}}$), 7.31-7.38 (м., 5H, ароматические протоны).

Синтез 2-(N-бензилоксикарбонил)аминобутандиола-1,4 (**29a**)

К раствору 13.1 г (0.044 моль) соединения **28a** в 75 мл ТГФ при охлаждении в бане со льдом добавили 3.16 г (0.083 моль) NaNH_4 и медленно прикапывали 10 мл MeOH , поддерживая температуру ниже 10°C (температура находилась в диапазоне $6-8^\circ\text{C}$, прибавление метанола занимает 60-90 минут). После реакцию смесь перемешивали 2 ч и оставляли на ночь. К реакционной смеси добавили 50 мл раствора NaCl , перемешивали 30 минут. После упарили ТГФ на роторном испарителе. К остатку добавили смесь 50 мл этилацетата и 50 мл H_2O . Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали этилацетатом (2x50 мл). Органические фазы объединили, высушивали над Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. Получили 9.18 г (выход 86%) белого кристаллического вещества, Т.пл. $46-47^\circ\text{C}$. Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [137].

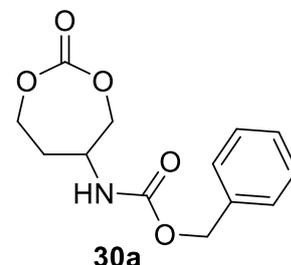


^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.55-1.62 (м., 1H, CH_2CH), 1.73-1.81 (м., 1H, CH_2CH), 3.54-3.65 (м., 4H, $2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}$), 3.83 (ш.с., 3H, CH , OH), 5.06 (с., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{Ph}$), 5.65 (д., $J = 7.8$ Гц; 1H, $\text{N}\underline{\text{H}}$), 7.28-7.38 (м., 5H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 34.29 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 50.10 ($\underline{\text{C}}\text{H}\text{NH}$), 58.59 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 64.59 ($\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 66.87 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 127.96, 128.12, 128.47, 136.18 (ароматические углероды), 157.15 ($\text{C}=\text{O}$).

Синтез бензил(2-оксо-1,3-диоксепан-5-ил)карбамата (30a)

К раствору 0.24 г (1.0 ммоль) соединения **29a** и 0.24 г (3.03 ммоль) пиридина в 10 мл CH_2Cl_2 , охлажденному до -78°C , добавили по каплям раствор 0.15 г (0.5 ммоль) трифосгена в 5 мл CH_2Cl_2 с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -70°C . Реакционную смесь выдерживали при этих условиях в течение часа, постепенно повышая температуру. При -5°C к реакционной смеси прикапали 5 мл насыщенного раствора NH_4Cl и перемешивали в течение 5 мин. Отделили органический слой, водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (3x10 мл). Органические фазы объединили, высушивали над Na_2SO_4 и упарили. Получили 0.210 г (выход 79%) бесцветного вязкого масла.



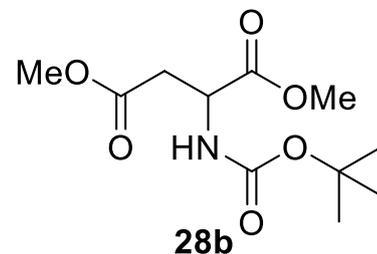
^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.57-1.68 (м., 1H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}$), 1.75-1.89 (м., 1H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}$), 3.60-3.72 (м., 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 4.07-4.28 (м., 3H, CH, CH_2O), 5.06-5.11 (м., 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 5.53 (ш.с., 1H, NH), 7.32-7.36 (м., 5H, ароматические протоны).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 34.49 ($\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}$), 47.44 ($\underline{\text{C}}\text{H}\text{NH}$), 58.57 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 64.80 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 66.98 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}\text{NH}$), 128.00, 128.16, 128.48, 137.25 (ароматические углероды), 148.48 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$), 157.13 ($\text{NH}\underline{\text{C}}=\text{O}$).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_5$: $[\text{M}]^+$ 266.1023, найдено $[\text{M}]^+$ 266.1022.

Синтез диметилового эфира (*трет*-бутоксикарбонил)аспарагиновой кислоты (28b)

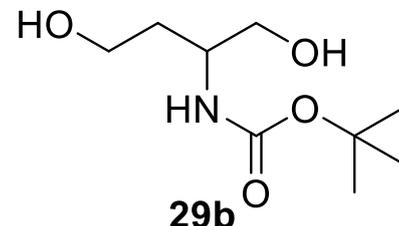
Гидрохлорид диметиласпарагината (**27**) (9.87 г, 0.05 моль) растворили в 50 мл холодной воды, добавили порциями 5.04 г (0.06 моль) NaHCO_3 . К полученной эмульсии добавили по каплям раствор 11.1 г (0.051 моль) ди-*трет*-бутилдикарбоната в 50 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Отделили органический слой, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (2x30 мл). Органические фазы объединили, высушивали над Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. Получили 12.4 г (выход 95%) желтоватого масла. Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [138].



^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.43 (с., 9H, $\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 2.78-3.01 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2$), 3.67 (с., 3H, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 3.74 (с., 3H, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 4.54-4.58 (м., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 5.49 (д., $J = 8.2$ Гц, 1H, $\text{N}\underline{\text{H}}$).

Синтез 2-(*N*-*трет*-бутоксикарбонил)аминобутандиол-1,4 (**29b**)

К раствору 12.4 г (0.046 моль) соединения **28b** в 75 мл ТГФ при охлаждении в бане со льдом добавили 3.35 г (0.088 моль) NaBH_4 и медленно прикапалит 11 мл MeOH , поддерживая температуру ниже 10°C (температура находилась в диапазоне $6-8^\circ\text{C}$, прибавление метанола занимает 60-90 минут). После реакцию смесь перемешивали 2 ч и оставляли на ночь. К реакционной смеси добавили 50 мл раствора NaCl , перемешивали 30 минут, после упаривали ТГФ на роторном испарителе. К остатку добавили смесь 50 мл этилацетата и 50 мл H_2O . Органический слой отделили, водный слой экстрагировали этилацетатом (2x50 мл). Органические фазы объединили, высушивали над Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. Получили 5.09 г (выход 54%) целевого соединения в виде желтоватого масла, кристаллизующегося при длительном стоянии. Т.пл. $69-71^\circ\text{C}$. Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [139].

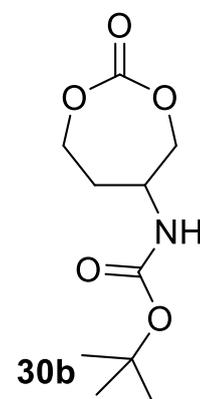


^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.41 (с., 9H, $\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 1.56-1.63 (м., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}$), 1.74-1.81 (м., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}$), 3.57-3.68 (м., 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}$), 3.74-3.80 (м., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 3.89 (ш.с., 2H, $\text{O}\underline{\text{H}}$), 5.25 (д., $J = 8.5$ Гц, $\text{N}\underline{\text{H}}$)

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 28.3 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3$), 34.7 ($\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}$), 49.4 ($\text{C}\underline{\text{H}}\text{NH}$), 58.6 ($\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{OH}$), 65.0 ($\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{OH}$), 79.9 ($\text{O}\underline{\text{C}}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_3$), 157.0 ($\text{C}=\underline{\text{O}}$).

Синтез *трет*-бутилового эфира (2-оксо-1,3-диоксепан-5-ил)карбаминовой кислоты (**30b**)

К раствору 0.44 г (0.002 моль) соединения **29b** и 0.51 г (0.006 моль) пиридина в 22 мл CH_2Cl_2 , охлажденному до -78°C , добавляли по каплям раствор 0.32 г (0.001 моль) трифосгена в 11 мл CH_2Cl_2 с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -70°C . Реакционную смесь выдерживали при этих условиях в течение часа, постепенно повышая температуру. При -5°C к реакционной смеси прибавляли 10 мл насыщенного раствора NH_4Cl и перемешивали в течение 5 мин. Отделяли органический слой, водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (3x10 мл). Органические фазы объединяли, высушивали над Na_2SO_4 и упаривали. Получили 0.20 г (выход 41%) бесцветного вязкого масла. Полученное вещество пригодно для дальнейшего использования без дополнительной очистки.



^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.44 (с., 9H, $\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 1.56-1.64 (м., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}$), 1.78-1.81 (м., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}$), 3.62-3.75 (м., 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}$), 4.19-4.27 (м., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 5.13 (д., $J=7.7$ Гц, 1H, NH).

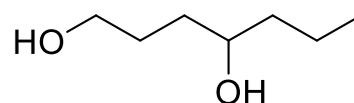
^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 154.38 ($\text{NH}\underline{\text{C}}\text{O}$), 147.76 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 72.16 ($\text{O}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 66.62 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CHNH}$), 59.02 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 47.08 ($\underline{\text{C}}\text{HNNH}$), 34.77 ($\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}$), 28.26 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_5$: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 254.0999, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 254.0989.

4.6.3. Синтез алкил-замещенного семичленного карбоната.

Синтез гептандиола-1,4 (31)

К суспензии 4.0 г (0,105 моль) LiAlH_4 в 50 мл ТГФ добавляют по каплям раствор 12.8 г (0.1 моль) γ -пропилбутиролактона в 30 мл ТГФ и кипятят реакционную смесь в течение 4 часов. По охлаждении добавляют 4 мл H_2O и 8 мл 10% раствора NaOH . Реакционную смесь перемешивают, отфильтровывают осадок и промывают его горячим ТГФ (3x15 мл). Объединённые органические фазы сушат над Na_2SO_4 и упаривают досуха. Получают 11.2 г (выход 85%) вязкого маслообразного вещества светло-соломенного цвета. Спектральные данные совпадают с описанными в литературе [140]

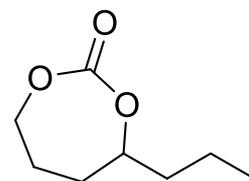


31

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.84 (т., $J_1 = 6.9$ Гц, $J_2 = 11.5$ Гц, 3H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 1.24-1.39 (м., 5H, 3,5,6- CH_2); 1.49-1.61 (м., 3H, 2,3- CH_2); 3.48-3.54 (м., 3H, 1- CH_2 и 4- CH); 4.17 (ш.с., 1H, OH); 4.54 (ш.с., 1H, OH).

Синтез 4-пропил-1,3-диоксепан-2-она (32):

К раствору 0.24 г (1,0 ммоль) гептандиола-1,4 (31) и 0.24 г (3.03 ммоль) пиридина в 10 мл CH_2Cl_2 , охлаждённому до -78°C , добавляют по каплям раствор 0.149 г (0.5 ммоль) трифосгена в 5 мл CH_2Cl_2 с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -70°C . Реакционную смесь выдерживают при этих условиях в течение часа, постепенно повышая температуру. При -5°C к реакционной смеси прикапывают 5 мл насыщенного раствора NH_4Cl и перемешивают в течение 5 мин. Отделяют органический слой, а водный экстрагируют CH_2Cl_2 (3x10 мл); органические фазы объединяют, высушивают над Na_2SO_4 и упаривают досуха. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: этилацетат:петролейный эфир = 1:1, R_f 0.7) с получением соединения 13 (0.12 г, 78%) в виде бесцветного масла.



32

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.85-0.88 (т., $J_1 = 7.1$ Гц, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.33-1.40 (м., 1H, OCHCH_2), 1.43-1.52 (м., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.63-1.74 (м., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.83-1.88, (м., 3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.03-4.14 (м., 2H, OCH_2CH_2), 4.16 – 4.21 (м., 1H, OCH).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.48 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.42 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.82 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 32.68 (OCHCH_2), 37.62 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 70.26 (OCH_2CH_2), 82.45 (OCH), 154.92 (CO).

HRMS (ESI, m/z): вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 159.1016, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ 159.1014.

4.7. Общая методика проведения полимеризаций

Полимеризация в растворе

Все полимеризации были выполнены в инертной атмосфере с помощью методики Шленка. В колбе Шленка в токе аргона взвешивали необходимое количество комплекса (1 экв.). Добавляли абсолютный толуол (в расчете на 1М раствор по мономеру). Далее добавляли необходимое количество мономера при перемешивании, прикапывали VnOH (1 экв.) или присыпали $m\text{-BuOK}$ (1 экв.) в качестве соинициаторов. Колбу с реакционной смесью погружали в масляную баню с заданной температурой. Промежуточные пробы отбирали из реакционной смеси и добавляли в метанол (2мл). Полимеризацию останавливали добавлением в реакционную смесь метанола. Далее содержимое колбы выливали в стакан с метанолом (100 мл) при перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом, сушили под пониженным давлением. Степень конверсии контролировали методом ^1H ЯМР-спектроскопии. M_n , M_w и MMP полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии. Степень тактичности полимера P_r определяли с помощью метода гомоядерной спектроскопии ЯМР ^1H . Характер распределения фрагментов мономеров в полученных сополимерах определялся с помощью метода ЯМР-спектроскопии ^{13}C .

Полимеризация в массе

В колбе Шленка в токе аргона взвешивали необходимое количество комплекса (1 экв.). Далее добавляли необходимое количество мономера при перемешивании, прикапывали VnOH (1 экв.) или присыпали $m\text{-BuOK}$ (1 экв.) в качестве соинициаторов. Колбу с реакционной смесью погружали в масляную баню с заданной температурой. Промежуточные пробы отбирали из реакционной смеси и добавляли в метанол (2мл). Полимеризацию останавливали добавлением в реакционную смесь метанола. Далее содержимое колбы растворяли в хлористом метиле при нагревании, выливали в стакан с метанолом (100 мл) при перемешивании. Полученный раствор или суспензию упаривали при пониженном давлении, перерастворяли в метаноле. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом, сушили под пониженным давлением. Степень

конверсии контролировали методом ^1H ЯМР-спектроскопии. M_n , M_w и ММР полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии. Степень тактичности полимера P_r определяли с помощью метода гомоядерной спектроскопии ЯМР ^1H . Характер распределения фрагментов мономеров в полученных сополимерах определялся с помощью метода ЯМР-спектроскопии ^{13}C .

Полимеризация в растворе бисоктаноатом олова

В колбу Шленка в токе аргона добавляли растворы мономеров и бисоктаноата олова в толуоле. Объем толуола рассчитывался таким образом, чтобы концентрация мономеров в реакционной смеси составляла 0.5 моль/л. Колбу с реакционной смесью погружали в масляную баню при температуре 100°C . Промежуточные пробы отбирали из реакционной смеси и добавляли в метанол (2мл). Полимеризацию останавливали добавлением в реакционную смесь метанола. Далее содержимое колбы выливали в стакан с метанолом (100 мл) при перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом, сушили под пониженным давлением. Степень конверсии контролировали методом ^1H ЯМР-спектроскопии. M_n и ММР полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии. Характер распределения фрагментов мономеров в полученных сополимерах определялся с помощью метода ЯМР-спектроскопии ^{13}C .

5. Заключение

На основе тридентатных дианионных лигандов пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типов синтезировано 14 ранее неизвестных комплексов алюминия, галлия и индия. На основе данных ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было установлено, что комплексы металлов имеют мономерное строение как в растворе, так и в твердой фазе.

2. Взаимодействием лигандов пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типов с тетриленами Лапперта получено 8 новых стабильных гермиленов и станниленов, существующих в виде мономеров. Сопоставление и анализ электрохимического поведения исследованных гермиленов и станниленов позволяет заключить, что редокс-центром восстановления, на который происходит перенос электрона, в гермиленах является лиганд, а в станниленах – атом олова, что отражает существенно более «металлический» характер этого элемента. При этом центром окисления и для гермиленов и для станниленов является лиганд.

3. Исследована каталитическая активность комплексов алюминия, галлия и индия в процессах гомо- и сополимеризации L-лактида, *rac*-лактида и ϵ -капролактона. Найдено, что комплексы галлия являются эффективными инициаторами гомополимеризации капролактона и сополимеризации L-лактида и ϵ -капролактона. В полученных соединениях Льюисовская кислотность и стерическая доступность металлического центра в комплексе оказывают сопоставимое влияние на эффективность инициатора в полимеризации.

4. Разработаны синтетические походы к новым семичленным циклическим карбонатам с алкильными, амидными и бензилокси-заместителями в различных положениях цикла. В присутствии металл-содержащих инициаторов получены гомополимеры и сополимеры L-лактида, триметиленкарбоната и ϵ -капролактона на их основе, являющиеся биоразлагаемыми полимерами, содержащими функциональные заместители с равномерным распределением их по цепи полимера. Циклические замещенные карбонаты ускоряют полимеризацию L-лактида и ϵ -капролактона.

Теоретическая значимость состоит в выявлении влияния структуры лиганда и заместителей в лиганде на каталитическую активность комплекса в полимеризации с раскрытием цикла.

Практическая ценность работы состоит в разработке препаративных методов получения ранее неописанных лигандных систем, а также семичленных циклических карбонатов, перспективных с точки зрения получения функционально-замещенных биоразлагаемых полимеров.

Перспективы дальнейших исследований связаны с изучением возможности применения полученных биоразлагаемых полимеров как материалов медицинского назначения с варьируемыми механическими свойствами и скоростью разложения.

6. Список сокращений

Allyl	аллил
Alk	алкил
Ar	арил (Aryl)
Bn	бензил (Benzyl)
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -бутил (<i>n</i> -Butyl)
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -бутил (<i>t</i> -Butyl)
CL	ε-капролактон
Cy	циклогексил (Cyclohexyl)
Et	этил (Ethyl)
ESI-MS	Electrospray ionization mass spectrometry (Масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем)
<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -гексил (<i>n</i> -Hexyl)
HRMS	масс-спектрометрия высокого разрешения (High-Resolution Mass Spectrometry)
<i>in situ</i>	в реакционной смеси
LA	лактид
M	металл
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time-Of-Flight mass spectrometer (Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация – время пролетный масс-спектрометр)
Me	метил (Methyl)
MW	микроволновое излучение
NMP	N-метил-2-пирролидон
Ph	фенил (Phenyl)
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -пропил (<i>i</i> -Propyl)
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -пропил (<i>n</i> -Propyl)
TMC	триметиленкарбонат
TMS	триметилсилил (TriMethylSilyl)
ROCOF	Ring-opening copolymerization (сополимеризация с раскрытием цикла)
ROP	Ring-opening polymerization (полимеризация с раскрытием цикла)

EI-MS	Electron ionization mass spectrometry (Масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом)
абс.	Абсолютный растворитель
ДБУ	1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
ДМФА(DMF)	ДиМетилФормАмид (DiMethylFormamide)
ДМАП	Диметиламинопиридин
ДМСО	Диметилсульфоксид
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ДХМ	ДиХлорМетан
ГПХ	Гель-Проникающая Хроматография
кат	катализатор
КЧ	Координационное число
ММР	Молекулярно-массовое распределение
МПЭГ	Метиловый эфир полиэтиленгликоля
ПЭГ	Полиэтиленгликоль
ТГ	Термогравиметрия
ТГФ	Тетрагидрофуран
ТСХ	Тонкослойная хроматография
МОМ	Метоксиметил
<i>Рац-LA</i>	рацемический лактид
РСА	РентгеноСтруктурный Анализ
экв	количество эквивалентов
ЯМР	Ядерный Магнитный Резонанс
ЭА	Этилацетат
УФ	УльтраФиолет

7. Список литературы

1. Vranješević F., Kolympadi Markovic M., Matulja D., Ambrožić G., Sordo J. Á., Laclef S., Vrček V., Marković D. Recent Advances in the Synthesis of Five-Membered Cyclic Carbonates and Carbamates from Allylic or Propargylic Substrates and CO₂ // Catalysts. - 2022 - V. 12. - № 5. - P. 547.
2. Wang L., Zhang R., Han Q., Xu C., Chen W., Yang H., Gao G., Qin W., Liu W. Amide-functionalized heterometallic helicate cages as highly efficient catalysts for CO₂ conversion under mild conditions // Green Chemistry. - 2018 - V. 20. - № 23. - P. 5311-5317.
3. Fan C., Ge Q., Lu S., Feng X., Tu Y., Jia L., Lin S., Pan Q., Ng F. T. T. One-Pot Synthesis of Polycarbonate-*b*-Polyester Block Copolymers From CO₂ /Epoxide/ ϵ -Caprolactone Catalyzed by Salen-Cobalt(III) Complex // Journal of Polymer Science. - 2025 - V. 63. - № 5. - P. 1217-1225.
4. Wang L., Li Y., Yang J., Wu Q., Liang S., Liu Z. Poly(Propylene Carbonate)-Based Biodegradable and Environment-Friendly Materials for Biomedical Applications // International Journal of Molecular Sciences. - 2024 - V. 25. - № 5. - P. 2938.
5. Dai Y., Zhang X. Recent development of functional aliphatic polycarbonates for the construction of amphiphilic polymers // Polymer Chemistry. - 2017 - V. 8. - № 48. - P. 7429-7437.
6. Fukushima K. Poly(trimethylene carbonate)-based polymers engineered for biodegradable functional biomaterials // Biomaterials Science. - 2016 - V. 4. - № 1. - P. 9-24.
7. Basinska T., Gadzinowski M., Mickiewicz D., Slomkowski S. Functionalized Particles Designed for Targeted Delivery // Polymers. - 2021 - V. 13. - № 12. - P. 2022.
8. 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.
9. Abdel Baki Z., Dib H., Sahin T. Overview: Polycarbonates via Ring-Opening Polymerization, Differences between Six- and Five-Membered Cyclic Carbonates: Inspiration for Green Alternatives // Polymers. - 2022 - V. 14. - № 10.
10. Yang J., Hao Q., Liu X., Ba C., Cao A. Novel Biodegradable Aliphatic Poly(butylene succinate-*co*-cyclic carbonate)s with Functionalizable Carbonate Building Blocks. 1. Chemical Synthesis and Their Structural and Physical Characterization // Biomacromolecules. - 2004 - V. 5. - № 1. - P. 209-218.
11. Cai J., Zhu K. J., Yang S. L. Surface biodegradable copolymers—poly(D,L-lactide-*co*-1-methyl-1,3-trimethylene carbonate) and poly(D,L-lactide-*co*-2,2-dimethyl-1,3-trimethylene carbonate):

- preparation, characterization and biodegradation characteristics *in vivo* // *Polymer*. - 1998 - V. 39. - № 18. - P. 4409-4415.
- 12.** Brignou P., Carpentier J.-F., Guillaume S. M. Metal- and Organo-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of α -Methyl-Trimethylene Carbonate: Insights into the Microstructure of the Polycarbonate // *Macromolecules*. - 2011 - V. 44. - № 13. - P. 5127-5135.
- 13.** Ling J., Dai Y., Zhu Y., Sun W., Shen Z. Ring-opening polymerization of 1-methyltrimethylene carbonate by rare earth initiators // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2010 - V. 48. - № 17. - P. 3807-3815.
- 14.** Ling J., Shen Z., Huang Q. Novel Single Rare Earth Aryloxy Initiators for Ring-Opening Polymerization of 2,2-Dimethyltrimethylene Carbonate // *Macromolecules*. - 2001 - V. 34. - № 22. - P. 7613-7616.
- 15.** Matsuo J., Aoki K., Sanda F., Endo T. Substituent Effect on the Anionic Equilibrium Polymerization of Six-Membered Cyclic Carbonates // *Macromolecules*. - 1998 - V. 31. - № 14. - P. 4432-4438.
- 16.** Liu B., Cui D. Polymerization of 2,2'-dimethyltrimethylene carbonate by lutetium complexes bearing amino-phosphine ligands // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2009 - V. 112. - № 5. - P. 3110-3118.
- 17.** Zelikin A. N., Zawaneh P. N., Putnam D. A Functionalizable Biomaterial Based on Dihydroxyacetone, an Intermediate of Glucose Metabolism // *Biomacromolecules*. - 2006 - V. 7. - № 11. - P. 3239-3244.
- 18.** Zawaneh P. N., Doody A. M., Zelikin A. N., Putnam D. Diblock Copolymers Based on Dihydroxyacetone and Ethylene Glycol: Synthesis, Characterization, and Nanoparticle Formulation // *Biomacromolecules*. - 2006 - V. 7. - № 11. - P. 3245-3251.
- 19.** Helou M., Brusson J.-M., Carpentier J.-F., Guillaume S. M. Functionalized polycarbonates from dihydroxyacetone: insights into the immortal ring-opening polymerization of 2, 2-dimethoxytrimethylene carbonate // *Polymer Chemistry*. - 2011 - V. 2. - № 12. - P. 2789-2795.
- 20.** Chen X., McCarthy S. P., Gross R. A. Synthesis, Characterization, and Epoxidation of an Aliphatic Polycarbonate from 2,2-(2-Pentene-1,5-diyl)trimethylene Carbonate (cHTC) Ring-Opening Polymerization // *Macromolecules*. - 1997 - V. 30. - № 12. - P. 3470-3476.
- 21.** Endo T., Kakimoto K., Ochiai B., Nagai D. Synthesis and Chemical Recycling of a Polycarbonate Obtained by Anionic Ring-Opening Polymerization of a Bifunctional Cyclic Carbonate // *Macromolecules*. - 2005 - V. 38. - № 20. - P. 8177-8182.

- 22.** Parzuchowski P. G., Jaroch M., Tryznowski M., Rokicki G. Synthesis of New Glycerol-Based Hyperbranched Polycarbonates // *Macromolecules*. - 2008 - V. 41. - № 11. - P. 3859-3865.
- 23.** Arno M. C., Brannigan R. P., Policastro G. M., Becker M. L., Dove A. P. pH-Responsive, Functionalizable Spirocyclic Polycarbonate: A Versatile Platform for Biocompatible Nanoparticles // *Biomacromolecules*. - 2018 - V. 19. - № 8. - P. 3427-3434.
- 24.** Ariga T., Takata T., Endo T. Cationic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Carbonates with Alkyl Halides To Yield Polycarbonate without the Ether Unit by Suppression of Elimination of Carbon Dioxide // *Macromolecules*. - 1997 - V. 30. - № 4. - P. 737-744.
- 25.** Sanders D. P., Fukushima K., Coady D. J., Nelson A., Fujiwara M., Yasumoto M., Hedrick J. L. A Simple and Efficient Synthesis of Functionalized Cyclic Carbonate Monomers Using a Versatile Pentafluorophenyl Ester Intermediate // *Journal of the American Chemical Society*. - 2010 - V. 132. - № 42. - P. 14724-14726.
- 26.** Al-Azemi T. F., Bisht K. S. Novel Functional Polycarbonate by Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of 5-Methyl-5-benzyloxycarbonyl-1,3-dioxan-2-one // *Macromolecules*. - 1999 - V. 32. - № 20. - P. 6536-6540.
- 27.** Gong F., Cheng X., Wang S., Zhao Y., Gao Y., Cai H. Heparin-immobilized polymers as non-inflammatory and non-thrombogenic coating materials for arsenic trioxide eluting stents // *Acta Biomaterialia*. - 2010 - V. 6. - № 2. - P. 534-546.
- 28.** Yuan Y., Jing X., Xiao H., Chen X., Huang Y. Zinc-based catalyst for the ring-opening polymerization of cyclic esters // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2011 - V. 121. - № 4. - P. 2378-2385.
- 29.** Al-Azemi T. F., Harmon J. P., Bisht K. S. Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Copolymerization of 5-Methyl-5-benzyloxycarbonyl-1,3-dioxan-2-one (MBC) with Trimethylene Carbonate (TMC): Synthesis and Characterization // *Biomacromolecules*. - 2000 - V. 1. - № 3. - P. 493-500.
- 30.** Guan H.-L., Xie Z.-G., Zhang P.-B., Wang X., Chen X.-S., Wang X.-H., Jing X.-B. Synthesis and characterization of novel biodegradable block copolymer poly(ethylene glycol)-*block*-poly(L-lactide-co-2-methyl-2-carboxyl-propylene carbonate) // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2005 - V. 43. - № 20. - P. 4771-4780.
- 31.** Danquah M., Fujiwara T., Mahato R. I. Self-assembling methoxypoly(ethylene glycol)-*b*-poly(carbonate-co-L-lactide) block copolymers for drug delivery // *Biomaterials*. - 2010 - V. 31. - № 8. - P. 2358-2370.

- 32.** Xie Z., Hu X., Chen X., Lu T., Liu S., Jing X. A biodegradable diblock copolymer poly(ethylene glycol)-*block*-poly(L-lactide-*co*-2-methyl-2-carboxyl-propylene carbonate): Docetaxel and RGD conjugation // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2008 - V. 110. - № 5. - P. 2961-2970.
- 33.** Lu W., Li F., Mahato R. I. Poly(ethylene glycol)-Block-Poly(2-methyl-2-benzoxycarbonyl-propylene Carbonate) Micelles for Rapamycin Delivery: *In Vitro* Characterization and Biodistribution // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. - 2011 - V. 100. - № 6. - P. 2418-2429.
- 34.** Lu J., Shoichet M. S. Self-Assembled Polymeric Nanoparticles of Organocatalytic Copolymerized D,L-Lactide and 2-Methyl 2-Carboxytrimethylene Carbonate // *Macromolecules*. - 2010 - V. 43. - № 11. - P. 4943-4953.
- 35.** Storey R. F., Mullen B. D., Melchert K. M. SYNTHESIS OF NOVEL HYDROPHILIC POLY(ESTER-CARBONATES) CONTAINING PENDENT CARBOXYLIC ACID GROUPS // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. - 2001 - V. 38. - № 9. - P. 897-917.
- 36.** Seow W. Y., Yang Y. Y. Functional polycarbonates and their self-assemblies as promising non-viral vectors // *Journal of Controlled Release*. - 2009 - V. 139. - № 1. - P. 40-47.
- 37.** Xie Z., Hu X., Chen X., Sun J., Shi Q., Jing X. Synthesis and Characterization of Novel Biodegradable Poly(carbonate ester)s with Photolabile Protecting Groups // *Biomacromolecules*. - 2008 - V. 9. - № 1. - P. 376-380.
- 38.** Liu Z.-L., Zhou Y., Zhuo R.-X. Synthesis and properties of functional aliphatic polycarbonates // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2003 - V. 41. - № 24. - P. 4001-4006.
- 39.** Ong Z. Y., Fukushima K., Coady D. J., Yang Y.-Y., Ee P. L. R., Hedrick J. L. Rational design of biodegradable cationic polycarbonates for gene delivery // *Journal of Controlled Release*. - 2011 - V. 152. - № 1. - P. 120-126.
- 40.** Qiao Y., Yang C., Coady D. J., Ong Z. Y., Hedrick J. L., Yang Y.-Y. Highly dynamic biodegradable micelles capable of lysing Gram-positive and Gram-negative bacterial membrane // *Biomaterials*. - 2012 - V. 33. - № 4. - P. 1146-1153.
- 41.** Kim S. H., Tan J. P. K., Fukushima K., Nederberg F., Yang Y. Y., Waymouth R. M., Hedrick J. L. Thermoresponsive nanostructured polycarbonate block copolymers as biodegradable therapeutic delivery carriers // *Biomaterials*. - 2011 - V. 32. - № 23. - P. 5505-5514.
- 42.** Kim S. H., Tan J. P. K., Nederberg F., Fukushima K., Colson J., Yang C., Nelson A., Yang Y.-Y., Hedrick J. L. Hydrogen bonding-enhanced micelle assemblies for drug delivery // *Biomaterials*. - 2010 - V. 31. - № 31. - P. 8063-8071.

- 43.** Bartolini C., Mespouille L., Verbruggen I., Willem R., Dubois P. Guanidine-based polycarbonate hydrogels: from metal-free ring-opening polymerization to reversible self-assembling properties // *Soft Matter*. - 2011 - V. 7. - № 20. - P. 9628-9637.
- 44.** Zhang X., Chen F., Zhong Z., Zhuo R. Amphiphilic Block-Graft Copolymers with a Degradable Backbone and Polyethylene Glycol Pendant Chains Prepared via Ring-Opening Polymerization of a Macromonomer // *Macromolecular Rapid Communications*. - 2010 - V. 31. - № 24. - P. 2155-2159.
- 45.** Zhu G., Li Y., Yin J., Ling J., Shen Z. Thermal and crystalline properties of random copolymer of CL and DTC prepared by $\text{La}(\text{OAr})_3$ // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2004 - V. 77. - № 3. - P. 833-837.
- 46.** Peng H., Ling J., Liu J., Zhu N., Ni X., Shen Z. Controlled enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone)-based copolymers in the presence of porcine pancreatic lipase // *Polymer Degradation and Stability*. - 2010 - V. 95. - № 4. - P. 643-650.
- 47.** Al-Azemi T. F., Bisht K. S. One-step synthesis of polycarbonates bearing pendant carboxyl groups by lipase-catalyzed ring-opening polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2002 - V. 40. - № 9. - P. 1267-1274.
- 48.** Kumar A., Kalra B., Dekhterman A., Gross R. A. Efficient Ring-Opening Polymerization and Copolymerization of ϵ -Caprolactone and ω -Pentadecalactone Catalyzed by *Candida antarctica* Lipase B // *Macromolecules*. - 2000 - V. 33. - № 17. - P. 6303-6309.
- 49.** Li K., Chen L., Xiong Z., Xiong C., Chen D. New aliphatic poly(ester-carbonate)s bearing amino groups based on t-Butyloxy carbonyl as Protecting Group // *Journal of Polymer Research*. - 2021 - V. 29. - № 1. - P. 20.
- 50.** Hu X., Chen X., Xie Z., Cheng H., Jing X. Aliphatic poly(ester-carbonate)s bearing amino groups and its RGD peptide grafting // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2008 - V. 46. - № 21. - P. 7022-7032.
- 51.** Zhang X., Mei H., Hu C., Zhong Z., Zhuo R. Amphiphilic Triblock Copolycarbonates with Poly(glycerol carbonate) as Hydrophilic Blocks // *Macromolecules*. - 2009 - V. 42. - № 4. - P. 1010-1016.
- 52.** He F., Wang Y., Feng J., Zhuo R., Wang X. Synthesis of poly[(5-benzyloxy-trimethylene carbonate)-co-(5,5-dimethyl-trimethylene carbonate)] catalyzed by immobilized lipase on silica particles with different size // *Polymer*. - 2003 - V. 44. - № 11. - P. 3215-3219.
- 53.** Helou M., Miserque O., Brusson J.-M., Carpentier J.-F., Guillaume S. M. Organocatalysts for the Controlled “Immortal” Ring-Opening Polymerization of Six-Membered-Ring Cyclic Carbonates: A

- Metal-Free, Green Process // Chemistry – A European Journal. - 2010 - V. 16. - № 46. - P. 13805-13813.
- 54.** Ray W. C., Grinstaff M. W. Polycarbonate and Poly(carbonate–ester)s Synthesized from Biocompatible Building Blocks of Glycerol and Lactic Acid // *Macromolecules*. - 2003 - V. 36. - № 10. - P. 3557-3562.
- 55.** Wang X. L., Zhuo R. X., Liu L. J., He F., Liu G. Synthesis and characterization of novel aliphatic polycarbonates // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2001 - V. 40. - № 1. - P. 70-75.
- 56.** Feng J., Wang X.-L., He F., Zhuo R.-X. Non-Catalyst Synthesis of Functionalized Biodegradable Polycarbonate // *Macromolecular Rapid Communications*. - 2007 - V. 28. - № 6. - P. 754-758.
- 57.** Xie Z., Lu C., Chen X., Chen L., Wang Y., Hu X., Shi Q., Jing X. Synthesis and characterization of novel poly(ester carbonate)s based on pentaerythritol // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2007 - V. 45. - № 9. - P. 1737-1745.
- 58.** Mei L.-L., Yan G.-P., Yu X.-H., Cheng S.-X., Wu J.-Y. Ring-opening copolymerization and properties of polycarbonate copolymers // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2008 - V. 108. - № 1. - P. 93-98.
- 59.** Chen H., Yan G.-P., Li L., Ai C.-W., Yu X.-H. Synthesis, characterization, and properties of ϵ -caprolactone and carbonate copolymers // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2009 - V. 114. - № 5. - P. 3087-3096.
- 60.** Chen W., Meng F., Li F., Ji S.-J., Zhong Z. pH-Responsive Biodegradable Micelles Based on Acid-Labile Polycarbonate Hydrophobe: Synthesis and Triggered Drug Release // *Biomacromolecules*. - 2009 - V. 10. - № 7. - P. 1727-1735.
- 61.** Nemoto N., Sanda F., Endo T. Cationic ring-opening polymerization of six-membered cyclic carbonates with ester groups // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2001 - V. 39. - № 9. - P. 1305-1317.
- 62.** Lonnecker A. T., Lim Y. H., Wooley K. L. Functional Polycarbonate of a D-Glucal-Derived Bicyclic Carbonate via Organocatalytic Ring-Opening Polymerization // *ACS Macro Letters*. - 2017 - V. 6. - № 7. - P. 748-753.
- 63.** Su L., Khan S., Fan J., Lin Y.-N., Wang H., Gustafson T. P., Zhang F., Wooley K. L. Functional sugar-based polymers and nanostructures comprised of degradable poly(D-glucose carbonate)s // *Polymer Chemistry*. - 2017 - V. 8. - № 10. - P. 1699-1707.

- 64.** Gregory G. L., Jenisch L. M., Charles B., Kociok-Köhn G., Buchard A. Polymers from Sugars and CO₂: Synthesis and Polymerization of a D-Mannose-Based Cyclic Carbonate // *Macromolecules*. - 2016 - V. 49. - № 19. - P. 7165-7169.
- 65.** Chen X., Gross R. A. Versatile Copolymers from [L]-Lactide and [D]-Xylofuranose // *Macromolecules*. - 1999 - V. 32. - № 2. - P. 308-314.
- 66.** Zhang X., Cai M., Zhong Z., Zhuo R. A Water-Soluble Polycarbonate With Dimethylamino Pendant Groups Prepared by Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization // *Macromolecular Rapid Communications*. - 2012 - V. 33. - № 8. - P. 693-697.
- 67.** Shi Y., Wang X., Graff R. W., Phillip W. A., Gao H. Synthesis of degradable molecular brushes via a combination of ring-opening polymerization and click chemistry // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2015 - V. 53. - № 2. - P. 239-248.
- 68.** Zhang X., Dong H., Fu S., Zhong Z., Zhuo R. Redox-Responsive Micelles with Cores Crosslinked via Click Chemistry // *Macromolecular Rapid Communications*. - 2016 - V. 37. - № 12. - P. 993-997.
- 69.** Zhang X., Zhong Z., Zhuo R. Preparation of Azido Polycarbonates and Their Functionalization via Click Chemistry // *Macromolecules*. - 2011 - V. 44. - № 7. - P. 1755-1759.
- 70.** Tomita H., Sanda F., Endo T. Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2001 - V. 39. - № 23. - P. 4091-4100.
- 71.** Brignou P., Priebe Gil M., Casagrande O., Carpentier J.-F., Guillaume S. M. Polycarbonates Derived from Green Acids: Ring-Opening Polymerization of Seven-Membered Cyclic Carbonates // *Macromolecules*. - 2010 - V. 43. - № 19. - P. 8007-8017.
- 72.** Matsuo J., Sanda F., Endo T. Substituent effect on cationic ring-opening polymerization behavior of seven-membered cyclic carbonates // *Macromolecular Chemistry and Physics*. - 2000 - V. 201. - № 5. - P. 585-596.
- 73.** Zhang W., Dai J., Wu Y.-C., Chen J.-X., Shan S.-Y., Cai Z., Zhu J.-B. Highly Reactive Cyclic Carbonates with a Fused Ring toward Functionalizable and Recyclable Polycarbonates // *ACS Macro Letters*. - 2022 - V. 11. - № 2. - P. 173-178.
- 74.** Zhang W., Shan S.-Y., Dai J., Cai Z., Zhu J.-B. Well-controlled Organocatalytic Ring-opening Polymerization of Seven-membered Cyclic Carbonates with Cyclohexyl Fusion // *Chemical Research in Chinese Universities*. - 2024 - V. 40. - № 5. - P. 856-862.
- 75.** Shan S.-Y., Zhang W., Cao Q., Ye Y.-C., Cai Z., Zhu J.-B. *cis*-Fused cyclohexane promoted the chemical recycling of polycarbonate to monomer // *Polymer Chemistry*. - 2024 - V. 15. - № 11. - P. 1070-1076.

- 76.** Wu Y.-C., Fan H.-Z., Zhang W., Wang M.-Y., Cai Z., Zhu J.-B. Biobased Bifunctional Monomers toward Functionalizable Polycarbonates and Poly(cyclic olefin)s with Tunable Properties // *Macromolecules*. - 2022 - V. 55. - № 20. - P. 9232-9241.
- 77.** Takata T., Matsuoka H., Endo T. Synthesis and Anionic Ring-Opening Polymerization of a Novel Aromatic Cyclic Carbonate Having Binaphthyl Structure // *Chemistry Letters*. - 1991 - V. 20. - № 12. - P. 2091-2094.
- 78.** Wu R., Al-Azemi T. F., Bisht K. S. Functionalized Polycarbonate Derived from Tartaric Acid: Enzymatic Ring-Opening Polymerization of a Seven-Membered Cyclic Carbonate // *Biomacromolecules*. - 2008 - V. 9. - № 10. - P. 2921-2928.
- 79.** Mankaev B. N., Hasanova L. F., Churakov A. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Gallium (III) Complexes Based on Aminobisphenolate Ligands: Extremely High Active ROP-Initiators from Well-Known and Easily Accessible Compounds // *International Journal of Molecular sciences*. - 2022 - V. 23. - № 24. - P. 15649.
- 80.** 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.
- 81.** 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.
- 82.** Khromov G. A., Timofeev S. V., Mankaev B. N., Lyssenko K. A., Karlov S. S. Gallium complexes based on aminobisphenol ligands // *Russian Chemical Bulletin*. - 2025 - V. 74. - № 7. - P. 2062-2080.
- 83.** Li F.-N., Kim N.-J., Paek S.-M., Kwon D.-Y., Min K. H., Jeong Y.-S., Kim S.-Y., Park Y.-H., Kim H.-D., Park H.-G., Suh Y.-G. Design, synthesis, and biological evaluation of novel diarylalkyl amides as TRPV1 antagonists // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. - 2009 - V. 17. - № 10. - P. 3557-3567.
- 84.** Podgoršek A., Stavber S., Zupan M., Iskra J. Environmentally benign electrophilic and radical bromination 'on water': H₂O₂-HBr system versus N-bromosuccinimide // *Tetrahedron*. - 2009 - V. 65. - № 22. - P. 4429-4439.
- 85.** Lemaire M., Guy A., Roussel J., Guette J.-p. Nitrocyclohexadienones : a new class of nitrating agents // *Tetrahedron*. - 1987 - V. 43. - № 5. - P. 835-844.
- 86.** Tietze L. F., Hungerland T., Düfert A., Objartel I., Stalke D. Synthesis of Tetrasubstituted Alkenes through a Palladium-Catalyzed Domino Carbopalladation/C—H-Activation Reaction // *Chemistry – A European Journal*. - 2012 - V. 18. - № 11. - P. 3286-3291.

- 87.** Low C. H., Rosenberg J. N., Lopez M. A., Agapie T. Oxidative Coupling with Zr(IV) Supported by a Noninnocent Anthracene-Based Ligand: Application to the Catalytic Cotrimerization of Alkynes and Nitriles to Pyrimidines // *Journal of the American Chemical Society*. - 2018 - V. 140. - № 38. - P. 11906-11910.
- 88.** Marvel C., Porter P. Monochloromethyl ether // *Organic Syntheses*. - 1941 - V. 1. - P. 377-379.
- 89.** von Kugelgen S., Piskun I., Griffin J. H., Eckdahl C. T., Jarenwattananon N. N., Fischer F. R. Templated Synthesis of End-Functionalized Graphene Nanoribbons through Living Ring-Opening Alkyne Metathesis Polymerization // *Journal of the American Chemical Society*. - 2019 - V. 141. - № 28. - P. 11050-11058.
- 90.** Fu R., Bercaw J. E., Labinger J. A. Intra- and Intermolecular C–H Activation by Bis(phenolate)pyridineiridium(III) Complexes // *Organometallics*. - 2011 - V. 30. - № 24. - P. 6751-6765.
- 91.** Horiguchi K., Yamamoto E., Saito K., Yamanaka M., Akiyama T. Dynamic Kinetic Resolution Approach for the Asymmetric Synthesis of Tetrahydrobenzodiazepines Using Transfer Hydrogenation by Chiral Phosphoric Acid // *Chemistry – A European Journal*. - 2016 - V. 22. - № 24. - P. 8078-8083.
- 92.** Mondragón-Díaz A., Robles-Marín E., Murueta-Cruz B. A., Aquite J. C., Martínez-Alanis P. R., Flores-Alamo M., Aullón G., Benítez L. N., Castillo I. Conformational Effects of $[\text{Ni}_2(\mu\text{-ArS})_2]$ Cores on Their Electrocatalytic Activity // *Chemistry – An Asian Journal*. - 2019 - V. 14. - № 19. - P. 3301-3312.
- 93.** Murueta-Cruz B. A., Berlanga-Vázquez A., Martínez-Otero D., Benitez L. N., Castillo I., Mondragón-Díaz A. Planar or Bent? Redox Modulation of Hydrogenase Bimetallic Models by the $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SAr})_2]$ Core Conformation // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2021 - V. 2021. - № 22. - P. 2089-2098.
- 94.** Gjoka B., Romano F., Zonta C., Licini G. Effective Synthesis of ortho-Substituted Trithiophenol Amines by Miyazaki–Newman–Kwart Rearrangement // *European Journal of Organic Chemistry*. - 2011 - № 28. - P. 5636-5640.
- 95.** Berkessel A., Günther T., Wang Q., Neudörfl J.-M. Titanium Salalen Catalysts Based on *cis*-1,2-Diaminocyclohexane: Enantioselective Epoxidation of Terminal Non-Conjugated Olefins with H_2O_2 // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013 - V. 52. - № 32. - P. 8467-8471.
- 96.** Harvey J. N., Jover J., Lloyd-Jones G. C., Moseley J. D., Murray P., Renny J. S. The Newman–Kwart Rearrangement of O-Aryl Thiocarbamates: Substantial Reduction in Reaction Temperatures through Palladium Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2009 - V. 48. - № 41. - P. 7612-7615.

- 97.** Perkowski A. J., Cruz C. L., Nicewicz D. A. Ambient-Temperature Newman–Kwart Rearrangement Mediated by Organic Photoredox Catalysis // *Journal of the American Chemical Society*. - 2015 - V. 137. - № 50. - P. 15684-15687.
- 98.** Broese T., Roesel A. F., Prudlik A., Francke R. An Electrocatalytic Newman–Kwart-type Rearrangement // *Organic Letters*. - 2018 - V. 20. - № 23. - P. 7483-7487.
- 99.** Pedersen S. K., Ulfkjær A., Newman M. N., Yogarasa S., Petersen A. U., Sølling T. I., Pittelkow M. Inverting the Selectivity of the Newman–Kwart Rearrangement via One Electron Oxidation at Room Temperature // *The Journal of Organic Chemistry*. - 2018 - V. 83. - № 19. - P. 12000-12006.
- 100.** Gendron T., Pereira R., Abdi H. Y., Witney T. H., Årstad E. Iron(II)/Persulfate Mediated Newman–Kwart Rearrangement // *Organic Letters*. - 2020 - V. 22. - № 1. - P. 274-278.
- 101.** 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.
- 102.** Mankaev B. N., Serova V. A., Agaeva M. U., Lyssenko K. A., Fakhrutdinov A. N., Churakov A. V., Chernikova E. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Aluminum and titanium complexes bearing 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridines for ring-opening polymerization of lactide, ϵ -caprolactone and their copolymerization: Effect of a ligand on coordination chemistry and reactivity // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2024 - V. 1005. - P. 122973.
- 103.** Fedulin A. I., Churakov A. V., Zaitsev K. V. Methylaluminum complexes based on tridentate 2,6-bis(mercaptoalkyl)pyridine SNS-ligands // *Mendeleev Communications*. - 2021 - V. 31. - № 6. - P. 847-849.
- 104.** 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.
- 105.** 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.
- 106.** 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.

- 107.** Karlov S. S., Zaitseva G. S., Egorov M. P. Tetrylenes 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.
- 108.** Somerville R. J., Campos J. Cooperativity in Transition Metal Tetrylene Complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2021 - V. 2021. - № 34. - P. 3488-3498.
- 109.** Agaeva M. U., Mankaev B. N., Lyssenko K. A., Egorov M. P., Karlov S. S. Stannylenes based on alkyl- and aryl-substituted diethylenetriamines: synthesis, structure, and catalytic activity // *Russian Chemical Bulletin*. - 2024 - V. 73. - № 5. - P. 1208-1215.
- 110.** Huang M., Kireenko M. M., Zaitsev K. V., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Karlov S. S., Zaitseva G. S. Germylenes derived from pyridine-containing diols: reactions with diphenylphosphoryl azide and 9,10-phenanthrenequinone // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. - 2012 - V. 47. - № 12. - P. 1584-1589.
- 111.** Huang M., Kireenko M. M., Zaitsev K. V., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Howard J. A. K., Lermontova E. K., Sorokin D., Linder T., Sundermeyer J., Karlov S. S., Zaitseva G. S. Stabilized Germylenes Based on Diethylenetriamines and Related Diamines: Synthesis, Structures, and Chemical Properties // . - 2012 - V. 2012. - № 23. - P. 3712-3724.
- 112.** Tzschach A., Scheer M., Jurkschat K., Zschunke A., Mügge C. 5-Aza(Oxa, Thia)-2,8-dithia-1-stanna(II)-bicyclo[3.3.0.1,5]octane Intramolekular basenstabilisierte Stannylene // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 1983 - V. 502. - № 7. - P. 158-164.
- 113.** Mankaev B. N., Serova V. A., Syroeshkin M. A., Akyeva A. Y., Sobolev A. V., Churakov A. V., Lermontova E. K., Minyaev M. E., Oprunenko Y. F., Zabalov M. V., Zaitsev K. V., Zaitseva G. S., Karlov S. S. Synthesis of ONO-Ligated Tetrylenes Based on 2,6-bis(2-Hydroxyphenyl)pyridines: Influence of Ligand Sterics on the Structure of the Products // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2023 - V. 26. - № 11. - P. e202200690.
- 114.** Ghosh M., Sen N., Khan S. Coinage Metal Complexes of Germylene and Stannylene // *ACS Omega*. - 2022 - V. 7. - № 8. - P. 6449-6454.
- 115.** Álvarez-Rodríguez L., Cabeza J. A., García-Álvarez P., Polo D. Amidinatogermylene Complexes of Copper, Silver, and Gold // *Organometallics*. - 2015 - V. 34. - № 22. - P. 5479-5484.
- 116.** Kozmenkova A. Y., Timofeeva V. A., Mankaev B. N., Lalov A. V., Saverina E. A., Egorov M. P., Karlov S. S., Syroeshkin M. A. The Redox Properties of Germylenes Stabilized by N-Donor Ligands // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2021 - V. 2021. - № 27. - P. 2755-2763.

- 117.** Hoijtink G. J., de Boer E., van der Meij P. H., Weijland W. P. Reduction potentials of various aromatic hydrocarbons and their univalent anions // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* - 1956 - V. 75. - № 5. - P. 487-503.
- 118.** Fedoseeva S. A., Shangin P. G., Balycheva V. A., Krylova I. V., Ivanova N. M., Bunin D. A., Syroeshkin M. A., Egorov M. P., Karlov S. S. Plumblyenes based on redox-active ligands: Synthesis, optoelectronic properties and electrochemical behavior // *Inorganica Chimica Acta.* - 2025 - V. 583. - P. 122724.
- 119.** Anderson E. A., Davidson J. E. P., Harrison J. R., O'Sullivan P. T., Burton J. W., Collins I., Holmes A. B. Synthesis of medium-ring lactones via tandem methylenation/Claisen rearrangement of cyclic carbonates // *Tetrahedron.* - 2002 - V. 58. - № 10. - P. 1943-1971.
- 120.** Wu S.-F., Zheng X., Ruan Y.-P., Huang P.-Q. A new approach to 3-hydroxyprolinol derivatives by samarium diiodide-mediated reductive coupling of chiral nitron with carbonyl compounds // *Organic & Biomolecular Chemistry.* - 2009 - V. 7. - № 14. - P. 2967-2975.
- 121.** Chamberlain B. M., Cheng M., Moore D. R., Ovitt T. M., Lobkovsky E. B., Coates G. W. Polymerization of Lactide with Zinc and Magnesium β -Diiminate Complexes: Stereocontrol and Mechanism // *Journal of the American Chemical Society.* - 2001 - V. 123. - № 14. - P. 3229-3238.
- 122.** Ovitt T. M., Coates G. W. Stereochemistry of Lactide Polymerization with Chiral Catalysts: New Opportunities for Stereocontrol Using Polymer Exchange Mechanisms // *Journal of the American Chemical Society.* - 2002 - V. 124. - № 7. - P. 1316-1326.
- 123.** Zabalov M. V., Mankaev B. N., Egorov M. P., Karlov S. S. DFT study of the role of substituents in tin(II) bis(amidoethyl)amine complexes used for ϵ -caprolactone polymerization // *Mendeleev Communications.* - 2022 - V. 32. - № 4. - P. 460-463.
- 124.** 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.
- 125.** Punyodom W., Meepowpan P., Girdthep S., Limwanich W. Influence of tin (II), aluminum (III) and titanium (IV) catalysts on the transesterification of poly(L-lactic acid) // *Polymer Bulletin.* - 2022 - V. 79. - № 12. - P. 11409-11429.
- 126.** Lipik V. T., Widjaja L. K., Liow S. S., Abadie M. J., Venkatraman S. S. Effects of transesterification and degradation on properties and structure of polycaprolactone–polylactide copolymers // *Polymer degradation and stability.* - 2010 - V. 95. - № 12. - P. 2596-2602.

- 127.** Trollsås M., Lee V. Y., Mecerreyes D., Löwenhielm P., Möller M., Miller R. D., Hedrick J. L. Hydrophilic Aliphatic Polyesters: Design, Synthesis, and Ring-Opening Polymerization of Functional Cyclic Esters // *Macromolecules*. - 2000 - V. 33. - № 13. - P. 4619-4627.
- 128.** Agaeva M. U., Filippenko V. I., Mankaev B. N., Serova V. A., Lyssenko K. A., Chernikova E. V., Egorov M. P., Karlov S. S. Diamidoamine Aluminum Complex as Effective Initiator for Random Copolymerization of Substituted Carbonate with L-Lactide // *Organometallics*. - 2024 - V. 43. - № 20. - P. 2480-2485.
- 129.** Qian H., Wohl A. R., Crow J. T., Macosko C. W., Hoyer T. R. A Strategy for Control of “Random” Copolymerization of Lactide and Glycolide: Application to Synthesis of PEG-*b*-PLGA Block Polymers Having Narrow Dispersity // *Macromolecules*. - 2011 - V. 44. - № 18. - P. 7132-7140.
- 130.** Chen X., McCarthy S. P., Gross R. A. Synthesis, Modification, and Characterization of L-Lactide/2,2-[2-Pentene-1,5-diyl]trimethylene Carbonate Copolymers // *Macromolecules*. - 1998 - V. 31. - № 3. - P. 662-668.
- 131.** Liu X., Hua X., Cui D. Copolymerization of Lactide and Cyclic Carbonate via Highly Stereoselective Catalysts To Modulate Copolymer Sequences // *Macromolecules*. - 2018 - V. 51. - № 3. - P. 930-937.
- 132.** Kolesnikov S. P., Nefedov O. M. Synthesis of germanium dichloride complex with 1,4-dioxane. // *Russian Chemical Bulletin*. - 1974 - V. 10. - P. 2379-2380.
- 133.** Gynane M. J., Harris D. H., Lappert M. F., Power P. P., Rivière P., Rivière-Baudet M. Subvalent Group 4B metal alkyls and amides. Part 5. The synthesis and physical properties of thermally stable amides of germanium (II), tin (II), and lead (II) // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 1977 - № 20. - P. 2004-2009.
- 134.** Gmeiner P., Junge D. Regioselective Transformation of Malic Acid: A Practical Method for the Construction of Enantiomerically Pure Indolizidines // *The Journal of Organic Chemistry*. - 1995 - V. 60. - № 12. - P. 3910-3915.
- 135.** Jakusch T., Marcão S., Rodrigues L., Correia I., Pessoa J. C., Kiss T. Oxovanadium (IV) complexes of salicyl-L-aspartic acid and salicylglycyl-L-aspartic acid // *Dalton Transactions*. - 2005 - № 18. - P. 3072-3078.
- 136.** Xia B., Zhang Y., Zhu Q., Lin X., Wu Q. Enzymatic Synthesis and Stereocomplex Formation of Chiral Polyester Containing Long-Chain Aliphatic Alcohol Backbone // *Biomacromolecules*. - 2019 - V. 20. - № 9. - P. 3584-3591.

- 137.** Tomori H., Shibutani K., Ogura K. Practical synthesis of (S)-3-(p-nitrobenzyloxycarbonylamino) pyrrolidine and its related compounds from L-aspartic acid // *Heterocycles*. - 1997 - V. 1. - № 44. - P. 213-225.
- 138.** Zheng J., Yin B., Huang W., Li X., Yao H., Liu Z., Zhang J., Jiang S. Efficient and selective cleavage of the *t*-butoxycarbonyl group from di-*t*-butylimidodicarbonate using catalytic bismuth(III) bromide in acetonitrile // *Tetrahedron Letters*. - 2009 - V. 50. - № 36. - P. 5094-5097.
- 139.** Lukesh J. C., III, Palte M. J., Raines R. T. A Potent, Versatile Disulfide-Reducing Agent from Aspartic Acid // *Journal of the American Chemical Society*. - 2012 - V. 134. - № 9. - P. 4057-4059.
- 140.** Jinsheng L., Pritzkow W., Voerckel V. Intramolecular H-transfer reactions during the Decomposition of Alkylhydroperoxides in hydrocarbons as the solvents // *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*. - 1994 - V. 336. - № 1. - P. 43-52.