

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Кучук

Кучук Екатерина Александровна

Новые металлосодержащие инициаторы полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров на основе лигандов NO-, ONO-, ONNO- и NNN-типов

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор Карлов Сергей Сергеевич

Москва – 2017

Оглавление

Список основных сокращений

1. ВВЕДЕНИЕ	6
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
2.1. ONO – координирующие лиганды.....	11
2.1.1. Аминобисфенолы	12
2.1.2. Бисфенолы, биснафтолы, содержащие гетероцикл.....	14
2.1.3. Пиридиновые спирты.....	19
2.1.4. Основания Шиффа	23
2.1.5. Аминодиспирты.....	34
2.1.5.1. Полимеризационные исследования титаноканов и титанбисоканов.....	40
2.1.6. Смешанные лиганды	43
2.2. ON – координирующие лиганды.....	43
2.2.1. Иминофенолы	44
2.2.2. Аминофенолы	49
2.2.3. Фенолятные лиганды, содержащие гетероцикл	57
2.2.4. Амино и иминоалкоголятные лиганды.....	65
2.2.5. Алкоголятные лиганды, содержащие гетероцикл.....	70
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	73
3.1. Синтез лигандов	74
3.1.1. Пиридин и бипиридинсодержащие спирты	75
3.1.2. Аминобисфенолы	78
3.1.3. Диалкилентриамины	79
3.2. Синтез комплексов.....	81
3.2.1. Комплексы германия, олова, свинца	81
3.2.1.1. Синтез гермиленов, станниленов и плюмбиленов на основе ONO- координирующих лигандов.....	82
3.2.1.2. Синтез гермиленов и станниленов на основе NNN-координирующих лигандов....	83
3.2.1.3. Исследование структуры методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии ..	84
3.2.1.4. Исследование структуры методом РСА.....	86
3.2.1.5. Реакционная способность тетриленов.....	89
3.2.2. Синтез дигалогенсиланов. Попытка синтеза силилена	95

3.2.3. Комплексы алюминия	100
3.2.3.1. Синтез комплексов алюминия на основе ONO- и ONNO- координирующих лигандов.....	101
3.2.3.2. Синтез комплексов алюминия на основе NNN-координирующих лигандов.....	102
3.2.3.3. Исследование структуры методами ЯМР-спектроскопии	103
3.2.3.4. Исследование структуры методом РСА.....	104
3.2.4. Комплексы титана.....	108
3.2.4.1. Синтез комплексов титана на основе ONO- и ONNO-координирующих лигандов.....	108
3.2.4.2. Исследование структуры методами ЯМР-спектроскопии	111
3.2.4.3. Исследование структуры методом РСА.....	112
3.2.5. Комплексы цинка.....	114
3.2.5.1. Синтез комплексов цинка на основе ON-координирующих лигандов.....	115
3.2.5.2. Синтез комплексов цинка на основе NNN-координирующих лигандов.....	118
3.2.5.3. Исследование структуры методом РСА.....	119
3.3. Полимеризационная активность.....	123
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	132
4.1. Синтез лигандов и промежуточных соединений	134
4.2. Синтез гермиленов, станниленов, плюмбиленов.....	139
4.2.1. ONO- координирующие лиганды.....	139
4.2.2. NNN- координирующие лиганды.....	145
4.3. Реакционная способность гермиленов, станниленов, плюмбиленов	147
4.4. Синтез дигалогенсиланов и их реакционная способность.....	151
4.5. Синтез комплексов алюминия.....	155
4.5.1. ONO- и ONNO-координирующие лиганды	155
4.5.2. NNN-координирующие лиганды	160
4.6. Синтез комплексов титана.....	163
4.6.1. ONO- и ONNO-координирующие лиганды.....	163
4.7. Синтез комплексов цинка.....	167
4.7.1. ON-координирующие лиганды	167

4.7.2. NNN-координирующие лиганды	171
4.8. Каталитическая активность синтезированных комплексов.....	173
4.8.1. Общая процедура полимеризации L-La в растворе.....	173
4.8.2. Общая процедура полимеризации L-La в массе	174
4.8.3. Общая процедура полимеризации ε-CI в растворе.....	174
4.8.4. Общая процедура полимеризации ε-CI в массе.....	174
5. ВЫВОДЫ	175
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	177

Список основных сокращений

ROP	полимеризация с раскрытием цикла циклических сложных эфиров
КП	координационный полиэдр
РСА	рентгеноструктурный анализ
MALDI-TOF-MS	matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry
ESI-HRMS	Electrospray ionization – high-resolution mass spectrometry
L-La	L-лактид
ε-Cl	ε-капролактон
рац-La	рацемический лактид
PDI	индекс полидисперсности
$M_{\text{теор}}$ или $M_{n(\text{теор})}$	теоретическая молекулярная масса
$M_{\text{гпх}}$ или $M_{n(\text{гпх})}$	среднечисловая молекулярная масса, определенная по методу гель-проникающей хроматографии
M_w	средневесовая молекулярная масса
M_n	среднечисловая молекулярная масса
P_m, P_r	в первом приближении вероятности получения изотактического и гетеротактического полимеров

1. Введение

Актуальность работы. В настоящее время одной из актуальных проблем современной промышленной химии является перевод осуществляемых технологических процессов, а также замена используемых в промышленных масштабах материалов на процессы и материалы, которые соответствуют принципам «зеленой химии». Одними из наиболее часто используемых материалов в настоящее время являются полимеры на основе олефинов, получаемые из продуктов нефтепереработки. При очевидных достоинствах эти вещества обладают рядом существенных недостатков, а именно, эти полимеры получают из не возобновляемых источников (нефть), и они существенно загрязняют окружающую среду, так как в ней практически не разлагаются. В последнее время альтернативой «классическим» полимерам становятся биоразлагаемые и биорезорбируемые полимеры гидроксикислот, многие из которых получают из возобновляемых источников сырья. Наиболее распространенными полимерами подобного типа являются полилактид, полигликолид и поли-ε-капролактон, а также их сополимеры. Физические характеристики этих полимеров позволяют осуществлять их переработку в условиях и на оборудовании, аналогичном оборудованию для полиолефинов. Области применения полиэфиров связаны с их способностью к биоразложению: это производство упаковки, использование в медицине (шовный материал), фармацевтике (материалы для контролируемого высвобождения активного вещества). Следует отметить, что широкий спектр применения указанных полимеров требует получения полимеров, значительно различающихся своими физико-химическими характеристиками.

В настоящее время основным способом промышленного получения полимеров гидроксикислот является полимеризация с раскрытием цикла циклических сложных эфиров, в которой в качестве инициатора используются комплексы олова, алюминия и цинка. У уже имеющихся инициаторов помимо ряда достоинств имеются определенные недостатки: например, токсичность для соединений олова и, возможно, алюминия, высокие температуры в используемых в настоящее время технологических процессах, высокие значения полидисперсности получаемых полимеров. В связи с этим, в настоящее время продолжают исследования по поиску новых инициаторов на основе комплексов металлов. Общими требованиями к подобным инициаторам являются: наличие электронодефицитного атома металла, такой тип лигандного окружения, который, с одной стороны, способствует мономерности инициатора, так как считается, что именно

мономерные катализаторы обладают наилучшими свойствами, а с другой – оставляющий возможным подход к каталитическому центру молекулы мономера.

Известно, что лиганды алкоксидного (ароксидного) и амидного типа, дополнительно содержащие атом (атомы) азота, способные к дополнительному внутримолекулярному донированию электронных пар на металлический центр, часто являются эффективными инициаторами ROP. Эти лиганды позволяют варьировать Льюисовскую кислотность металлического центра и в ряде случаев стабилизировать «удобную» для полимеризации геометрию молекулы. Среди элементов, соединения которых рассматриваются, как потенциально полезные с точки зрения иницирования полимеризации, особое внимание привлекают производные ряда металлов. В первую очередь, это тетриллы – тяжелые аналоги карбенов, в особенности станнилены, даже несмотря на относительно высокую токсичность производных олова. Сравнительно недавно было показано, что тридентатные и тетрадентатные аминодисперты и диэтилентриамины являются лигандами, эффективно стабилизирующими низковалентное состояние (степень окисления +2) атомов германия и олова. Еще одним важнейшим классом инициаторов на основе непереходных элементов являются комплексы алюминия. Три- и тетрадентатные диалкилентриамины и аминодисперты являются перспективными лигандами с точки зрения использования комплексов на их основе в катализе. Среди переходных металлов наиболее перспективными инициаторами в настоящее время представляются производные титана и цинка, в качестве лигандов для комплексов титана используются дианионные тетра- и тридентатные лиганды, в то время как для соединений цинка – моноанионные бидентатные лиганды.

В связи с вышеизложенным **актуальным** является синтез новых комплексов элементов, перспективных с точки зрения использования в качестве инициаторов полимеризации, на основе полидентатных лигандов, способных стабилизировать различные валентные состояния и координационные полиэдры атомов металлов, исследование строения этих комплексов и их химического поведения, включая каталитические свойства, поиск корреляций «структура-активность в полимеризации с раскрытием цикла».

Целью настоящей работы являлись: получение на основе моноанионных бидентатных и дианионных три- и тетрадентатных лигандов новых комплексов цинка, титана, алюминия и низковалентных производных германия и олова, содержащих одну или две внутримолекулярные связи азот–элемент донорно-акцепторного типа; изучение

различными физико-химическими методами структуры полученных соединений; изучение каталитической активности полученных соединений в ROP.

Научная новизна работы

Синтезированы и структурно исследованы тетрилены на основе аминокисфенолов; с привлечением методов ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа однозначно установлена мономерность полученных гермиленов и станниленов в растворе и в твердой фазе. На основе диэтилентриамин, содержащего донорные заместители при терминальных атомах азота, впервые получены соответствующий гермилен и станнилен. Показано с помощью анализа структуры продукта окисления образование диароксисилилена при восстановлении соответствующего диароксидибромсилана. Получен широкий набор комплексов алюминия на основе пиридин- и бипиридилсодержащих диспиртов, аминокисфенолов и диалкилентриаминов, структура которых детально изучена физико-химическими методами. Впервые синтезированы аминокисфенолятные комплексы титана, содержащие трет-бутоксидные группы на атоме титана. Установлено влияние структуры моноанионных бидентатных лигандов на возможность образования гетеролептических моноалкильных и моноамидных комплексов цинка. Для полученных в работе комплексов олова, алюминия, титана и цинка на основе аминокисфенолов, диалкилентриаминов, пиридинсодержащих моноспиртов, пиридин- и бипиридилсодержащих диспиртов выполнены исследования активности в полимеризации L-лактида и ϵ -капролактона.

Практическая значимость работы

- Получены новые полидентатные лиганды NNN-, ON- и ONO-типов, относящиеся к аминокисфенолам, пиридинсодержащим спиртам или диалкилентриаминам, которые были использованы в синтезе целевых комплексов.
- Показана возможность использования полученных тетриленов для синтеза производных германия, олова в степени окисления 4+, а также комплексов переходных металлов (двухэлектронные лиганды).
- Детальное исследование структуры синтезированных комплексов алюминия на основе диалкилентриаминов, содержащих акцепторные группы при терминальных атомах азота, показало сохранение наиболее эффективного КП атома алюминия

(тригональная монопирамида) в данных соединениях вне зависимости от длины алкиленовой цепи.

- Найдены оптимальные условия образования комплекса титанила на основе бипиридилсодержащего диспирта.
- Установлена степень олигомерности впервые синтезированных гомлептических и гетеролептических комплексов цинка на основе пиридинсодержащих моноспиртов.
- Показано, что комплексы олова на основе диэтилентриаминов, а также аминокислотные комплексы алюминия и титана, содержащие трет-бутоксидные группы, демонстрируют высокую активность в полимеризации с раскрытием цикла, давая полимеры с удовлетворительными характеристиками.

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных в области синтеза, проведении синтетических экспериментов, включая полимеризационные, подготовке синтезированных соединений к исследованиям физико-химическими методами анализа, обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, формировании на их основе материалов к публикации в научных журналах и представлении ключевых моментов выполненной работы на конференциях.

Положения, выносимые на защиту

- Использование реакции ароксидеаминирования и переаминирования для синтеза новых стабильных гермиленов, станниленов, плюмбиленов на основе замещенных аминокислотных соединений и диэтилентриаминов, исследование реакционной способности полученных тетраэдрических комплексов в реакции внедрения по связи C–Br.
- Образование силилена в реакции восстановления дибромсилана на основе аминокислотного соединения с помощью графитида калия.
- Синтез моноалкильных и моноалкоксидных комплексов алюминия на основе дианионных лигандов и исследование степени их олигомерности методами ЯМР спектроскопии и РСА.
- Образование комплекса титанила при термическом распаде диизопропоксильного комплекса титана на основе бипиридилсодержащего диспирта.
- Синтез гетеролептических и гомолептических комплексов цинка и исследование структуры с помощью ЯМР спектроскопии и РСА.

- Исследование полученных комплексов олова, алюминия, титана и цинка на основе аминобисфенолов, диалкилентриаминов, пиридинсодержащих моноспиртов, пиридин- и бипиридилсодержащих диспиртов в полимеризации L-La и ϵ -Cl.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов обеспечена применением современных физико-химических методов исследования. Строение и чистота синтезированных соединений подтверждены данными ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{119}Sn , ^{29}Si ЯМР спектроскопии, элементного анализа, MALDI-TOF-MS и ESI-HRMS. Характеристики полученных полимеров определялись с помощью метода гель-проникающей хроматографии.

Результаты настоящей работы были представлены на XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, Россия, 2014), конференциях «XXI European Conference on Organometallic Chemistry» (Словакия. Братислава, 2015), «41st International Conference on Coordination Chemistry» (Сингапур, 2014), конференции грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века», а также XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», (Москва, Россия, 2015) и «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, Россия, 2015).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 13 печатных работ, среди которых 7 статей в индексируемых журналах, а также 6 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Объём и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, списка сокращений. Материал диссертации изложен на 200 страницах печатного текста, содержит 82 схемы, 59 рисунков и 6 таблиц. Список цитируемой литературы включает 221 наименований.

2. Обзор литературы

Комплексы алюминия, цинка и титана (в меньшей степени) являются одними из наиболее интенсивно исследуемых в ROP. Это связано с относительно малой токсичностью этих металлов, их дешевизной и рядом других привлекательных свойств в ROP. Например, с использованием комплексов алюминия часто получается провести стереоселективную полимеризацию рацемического лактида, что является одной из самых сложнореализуемых задач, а комплексы цинка, в целом, отличаются высокой активностью. Комплексы титана, несмотря на относительно умеренную активность, представляют собой достаточно стабильные каталитические системы. Как было сказано во введении, дизайн лиганда в каталитической системе, играет важную роль в способности этой системы эффективно инициировать ROP и давать полимеры с нужными характеристиками. Среди большого разнообразия лигандов, использованных для стабилизации таких оксофильных металлов, как алюминий, цинк и титан, лиганды ONO- и NO- типов представляются одними из самых перспективных и рассмотрение синтетических подходов к комплексам этих металлов и применения некоторых из них в ROP создаст более полную картину достижений в этой области на данный момент и потому представляется оправданным, а дальнейшее апробирование тех, которые не были использованы в этом процессе, с целью создания полимеров с лучшими характеристиками, приблизит нахождение «идеального катализатора».

Таким образом, настоящий обзор включает в себя информацию по методам синтеза, структуре нейтральных (неионного строения) комплексов алюминия и титана на основе лигандов ONO- типа (две ковалентные связи с кислородом, донорная – с азотом) и комплексов цинка на основе моноанионных лигандов ON- типа (ковалентная связь с кислородом, донорная – с азотом), их применение в ROP ϵ -Cl и лактида (L, D, *rac*-La) и в сополимеризации этих мономеров. Автор, кроме того, не включает в обзор те комплексы, которые были синтезированы *in situ* и не выделялись из реакционной смеси и посчитал целесообразным ограничить количество включаемых в обзор комплексов цинка на основе 8-гидроксихинолина и иминофенолов только теми, которые были использованы в ROP.

2.1. ONO - координирующие лиганды

Триденатные стерически нагруженные лиганды $N\{O^-\}_2$ -типа являются одним из самых перспективных типов лигандных систем для титана и алюминия. Это объясняет их

широкое использование для синтеза комплексов этих металлов, потенциально применимых в различных каталитических процессах. К данному типу лигандов относятся:

- 1) Аминобисфенолы
- 2) Бисфенолы, биснафтолы, содержащие пиридиновый или хинолиновый гетероцикл
- 3) Пиридиновые спирты
- 4) Основания Шиффа
- 5) Амидоспирты
- 6) Смешанные лиганды

2.1.1. Аминобисфенолы

Аминобисфенолы часто используются для получения комплексов, активных как инициаторы ROP. Ниже приведены известные к настоящему времени такие соединения титана, содержащие две изопропоксигруппы и алюминия, содержащие метильную группу (Рис. I) [1–5].

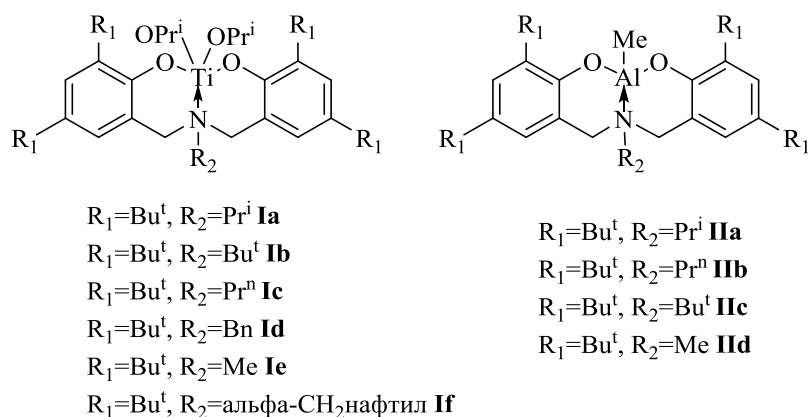


Рис. I

Синтез метильных комплексов алюминия осуществляется при взаимодействии лигандов с AlMe_3 (алкоксидеметилирование) при комнатной температуре, в то время как для синтеза титановых комплексов используется реакция пералкоксилирования с $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Комплексообразование для тридентатных аминобисфенолов проходит довольно быстро, чему благоприятствует образование двух шестичленных колец. Метильные комплексы алюминия **IIa**, **IIc**, **IId** на основе тридентатных аминобисфенолов мономерны и четырехкоординированы. Комплексы титана на основе тридентатных аминобисфенолов типа $\text{LTi}(\text{OPr}^i)_2$ – пятикоординированные, тригонально- бипирамидальные соединения. Для аминобисфенолов объемные заместители в *орто*-положении к OH группе лиганда

стабилизируют комплекс вида $LTi(OPr^i)_2$, в то время как отсутствие заместителей в этом положении может привести к бислигандным комплексам. Авторы [3] показали возможность синтеза из изопророксидных комплексов титана бис(гетеролептических) комплексов путем взаимодействия первых со второй молекулой лиганда (Рис. II):

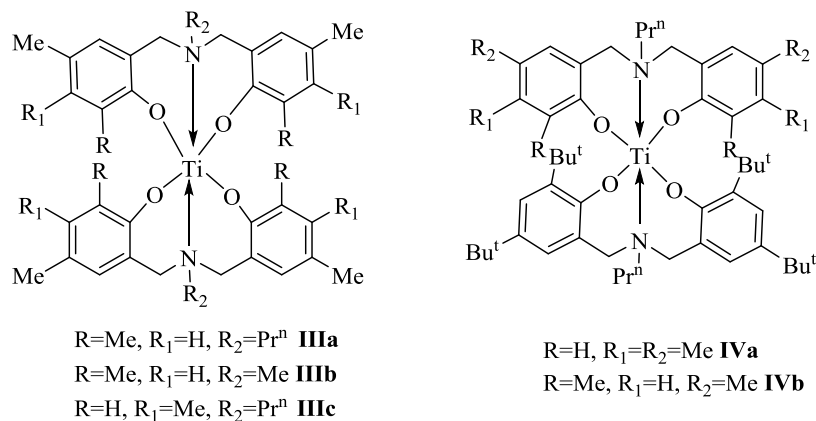
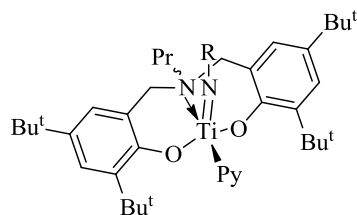


Рис. II

Бислигандные комплексы титана имеют искаженную октаэдрическую геометрию вокруг центрального атома металла. Бис-алкоксидные комплексы титана на основе тридентатных аминобисфенолов **Ia–If** показали себя активными инициаторами полимеризации ϵ -Cl с отличными конверсией и узким индексом полидисперсности получающегося полимера (условия: комнатная температура, 24 часа, загрузка [мономер]: [инициатор] до 300:1). В работе [5] была исследована зависимость между заместителем при амине (Bu^t , Pr^i , Pr^n) и активностью комплексов. Оказалось, что алкильный заместитель оказывает определяющее влияние на скорость полимеризации (первичный алкил > вторичный алкил > третичный алкил), в то время как **Ib** производит низкомолекулярные олигомеры. Повышение температуры до 80 °C позволяет увеличить активность **Ia** и **Ib**, однако приводит к полимерам с более широким PDI. Комплексы **Ia–Ic** оказались неактивны в полимеризации как L-La, так и *rac*-La при различных условиях проведения реакции. Комплексы алюминия **IIb** и **IId** показали высокую активность в полимеризации ϵ -Cl в присутствии VnOH при 50 °C, имеющую «живой» и «неумирающий» характер. Такую же зависимость между скоростью полимеризации и алкильным заместителем при азоте, что и в [5] авторы [2] наблюдали для метильных комплексов алюминия **IIa–IIc**. В то же время для вторичного алкила (**IIa**) характерно сохранение контролируемого характера полимеризации в реакциях с чрезвычайно высоким соотношением мономера к катализатору (до 1000:1, PDI=1.04).

Три имидотитановых комплекса **Va–Vc** были получены при взаимодействии динатриевой соли лиганда с $Ti(NR)Cl_2(Py)_3$ ($R=Bu^t$, 2,6- $C_6H_3Me_2$ или 2,6- $C_6H_3Pr^i_2$) (Рис. III) [6]. Комплексы содержат пятикоординированный атом титана с тригонально-бипирамидальной геометрией и находятся в растворе в виде двух изомеров (C_s - симметрия). Структуры этих соединений отличаются конформацией шестичленных хелатных циклов: в одном случае *n*-пропильный заместитель находится в положении *син*-по отношению к $Ti=N_{имид}$, а в другом – в положении *анти*-.



$R=Bu^t$, **Va**
 2,6- $C_6H_3Me_2$ **Vb**
 2,6- $C_6H_3Pr^i_2$ **Vc**

Рис. III

Авторы [7] синтезировали алюминиевые комплексы, содержащие тридентатный редокс-активный лиганд бис(3,5-ди-трет-бутил-2-фенол)амин ($[ONHO]H_3$) (Схема I). $AlCl_3$ и $AlBr_3$ подвергали взаимодействию с дважды депротонированной формой лиганда, при этом получили комплексы **Vla–Vlb**. Согласно данным РСА, **Vlb** имеет псевдо-тригонально-бипирамидальную геометрию атома алюминия.

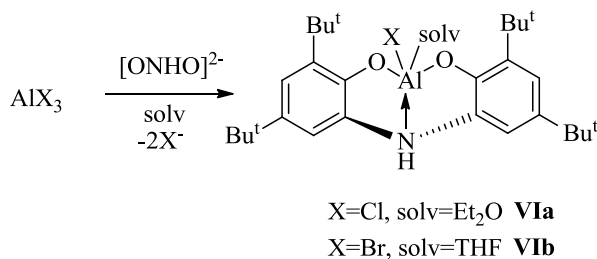


Схема I

2.1.2. Бисфенолы, биснафтолы, содержащие гетероцикл

Пиридинбисфенолы и пиридинбиснафтолы были использованы для синтеза комплексов титана общей формулы $LTiVn_2$, $LTi(OPr^i)_2$ (Рис. IV, схемы II, III) [8–12]. Реакция протонолиза $TiVn_4$ проводится в толуоле, бензоле, при небольшом охлаждении,

или эфире, протекает довольно быстро и позволяет получить целевые гетеролептические комплексы с высокими выходами, в случае с $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ иногда требуется нагревание. Авторами [8] также показана возможность получать гомолептические комплексы (**XIVa**), однако реакция идет при повышенной температуре ($60\text{ }^\circ\text{C}$).

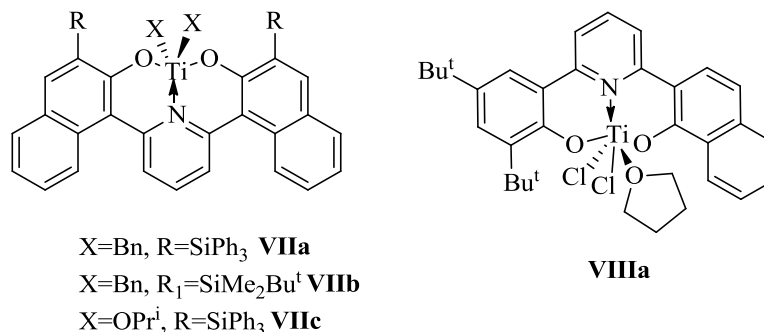


Рис. IV

Авторы [11] также получили комплексы титана (**XIIIa**, **XIIIb**, **Xa**), содержащие другие группы при титане ($\equiv\text{NPh}$, $\equiv\text{NBu}^t$, NMe_2), используя реакцию метатезиса между ($\text{TiCl}_2(\text{HNMe}_2)_2(\text{NPh})$, $\text{TiCl}_2(\text{Py})_2(\text{NBu}^t)$) и дикалиевой солью лиганда $(\text{ONO})\text{K}_2$ или $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ и $(\text{ONO})\text{K}_2$ (**Xa**). Пиридин-стабилизированный дихлоридный комплекс $(\text{ONO})\text{TiCl}_2(\text{Py})$ (**XIIb**) был синтезирован с помощью аминолиза $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ соответствующим лигандом с последующей обработкой избытком пиридина. При отсутствии пиридина получается $(\text{ONO})\text{TiCl}_2(\text{HNMe}_2)$ (**XIIa**), хотя этот комплекс теряет некоторую часть HNMe_2 с образованием смеси $(\text{ONO})\text{TiCl}_2$ и $(\text{ONO})\text{TiCl}_2(\text{HNMe}_2)$ при обработке. Авторы [11] не смогли синтезировать комплексы $(\text{ONO})\text{TiCl}_2$ -типа посредством солевого метатезиса TiCl_4 или $\text{TiCl}_4(\text{ТГФ})_2$ с $(\text{ONO})\text{K}_2$, хотя в работе [9] сообщают об успешно синтезированном таким путем хлоридном комплексе титана **XIa**.

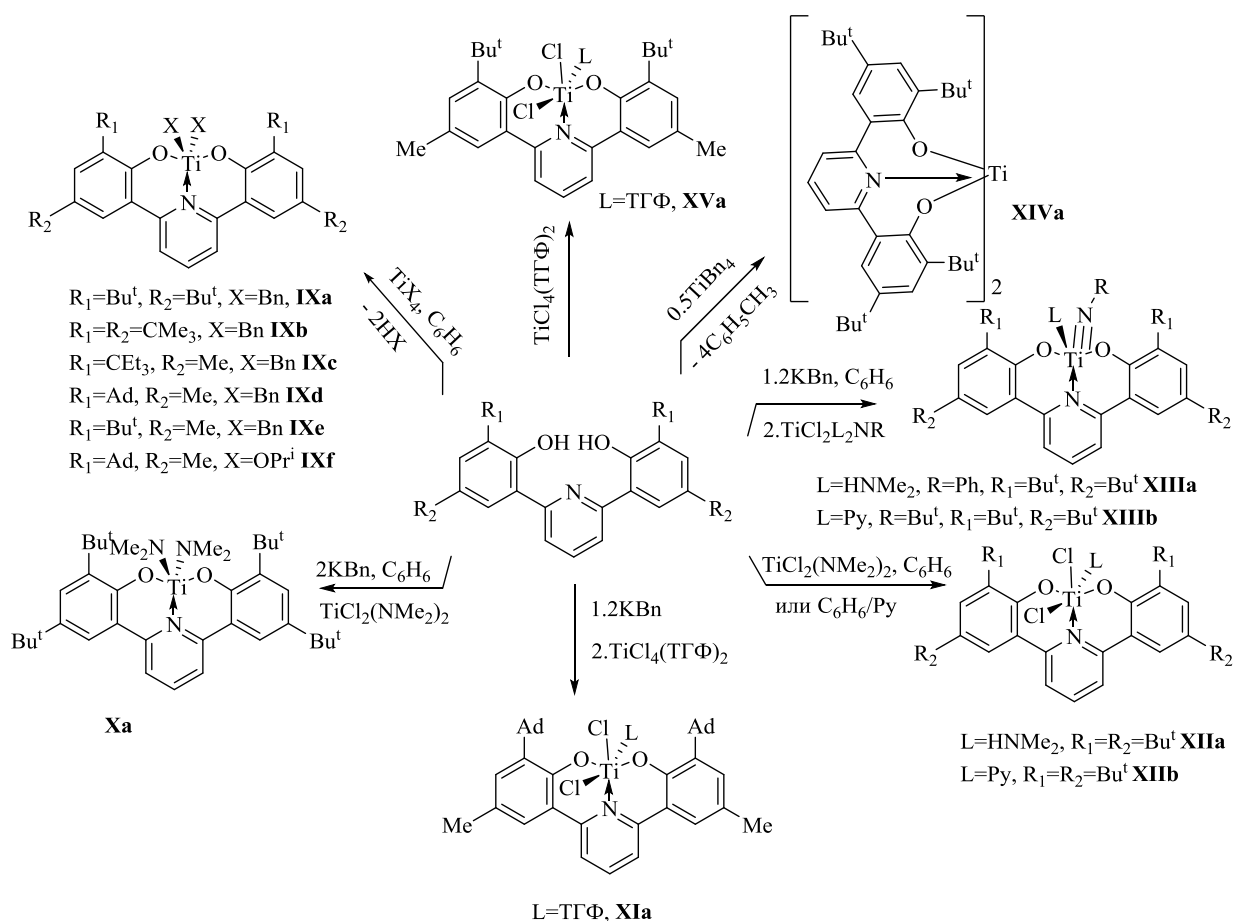


Схема II

Авторам [12] также удалось получить хлоридные комплексы титана **VIIIa** и **XVa** при реакции свободных лигандов с $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{TГФ})_2$ в смеси $\text{Et}_2\text{O}/\text{TГФ}$. Обработка комплекса **XIIIa** 1% Na/Hg в атмосфере этилена приводит к аддукту $(\text{ONO})\text{Ti}(\text{HNMe}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**XVIa**) (Схема III).

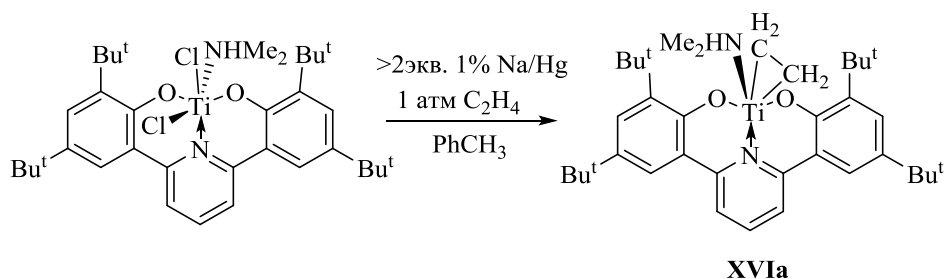


Схема III

Для некоторых комплексов были получены данные РСА и определено состояние в растворе. Данные суммированы в таблице:

Таблица I

Комплекс	Раствор	Твердая фаза
IXb	C_{2v} или быстрый обмен	ТБП ^o , C_2
IXc	C_{2v} или быстрый обмен	ТБП, C_2
IXf	— ^a	псевдо-ТБП, C_2
IXd	C_{2v} или быстрый обмен	— ^a
IXe	C_{2v} или быстрый обмен	— ^a
VIIa	— ^a	ТБП, C_2
VIIb	$C_2(\text{рац}) + C_s$ или мезо-	ТБП, C_2
IXa	— ^a	ТБП, C_2
Xa	— ^a	ТБП, C_s
XIIb	— ^a	ТБП, C_s

—^a отсутствует информация, ^o тригональная бипирамида

При переходе от пиридинового к хинолиновому фрагменту в лиганде в реакции с $TiBn_4$ ожидаемый дибензильный титановый комплекс оказывается нестабильным и конечным продуктом является монобензильный комплекс (**XVIIa**) и, кроме того, происходит присоединение второй бензильной группы к хинолиновому фрагменту [13]. В соединении **XVIIa** КП атома металла – искаженный тетраэдр (Схема IV).

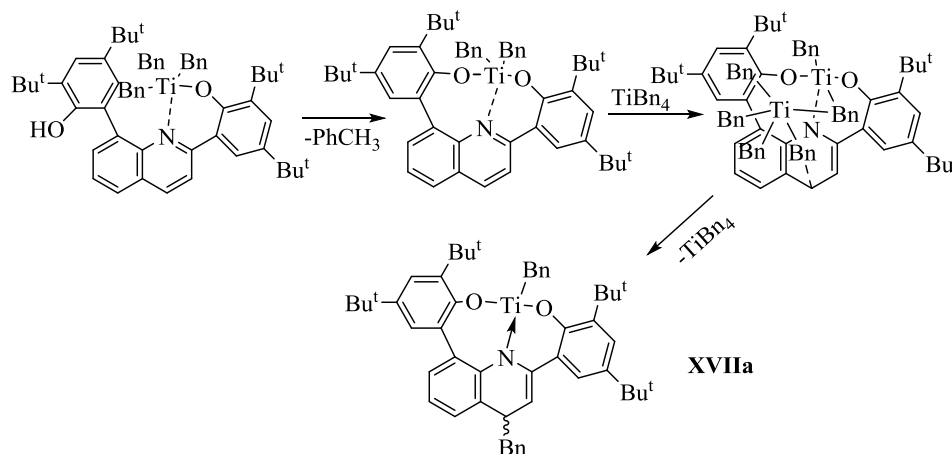


Схема IV

Комплексы алюминия **XIXa**, **XIXb**, **XIXc** были получены из метильного комплекса **XVIIa** реакцией с α или β -гидроксиэфирами (Схема V) [14]. Комплекс **XVIIIa** был получен при реакции свободного лиганда с $AlMe_3$. Комплекс **XIXb** по данным РСА имеет

искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию. В одной из двух независимых молекул имеют место слабые взаимодействия ($\sim 2.6\text{--}2.8 \text{ \AA}$) между π -системой и атомом водорода группы R_1 .

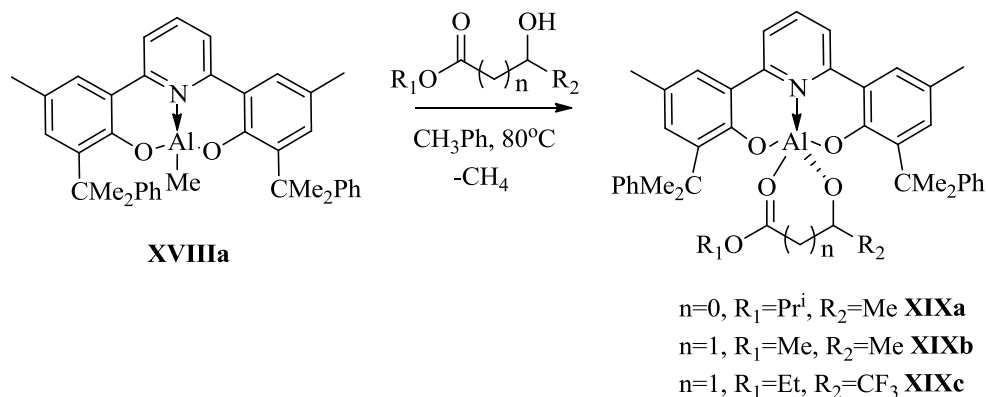


Схема V

Для полимеризации с использованием этих комплексов требовалось нагревание (выше 80°C), полимеризация протекала контролируемо (загрузка $[rac\text{-LA}]_0/[(S) - \text{XIXa}] = 100$, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 17 \text{ ч}$; конверсия = 20%; $M_{\text{теор}} = 2880 \text{ г/моль}$; молекулярная масса, $M_{\text{гпк}} = 2740 \text{ г/моль}$; $PDI(M_w/M_n) = 1.15$), ($P_r = 0.5$).

Реакция пиридинбис(нафтоловых) лигандов с 1.2 экв. $AlMe_3$ в толуоле при 80°C или в Et_2O при 20°C дает селективно соответствующие метильные комплексы алюминия **XXa**, **XXb**, из которых затем могут быть получены комплексы **XXIa–XXId** (Схема VI) [15].

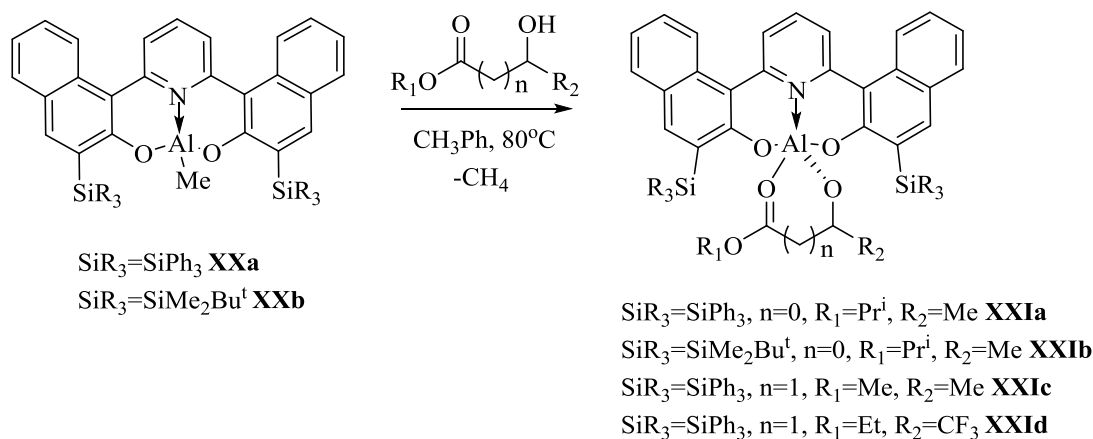


Схема VI

Авторы [15] также получили изопропоксидный комплекс алюминия **XXIIa**, используя либо реакцию алкоголиза метильного комплекса **XXa** Pr^iOH или длительное нагревание

лиганда **A** с $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ (Схема VII). Реакция лиганда **A** с $\text{MeAl}(\text{OPr}^i)_2$ приводит только к комплексу **XXa**.

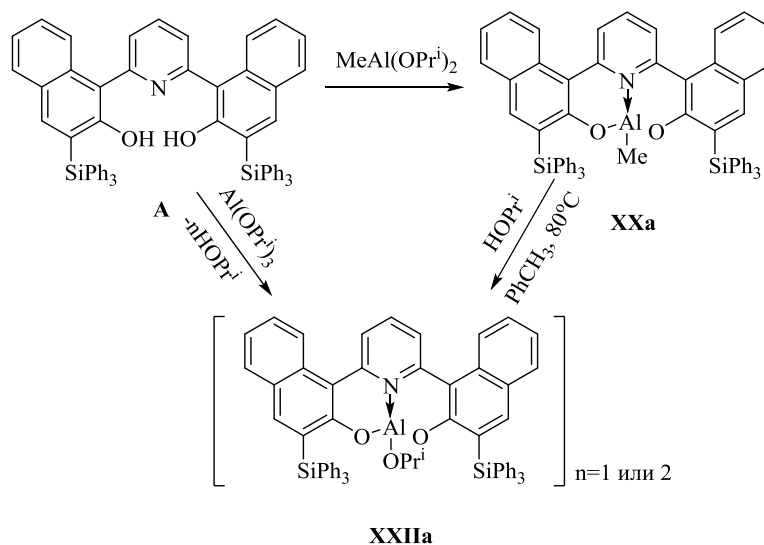


Схема VII

Комплексы **XXa**, **XXb** мономерны в растворе и твердой фазе (C_s симметрия), при этом атомы алюминия находятся в искаженной тетраэдрической геометрии. Для комплексов **XXIa–XXId** установлено, что они также мономерны (C_1 симметрия) и находятся в тригонально-бипирамидальном окружении, и, по-видимому, координация карбонильной группы наблюдается также и в растворе, что приводит к формированию пяти- или шестичленных металациклов. Здесь также имеют место стабилизирующие $C-H \cdots \pi$ взаимодействия. Все изученные в полимеризации *rac*-La комплексы оказались умеренно активны при нагревании ($60 - 80^\circ \text{C}$) в толуоле: для **XXa** только в сочетании с Pr^iOH и для комплексов **XXIa**, **XXIa–XXIc** наблюдается низкий PDI и хорошее соответствие между $M_{\text{теор}}$ и $M_{\text{гпх}}$ для получающихся полимеров. Комплексы дают гетеротактические полимеры ($P_r=0.53-0.61$). Несмотря на то, что в целом данные комплексы малоактивны в ROP, они могут служить удобной моделью для изучения механизма этого процесса.

2.1.3. Пиридиновые спирты

Дихлоридные и диизопропоксидные комплексы титана на основе пиридиндиолов привлекли внимание нескольких научных групп (Схема VIII) [16–19]. Непосредственное получение хлоридных комплексов на основе тетрафенилзамещенного лиганда **B** с использованием $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ приводит к смеси соединений (бислигандного и дихлоридного комплекса) [19].

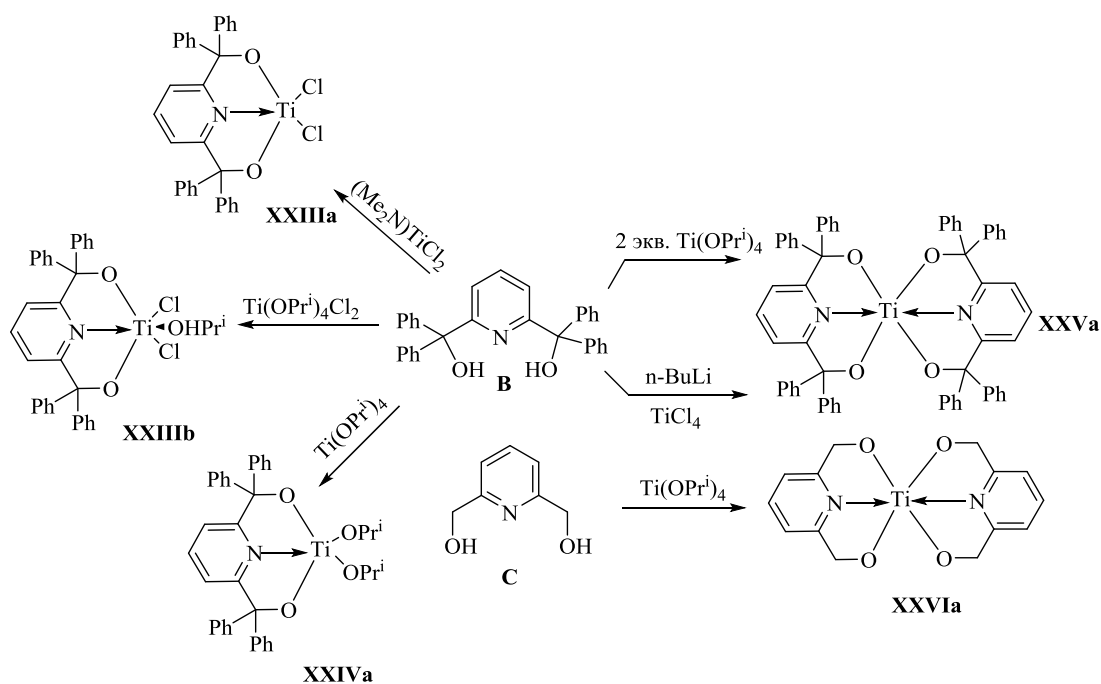


Схема VIII

Не подходит также и способ, включающий литиирование и последующее взаимодействие с $TiCl_4$, так как по данным [18, 19] приводит к бислигандному комплексу **XXVa** (в твердой фазе КП атома титана – искаженный октаэдр с *транс*- расположением двух атомов азота) или к смеси дихлоридного комплекса с би- или триядерными комплексами. Авторы [18] выяснили также, что подход, включающий переметаллирование димагниевого соли лиганда **B** с помощью $TiCl_4$ также не является предпочтительным. В то же время, при использовании в качестве реагентов $(Me_2N)_2TiCl_2$ или $(OPr^i)_2TiCl_2$ дихлоридные комплексы могут быть селективно получены (при использовании второго реагента в **XXIIIb** происходит координация Pr^iOH по атому титана, формируя октаэдрическое окружение, а атомы хлора находятся в *цис*-позиции).

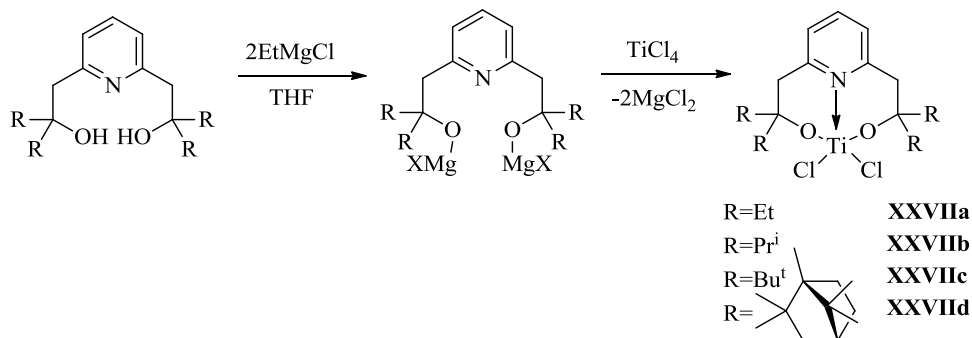


Схема IX

Авторы [16, 17] сообщают о синтезе ряда комплексов RTiCl_2 **XXVIIa–XXVIIId**, **XXVIIIa** на основе пиридиновых диспиртов с бóльшим числом атомов углерода в структуре с использованием EtMgCl или Me_3SiCl (Схемы IX, X).

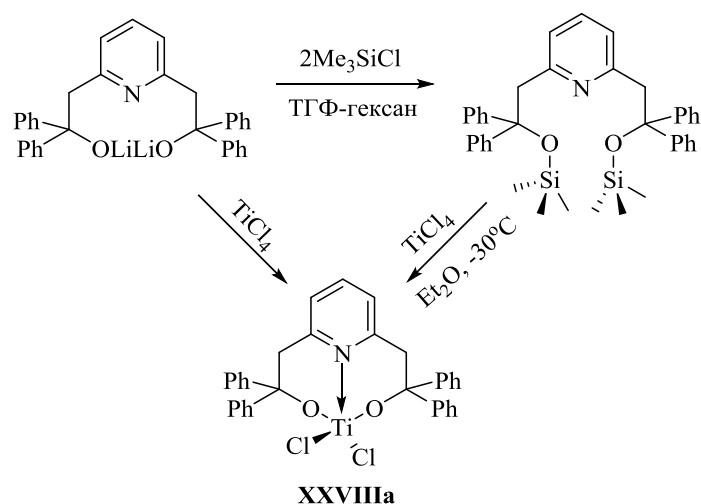


Схема X

Лиганд **C**, не содержащий объемных заместителей при атоме кислорода, при реакции с $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ дает только бислигандное производное **XXVIa**, а лиганд **B** образует изопророксидный комплекс как основное соединение. Авторы [18] также провели контролируемый гидролиз изопророксидного комплекса и получили комплекс **XXIXa** с мостиковым атомом кислорода (Рис. V). В этом комплексе оба пятикоординированные атомы титана находятся в искаженной тригонально-бипирамидальной геометрии, при этом экваториальная плоскость образована атомом азота, изопророксидной группой и μ^2 -атомами кислорода.

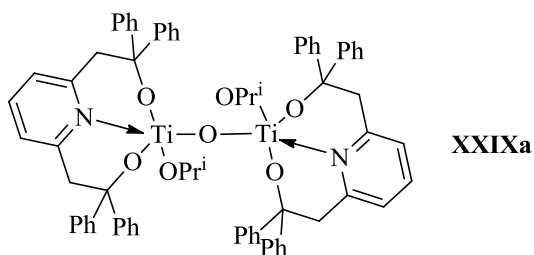


Рис. V

В диссертации [20] сообщается о синтезе ряда новых комплексов алюминия на основе замещенных пиридиндиолов, содержащих различные группы при алюминии (Cl, OMe,

Me). Метильные комплексы алюминия **XXXIa–XXXIc** были получены путем обработки лигандов 1 эквивалентом AlMe_3 при -30°C (Схема XI).

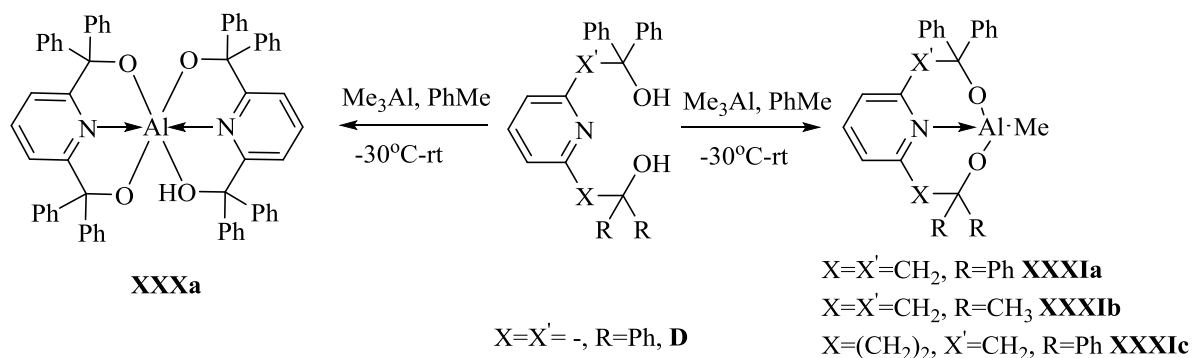


Схема XI

При взаимодействии тетрафенилзамещенного лиганда **D** с 1 или 2 эквивалентом AlMe_3 образуется необычный комплекс **XXXa** октаэдрической геометрии. Автор предлагает альтернативный удобный синтетический путь – реакцию переметаллирования между гермиленом **E** и AlMe_3 , которая является более предпочтительной из-за большего выхода и чистоты получаемого продукта (Схема XII):

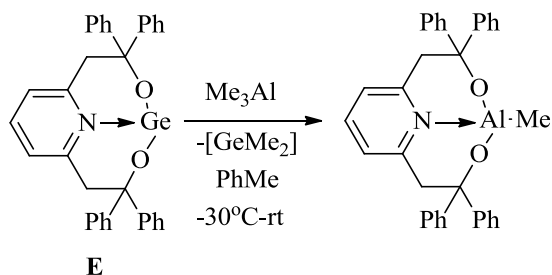


Схема XII

Метильный комплекс алюминия **XXXIb** оказался димерным в твердой фазе (КП – искаженная тригональная бипирамида). Алкоксидный комплекс алюминия **XXXIIa** был синтезирован с помощью реакции перереалкоксилирования между Me_2AlOMe или Al(OMe)_3 и соответствующим лигандом (Схема XIII). Прямое введение алкоксидной группы через MeOH (в отличие от метильных комплексов алюминия на основе аминокислот) оказалось неэффективным.

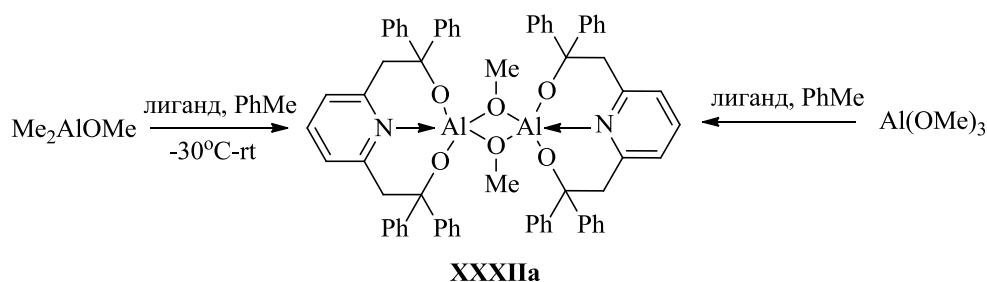


Схема XIII

Соединение **XXXIIa** в твердой фазе димерно, димеризация осуществляется за счет OMe групп. Авторы, кроме того, получили хлоридные комплексы алюминия **XXXIIIa–XXXIIIc** путем замещения метильной группы под действием хлорирующих агентов (GeCl_4 , $\text{GeCl}_2 \cdot \text{диоксан}$) (Схема XIV).

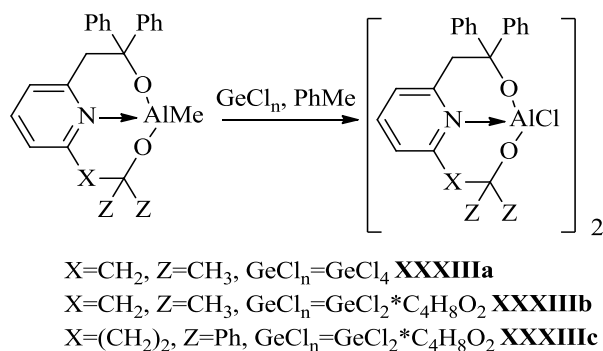


Схема XIV

Соединения **XXXIa–XXXIc** были использованы в качестве инициаторов в ROP L-La и показали умеренную активность с контролируемым характером (80°C , толуол, загрузки $[\text{L-La}]:[\text{Инициатор}]:[\text{BnOH}]=50:1:2$). Их активность меняется в следующем порядке: **XXXIa** > **XXXIb** > **XXXIc**.

2.1.4. Основания Шиффа

Серия алюминиевых комплексов на основе ONO-тридентатных лигандов – оснований Шиффа на базе хиральных и ахиральных аминоспиртов и аминокислот **XXXIVa–XXXIVd**, **XXXVIa–XXXVIe**, **XXXVIIa**, **XXXVIIb** – была синтезирована при взаимодействии соответствующих лигандов с AlEt_3 (Схемы XV, XVI, XVII) [21, 22]. Для одного из комплексов (**XXXIVb**) авторы также показали возможность замещения этильной группы на OВn группу при действии BnOH с образованием комплекса **XXXVa**. Исследованные методом PCA комплексы (**XXXIVa**, **XXXIVd**, **XXXVa**, **XXXVIb**)

оказались димерными (КП – искаженная тригональная бипирамида). Для комплексов на основе хиральных спиртов наблюдается *цис*-расположение Et (или OBn) групп, в то же время для комплексов на основе ахиральных спиртов в зависимости от температуры возможна кристаллизация как *цис*-, так и *транс*- изомера. Комплексы **XXXIVa–XXXIVd**, **XXXVIa–XXXVIe**, **XXXVIIa**, **XXXVIIb** были испытаны в ROP *rac*-La и L-La при 70°C в толуоле и показали умеренную активность.

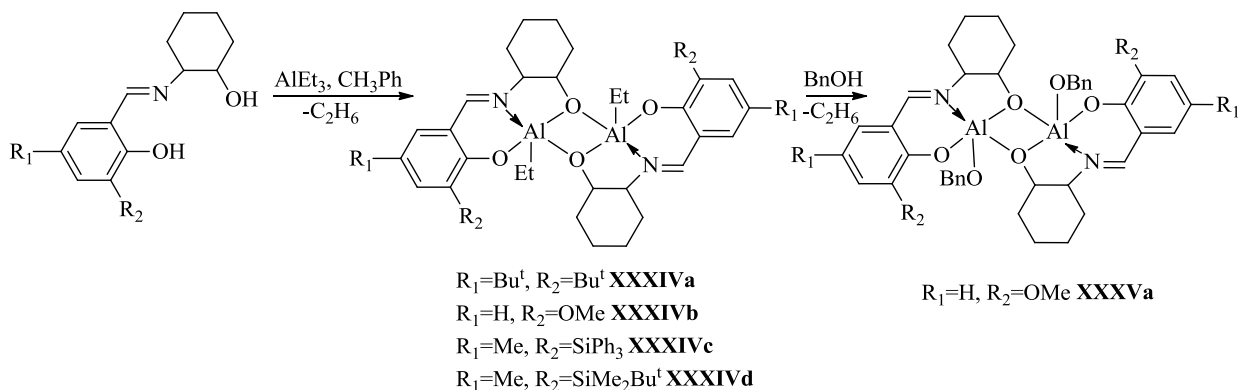


Схема XV

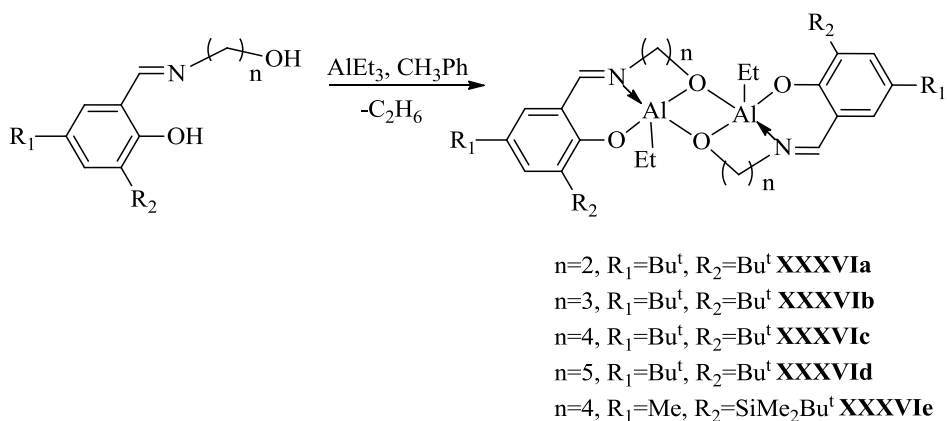


Схема XVI

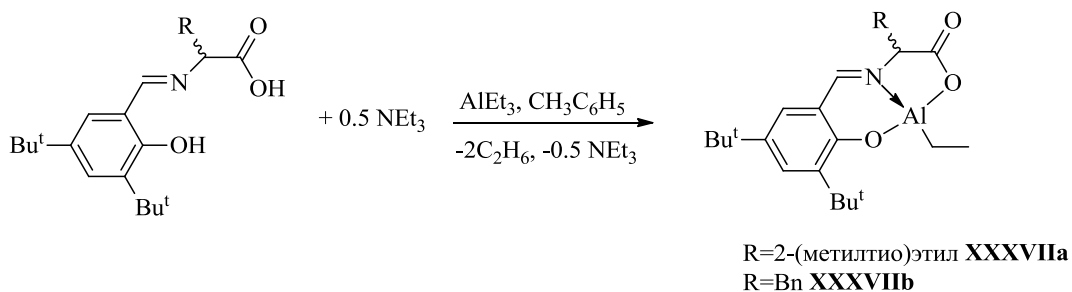


Схема XVII

Авторы отмечают следующие закономерности: в серии алюминиевых комплексов **XXXIVa–XXXIVd**, когда заместители (R^2) в феноксидной части лиганда увеличивались в размерах ($R^2 = \text{SiPh}_3$) или являлись более электронодонорными ($R^2 = \text{OMe}$), скорость полимеризации уменьшалась. В серии комплексов **XXXVIa–XXXVIe** увеличение заместителя R^2 приводит к увеличению изотактичности P_m . Комплекс **XXXVIc** как наиболее оптимальный по критериям активности и селективности, затем был исследован в ROP ϵ -CL (конверсия = 99%; время – 15 ч, толуол, 70°C, $M_n, \text{теор} = 5649$ г/моль; $M_n, \text{гпх} = 2356$ г/моль; $\text{PDI}(M_w/M_n) = 1.75$).

В работе [23] была осуществлена стереоселективная контролируемая полимеризация с раскрытием цикла D, L-лактида и L-La с использованием комплексов алкоксида алюминия в качестве инициаторов. Лиганды реагируют с изопропоксидом алюминия $[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3]$ при длительном нагревании при температуре 80°C с образованием комплексов, **XXXVIIIa**, **XXXVIIIb**, **XXXIXa**, **XXXIXb** и **XLa** с высокими выходами (Схема XVIII). Их димерное (**XXXIXa**, **XLa**) или мономерное (**XXXVIIIa**) строение в растворе было установлено на основании данных ESI-HRMS, в то время как для комплекса **XXXVIIIb** предполагается даже олигомерное или полимерное строение. На основании данных спектроскопии ^1H комплекс **XXXIXa** образуется в виде одного стереоизомера, соединение **XLa** существует в растворе в виде равновесия стереоизомеров. В твердой фазе соединения изучены не были.

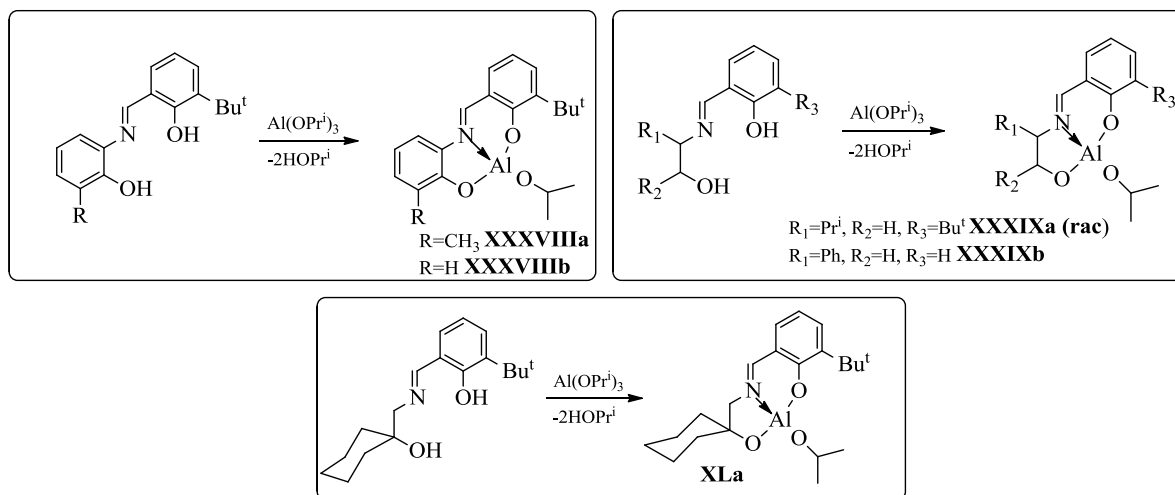


Схема XVIII

В целом, комплексы обладают умеренной активностью (время полимеризации 3–96 ч), в присутствии пиридина как растворителя активность соединений **XXXVIIIa** и **XXXIXa**

увеличивается. P_m варьируется в пределах 0.76–0.92. Низкая активность в полимеризации соединений **XXXVIIIb** и **XLa**, по мнению авторов, вызвана олигомерностью и объемным циклогексильным заместителем, соответственно. На основании данных порошковой дифрактометрии и измерения температуры плавления было установлено образование изотактического стереоблочного полимера. Позже авторы [24] использовали комплексы **XXXVIIIa** и **XXXIXa** для гомо- и сополимеризации ϵ -Cl и *rac*-La. В гомополимеризации ϵ -Cl комплекс **XXXVIIIa** проявил большую активность, чем **XXXIXa**, повышение конверсии до 100% становится возможным при повышении температуры, что отрицательно сказывается на полидисперсности (PDI повышается до 2.4). В результате сополимеризации были получены градиентные (sb-PDLLA-grad-PCL) и блочные сополимеры (sb-PDLLA-block-PCL).

Изопропоксидный комплекс алюминия **XXXIXb** был синтезирован авторами [25]. Было изучено влияние ряда факторов на полимеризацию. В результате были подобраны оптимальные условия для полимеризации *rac*-La (загрузка мономера к инициатору 250:1, 120 °C, время реакции 16 ч).

Комплексы титана, содержащие основания Шиффа в качестве лигандов, представлены достаточно широко. Авторы [26] использовали реакцию между основаниями Шиффа и $Ti(O)(ClO_4)_2$ для синтеза ряда бислигандных комплексов титана (Схема XIX). На основании данных 1H ЯМР спектроскопии установлено *транс*-расположение лигандов.

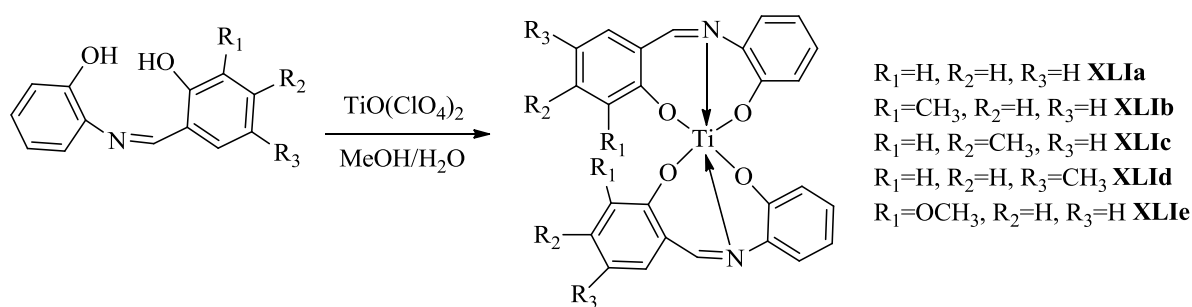


Схема XIX

Для синтеза комплексов титана общей формулы L_2Ti и $LTi(OPr^i)_2$ (L – лиганд) были использованы алкоксииминофенольные лиганды (Схема XX, XXI) [27–31]. Бислигандные комплексы образуются в виде одного или двух изомеров.

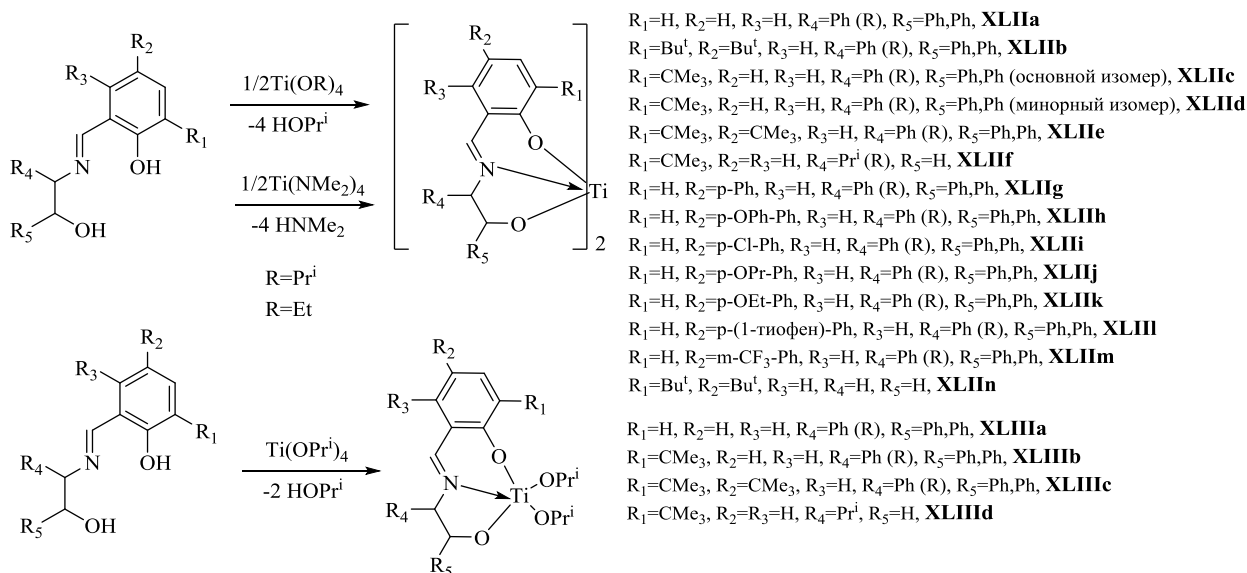


Схема XX

Комплексы **XLIIa–XLII n**, **XLIIIa–XLIII d**, **XLIVa**, **XLVa**, **XLVIa**, **XLVIIa–XLVI c**, **XLVIIIa** были получены при реакции соответствующих лигандов с 1 или 2 эквивалентами $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R}=\text{OPr}^i$, Et) или $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$.

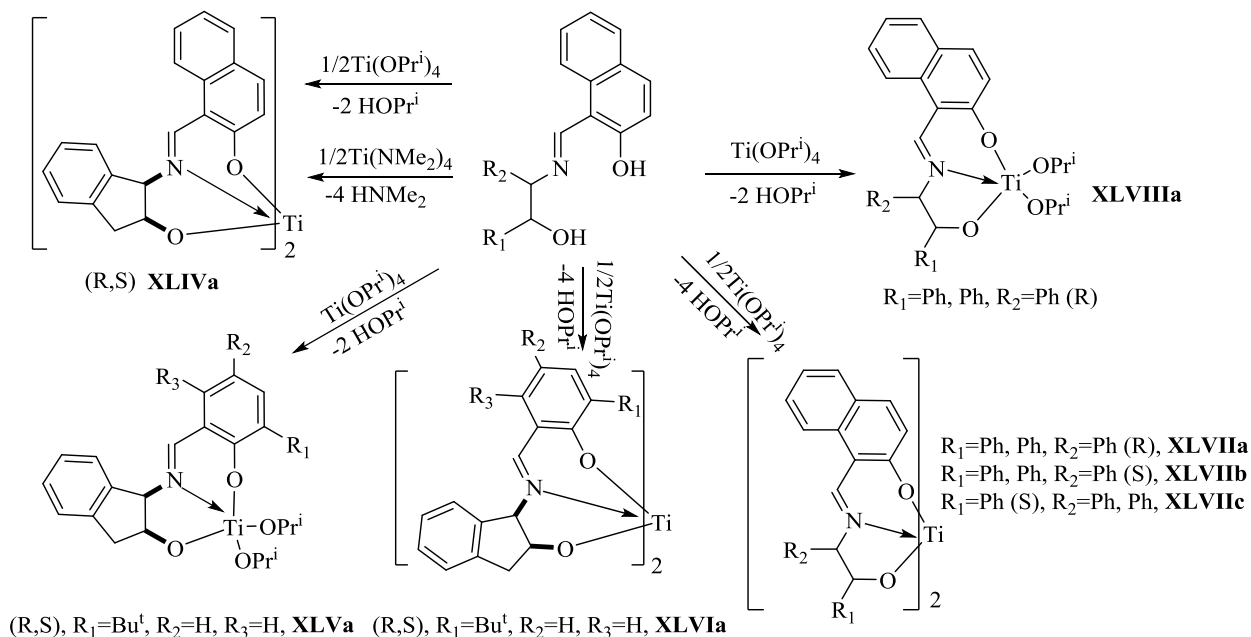


Схема XXI

Реакция комплексов **XLIIc/XLII d** и **XLIIc** с TiCl_4 и TiF_4 позволила синтезировать соединения **XLIXa** и **XLIXb**. Реакция изомерной смеси **XLIIc/XLII d** с $\text{TiCl}_2(\text{OPr}^i)_2$ диастереоселективно приводит к комплексу **La** (Рис. VI).

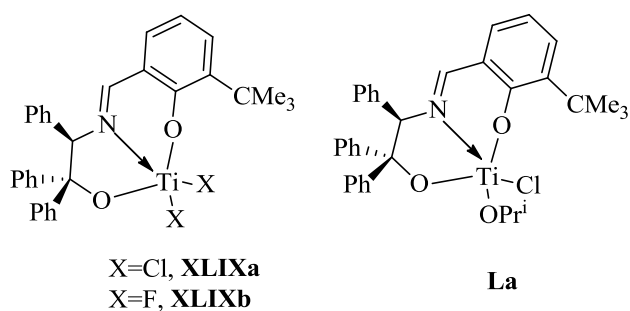


Рис. VI

Комплексы **La** и **ЛIIa** были получены при реакции 2 экв. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ с феноксииминонафтильными лигандами (рацемическим и *S*) (Рис. VII) [32]. В твердой фазе комплексы обладают октаэдрической геометрией, однако в **ЛIIa** иминный атом азота и атом кислорода фенольной части лиганда находятся в *транс*-ориентации (общая симметрия комплекса C_1), в то же время для **La** два фенолятных атома кислорода находятся в *транс*-позиции, обеспечивая общую симметрию C_2 .

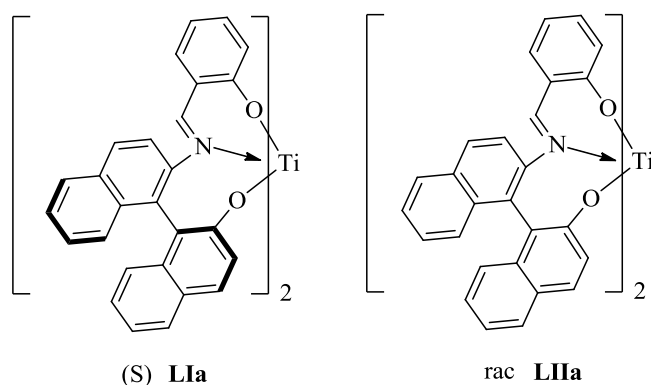


Рис. VII

Комплекс титана **XLIIIa** был изучен с помощью РСА, по данным которого атом титана находится в искаженной октаэдрической геометрии. Для этого комплекса были проведены полимеризационные исследования с использованием *rac*-**La** в качестве мономера (полимеризация проводилась в массе, при температурах 130–160 °С). В ходе полимеризации PDI полимеров варьировалось в пределах от 1.14 до 1.26, также наблюдалось хорошее соответствие между $M_{\text{теор}}$ и $M_{\text{гпх}}$ при загрузках мономера до 2000. Максимальное значение $M_{\text{гпх}}$ ($M_n = 8.80 \times 10^4$ г/моль) было получено при $[\text{Мономер}]_0/[\text{инициатор}]_0/[\text{ВпОН}]_0 = 1600/1/2$ в течение 16 ч при 160 °С, и полученные полимеры – гетеротактические.

Авторы [33] наблюдали образование разных типов комплексов в зависимости от структуры лиганда (Рис. VIII):

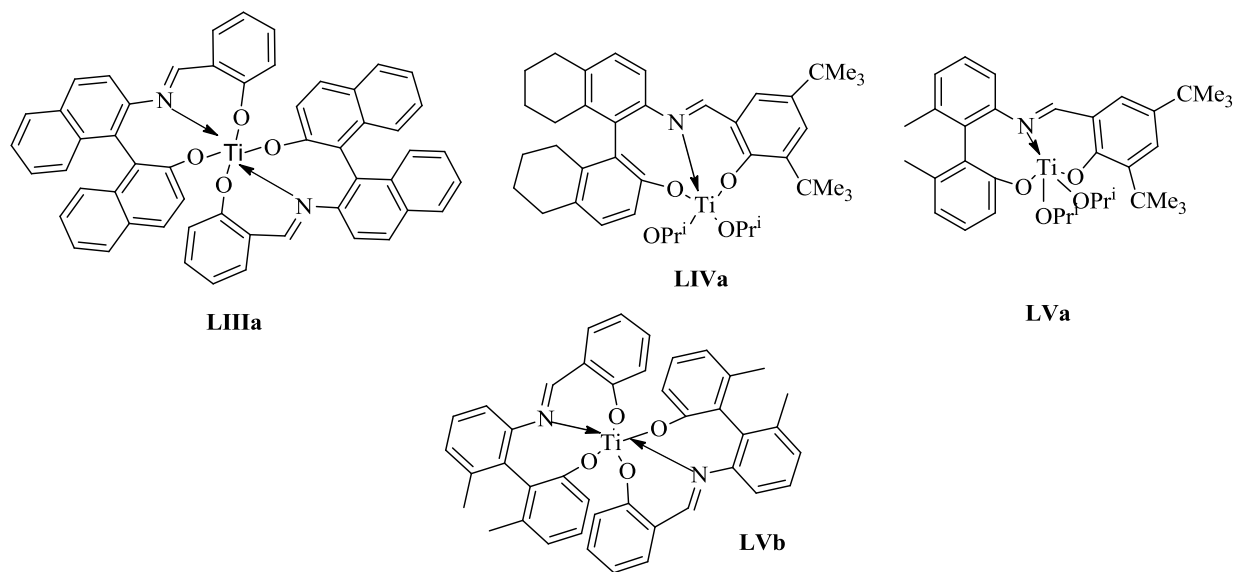


Рис. VIII

Бислигандные комплексы или смесь моно- и бислигандного были получены с использованием стерически незатрудненных лигандов, в то время как комплексы вида $\text{LTi}(\text{OPr}^i)_2$ были получены с использованием более стерически затрудненных лигандов. Нагревание комплекса **LVa** приводит к бислигандному комплексу **LVIIa** (Схема XXII).

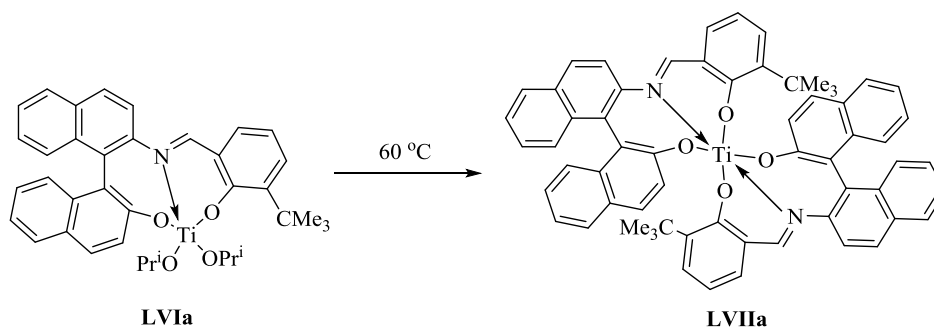


Схема XXII

На основании данных РСА бислигандные комплексы содержат атом титана с КП – искаженным октаэдром (*цис*-расположение атомов азота в лиганде для **LIIIa**, **LVIIa**, **LVb**), изопропоксидные комплексы содержат атом титана в искаженной тригонально-бипирамидальной геометрии.

Авторы [34], кроме того, направлены синтезировали бислигандные комплексы **LVIIIa** и **LVIIIb**, используя соотношение лиганд: $Ti(OPr^i)_4=2:1$ (Рис. IX). По данным РСА комплексы имеют разную координацию лигандов вокруг атома титана: для **LVIIIa** – *mer*, а для **LVIIIb** – *fac*.

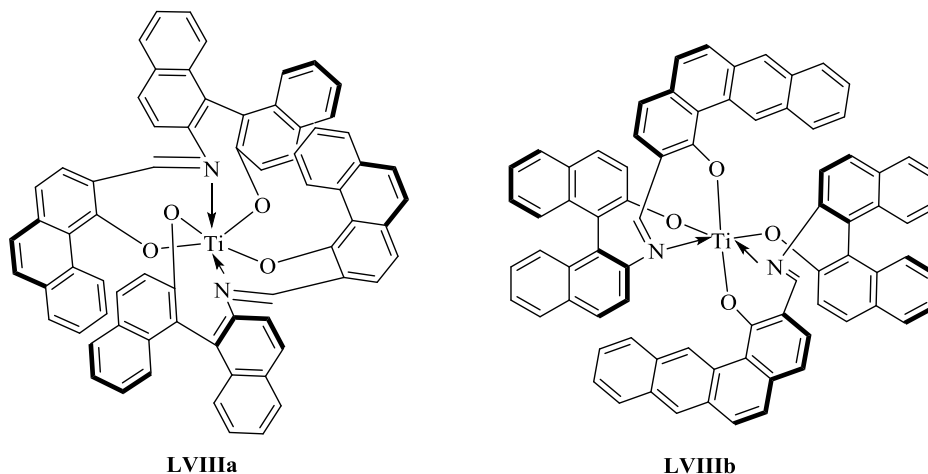


Рис. IX

Авторы [35] получили комплекс **LIXa**, заменив изопропоксидные группы с помощью 3,5-ди-трет-бутилсалициловой кислоты (Схема XXIII).

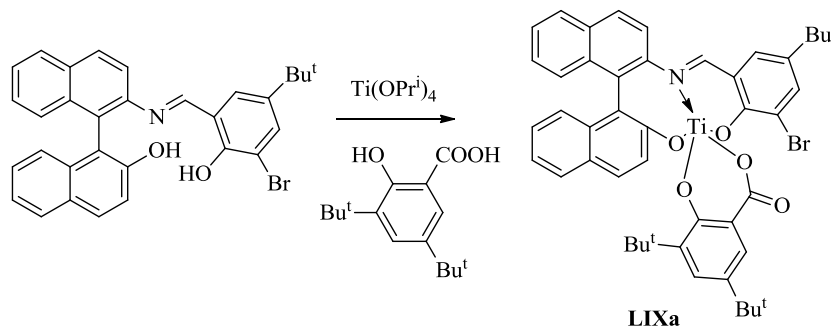


Схема XXIII

Комплексы титана **LXa** и **LXb**, содержащие циклопентадиенильную и хлоридную группы при атоме титана, были получены при реакции динатриевой соли лиганда с $SrTiCl_3$ [36]. Данные комплексы, если считать циклопентадиен за одно координационное место, имеют атом титана в искаженном квадратно-пирамидальном окружении (Схема XXIV).

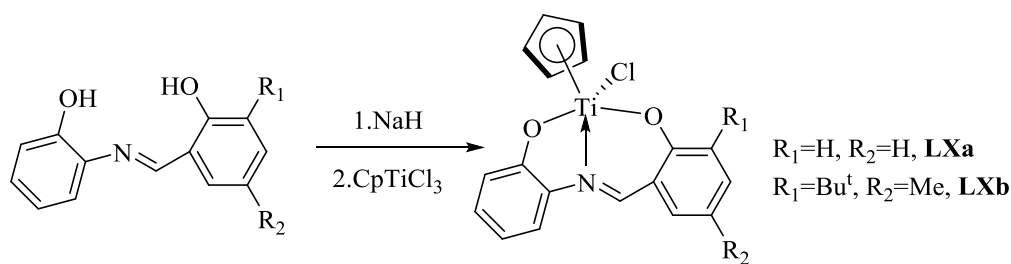


Схема XXIV

Известен также ряд комплексов титана с пентаметилциклопентадиенильной и метильной группой при атоме титана (**LXIa–LXIc**) [37]. Их реакция с изонитрилом дает соединения **LXIIa, LXIIb**, а с HOTf – **LXIIIa, LXIIIb** (Схема XXV).

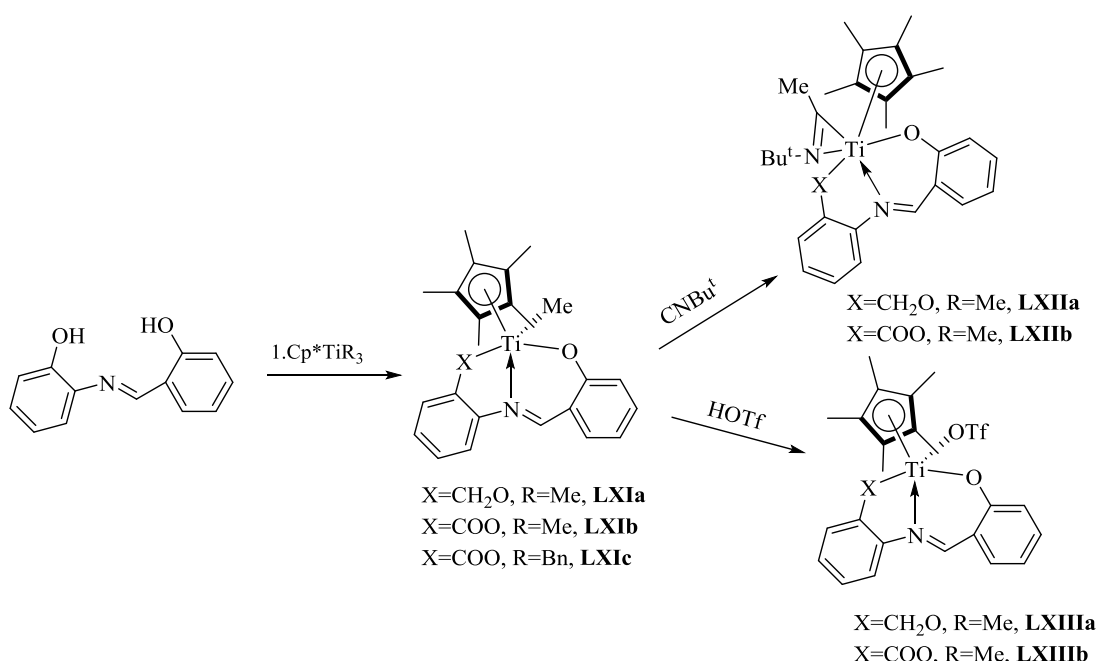


Схема XXV

Тип образующегося комплекса при реакции феноксииминоиданольных лигандов с $TiCl_4$ зависит от выбранного растворителя: в ТГФ образуются дихлоридные комплексы с координированной молекулой ТГФ, в то же время использование Et_2O в качестве растворителя приводит к трихлоридному комплексу (в обоих комплексах в твердой фазе атом титана имеет искаженную октаэдрическую геометрию) (Схема XXVI) [38].

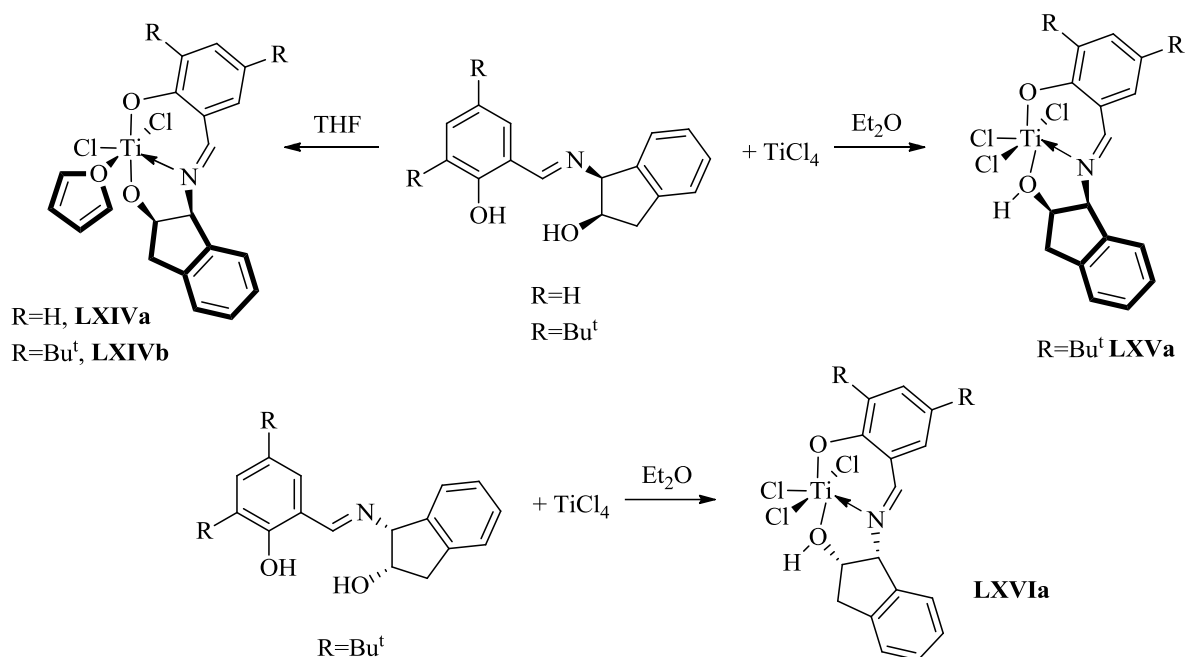


Схема XXVI

Комплексы **LXIVa**, **LXIVb**, **LXVa**, **LXVIa** были исследованы в полимеризации L-La: использовались загрузки мономера от 50 до 250 и температура – 100 °С. Полимеризация носила контролируемый характер ($\text{PDI}=1.17\text{--}1.33$), по истечении 10 ч конверсия варьировалась от 50 до 100%. $M_{n(\text{гпх})}$ во всех экспериментах была ниже $M_{\text{теор}}$, что, по мнению авторов, связано с ростом двух полимерных цепей на один металлический центр и протеканием внутримолекулярной переэтерификации. Применение смеси энантиомерных катализаторов **LXVa**, **LXVIa** в полимеризации *rac*-La приводит преимущественно к атактическому полимеру.

Хлоридные комплексы титана были получены при взаимодействии лигандов или дилитиевых производных лигандов с TiCl_4 (Схема XXVII) [39, 40]. При проведении реакции в ТГФ или при реакции лиганда с $\text{TiCl}_4(\text{ТГФ})_2$ возможно получить комплексы с координированной по атому титана молекулой ТГФ. В зависимости от заместителей полученные комплексы мономерны ($\text{КЧ}=5$, КП – искаженная квадратная пирамида) или димерны (КП – искаженный октаэдр). Бислигандный комплекс титана **LXVIIa** (КП – искаженный октаэдр) был получен при взаимодействии 2 эквивалентов лиганда с TiCl_4 .

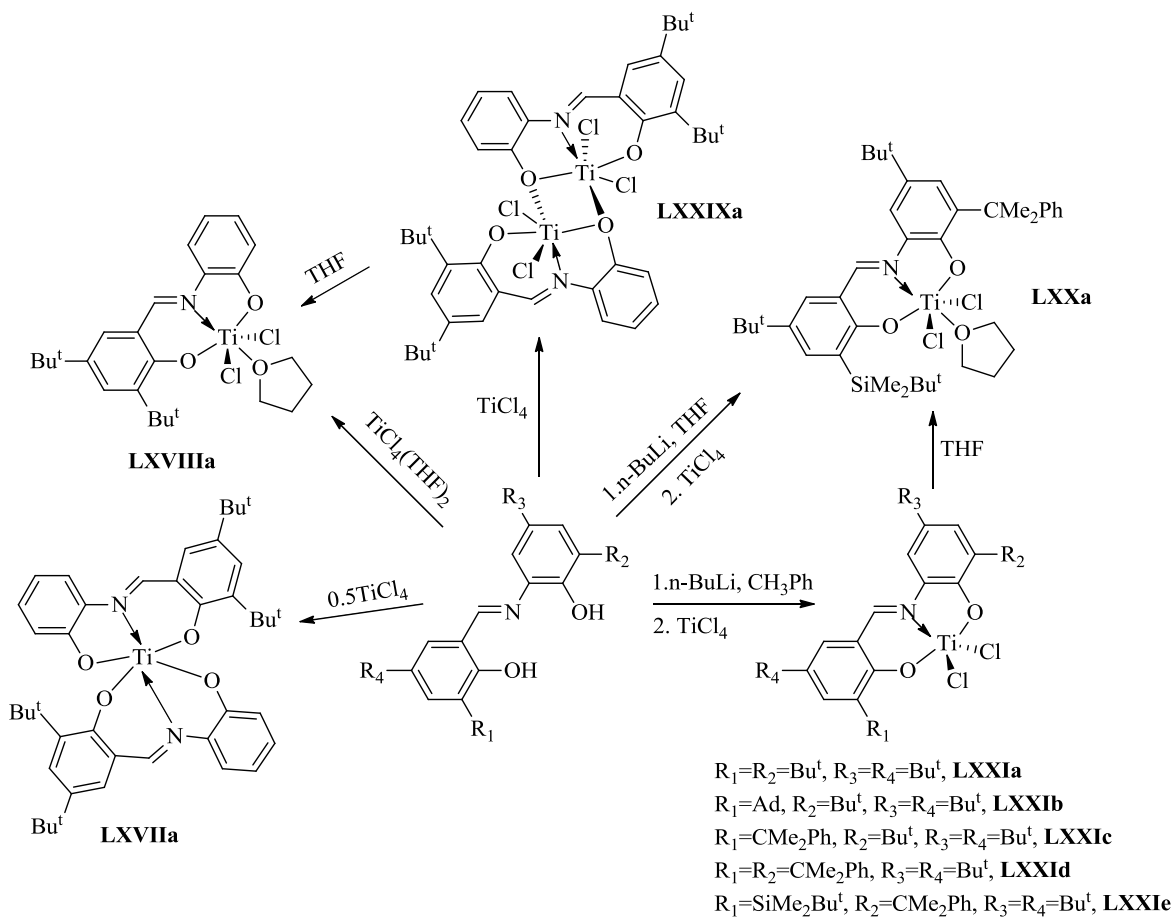
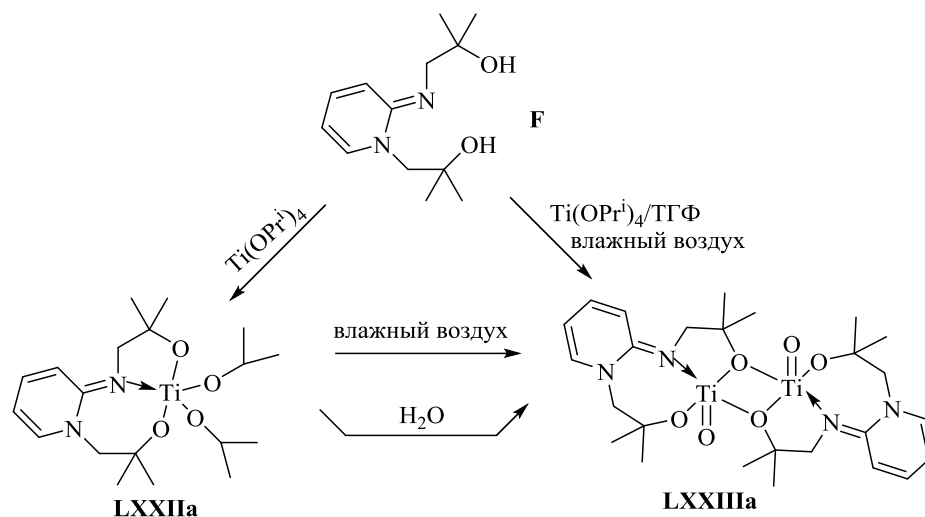


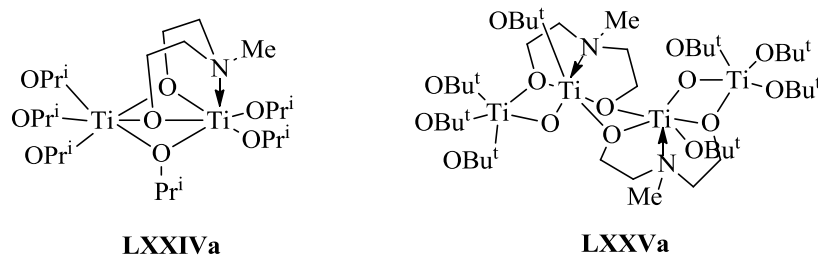
Схема XXVII

Мономерный диизопропоксидный комплекс **LXXIIa** был получен по реакции переоалкоксилирования между эквимольными количествами $Ti(OPr^i)_4$ и лиганда **F**. Из него может быть получен димерный титанильный комплекс **LXXIIIa** двумя путями: обработкой его водой или при контакте с влажным воздухом. Кроме того, титанил может быть получен при обработке смеси $Ti(OPr^i)_4$ и лиганда в ТГФ влажным воздухом (Схема XXVIII). Оба комплекса по данным РСА имеют атом титана с КЧ=5 в квадратно-пирамидальном окружении [41].



2.1.5 Аминодиспирты

Реакция незамещенного диэтанолamina с $Ti(O^iPr)_4$ и $Ti(OBu^t)_4$ приводит к образованию несимметричного дититанового аддукта **LXXIVa** (состояние в растворе: равновесие – разрыв связи N-Ti и в твердой фазе – оба атома титана имеют октаэдрическое окружение) и аддукта **LXXVa** (Рис. X) [42, 43]:



Аддукт **LXXVa** содержит атомы титана в разной геометрии: пятикоординированный в искаженной бипирамидальной геометрии и гексакоординированный, геометрия которого приближается к тригональной антипризме.

На основе незамещенного диэтанолamina также известно 4 комплекса, димерных в твердой фазе (Рис. XI) [44]. Все они содержат гексакоординированный атом титана (КП атома титана – октаэдр, при этом диэтанолamin находится в меридиональной позиции, и димеризация осуществляется за счет μ_2 -координации алкоксидной части диэтанолamina).

В растворе при комнатной температуре комплексы **LXXVIa** и **LXXVIIa** димерны, а **LXXVIIIa** и **LXXIXa** находятся в равновесии мономер – димер.

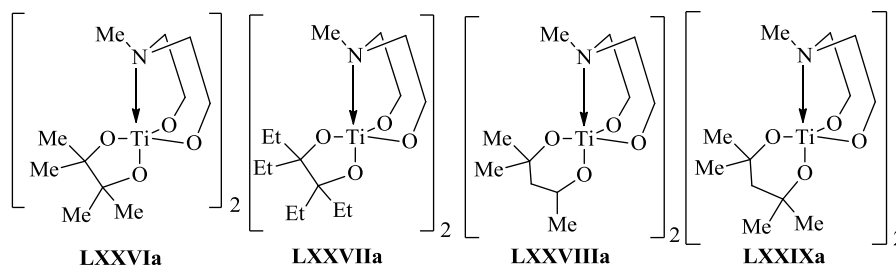


Рис. XI

В работе [45] авторы обнаружили, что диалканоламины легко вступают в реакцию с эквимолярным количеством $Ti(OPr^i)_4$ при комнатной температуре в хлороформе или растворе толуола с образованием соответствующих титаноканов **LXXXa–LXXXc** с высокими выходами (Схема XXIX).

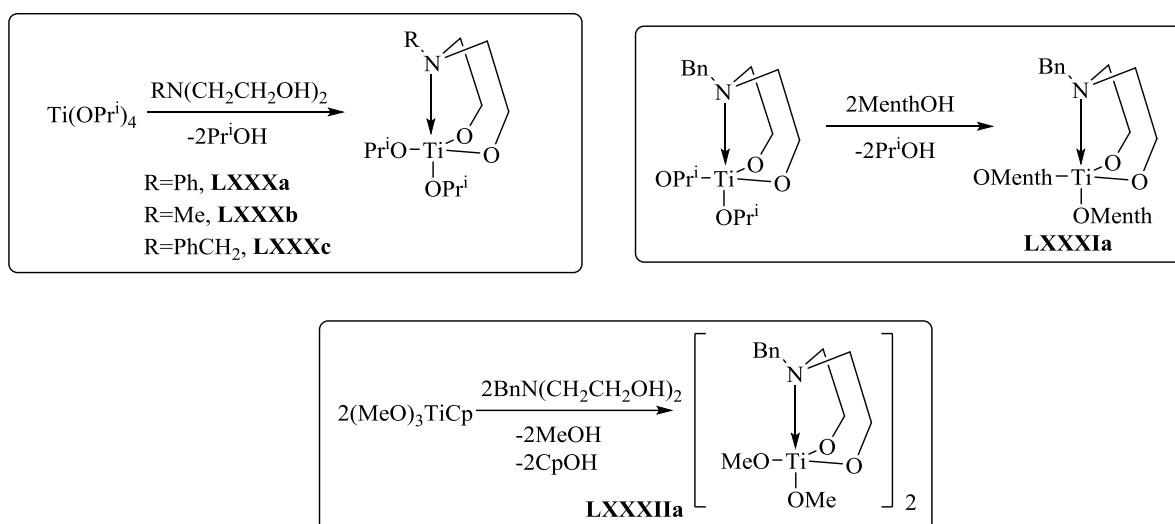


Схема XXIX

Полученные титаноканы имеют мономерную структуру с пентакоординированными (соединения **LXXXc**, **LXXXIa**) или димерные структуры (**LXXXIIa**) с гексакоординированными атомами титана (геометрия – искаженный октаэдр). Реакция замещения диизопропоксидного производного **LXXXc** с L(-)-ментолом легко происходит с образованием диментоксититанокана **LXXXIa** (Схема XXIX). Характер алкоксизаместителя при атоме титана сильно влияет на структуру и динамическое поведение этих соединений в растворе.

В работах [46–51] авторы исследовали комплексы титана на основе новых диалканоламинов – циклических алкоголятов титана с трансаннулярным взаимодействием. Были получены два типа титаноканов — диалкоксититаноканы **LXXXIIIa–LXXXIIIj**, **LXXXIVa** и дихлоротитаноканы **LXXXVa**, **LXXXVIa–LXXXVIe** (Схема XXX, XXXI).

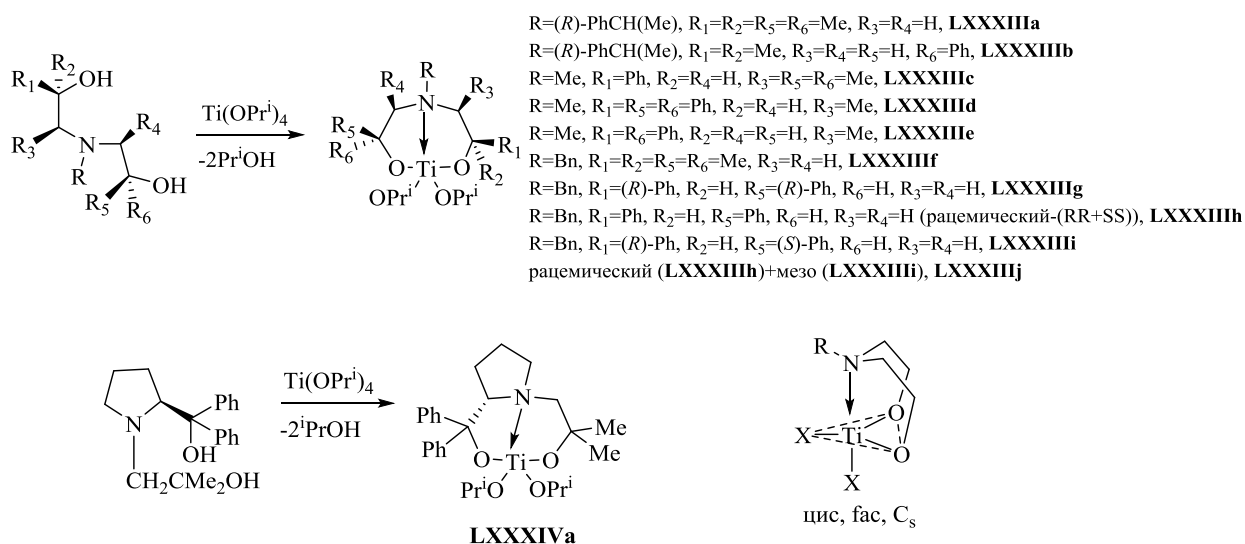


Схема XXX

Соединение **LXXXVa** было получено реакцией алкоксидеаминирования между $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ и соответствующим диалканоламином. В этом комплексе стерический объем атомов хлора не препятствует межмолекулярной координации молекулы Me_2NH , образованной в процессе реакции, а атом титана гексакоординирован и для него реализуется октаэдрическая геометрия.

В твердой фазе было изучено строение титаноканов (**LXXXIIIff**, **LXXXVIa**, **LXXXVIb**, **LXXXIVa**), они все мономерны и имеют тригонально-бипирамидальное окружение атома титана, в котором экваториальные позиции заняты двумя атомами кислорода хелатирующего диалкоксида и дополнительного лиганда (OPr^i и Cl , соответственно).

Авторы полагают, что строение соединений **LXXXIIIa–LXXXIIIe** в растворе следующее: (цис, fac, C_s). Соединения **LXXXIIIc–LXXXIIIe** были получены в виде смеси двух диастереомеров, в то же время титаноканы **LXXXIIIb** и **LXXXIVa** были получены в виде единственного диастереомера. Авторы [49, 50] полагают, что для комплексов **LXXXIIIg**, **LXXXIIIh**, **LXXXIIIj** в растворе реализуется симметрия C_1 , в то же время для **LXXXIIIi**, **LXXXIIIff**, **LXXXVIa**, **LXXXVIb** – C_s .

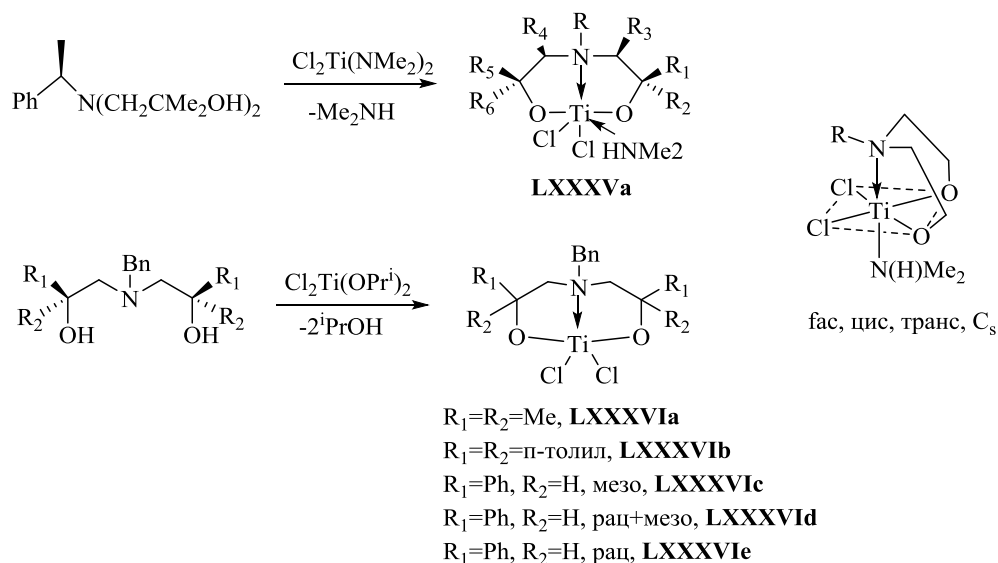


Схема XXXI

Спиротитанбисоканы **LXXXVIIa–LXXXVIIg**, **LXXXVIIIa**, **LXXXVIIIb** были получены при кипячении соответствующих лигандов и Ti(OPrⁱ)₄ в соотношении 2:1 в толуоле (Схема XXXII) [46, 52]. Для соединения **LXXXVIIf**, кроме того, была продемонстрирована возможность его получения из α-титановой кислоты [52]. Изученные в твердой фазе соединения **LXXXVIIa–LXXXVIIд**, **LXXXVIIIa** оказались мономерными, с искаженной октаэдрической геометрией атома титана, в то же время в соединении **LXXXVIIIb** КП атома металла – искаженная тригональная призма. Геометрия атома титана в **LXXXVIIf** значительно искажена по сравнению с октаэдрической, а два атома азота лигандов находятся в *цис*-положении друг к другу.

Для соединений **LXXXVIIa–LXXXVIIc**, **LXXXVIIIa** в твердой фазе реализуется *цис*, *fac*, C₂ геометрия, а для соединения **LXXXVIIд** – *транс*, *mer*, S₂. Соединения **LXXXVIIIa** и **LXXXVIIIb** существуют в растворе в виде единственного диастереомера (C₂-симметрия), в то же время **LXXXVIIc**, **LXXXVIIд** и **LXXXVIIg** – в виде двух: основной изомер обладает C₂ симметрией для **LXXXVIIc**, **LXXXVIIg** и **LXXXVIIд**, а минорный – C₁ для **LXXXVIIд** и C₂ для **LXXXVIIc**, **LXXXVIIg**. Спектр ЯМР **LXXXVIIIb** содержит 2 типа сигналов неэквивалентных частей диалканоламина, что соответствует общей симметрии C₁.

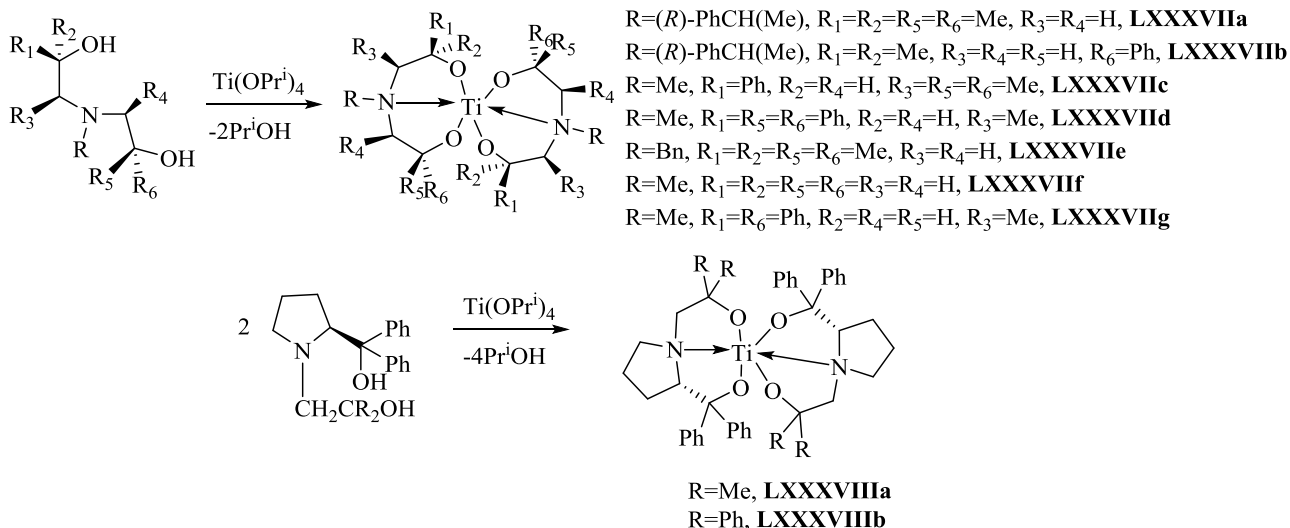


Схема XXXII

Реакция $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ с двумя эквивалентами диалканоламинов привела к соответствующим спиротитанбисоканам **LXXXIXa–LXXXIXf**, **XCa–XCf** с гексакоординированным атомом титана (Схема XXXIII) [45, 50]. Кроме того, авторы [45] показали возможность синтеза спиротитанбисокана **LXXXIXb** при реакции $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{TГФ}$ с 2 эквивалентами лиганда в присутствии Et_3N , а соединений **LXXXIXb** и **LXXXIXf** – при реакции TiBn_4 с 2 экв. соответствующих лигандов.

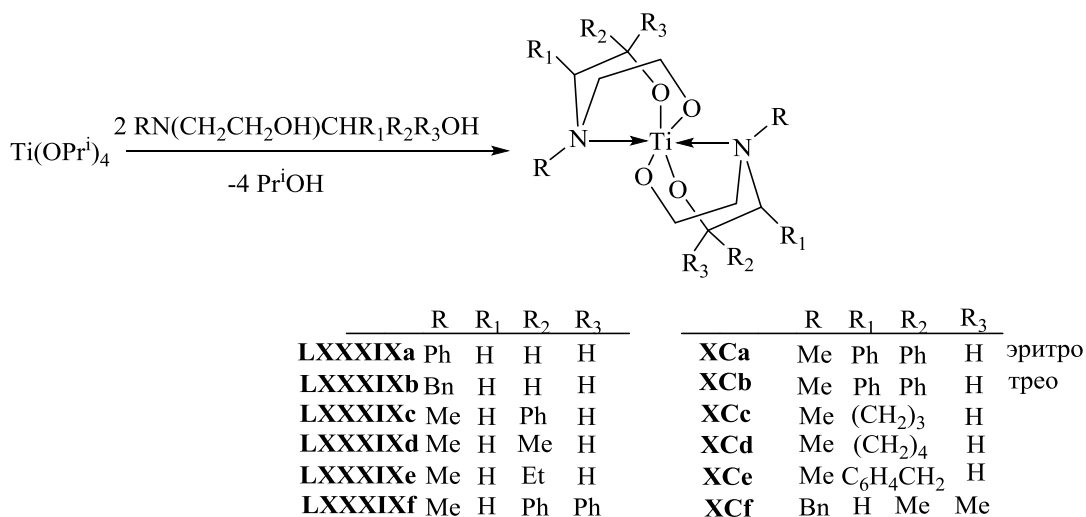


Схема XXXIII

Структура спиротитанбисоканов определяется природой лигандов: в зависимости от заместителей в окане атомы азота занимают *цис*- или *транс*-позиции вокруг атома титана

(для изученных методом РСА соединений **LXXXIXb**, **LXXXIXc**, **LXXXIXf**, **XCb**, **XCe**, **LXXXVIIIg** наблюдается *цис*-расположение, а для **XCa** – *транс*). Спиротитанбисокан **LXXXIXa** легко превращается в соответствующий титанокан **LXXXa** путем его реакции с одним эквивалентом $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. Реакция титаноканов **LXXXb** и **LXXXc** с различными диалканаминами не дала ожидаемых бисгетеролептических соединений, но привела к образованию смеси бисгомолептических титаноканов.

Комплекс титана на основе незамещенного диэтанолamina **LXXXVIIIg** гидролизуется до гексамерного оксо-комплекса **XCIa** (КП атома титана – искаженный октаэдр) (Рис. XII) [53].

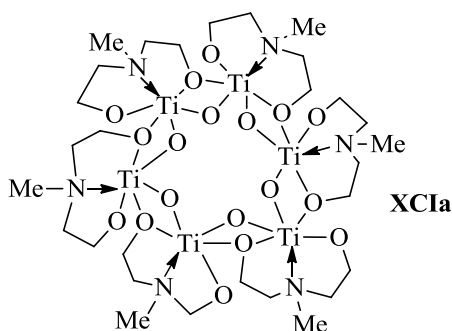


Рис. XII

Комплексы титана **XCIIa** и **XCIIb** были получены при взаимодействии лигандов с Cr^*MCl_3 в присутствии триэтиламина (Схема XXXIV) [54]. Авторы предполагают, что они имеют мономерное строение в растворе.

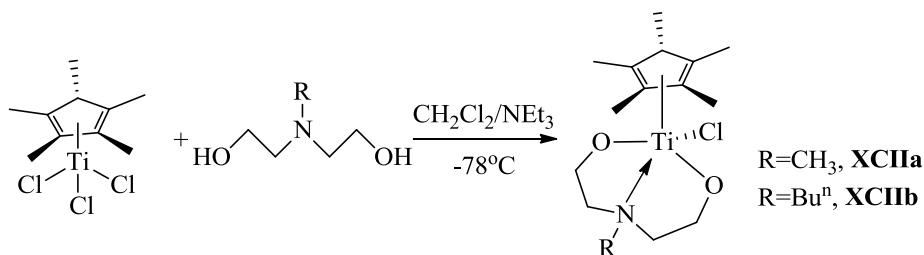
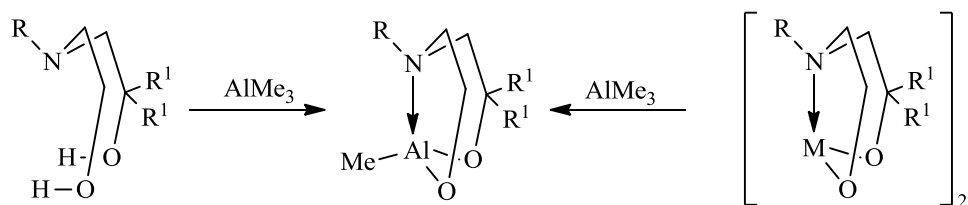


Схема XXXIV

Комплексы алюминия на основе лигандов аминоалкоголятного типа **XCIIIa–XCIIIc** были получены по реакции алкоксидеалкилирования AlMe_3 соответствующими лигандами. Было показано, что гермилены и станнилены на основе диалканаминов также могут являться исходными соединениями в этой реакции (Схема XXXV) [20].



XCIIIa: R=Me, R¹=Ph

XCIIIb: R=Me, R¹=H

XCIIIc: R=CH₂Ph, R¹=H

M=Ge, R=Me, R¹=Ph

M=Sn, R=Me, R¹=H

M=Sn, R=CH₂Ph, R¹=H

Схема XXXV

Значение ЯМР ²⁷Al (химический сдвиг 50 м.д. в CDCl₃ для **XCIIIb**) дает возможность однозначно определить КЧ атома алюминия в соединении **XCIIIb** – 5.

2.1.5.1. Полимеризационные исследования титаноканов и титанбисоканов

Комплексы титана замещенных диалканоламинов – титаноканы **LXXXc**, **LXXXIIIc**, **LXXXVa** и спиротитанбисоканы **LXXXIXa**, **XCa** были тщательно изучены в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием кольца ε-Cl в массе [55, 56].

Изопропоксидные комплексы **LXXXc** и **LXXXIIIc** активнее (конверсия 96–97% достигается за 1 и 1.5 ч соответственно при 80 °С и загрузке [Мономер]:[инициатор]=300:1), чем хлоридный комплекс **LXXXVa**, для которого наблюдается индукционный период. Для всех трех комплексов характерно линейное возрастание M_n с возрастанием конверсии и хорошее согласие между M_{теор} и M_{гпх}, при этом для комплексов **LXXXc** и **LXXXIIIc** происходит рост сразу двух полимерных цепей, а для комплекса **LXXXVa** – рост одной цепи на одну молекулу титанового комплекса. PDI получаемых полимеров меняется для комплексов в следующем порядке: **LXXXIIIc**>**LXXXc**>**LXXXVa**. Для комплекса **LXXXIIIc** были проведены более детальные полимеризационные исследования и было установлено, что полимеризация протекает в живом режиме, а побочные реакции переэтерификации отсутствуют. На основании данных MALDI-TOF-MS спектрометрии установлено, что полимеризация протекает по механизму «координация-внедрение»; комплекс **LXXXIIIc** полимеризует ε-Cl, задействуя только OⁱPr группы, в то время как в поликапролактоне, полученном с использованием комплекса **LXXXc**, найдены также фрагменты циклического полимера и полимера, получающегося при иницировании молекулами воды, а для комплекса **LXXXVa** стадия иницирования происходит только за счет случайных молекул воды.

Спиротитанбисоканы менее активны в полимеризации, чем титаноканы, полимеризация сопровождается индукционным периодом, связанным с обратимым образованием пентакоординированного атома титана, способным координировать молекулу мономера. Для спиротитанбисокана **ХСа** наблюдается хорошее согласие между $M_{\text{теор}}$ и $M_{\text{гпх}}$ при условии, что на одну молекулу катализатора приходится рост одной полимерной цепи, в то же время для **LXXXIXa** $M_{\text{гпх}}$ выше $M_{\text{теор}}$, что объясняется агрегацией катализатора с менее объемными заместителями в структуре лиганда. При увеличении температуры до 130 °С количество растущих цепей на молекулу катализатора увеличивается до 2. Согласно MALDI-TOF-MS спектрометрии в полимерах найдены три фракции, соответствующие α -ОН- ω (COOH)поликапролактону, циклическому полимеру и полимеру, содержащему фрагменты лиганда. Авторы отмечают влияние внутримолекулярной координации N-Ti на высокую каталитическую активность комплексов титана в полимеризации ϵ -CL. Полимеризация с использованием титаноканов позволяет получать полимеры с массой до 30000 г/моль⁻¹ с узким PDI (меньше 1.2 при конверсии до 80%), а спиротитанбисоканов – более высокомолекулярные полимеры (до 70000 г/моль⁻¹) с PDI до 1.6. Для комплекса **LXXXIIIc** была изучена полимеризация *рац*-лактида при 130 °С. Полная конверсия мономера наблюдается меньше, чем за 1.5 ч, для полимеризации характерно отсутствие индукционного периода; значения M_n (до 21000 г/моль) линейно возрастают с увеличением конверсии и хорошо согласуются с $M_{\text{теор}}$, если предположить, что на одну молекулу катализатора происходит рост двух полимерных цепей; PDI остается узким до конверсии 80%, что свидетельствует о хорошо контролируемой полимеризации. Полимеризация протекает по механизму координация-внедрение.

С использованием комплекса **LXXXIIIc** была реализована сополимеризация *рац*-La и ϵ -CL. Было обнаружено, что синтез сополимеров случайного типа протекает намного медленнее, чем гомополимеризация этих мономеров (конверсии ϵ -CL и *рац*-LA в течение 24 ч составили 63 и 91%, соответственно). Соплимер обогащен менее «реакционноспособным мономером» – *рац*-La, особенно на ранней стадии полимеризации. Значения M_n полученных сополимеров достигают значений 34000 г*моль⁻¹, при этом PDI увеличивается до 1.9, сополимеризация протекает в «живом» режиме. Кроме того, комплекс **LXXXIIIc** был использован в синтезе блоксополимеров ϵ -CL и лактида. Блочный сополимер образуется со значительно более высокой скоростью, чем случайный сополимер: высокие конверсии мономеров достигаются примерно за 3 ч, при

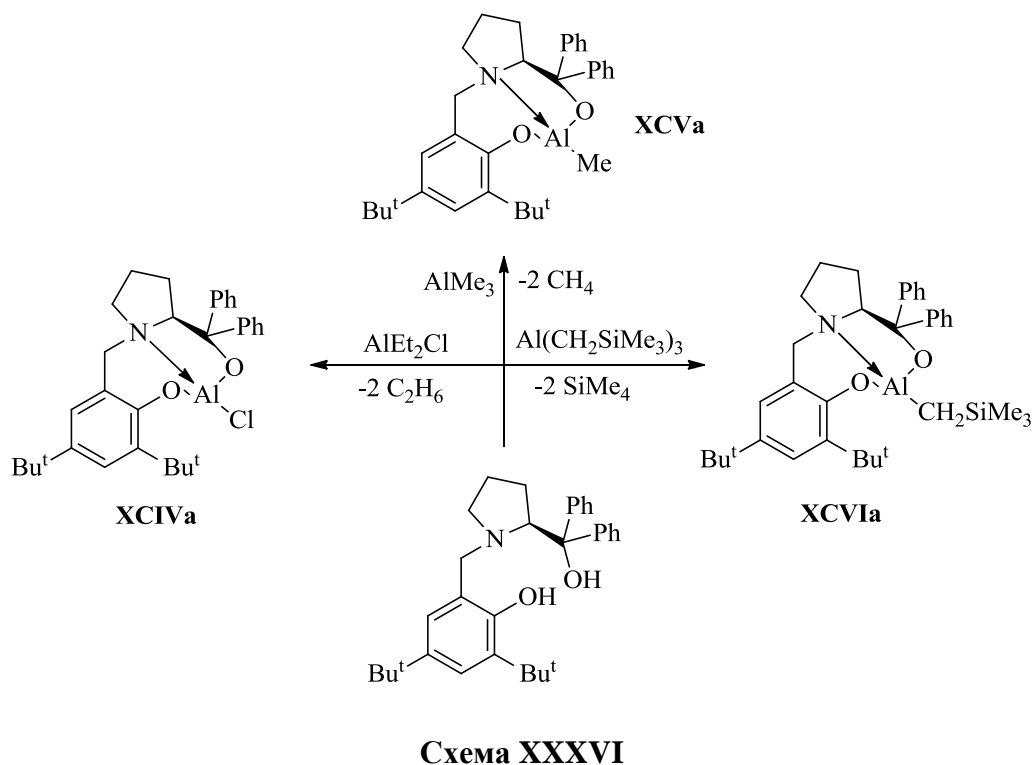
этом $M_n = 38\,000 \text{ г*моль}^{-1}$ и $PDI \approx 1.5$; сополимеризация осуществляется в «живом» режиме.

Комплексы титана **LXXXIIIg–LXXXIIIj** были изучены в полимеризации таких мономеров, как ϵ -Cl, лактид (L-, *rac*), а также в блок- и случайной- сополимеризации вышеупомянутых мономеров. Полимеризация ϵ -Cl осуществлялась в растворе толуола при 25 и 70 °C или в массе при 70 и 100 °C, при загрузке мономера к инициатору 300:1. При 25 °C все комплексы оказались активны (конверсия >95% в течение 24 ч), активность увеличивается при увеличении температуры (конверсия >95% в течение 2.5 ч). PDI оказался в пределах 1.09–1.25 при 25 °C и 1.12–1.32 при 70 °C. Обнаружено, что на один металлический центр приходится рост двух полимерных цепей. На основании данных MALDI-TOF-MS установлено, что иницирование цепей происходит через механизм координация–внедрение с протеканием побочных процессов внутримолекулярной переэтерификации, которая становится заметной при повышенной температуре и является причиной отклонения $M_{гпх}$ от $M_{теор}$. Активность катализаторов увеличивается при увеличении загрузки мономера. Полимеризация протекает контролируемо при обеих температурах. Комплексы также проявляют высокую активность при полимеризации в массе (конверсия >60% за 10 мин при 70 °C), повышение температуры не сказывается на существенном увеличении активности, однако в этом случае растет PDI (до 1.95). В этом случае также происходит рост двух полимерных цепей на один металлический центр. Полимеризация L- и *rac*-La проводилась при 70 °C в растворе толуола при 300:1. Все комплексы оказались активными, проявляя конверсию >95% за 22 ч. Обнаружено, что на один металлический центр приходится рост двух полимерных цепей. При полимеризации L-La молекулярные массы полимеров $M_{гпх}$ и $M_{теор}$ лучше согласуются, чем при полимеризации *rac*-La. PDI полимеров, полученных из L-La, находятся в пределах 1.31–1.60, а *rac*-La – 1.18–1.53. Реализуется механизм координация – внедрение, в полимеризации L-La по данным MALDI-TOF-MS наблюдается незначительное протекание реакций переэтерификации, а для *rac*-La, кроме межмолекулярной переэтерификации, также образуются циклические олигомеры – причина того, что $M_{п(гпх)}$ ниже, чем $M_{п(теор)}$. Небольшая степень гетеротактичности P_t (0.65) получена при использовании комплекса **LXXXIIIh**. Комплексы были также протестированы в полимеризации L-La и *rac*-La в массе при 130 °C, 300:1. Все комплексы оказались активны (>90% конверсии L-La и *rac*-La за 30 мин), $PDI < 1.4$ для L-La и 1.29–1.63 для *rac*-La. При полимеризации *rac*-La были получены атактические полимеры.

Кроме того, авторам удалось получить с использованием этих комплексов следующие сополимеры: ди и триблочные сополимеры [поли(L-лактид-b-ε-капролактон), поли(D,L-лактид-b-ε-капролактон), поли(ε-капролактон-b-L-лактид), и поли(ε-капролактон-b-L-лактид-b-ε-капролактон)].

2.1.5. Смешанные лиганды

Реакция смешанного аминоксиднофенольного лиганда с AlEt_2Cl , AlMe_3 и $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ привела к образованию соответствующих комплексов алюминия с хлоридной (**XCIVa**), метильной (**XCVa**) или CH_2SiMe_3 (**XCVIa**) группами (Схема XXXVI) [57]. Методом РСА были изучены комплексы **XCVa** и **XCVIa**, которые оказались мономерными с искаженной тетраэдрической геометрией атомов алюминия. Комплекс алюминия **XCVIa** оказался малоактивным и неселективным катализатором полимеризации *rac*-La.



2.2. ON – координирующие лиганды

Стабилизация потенциально активных в ROP комплексов цинка наилучшим образом достигается с помощью лигандов, способных образовывать одну ковалентную связь с

атомом цинка и одну или больше одной координационных. В число лигандов N{O}-типа, которые были использованы для синтеза комплексов цинка на их основе, входят:

- 1) Иминофенолы
- 2) Аминофенолы
- 3) Фенолятные лиганды, содержащие гетероцикл
- 4) Амино и иминоалкоголятные лиганды
- 5) Алкоголятные лиганды, содержащие гетероцикл

2.2.1. Иминофенолы

Обширную группу соединений составляют салицилальдиминовые (иминофенолятные) комплексы цинка: гомолептические и гетеролептические (Схемы XXXVII, XXXVIII, XXXIX, Рис. XIII, Рис. XIV, Рис. XV, Схема XL) [58–68].

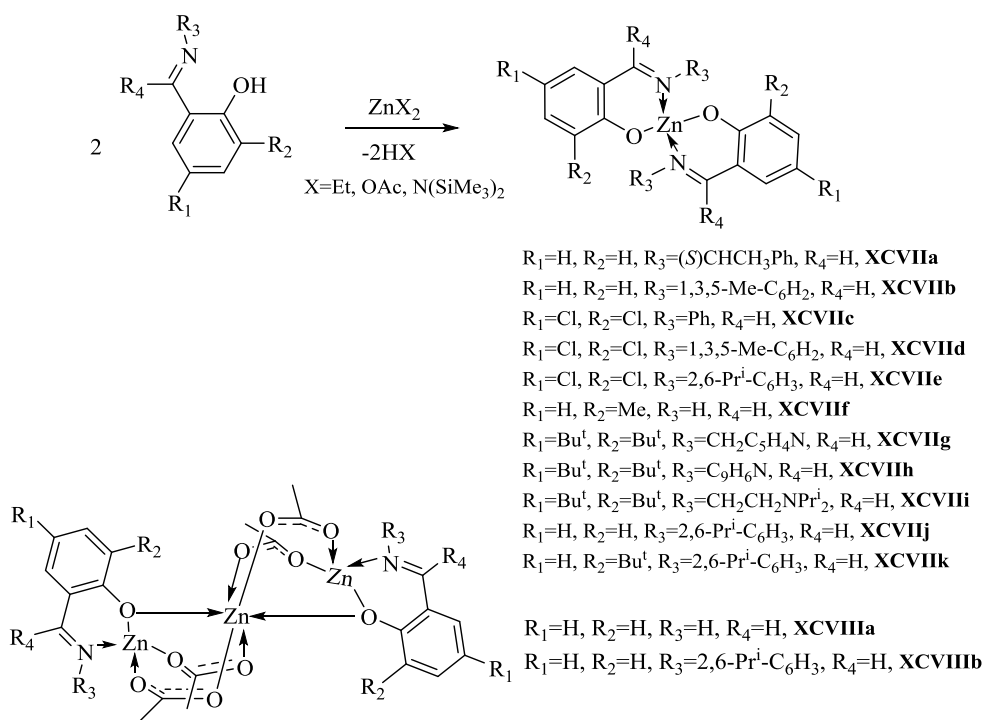


Схема XXXVII

Большая часть гомолептических комплексов цинка была синтезирована при взаимодействии соответствующих лигандов с $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ или ZnEt_2 при соотношении реагентов 2:1, а гетеролептических – при реакции ZnEt_2 и $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ в соотношении 1:1. Кроме того, авторами [68] описано получение бислигандных комплексов XCVIIIb–

XCVIIf при обработке соответствующих лигандов $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$ в метаноле. В зависимости от структуры лиганда, удается получить монометаллические или триметаллические комплексы цинка. В триметаллических комплексах **XCVIIfa** и **XCVIIfb** для атомов цинка реализуется псевдооктаэдрическая и псевдотетраэдрическая геометрия (Схема XXXVII).

В некоторых случаях (**XCVIIfa**, **XCVIIfb–XCVIIfi**) образование гомолептических комплексов наблюдается и при стехиометрии реагентов 1:1.

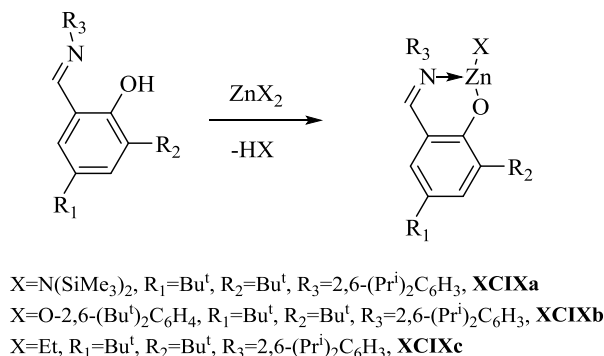


Схема XXXVIII

Комплекс **XCIXb** был синтезирован путем замещения амидной группы в комплексе **XCIXa** при действии 2,6-дитретбутилфенола. Комплексы **XCIXa** и **XCIXb** мономерны в твердой фазе и содержат атом цинка с редким КЧ 3 в тригонально-планарном окружении. Гомолептические комплексы в большинстве своем мономерны и содержат атом цинка тетраэдрической (**XCVIIfk**, **Ca**, **XCVIIfi**, **XCVIIfa**, **CVIfb**) или псевдотетраэдрической геометрии (**XCVIIfb–XCVIIff**). Тем не менее, в литературе имеются примеры гомолептических комплексов, являющихся димерами с пентакоординированным атомом цинка в искаженной тригонально-бипирамидальной геометрии, однако они не были изучены в ROP [69, 70]. Комплекс **XCVIIfe** содержит атом цинка в квадратно пирамидальном окружении за счет сольватной молекулы метанола.

Каталитическая активность в ROP L-La была исследована для соединений **XCIXa** и **XCIXb**. Оба соединения **XCIXa** и **XCIXb** раскрывают цикл L-La при комнатной температуре с образованием изотактического полилактида. Эти же комплексы полимеризуют *rac*-La, давая атактический полимер; при соотношении [лактид]:[инициатор]=20:1 при 25°C наблюдается 90% конверсия для **XCIXa** в течение 3ч и 72 ч для **XCIXb**. Разницу в активности авторы объясняют скоростью иницирования,

которая заметно меньше для объемного 2,6-дитретбутилфеноксида. Комплексы **Ca–Cf** были исследованы в полимеризации *rac*-La в массе (130 °C) и в растворе толуола (100 °C).

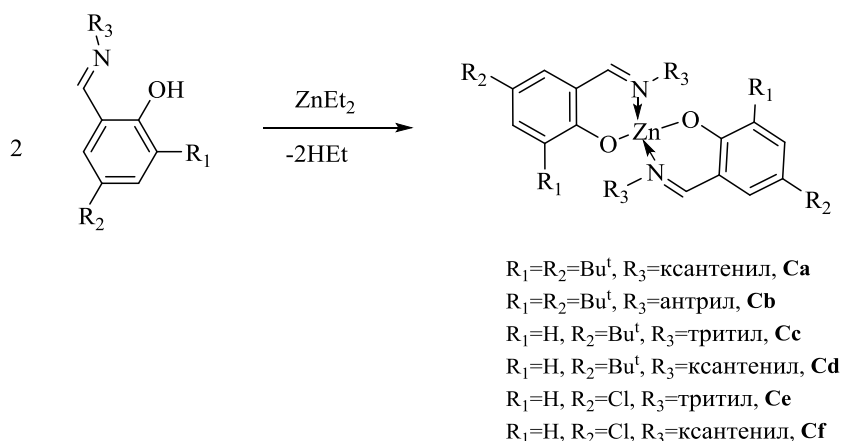
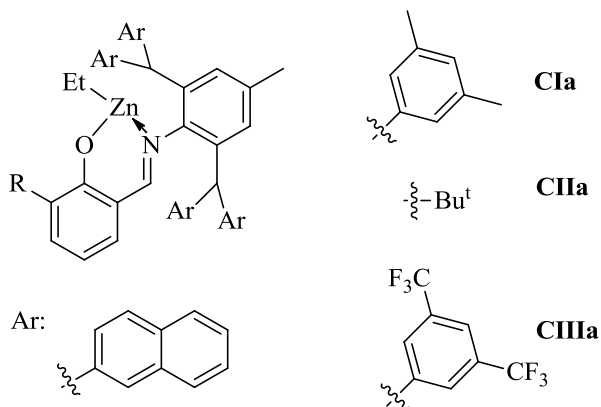


Схема XXXIX

Контроля молекулярной массы удается достигнуть только при добавлении VnOH (при этом загрузка мономера к катализатору достигает 800 к 1), в этом случае также увеличивается скорость полимеризации. Активность комплексов изменяется в следующем ряду: **Cc**≈**Ce**≈**Cf**>**Cd**>**Ca**>**Cb**. Наибольшую степень гетероселективности проявил комплекс **Ca**, поэтому он был выбран для дальнейших исследований полимеризации в растворе. В растворе толуола наблюдаются следующие закономерности: в присутствии VnOH увеличивается степень контроля и ускоряется процесс (при загрузке 100:1 конверсия увеличивается с 65 до 94%); гетероселективность остается на том же уровне. Показано, что полимеризация протекает в «живом» и «неумирающем» режимах. В массе в присутствии VnOH предполагается, что полимеризация протекает по механизму активированный мономер, а в отсутствии VnOH образуются циклические полимеры.

Еще в одной работе [62] было протестировано два комплекса (**XCVIIj** и **XCVIIIk**) [*rac*-La]: [**XCVIIj**] = 50, толуол, 70 °C, время – 48 ч, конверсия – 55%, [*rac*-La]: [**XCVIIIk**] = 50: толуол, 70 °C, время – 48 ч, конверсия – 26%), для которых реализуется «живая» полимеризация и механизм координация-внедрение. Было обнаружено, что Bu^t заместитель в салицилальдиминатном лиганде замедляет полимеризацию а также получают преимущественно изотактические полимеры. Бисхелатный комплекс **XCVIIa** [59] оказался неактивным в полимеризации *rac*-La при 50 °C. При достаточно жестких условиях (в массе мономера при 180 °C), 95% конверсия была достигнута в течение 30 минут (100:1), однако полученный полимер оказался атактическим (P_r=0.52).

Три комплекса цинка **CIa**, **CIa**, **CIa**, содержащие очень объемные заместители в структуре лиганда, а также **XCIXc** были также протестированы в ROP (Рис. XIII). Все они оказались активны в полимеризации ϵ -Cl в присутствии 1 эквивалента VnOH. Почти полная конверсия достигается при комнатной температуре в толуоле в течение 5 ч.



Полимеризация имеет контролируемый характер. Заместитель в орто-положении определяет каталитические свойства: для комплекса с Bu^t заместителем **CIIa**, а также для **XCIXc** наблюдается индукционный период. Активность комплексов, таким образом, изменяется в следующем порядке: $\text{CIa} \approx \text{CIIIa} > \text{CIIa} > \text{XCIXc}$.

Рис. XIII

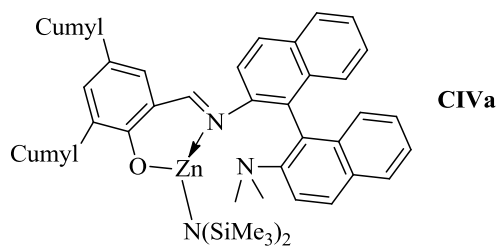


Рис. XIV

Амидный комплекс **CIVa** был протестирован в полимеризации *rac*-La (Рис. XIV). Его активность резко возрастает в присутствии Pr^iOH (конверсия 24 vs 96%), а также при повышении температуры. Наблюдаемый PDI находится в пределах 1.19–1.70, а $P_r=0.8$ –0.84, при этом M_n практически во всех случаях оказывается выше $M_{\text{теор}}$.

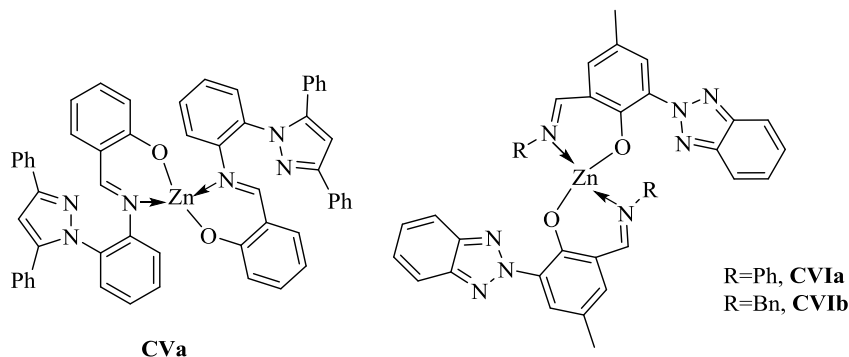


Рис. XV

Комплекс **CVa** проявил невысокую каталитическую активность (Рис. XV). При 80 °С в течение 36.5 ч только 42.9% ϵ -Cl превратилось в полимер. При более высокой температуре (110 °С) скорость реакции удается значительно увеличить, 90.6%-ная конверсия при этом наблюдается в течение 430 мин.

Реакция между соответствующими лигандами и $ZnEt_2$ в различных соотношениях (2:1 или 1:1) приводит к бислигандным комплексам: **CVIa**, **CVIb** и **CVIIa**, **CVIIb** (Рис. XV, Схема XL). Комплексы **CVIa**, **CVIb** ожидаемо малоактивны в полимеризации (например, **CVIa** в сочетании с **9-AnOH** (9-антраценметанол) полимеризует L-LA в контролируемой манере, и при 90 °С для достижения высоких значений конверсии требуется 16 ч при соотношении $[LA]:[инициатор]:[BnOH]=400/1/4$). Комплекс **CVIb** еще менее активен (40 ч требуется для того, чтобы достичь конверсии 90%).

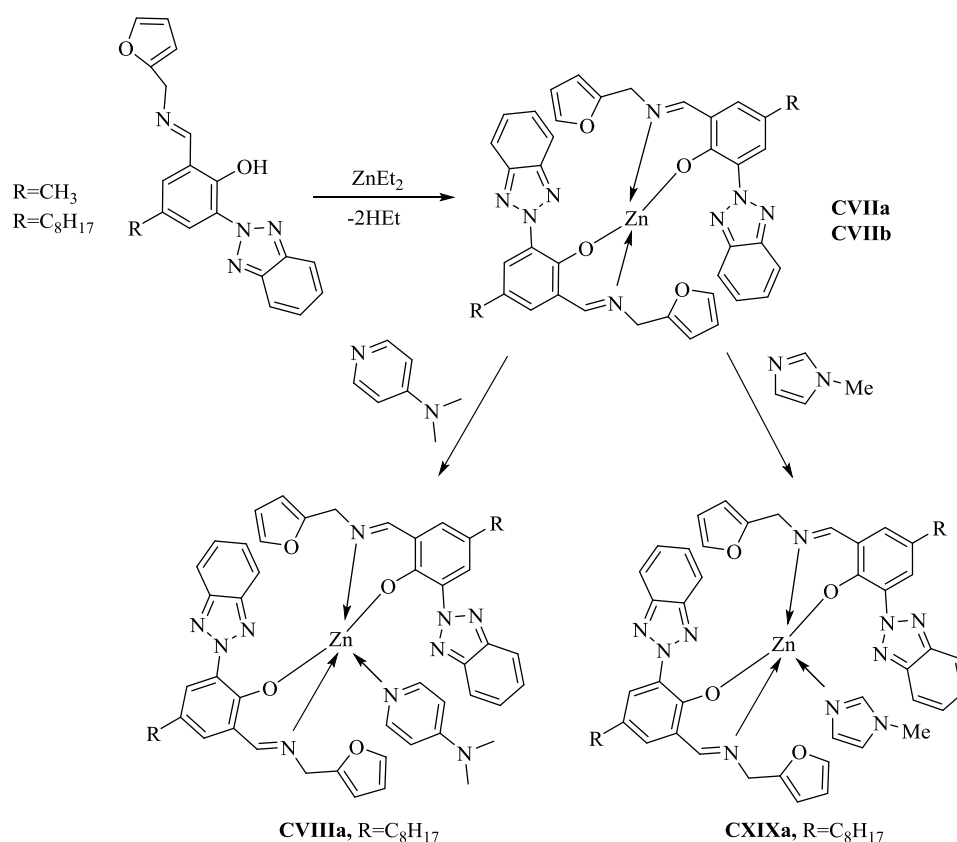


Схема XL

Комплекс **CVIIb** при реакции с **DMAP** (4-диметиламинопиридин) или 1-метилимидазолом дает комплексы **CVIIIa** и **CXIXa**, которые могут быть также получены напрямую при смешении соответствующего лиганда, $ZnEt_2$ и **DMAP** или 1-метилимидазола. Молекулярные структуры этих комплексов различны: в каждом из них КЧ равно 5, однако КП атома цинка в **CVIIIa** – искаженная тетрагональная пирамида, а в **CXIXa** – искаженная тригональная бипирамида.

2.2.2. Аминофенолы

Следующая группа соединений – комплексы цинка на основе аминофенолятных лигандов. Имеется несколько примеров, в которых описывается взаимодействие лигандов данного типа с $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ [71–74] (Схема XLI, Рис. XVI, Рис. XVII). В работе [71] описано образование смеси гомолептического и гетеролептического комплексов, которую не удастся разделить.

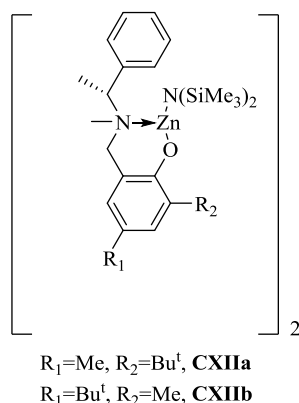
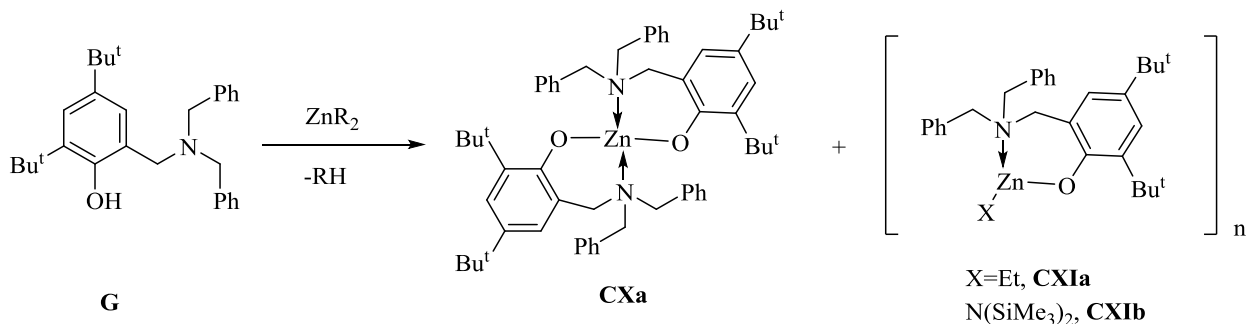


Рис. XVI

В [72] комплексы цинка, содержащие концевую аминогруппу (**CXIIa**, **CXIIb**), образуются селективно, однако их строение не изучено в твердой фазе, а в растворе предполагается их димерность. В ROP *rac*-La они проявляют умеренную активность при 130 °С, производя атактические полимеры с $M_{гпх}=10000$ г/моль и $PDI=1.3$ в течение 24 ч, со 100% конверсией. Однако $M_{гпх}$ намного ниже теоретической, что авторы связывают с протеканием побочных реакций переэтерификации. Еще в двух случаях [73, 74] вместо

ожидаемых комплексов цинка с амидной концевой группой при соотношении реагентов 1:1 образуются бислигандные комплексы.

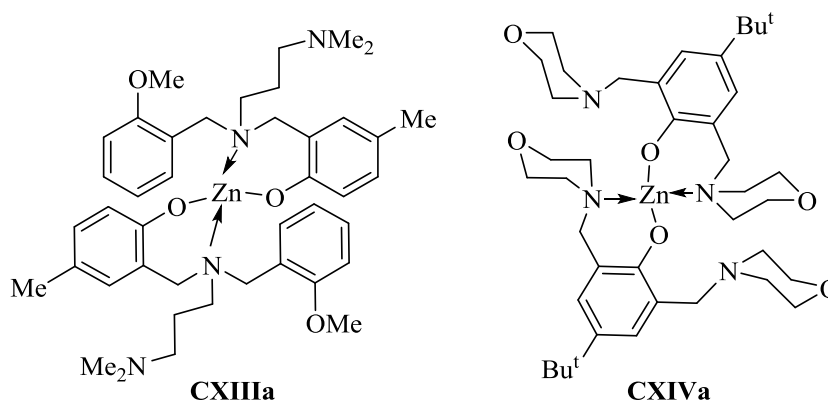


Рис. XVII

Комплексы цинка **CXVIa–CXVIм**, **CXIXa–CXIXe**, **CXXIIa**, **CXXIa–CXXIb**, **CXXIIIa**, **CXXIVa**, **CXVIIa** были синтезированы при взаимодействии свободных лигандов с ZnX_2 ($X = Et, CH_2SiMe_3, Bu^t$) (Схемы XLII, XLIII, XLIV) [75–84]. В работе [77] говорится о невозможности получения гетеролептического комплекса цинка, если заместители в лиганде $R_1=R_2=Bu^t$, $R_3=Me$, $R_4=Cu$ (циклогексил) (**CXVIIa**), однако ранее сообщается, что он все же может быть получен при соотношении лиганд: $ZnEt_2=1:1$ [80]. С $ZnEt_2$ ранее упоминавшийся лиганд **G** дает смесь гомо и гетеролептических комплексов **CXa** и **CXIa**.

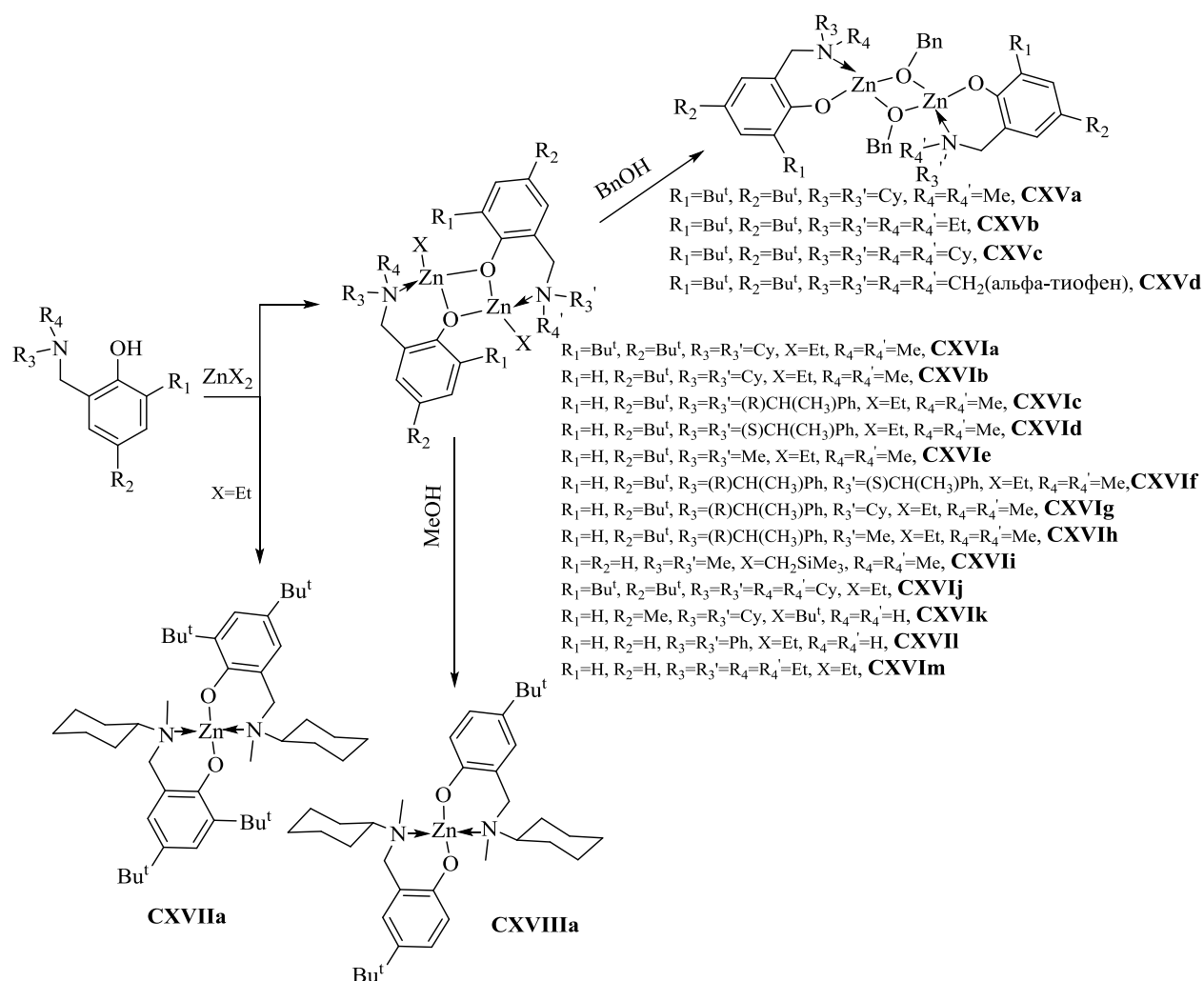


Схема XLII

Для некоторых комплексов цинка с этильной группой показана возможность замещения этильной группы на спиртовую (BnOH, EtOH, PeOH (1-фенилэтанол) с образованием комплексов **CXVa–CXVd**, **CXXa–CXXd**, **CXXVIa**, **CXXVIIa** [82, 84, 85]. При взаимодействии с MeOH удастся выделить только бислигандные комплексы **CXVIIa**, **CXXIb**, **CXXVa** (Схема XLIV). Обнаружено, что данная реакция представляет собой сложное превращение, включающее образование бислигандного производного L_2Zn (L–лиганд) и смеси гетеро-олигомерных цинковых комплексов.

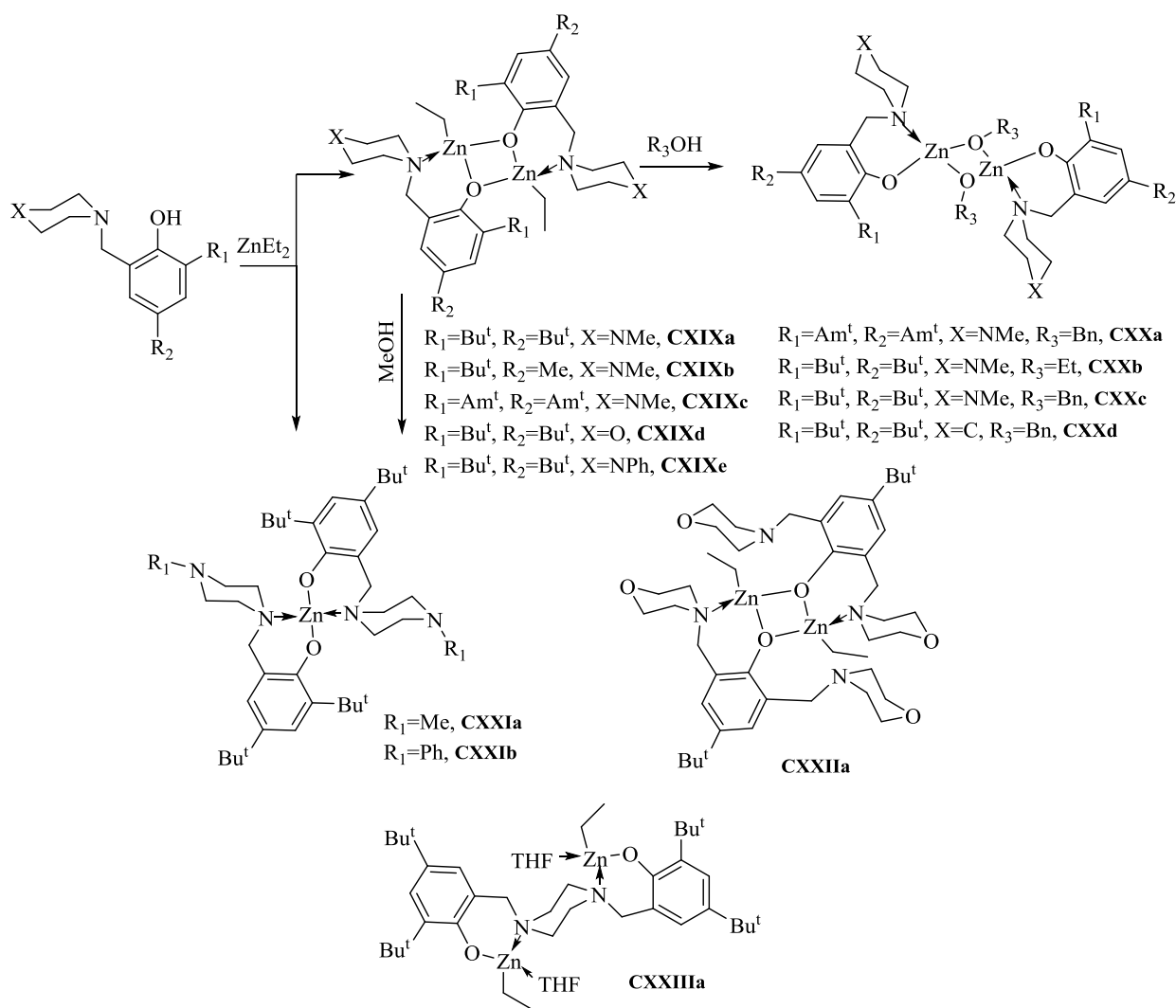
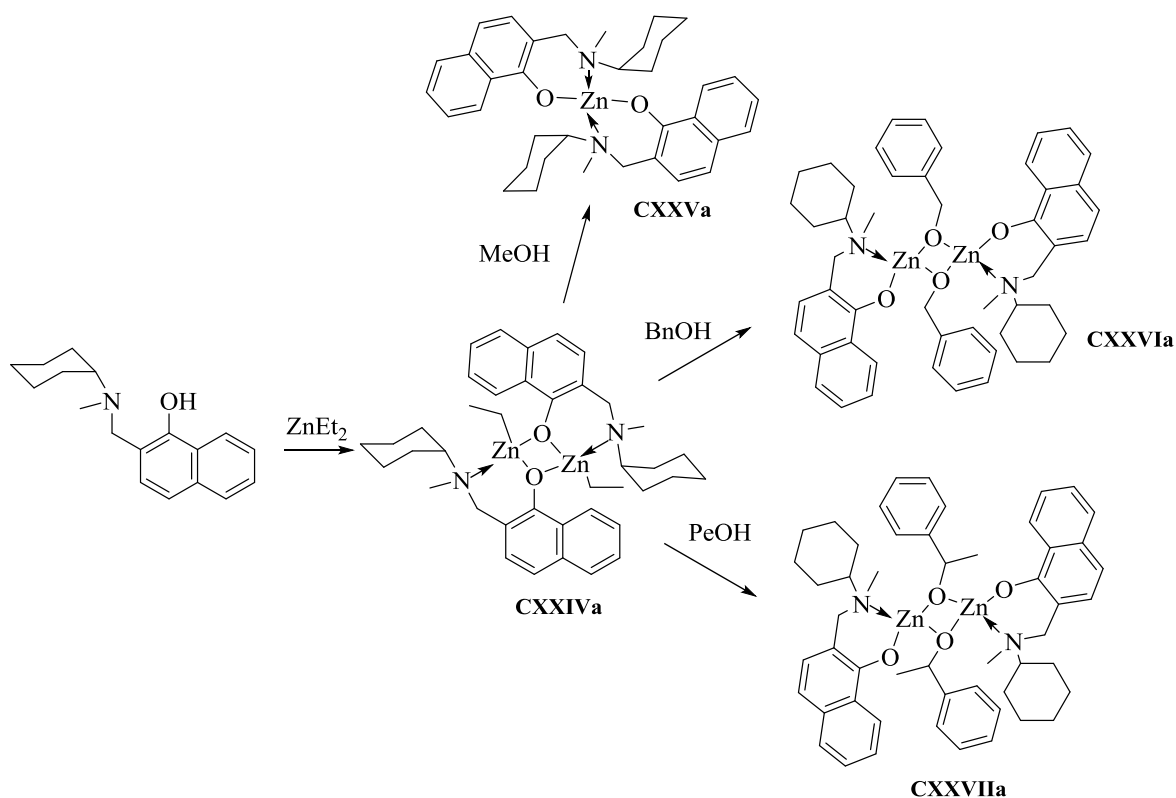


Схема XLIII

В работе [78] показана возможность синтеза «гетеродимерных» комплексов цинка **CXVIe–CXVIh**, содержащих два разных аминокфенолятных лиганда. Необходимым условием для их образования является наличие стабильного гомодимера (хирального или ахирального) и гомодимера, имеющего хиральную группу при атоме азота. Так, реакция между **CXVIe** и **CXVIb** не приводит к селективному образованию «гетеродимера».



Еще два аминифенолятных комплекса **CXXVIIIa**, **CXXVIIIb**, содержащих в своем составе бензотриазольное кольцо, были получены по реакции алкоксидэтилирования (Схема XLV).

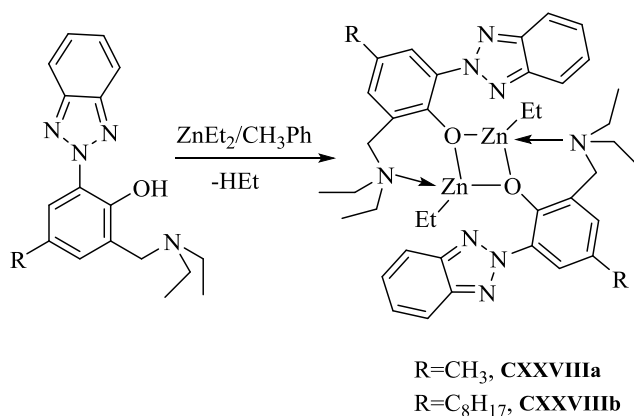


Схема XLV

Для комплекса **CXVc** в растворе предполагается существование равновесия: 34% димерных частиц и 66% мономерных [85]. Комплекс **CXVIi** по данным криоскопических исследований димерен. Имеющиеся данные по состоянию комплексов **CXVIb**, **CXVIc**, **CXVIId**, **CXVIe**, **CXXIVa** в растворе таковы: предполагается, что в растворе они димерны

и существуют в виде смеси изомеров. «Гетеродимер» **CXVI^f** также димерен и существует в растворе в виде одного изомера, либо в быстро взаимопревращающейся в шкале времени ЯМР смеси изомеров. **CXXVI^a**, **CXXVII^a** в растворе существуют в виде преобладающей доли димеров с небольшой фракцией тримеров и гомолептического комплекса L_2Zn . **CXVII^a** существует в растворе в виде смеси 3 изомеров.

Как и в случае комплексов цинка, содержащих основания Шиффа в качестве лигандов, бислигандные комплексы на основе аминифенолов мономерны в твердой фазе. Комплексы **CXVI^k**, **CXVII**, **CXVI^b**, **CXXIV^a**, **CXVI^c**, **CXVI^d**, **CXVI^f**, **CXVI^g**, **CXIX^a**, **CXIX^b**, **CXIX^c**, **CXIX^d**, **CXXVIII^a**, **CXXVIII^b**, **CXXII^a** димерны в твердой фазе, имеют искаженную тетраэдрическую геометрию вокруг центрального атома, КЧ цинка – 4, димеризация осуществляется за счет фенолятных атомов кислорода (характерной чертой является наличие цикла $ZnOZnO$), Et или Bu^t группы при этом находятся в *транс*- (**CXVII**, **CXVI^b**, **CXXIV^a**, **CXVI^c**, **CXVI^d**, **CXVI^f**, **CXVI^g**, **CXIX^a**, **CXIX^c**, **CXIX^d**, **CXXVIII^a**, **CXXVIII^b**, **CXXII^a**) или *цис*- позиции (**CXIX^b**) по отношению друг к другу. Алкоксидные комплексы цинка **CXV^c**, **CXXVI^a**, **CXXVII^a**, **CXX^a**, **CXX^b** также димерны и имеют искаженную тетраэдрическую геометрию вокруг атома цинка, при этом димеризация осуществляется за счет атомов кислорода алкоксидных групп. В комплексе **CXXII^a** тетраэдрическое окружение атомов цинка состоит из атомов кислорода и азота лиганда, Et группы и атома кислорода молекулы ТГФ.

Полимеризационная активность исследовалась для ряда аминифенолятных комплексов. Бислигандный комплекс **CXVII^a** в присутствии $VnOH$ проявляет себя как активный инициатор в полимеризации L-La, дающий полимеры с молекулярными массами, близкими к теории и узким PDI (1.03–1.20) ($M_{n(гпх)}=4530-16730$ г/моль, конверсия=94–99%, 20–80 мин, CH_2Cl_2 или толуол). Для **CXVII^a** в присутствии $VnOH$ предложен механизм – активированный мономер. **CXXV^a** и **CXXVIII^a** в присутствии $VnOH$, MeOH и ReOH показывают сопоставимые с **CXVII^a** значения конверсии, M_n и PDI ($M_{n(гпх)}=14440-15180$ г/моль, 96–100%, 40–80 мин, CH_2Cl_2).

Комплексы **CXVI^b**, **CXXIV^a** чуть менее активны, чем **CXVII^a** (в аналогичных условиях), что авторы связывают с дополнительным временем, необходимым для образования алкоксидной частицы, инициирующей раскрытие цикла лактида ($M_n=3910-15050$ г/моль, конверсия=94–99%, 10–80 мин, CH_2Cl_2 , PDI=1.21–1.35). В присутствии MeOH, как внешнего нуклеофила, инициатор **CXVI^b** менее активен, чем **CXXIV^a** и, кроме того,

происходит возрастание PDI до 1.3. Комплекс цинка с Bu^t концевой группой **CXVIk** был протестирован в полимеризации ε-Cl в разных условиях: при 25 и 110 °C, в присутствии (до 5 эквивалентов) и без BnOH, при разных загрузках мономера (до 100 к 1). Показано, что полимеризация может протекать при комнатной температуре ([Мономер]:[инициатор]: [BnOH]=100:1:5, толуол, 72 ч, выход=27.6%, M_{гпх}=3300 г/моль, PDI=1.57). При 110 °C выход полимера составил 83.4% ([Мономер]:[инициатор]: [BnOH]=100:1:1, толуол, 0.1 ч, M_{гпх}=20700 г/моль, PDI=1.65). Тем не менее, значения PDI достаточно высокие.

Катализаторы **CXXVIa**, **CXXVIIa** создавались с целью их сравнения с *in-situ* создаваемыми инициаторами в системе L₂ZnEt/ROH (L-лиганд) (**CXVIb**, **CXXIVa**). Полимеризационные тесты для соединений проводились при комнатной температуре в CH₂Cl₂, при этом высокие значения конверсии (>96%) были достигнуты в течение 8–12 ч для **CXXVIa** и **CXXVIIa** и в течение 40–80 мин в системе L₂ZnEt/ROH (**CXXIVa** с добавками MeOH, BnOH, PeOH). Кроме того, значения PDI для **CXXVIa** и **CXXVIIa** (1.60–1.64) достаточно высокие. «Находкой» авторов является тот факт, что характеристики получаемых полимеров зависят от порядка добавления лактида, а именно при одновременном добавлении L₂ZnEt, спирта и лактида образуются полимеры с PDI=1.2, в то же время, если добавить лактид позже, то есть после реакции алкоголиза, PDI повышается до 1.6. Таким образом, сам мономер участвует в образовании «нужной» структуры инициатора.

Этильные комплексы с одной и двумя морфолиновыми группами **CXIXd** и **CXXIIa** [74, 75] также были исследованы в полимеризации L-La. Комплексы проявляют высокую активность, хорошее согласие между M_{теор} и M_{гпх} и дают полимеры с узким PDI в присутствии PrⁱOH. Таким образом, в присутствии 10 экв. PrⁱOH полная конверсия 1000 экв. мономера для **CXIXd** и **CXXIIa** наблюдается уже в течение 60 мин, а **CXXIIa** полимеризует 20000 и 50000 экв. в течение 3 и 16 ч соответственно в присутствии 100–1000 экв. PrⁱOH, при этом TOF варьируется в пределах 1000–11000 ч⁻¹. Для систем **CXXIIa**/PrⁱOH и **CXIXd**/PrⁱOH продемонстрирован «неумирающий» характер полимеризации и установлен механизм координация-внедрение. Вторая морфолиновая группа в структуре инициатора не оказывает существенного эффекта на полимеризационную активность. В полимеризации *rac*-La комплексы дают преимущественно атактические полимеры.

Этильные комплексы **CXIXa–CXIXd** [82] были протестированы в качестве инициаторов полимеризации *rac*-La и ϵ -Cl в присутствии спирта как соинициатора в толуоле или в массе мономера. В отличие от **CXVIb** и **CXXIVa**, которые активны при комнатной температуре, комплексы оказались активны только при повышенной температуре (60 и 70 °C), практически полная конверсия мономера достигалась в течение 10–120 мин. PDI варьировалось в пределах 1.25–1.87. Активность инициаторов уменьшалась при увеличении объемности групп в орто-положении к фенольному атому кислорода. Активность **CXIXd** и **CXXIIa** примерно сравнима с активностью самого активного этильного цинкового пиперазильного производного. В целом, $M_{\text{гпх}} < M_{\text{теор}}$, что авторы связывают со значительным протеканием реакций переэтерификации (что подтверждается данными MALDI-TOF-MS) и/или медленной стадией инициирования по сравнению с ростом цепи. С ростом соотношения мономер: инициатор и увеличением температуры и времени полимеризации ухудшаются показатели полидисперсности и увеличивается разница между $M_{\text{гпх}}$ и $M_{\text{теор}}$. Проведение реакции в условиях микроволнового облучения приводит к значительному ускорению реакции. В целом, образуются атактические полимеры. Алкоксидные комплексы **CXXa** и **CXXb** были также протестированы в полимеризации в массе при 130 °C. Для них конверсия достигает >90% в течение 2 ч, при использовании обоих комплексов зафиксирована девиация между $M_{\text{гпх}}$ и $M_{\text{теор}}$ и **CXXb** чуть более активен, чем **CXXa**. Комплексы **CXIXa–CXIXd** были также исследованы в полимеризации ϵ -Cl. PDI находятся в пределах 1.22–1.82. В целом, при использовании VnOH, конверсии были выше, чем при использовании Vn^tOH. Инициаторы, содержащие Am^t заместители в лиганде, проявили наилучшую степень контроля в полимеризации ϵ -Cl.

Бензилалкоксидные комплексы **CXVb**, **CXVc**, **CXXd**, **CXXc**, **CXVd** эффективно иницируют полимеризацию L-La (загрузка мономера к катализатору – до 100:1, толуол, комнатная температура) в течение 9–73 мин, при этом получают полилактиды ожидаемой молекулярной массы (кроме **CXVc**), чуть выше $M_{\text{теор}}$, с низким PDI 1.02–1.17. Активность изменяется в следующем ряду: **CXVc** > **CXVd** > **CXXd** \geq **CXVb** \geq **CXXc**. Полимеризация осуществляется по механизму координация-внедрение. Алкоксидный комплекс **CXXc** менее активен, чем этильный комплекс на основе того же лиганда **CXIXa** в присутствии спирта (полимеризация в растворе).

Комплексы **CXXVIIIa** и **CXXVIIIb** были протестированы в полимеризации ROP ϵ -CL в присутствии 9-AnOH. Полимеризация, катализируемая **CXXVIIIa**, протекает с высокой скоростью и хорошо контролируемым характером (толуол, 30 °C, [M]:[**CXXVIIIa**]:[9-AnOH]=200/2/1, $t(\text{ч})=2$, конверсия=92%, $M_{\text{теор}}=21100$, $M_{\text{гнх}}=27800(15500)$, PDI=1.14). Линейная зависимость между M_n и соотношением (мономер-инициатор), а также PDI=1.07–1.15 указывает на «живую» полимеризацию. Также показано, что реализуется механизм координация-внедрение и продемонстрирована возможность протекания полимеризации с «неумирающим характером». Бислигандный комплекс **CXIIIa** оказался практически неактивным в полимеризации *rac*-La даже в присутствии Pr^iOH .

2.2.3. Фенолятные лиганды, содержащие гетероцикл

Комплексы **CXXIXa–CXXIXd**, **CXXXa**, **CXXXb** были синтезированы при взаимодействии эквимольных количеств лиганда и ZnEt_2 в толуоле (Рис. XVIII) [86]. Заместитель в α -положении к OH группе является решающим фактором, определяющим нуклеарность комплекса (если это H – комплексы тримерные, при остальных R_1 димерные, КП – искаженный тетраэдр).

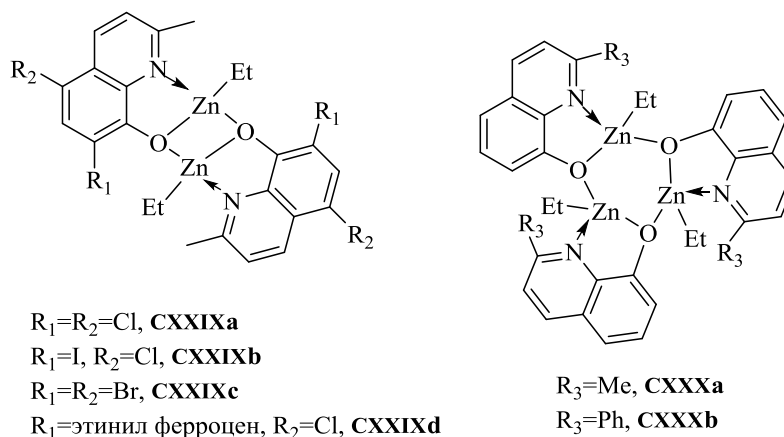


Рис. XVIII

Изучение полимеризационной активности *rac*-La проводилось для всех этих соединений (условия: 1:1:100 = [инициатор]:[Pr^iOH]:[LA], CH_2Cl_2 или ТГФ, комнатная температура). Конверсия 85-95% наблюдалась в течение 200–560 мин. Ряд активности цинковых инициаторов оказался следующий: **CXXIXb**>**CXXIXc**>**CXXIXa**>**CXXXb**>**CXXIXd**>**CXXXa**. Полимеризация протекает в живом режиме (линейное увеличение M_n с увеличением конверсии, узкий PDI=1.03–1.10), образуется гетеротактический полимер ($P_r=0.60\text{--}0.70$) однако $M_{\text{гнх}}$ несколько ниже $M_{\text{теор}}$.

Два комплекса цинка **CXXXIa** и **CXXXIIa** были получены при реакции изохинолил-нафтолатных лигандов с $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ (Рис. XIX) [87]. Менее стерически затрудненный лиганд вне зависимости от соотношения реагентов дает бислигандный комплекс (атом цинка имеет искаженное тетраэдрическое окружение).

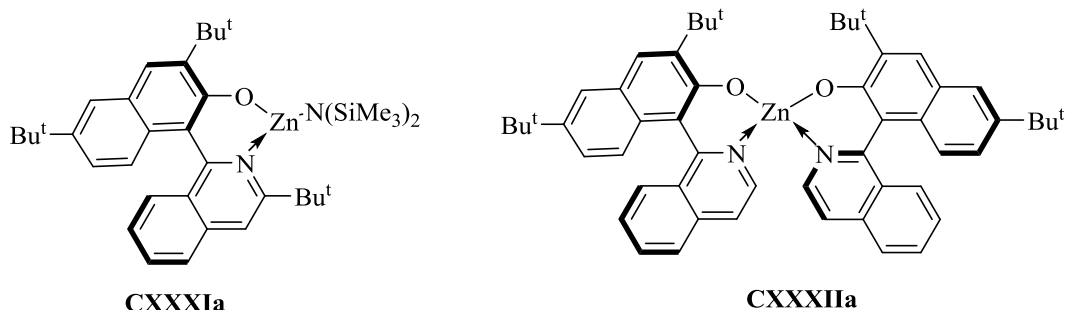


Рис. XIX

Комплекс **CXXXIa** показал высокую активность в полимеризации ϵ -Cl ($([\epsilon\text{-Cl}]/[\text{CXXXIa}]) = 200$, 2.5 ч, 60 °С, толуол, 100%) и *rac*-La ($([\epsilon\text{-Cl}]/[\text{CXXXIa}]) = 200$, 130 °С, 10 мин, 100%), в то же время комплекс **CXXXIIa** неактивен в полимеризации *rac*-La.

Этильные комплексы цинка на основе бензотриазол-феноксидных лигандов **CXXXVa**–**CXXXVc** были получены при реакции лигандов и $ZnEt_2$ (комплекс **CXXXVa** димерен, КП – искаженный тетраэдр) (Схема XLVI) [88]. Бислигандный комплекс **CXXXIIa** был получен при соотношении лиганд: $ZnEt_2=2:1$ в толуоле (комплекс мономерен, КП – искаженный тетраэдр); реакция в Et_2O приводит к пентакоординированному комплексу цинка **CXXXIVa** (КП – искаженная тригональная бипирамида) за счет встраивания Et_2O в кристаллическую решетку.

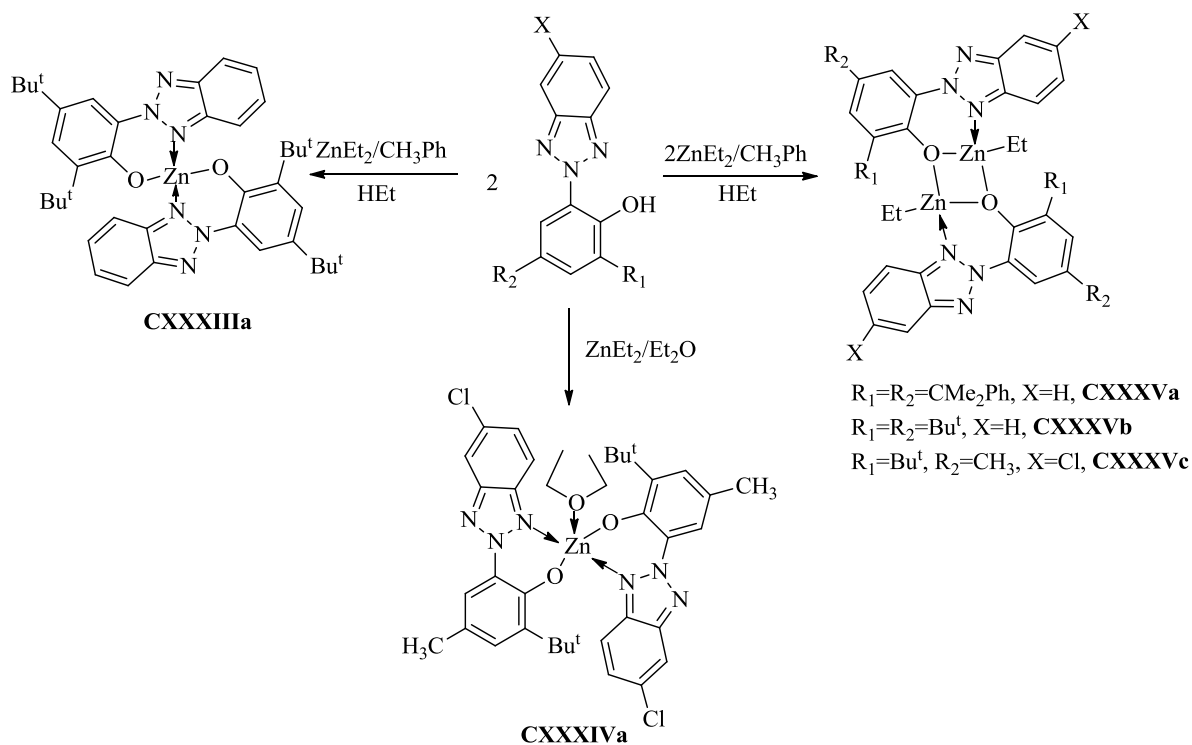


Схема XLVI

Комплексы **CXXXVa–CXXXVc**, **CXXXIIIa**, **CXXXIVa** были протестированы в полимеризации $\epsilon\text{-Cl}$ в присутствии 9-AnOH. Комплексы **CXXXVb** и **CXXXVc** дают конверсию 98 и >99% соответственно в течение 20 и 8 мин соответственно, в то же время комплексу **CXXXVa**, содержащему наиболее электроотрицательные заместители, для достижения конверсии >99% требуется до 70 мин. Комплекс **CXXXVc**, как обладающий наилучшим показателем активности, был исследован в полимеризации более подробно. Для него был установлен «живой» и «неумирающий» характер полимеризации, протекающей по механизму координация-внедрение. Бислигандные комплексы **CXXXIIIa** и **CXXXIVa** также проявляют значительную активность, хотя и меньшую, чем комплексы **CXXXVa–CXXXVc** (конверсия 99 % за 60 мин). Показано, что комплекс **CXXXIIIa** полимеризует $\epsilon\text{-Cl}$ также в «неумирающей» манере. Авторы предполагают, что в этом случае полимеризация протекает по механизму «активированный мономер».

Еще одна группа комплексов, содержащих бензотриазольные лиганды, была синтезирована той же научной группой (Схема XLVII) [89]. Димерный комплекс **CXXXVIa** с четырехкоординированным атомом цинка был получен при реакции лиганда и ZnEt_2 в стехиометрических количествах. В твердой фазе в нем наблюдается *цис*-ориентация Et групп и небольшое отклонение атомов Zn от четырехчленного цикла,

образованного атомами Zn и O. Реакция полученного комплекса с VnOH приводит к тетраэдерному комплексу **CXXXVIIIa**, из которого при реакции с 4 эквивалентами DMAP может быть получен биядерный комплекс **CXXXIXa**. Обработка лиганда **H** 0.5 эквивалента ZnEt₂ в присутствии DMAP позволяет получить пентакоординированный комплекс **CXXXVIIa**. Молекулярная структура соединения **CXXXVIIIa** содержит седлообразное ядро, составленное из 4 атомов кислорода бензилалкоксидных групп и 4 атомов Zn, находящихся в искаженной тетраэдрической геометрии. Соединение **CXXXIXa** димерно в твердой фазе и содержит атом Zn с искаженной тригонально-бипирамидальной геометрией атомов вокруг него. В **CXXXIXa** длины связей Zn–O(фенокси), Zn–O(бензилалкокси), Zn–N(бензотриазол) длиннее аналогичных связей в **CXXXVIIa**.

Наконец, **CXXXVIIa** также содержит пентакоординированный атом цинка (искаженная тригонально-бипирамидальная геометрия), окруженный двумя хелатирующими бензотриазольными лигандами и молекулой DMAP.

Комплексы **CXXXVIa** и **CXXXVIIa** были исследованы в полимеризации ε-CL. Комплекс **CXXXVIa** проявил себя как эффективный инициатор в большом диапазоне соотношений мономера к инициатору (от 25 до 200), полимеризующий в «живом» режиме, о чем свидетельствует линейная зависимость между M_n и [ε-CL]₀/[Zn]₀, а также PDI < 1.10. Его эффективность сравнима с эффективностью комплекса **CXXXVb**. Комплекс **CXXXVIIa** также продемонстрировал высокую эффективность, и лучший, чем **CXXXVIa**, контроль при больших загрузках мономера ([ε-CL]₀/[инициатор]₀ = 200). Для обоих катализаторов характерен механизм координация-внедрение.

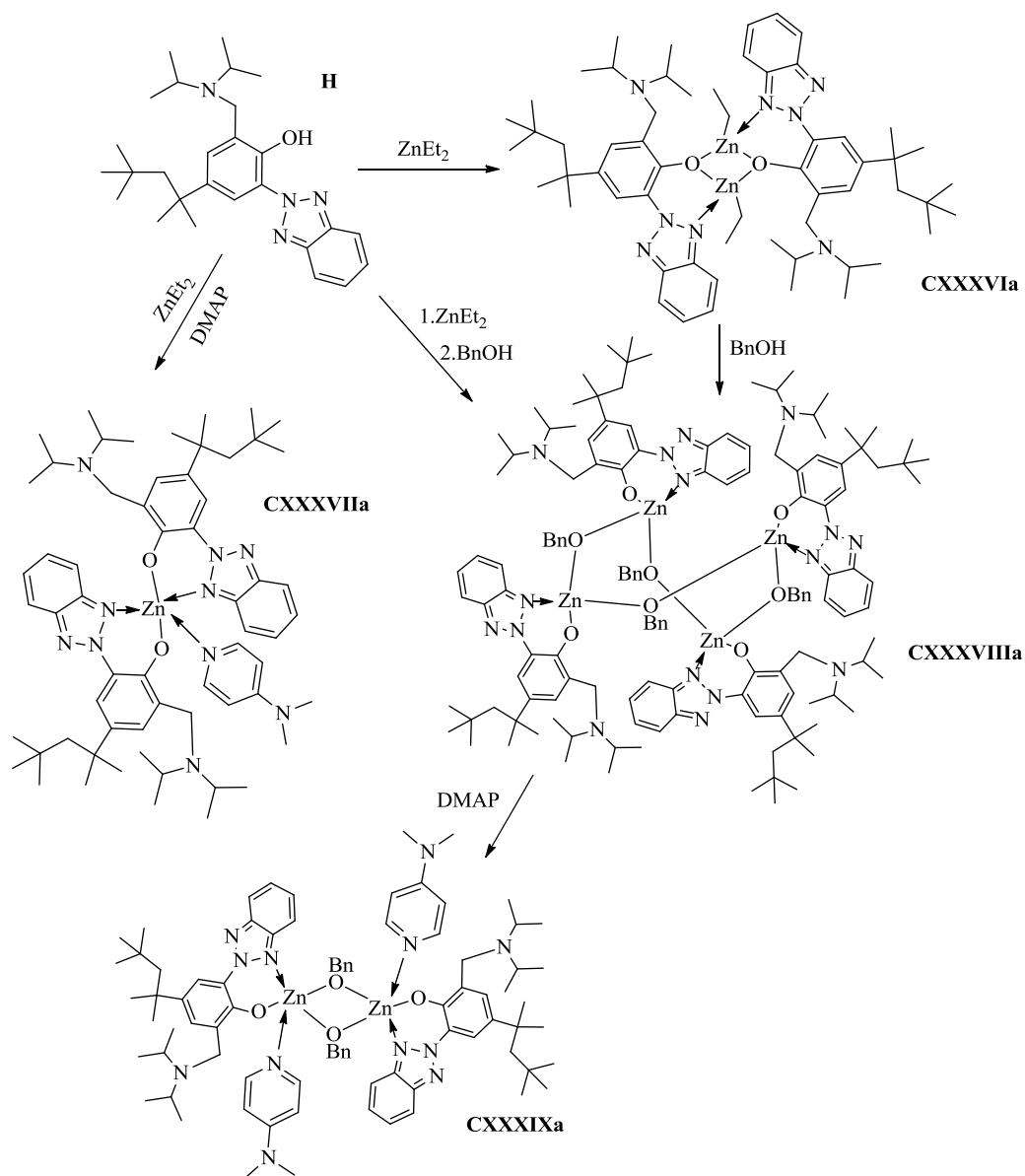


Схема XLVII

Также с помощью реакции алкоксидеэтилирования удалось синтезировать комплексы цинка, содержащие пиразольный фрагмент (Схема XLVIII) [90]. Хлоридный комплекс **CXLIIa** может быть получен либо при перекристаллизации соединения **CXLa** из CH_2Cl_2 или реакцией литированной соли **I** с ZnCl_2 . В твердой фазе он димерный, и атомы цинка в нем находится в тетраэдрическом окружении.

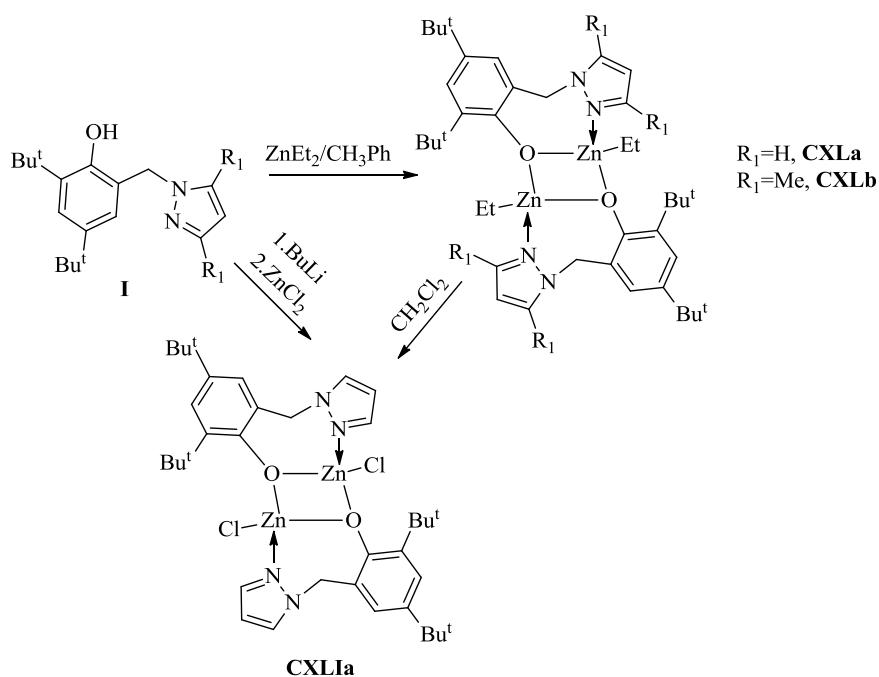


Схема XLVIII

Комплексы **CXLa**, **CXLb** и **CXLia** были протестированы в полимеризации ϵ -Cl (25 °C) и L-La (50 °C). Комплексы **CXLa** и **CXLb** активны только в присутствии VnOH, причем **CXLa** активнее **CXLb** в полимеризации обоих мономеров, полимеризация протекает контролируемо. **CXLa** сохраняет «живой» и «неумирающий» характер полимеризации при 50 °C. Конверсия ϵ -Cl достигает 90% за 20 мин и L-La за 180 мин при 50 °C с сохранением узкого PDI. Хлоридный комплекс **CXLia** неактивен в полимеризации.

Реакция лиганда **G** с $ZnEt_2$ в соотношении 1:1 и 2:1 и 1:2 позволила получить комплексы **CXLIIIa**, **CXLIIa** и **CXLIVa** соответственно, в то же время лиганд **H** дает комплексы **CXLIVa** и **CXLVa** (Схема XLIX). Комплекс **CXLIIIa** димерен в твердой фазе (КП – искаженный тетраэдр, *транс*-расположение Et групп), а в растворе существует в равновесии мономер-димер. Комплекс **CXLIIa**, полученный из рацемического лиганда **G**, существует в растворе в виде смеси изомеров. Степень олигомерности соединения **CXLIVa** в растворе и твердой фазе установить не удалось [91].

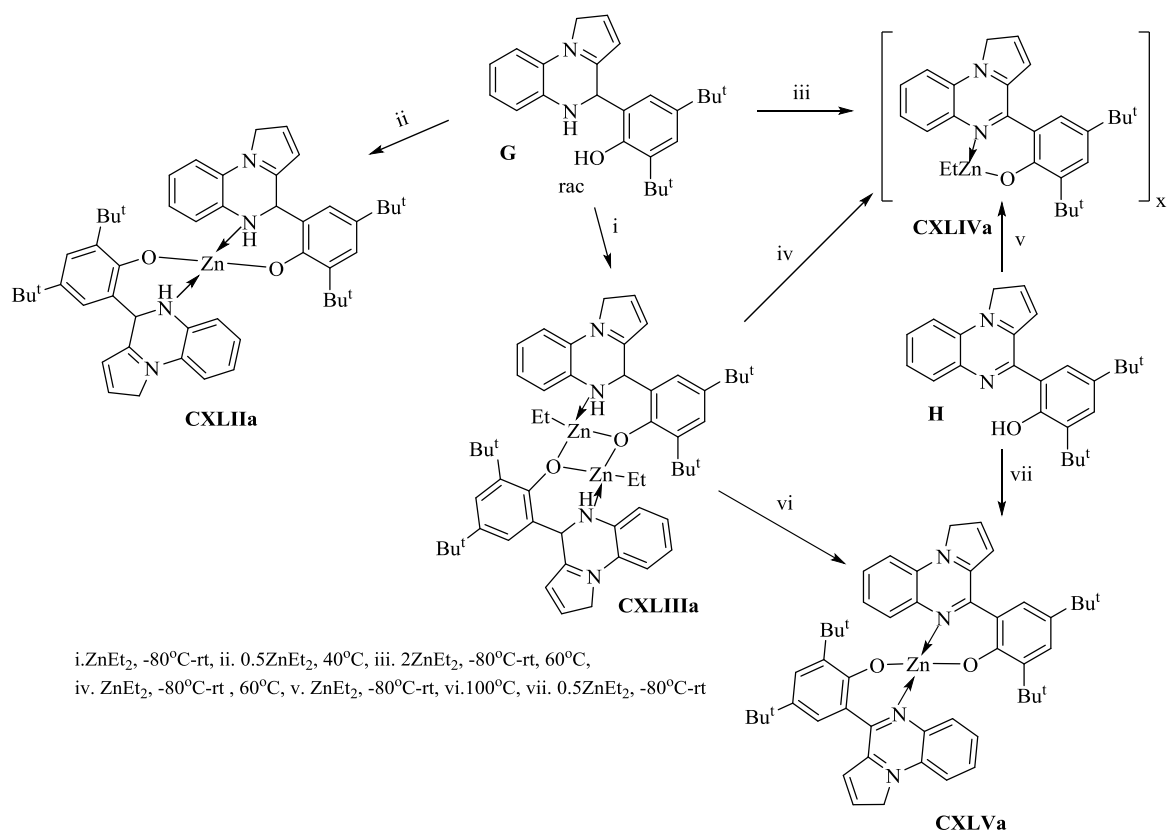
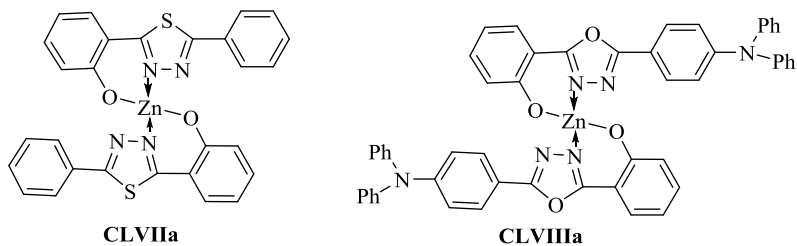
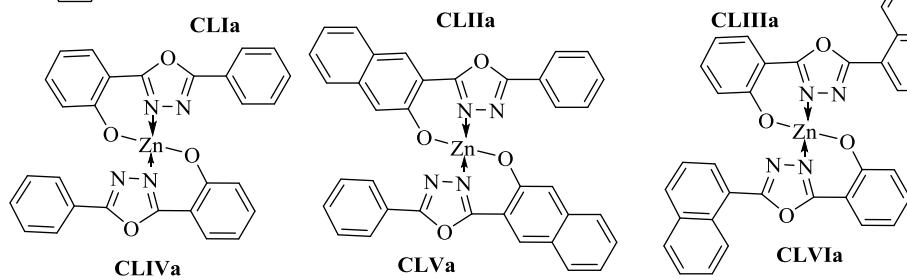
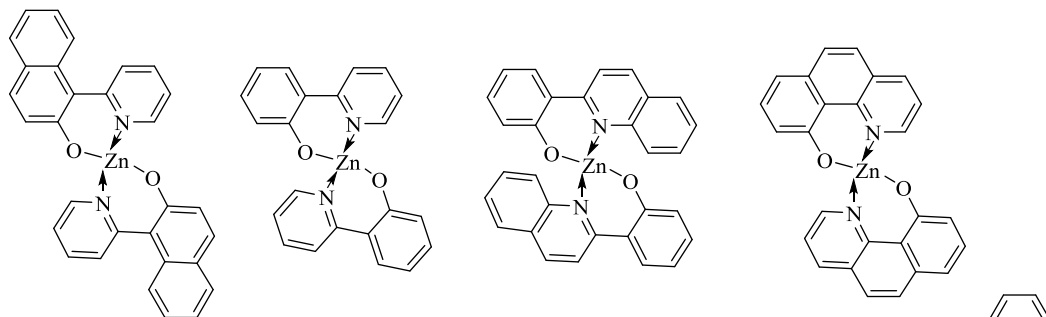
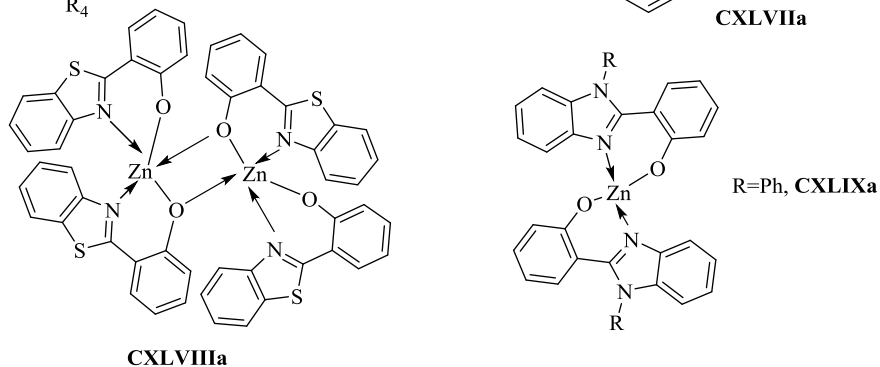
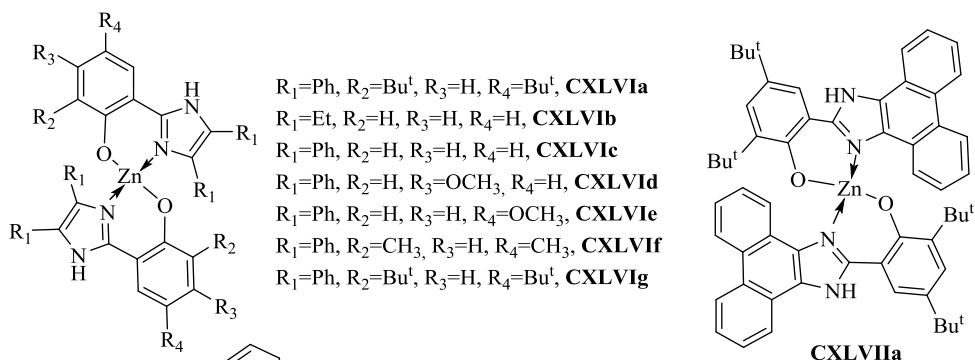


Схема XLIX

Комплексы **CXLIIIa** и **CXLIVa** исследовались в полимеризации ϵ -Cl в без добавок VnOH, а также в его присутствии, а также при разных температурах (20 и 60 °C). Комплекс **CXLIIIa** оказался активным при 20 °C как в присутствии VnOH ([**CXLIIIa**] : [ϵ -Cl]=200:1, t=60 мин, конверсия = 94%; $M_{n, теор} = 21600$ г/моль; $M_{n, гпх} = 11000$ г/моль, PDI = 1.03), так и без него ([**CXLIIIa**] : [ϵ -Cl]=200:1, t=450 мин, конверсия = 93.2%; $M_{n, гпх} = 23800$ г/моль; PDI=1.01), в то же время **CXLIVa** показывает хорошую активность только при 60 °C в присутствии VnOH (([**CXLIVa**] : [ϵ -Cl]=200:1, t=60 мин, конверсия = 100%; $M_{n, теор} = 21900$ г/моль; $M_{n, гпх} = 16900$ г/моль, PDI=1.18).

Феноксидные комплексы цинка с различными гетероциклами в структуре лиганда привлекают внимание исследователей, как потенциально применимые в OLED технологиях. В литературе описано большое количество таких гомолептических комплексов цинка **CLXVIa–CLXVIg**, **CLXVIIa–CLXIXa**, **CLXIIa–CLXIIj** (Рис. XX) [92 - 104]. Для их синтеза использовалась реакция между Zn(OAc)₂ (Zn(OAc)₂*2H₂O) или Zn(BF₄)₂*H₂O и лигандами. Для синтеза комплексов **CLa**, **CLIa** **CLIIa**, **CLVIIa** использовалась реакция между ZnEt₂ и свободным лигандом. Для большинства из этих комплексов не исследовалось состояние в твердой фазе. Изученные в твердой фазе

производные имеют либо четырехкоординированные (**CXLVIa–CXLVIc**), либо пяти координированные атомы цинка (**CXLVIIIa**) или пяти и шестикоординированные (**CLXa**).



который также образуется при смешении эквимольных количеств **CLXIIIa** и **CLXIIIb** (Схема L).

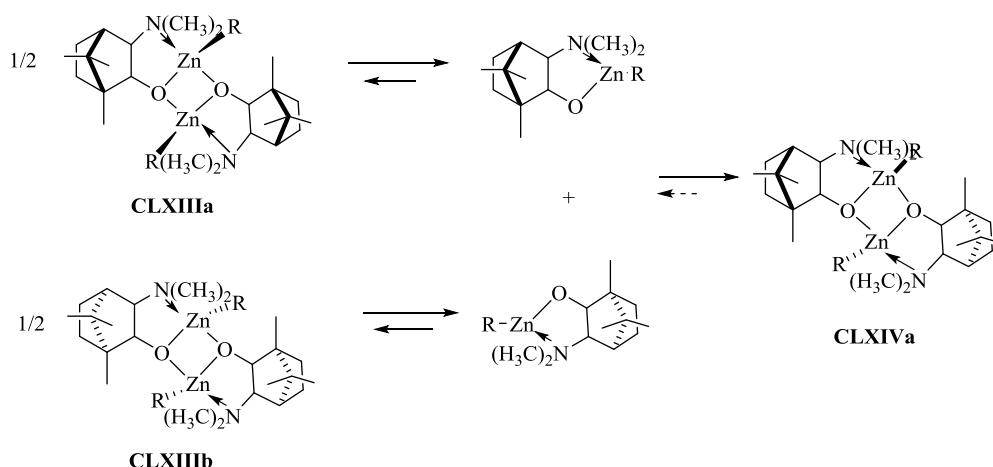


Схема L

Диастереомерные аминспирты DAIB при реакции с $ZnMe_2$ дают биядерный цинковый комплекс **CLXVa** (Схема LI). Согласно PCA, он также имеет тетраэдрические атомы цинка, имеющие S,R-конфигурацию. Центральная трициклическая структура имеет стерически ненапряженную *анти*-геометрию, как и в **CLXIVa**. Гетеродимерные комплексы более стабильны, чем гомодимерные, что связано с *анти*-геометрией гетеродимеров.

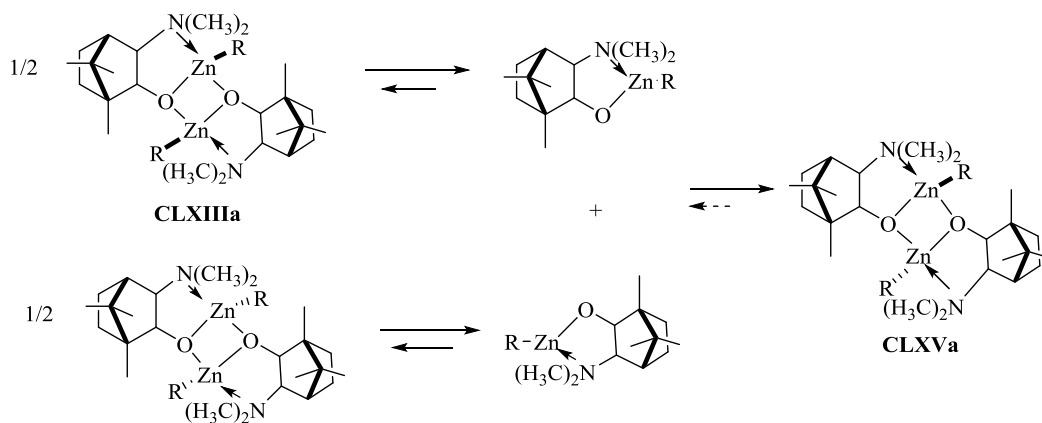


Схема LI

Ахиральный аналог **CLXVIa** в растворе также находится в равновесии, которое значительно сдвинуто в сторону димера. Тем не менее, при добавлении к нему **CLXIIIa** также удается получить гетеродимер **CLXVIIa** (Схема LII).

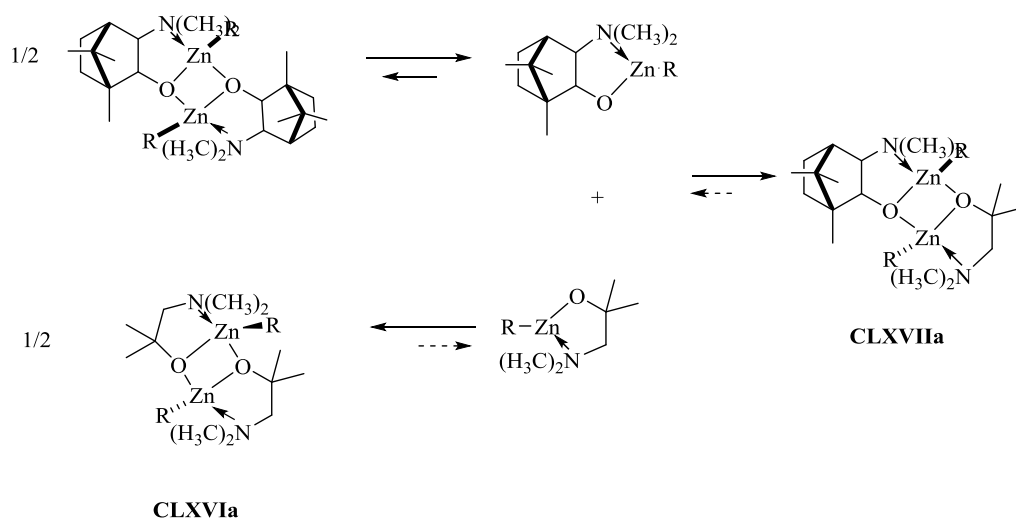


Схема LII

Исследование соединений цинка на основе аминокэтанола началось достаточно давно [108–113]. В 2008 г авторы [108] сообщили о взаимодействии диметиламиноэтанола с $ZnMe_2$ и $ZnEt_2$. Образующиеся цинковые комплексы **CLXXIIIa**, **CLXXIIIb** по данным РСА обладают тетрамерной структурой, центральное восьмичленное кольцо неплоское. Также тетрамеры в твердой фазе хлоридные и бромидные комплексы **CLXXIIIc–CLXXIIIf** (Схема LIII).

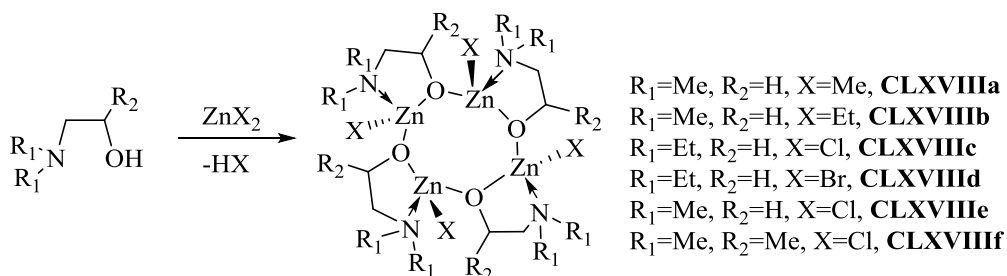


Схема LIII

По-видимому, те же соединения **CLXXIIIa**, **CLXXIIIb** обладают тримерной структурой в растворе [112]. Тримерная структура в растворе бензола предполагается для соединения **CLXXIIb** ($R_1=Me, R_2=Ph$) [113]. Интересно отметить, что при переходе к диметиламинопропанолу цинковый комплекс **CLXXa** присутствует в растворе в виде димера и тетрамера (равновесие между ними отсутствует или очень медленное) (Рис. XXI).

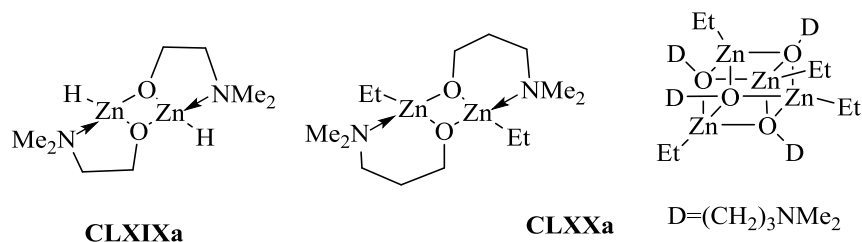


Рис. XXI

Авторы [114], кроме того, синтезировали гидридный комплекс цинка **CLXIXa**, для которого предполагается димерное строение, однако, по-видимому, для окончательного вывода о строении необходимо больше данных (Рис. XXI). Серия аминокислотных комплексов **CLXXIa**, **CLXXIIa–CLXXIIc**, **CLXXIIIa–CLXXIIIc** цинка была получена авторами [110, 115] (Рис. XXII). В твердой фазе они оказались димерными или тримерными. По-видимому, в растворе также сохраняется олигомерная структура.

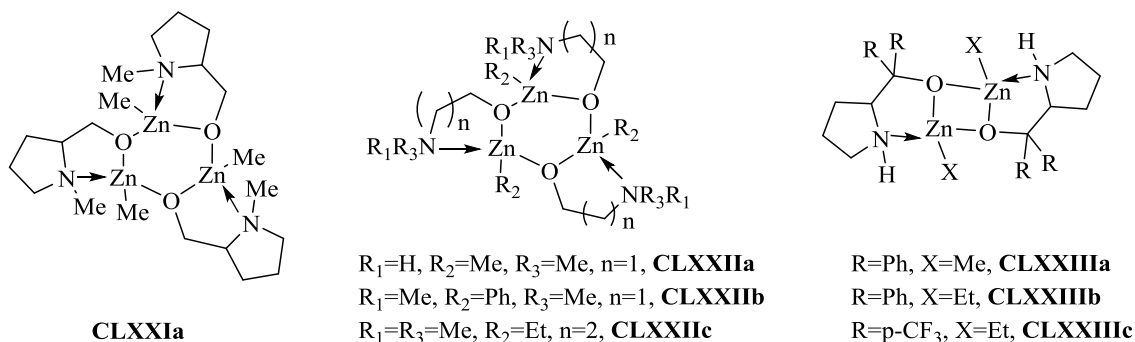


Рис. XXII

Комплексы цинка на основе имино-алкоксидных лигандов, содержащие акцепторные CF_3 группы, были синтезированы при реакции $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ или $ZnEt_2$ с лигандами при $-60^\circ C$ в толуоле (Схема LIV) [116]. Образование гетеролептических комплексов при реакции лигандов с $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ невозможно. Синтез этильных комплексов также возможно осуществить при взаимодействии бислигандных комплексов с $ZnEt_2$.

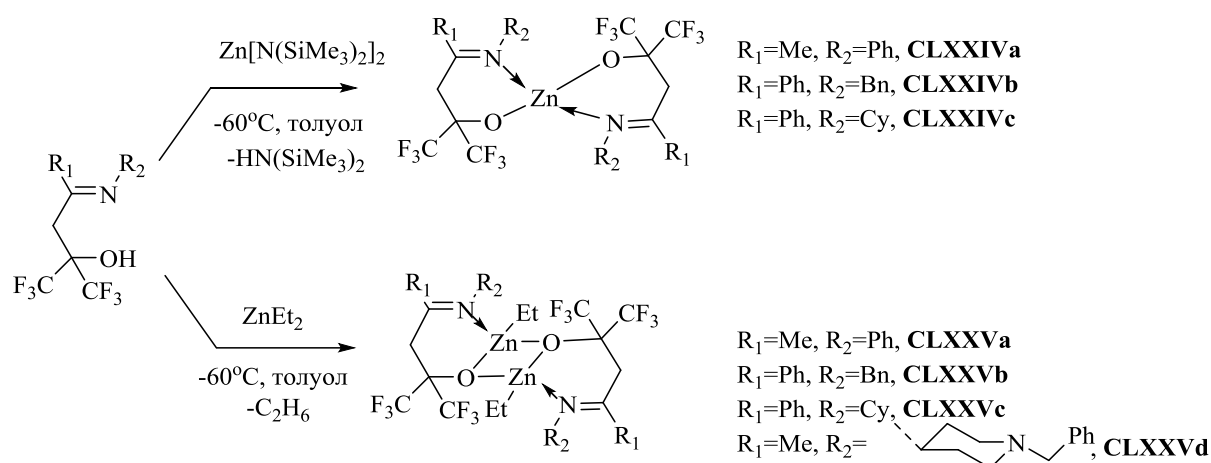


Схема LIV

Для получения алкоксидных комплексов цинка, являющихся перспективными инициаторами ROP, была использована реакция алкоголиза связи Zn-Et под действием Pr^iOH . Однако в данном случае получилась смесь продуктов, представляющая собой смесь **CLXXIVb** и **CLXXVIa** в соотношении 4:1 соответственно. В этом случае **CLXXVIa** превращается в **CLXXIXb** с образованием диизопропоксида цинка (Схема LV).

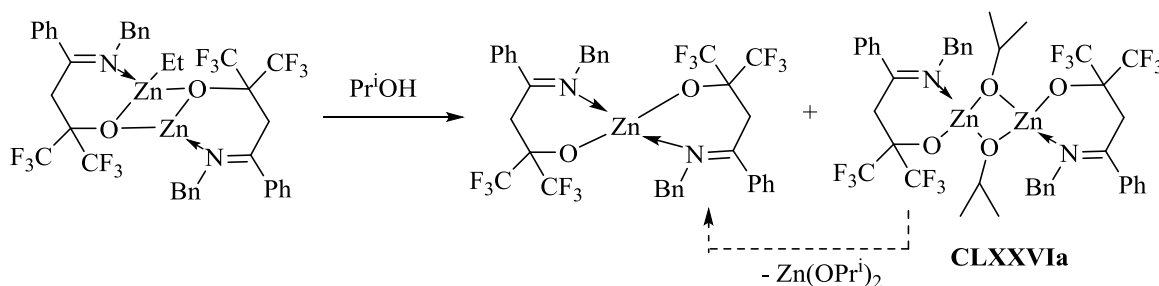


Схема LV

Бислигандные комплексы мономерны и содержат четырехкоординированный атом цинка, в то же время этильные комплексы **CLXXVb** и **CLXXVd** димерны за счет μ -мостиковых алкоксидов и двух четырехкоординированных атомов цинка в псевдо-тетраэдрической геометрии. Комплекс **CLXXVIa** с изопропоксидной группой при атоме цинка также димерен, однако димеризация в этом случае осуществляется за счет изопропоксидного лиганда.

Каталитическая активность полученных комплексов была исследована в полимеризации *rac*-LA. Для полимеризации использовались комплексы **CLXXIXb** и **CLXXVb–CLXXVd**. Без добавок $BnOH$ при $20^\circ C$ комплексы проявили низкую

активность. Увеличение температуры до 50°C и добавление ВпОН позволило значительно уменьшить время полимеризации и увеличить конверсию (до 95–100%).

2.2.5. Алкоголятные лиганды, содержащие гетероцикл

Ряд пиразол-содержащих комплексов **CLXXVIIa–CLXXVIIi** был синтезирован и исследован в полимеризации лактида (L, рацемического) (Схема LVI) [117]. Хиральность катализаторов **CLXXVIIg–CLXXVIIi** достигается благодаря наличию углеродного стереоцентра в лиганде, поэтому можно было ожидать проявления стереоселективности в полимеризации *рац*-LA. Комплексы **CLXXVIIa–CLXXVIIf** существуют в виде рацемической смеси. Для **CLXXVIIa–CLXXVIIf** предполагается их димерность или существование в растворе равновесия мономер–димер. В твердой фазе комплексы димерны, и характерным мотивом для них является наличие ромбовидного фрагмента Zn_2O_2 , в котором каждый атом цинка имеет искаженное тетраэдрическое окружение. Комплексы **CLXXVIIa–CLXXVIIc**, **CLXXVIIf**, **CLXXVIIi** оказались эффективными в полимеризации L-La и *рац*-La (при комнатной температуре, а также при 50 и 65 °C, без добавок спирта), о чем свидетельствуют близкие значения $M_{n(теор)}$ и $M_{n(гпх)}$ при нагрузках до 400:1 и низкий PDI (1.03–1.21). Активность комплексов – умеренная (например, **CLXXVIIc** и **CLXXVIIf** дают конверсию 70% и 79%, соответственно, при нагрузках L-La к катализатору 100:1 в течение 14.5 ч, в то же время в случае **CLXXVIIi**, наблюдается конверсия 60% мономера за то же время) и уменьшается в ряду комплексов, содержащих различные алкильные группы, которые отрываются от комплекса в ходе реакции: $CH_2SiMe_3 > Et > ^tBu > Me$, что, по мнению авторов, объясняется увеличением прочности связи Zn-C в этом же ряду. Изменение активности в зависимости от природы заместителя R^1 происходит следующим образом: $p-MeC_6H_4 > ^tBu > Mуг$, что, по мнению авторов, объясняется больше электронными, чем стерическими факторами. При использовании **LXc** как наиболее стерически затрудненного комплекса, удалось достичь стереоселективности $P_r=0.77$.

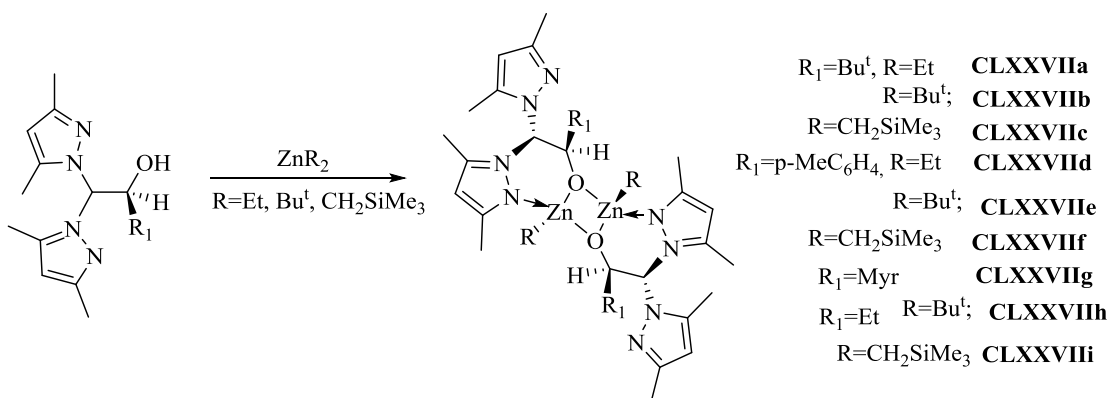
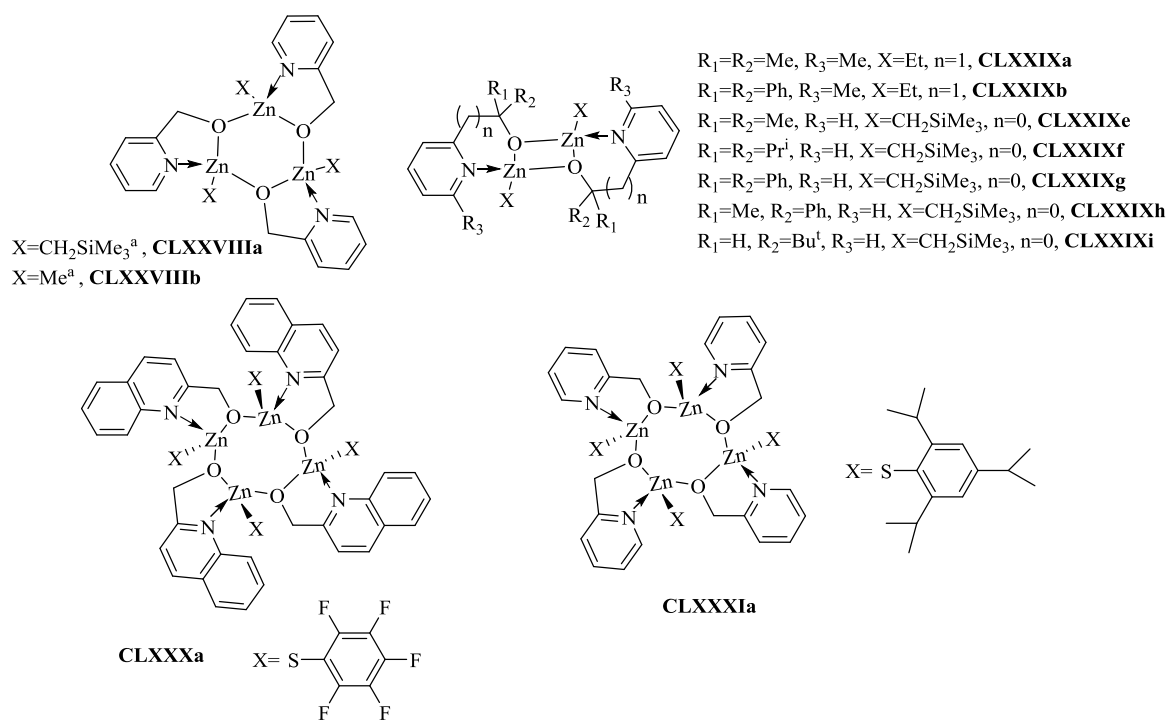


Схема LVI

Взаимодействие пиридинсодержащих спиртов и хинолилметанола с различными цинковыми реагентами ($\text{Zn}[\text{S}(2,4,6\text{-Pr}^i\text{-C}_6\text{H}_2)]_2$, ZnMe_2 , ZnEt_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$) проводилось несколькими научными группами (Рис. XXIII, Схема LVII) [81, 118–121]. В твердой фазе **CLXXVIIIa** оказался тетрамерным (конформация – кресло), в то же время в растворе по данным криоскопических исследований это соединение тримерно. Более стерически замещенные спирты приводят к димерным в твердой фазе комплексам.



^aСостояние в растворе

Рис. XXIII

Комплексы **CLXXXa** и **CLXXXIa** – тетрамеры в твердой фазе, имеющие конформацию лодка, при этом атомы цинка находятся в сильно искаженной тетраэдрической геометрии. На основании данных о растворимости авторы предполагают, что соединение **CLXXXIIIa** имеет олигомерное строение [121]. Для комплексов **CLXXXIIa** и **CLXXXIIb** методами масс-спектрометрии удалось зафиксировать наличие димерных частиц, при этом комплекс **CLXXXIIb** отличается намного меньшей стабильностью. Соединение **CLXXXIIa** существует в твердой фазе в виде димера, содержащего характерный цикл Zn_2O_2 , и в котором в каждом мономерном фрагменте Bu^t и Et заместители расположены в *цис*-положении по отношению друг к другу. Атомы цинка при этом находятся в тетраэдрическом окружении.

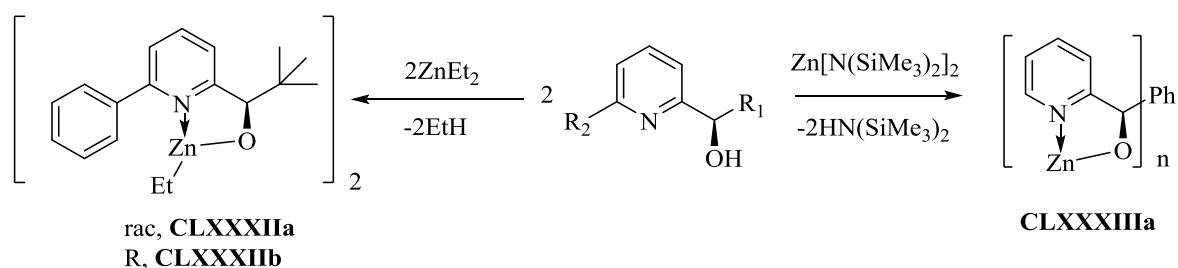


Схема LVII

Комплексы цинка **CLXXIXa** и **CLXXIXb** на основе пиридинсодержащих моноспиртов [121] также оказались димерными в твердой фазе. Полимеризацию ϵ -CL проводили в ТГФ при 25°C, сначала без добавления спирта ($[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{инициатор}]_0=100:1$). По истечении 4 часов конверсия для **CLXXIXa** достигла 17%, а для **CLXXIXb** 92%. Добавки $BnOH$ незначительно повлияли на каталитическую активность. Полимеризацию L-LA потребовалось осуществлять при 70°C для достижения удовлетворительной конверсии (100 и 89% за 4 ч для **CLXXIXa** и **CLXXIXb**, соответственно, без добавок $BnOH$). Приведенная информация позволяет выделить наиболее перспективные каталитические системы в ROP. Среди комплексов алюминия такими являются изопропоксильные комплексы на основе лигандов – оснований Шиффа, в особенности инициатор **XXXVIIIa**, а также аминокислотные комплексы алюминия (полимеризация ϵ -Cl). Среди комплексов титана – это аминокислотные комплексы титана **Ia** и **Ic** (полимеризация ϵ -Cl), а также комплексы титана на основе аминокислот. Что касается комплексов цинка, то аминокислотные комплексы цинка, а также комплексы цинка на основе фенольных лигандов, содержащих гетероцикл (полимеризация ϵ -Cl) представляются наиболее эффективными инициаторами.

3. Обсуждение результатов

Активное использование металлокомплексного катализа как в лабораторной практике, так и в промышленной химии, стало одним из поворотных моментов современной химии. В настоящее время достаточно широкий спектр процессов в органической химии протекает в гомогенных условиях под действием катализаторов на основе комплексов металлов. Преимущества такого типа катализаторов хорошо известны: высокая селективность реакций, невысокие температуры проведения процессов, широкие возможности модификации катализатора. Недостатки тоже очевидны – в первую очередь это трудности в отделении гомогенного катализатора от продукта, что с одной стороны увеличивает расход катализатора на единицу произведенного продукта, а с другой – загрязняет продукт реакции.

Синтез полимеров гидроксизамещенных карбоновых кислот может быть осуществлен двумя принципиально разными способами: это поликонденсация соответствующей кислоты с удалением воды, и полимеризация циклического сложного эфира под действием катализаторов различных типов. Несмотря на то, что первый подход находит применение в промышленности для синтеза полимеров молочной кислоты небольших молекулярных весов, основным процессом на данный момент является полимеризация циклических сложных эфиров. Эта полимеризация может происходить при реализации 4-х разных механизмов в зависимости от типа катализатора. Первый – механизм «координация-внедрение», когда в качестве катализатора используются комплексы электронодефицитных металлов. Второй – это анионная полимеризация под действием сильных оснований, в качестве которых используются соединения электроположительных металлов, например щелочных. Недостатком этого пути являются часто встречающиеся побочные реакции, ухудшающие характеристики полимера. Третий – полимеризация под действием нуклеофила, к которым относятся органические основания (амины, фосфины), а также ферменты. Четвертый – действие электрофила (например, метилтрифлата). Наиболее перспективными представляются подходы с использованием металлокомплексного катализа, особенно в случае необходимости стереоконтроля полимеризации, а также полимеризация под действием органического нуклеофила – для синтеза полимеров, не содержащих атомов металлов. Данная работа посвящена поиску новых металлокомплексных катализаторов, которые могут найти применение в качестве инициаторов ROP.

3.1. Синтез лигандов

Хорошо известно, что именно структура лигандного окружения в наибольшей степени определяет пространственное и электронное строение комплекса металла. Следовательно, варьирование строения лиганда позволяет управлять как геометрией КП, так и эффективным зарядом атома металла. Как было сказано ранее, комплексы электронодефицитных элементов могут быть использованы как катализаторы (или инициаторы) реакций, требующих участия кислоты Льюиса. Однако очень часто для получения эффективных результатов каталитического процесса необходима «тонкая настройка» как стерической доступности каталитического центра, так и его кислотности. Подобная «настройка» осуществляется варьированием стерического объема и электронной природы заместителей в лиганде, причем чаще всего необходимо менять заместители в непосредственной близости к атомам, образующим связи с атомом металла при получении комплекса. Общие требования к лигандам, которые позволят получить успешный в катализе комплекс, достаточно очевидны: а) лиганд должен связываться с атомом металла посредством прочных, достаточно устойчивых к действию влаги или кислорода связей; б) лиганд должен стабилизировать определенное координационное число атома металла, а также такую геометрию каталитического центра, которая наиболее приемлема для протекания каталитической реакции; в) лиганд должен препятствовать димеризации и олигомеризации комплексов за счет возникновения координационных связей между атомом металла одной молекулы и атомом лиганда другой; г) лиганд должен быть синтетически доступен.

В качестве металлов (металлоидов) для получения комплексов и последующего исследования полимеризационной активности в ходе данной работы были выбраны элементы 14-й группы германий, олово и свинец (степень окисления 2+), элемент 12-й группы цинк (степень окисления 2+), элемент 13-й группы Периодической системы алюминий (степень окисления 3+), элемент 4 группы титан (степень окисления 4+). Сам выбор был обоснован выше. Безусловно, каждая группа из представленных элементов требует лиганды определенного дизайна. В данной работе были использованы лиганды NO-, ONO-, ONNO- и NNN-типов. К соединениям NO-типа относятся пиридинсодержащие моноспирты, представляющие собой бидентатные лиганды, связывающиеся с атомом металла одной ковалентной (O-) и одной координационной (N-) связью. Подобные производные нашли применение для синтеза гетеролептических

комплексов цинка. К соединениям ONO-типа относятся хорошо известные аминокислоты, которые ранее не использовались в химии тетриленов, а также пиридинсодержащие диспирты, которые в данной работе были использованы для получения комплексов алюминия. Указанные лиганды ONO-типа связываются с атомом металла двумя ковалентными связями (O–) и одной координационной (N–). Соединения ONNO-типа представлены в данной работе аминокислотой, которая содержит дополнительную донорную группу, а также 2,2'-бипиридинсодержащим диспиртом, на основе которого были получены производные алюминия и титана. К соединениям NNN-типа относятся разнообразные диэтилентриамины и их гомологи. На их основе были получены комплексы германия, олова, алюминия и цинка.

3.1.1. Пиридин и бипиридинсодержащие спирты

Одним из наиболее подходящих моноанионных лигандов для синтеза комплексов цинка являются пиридинсодержащие моноспирты **1–4**. Используемые лиганды представлены ниже.

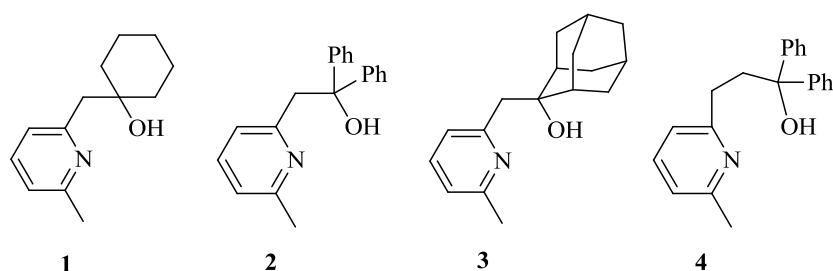


Рис. 1

Синтетические методики, используемые для получения этих производных, предусматривают возможность варьирования заместителей при атоме углерода группы C–OH, а также длину цепи. Атом азота пиридинового кольца способен к донорно-акцепторному взаимодействию с атомом металла. Три из них (**1**, **2**, **3**) были синтезированы по предложенным ранее методикам [122, 123]; лиганд **4** является новым и был получен путем раскрытия цикла 2,2-дифенилоксирана монолитоированным 2,6-лутидином в соответствии со следующей схемой:

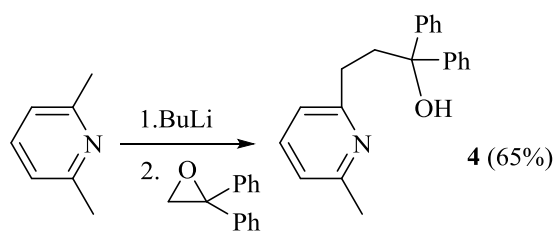


Схема 1. Синтез лиганда **4**

Соединение **4** было выделено с выходом 65%, его структура была подтверждена данными ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии и ESI-HRMS. Полученные производные характеризуются наличием объемных заместителей, связанных с атомом углерода группы C-OH, что, по нашему мнению, должно было предотвратить образование координационного полимера при синтезе комплексов на их основе.

Родственные дианионные лиганды – пиридинсодержащие диспирты – представляются удобными для синтеза комплексов алюминия и титана. Ранее эти производные были с успехом применены для синтеза производных германия и олова в степени окисления (2+) [124]. Все использованные в работе лиганды этого типа **5–8** были синтезированы по описанным в литературе методикам [20, 123, 125] с применением описанного выше для лигандов **1–4** подхода: последовательной обработкой 2,6-лутидина *n*-BuLi и соответствующим электрофилом (кетонем или оксираном). Для синтеза **5–8** данная операция выполняется два раза с выделением промежуточного моноспирта, что по данным литературы [123] приводит к увеличению выхода целевого продукта.

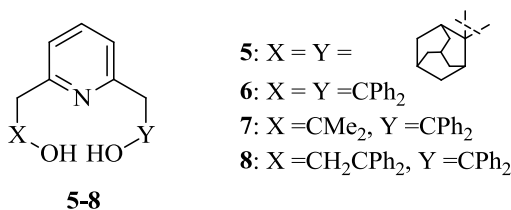


Рис. 2

Строение лиганда **8** в твердой фазе было изучено методом РСА (Рисунок 3).

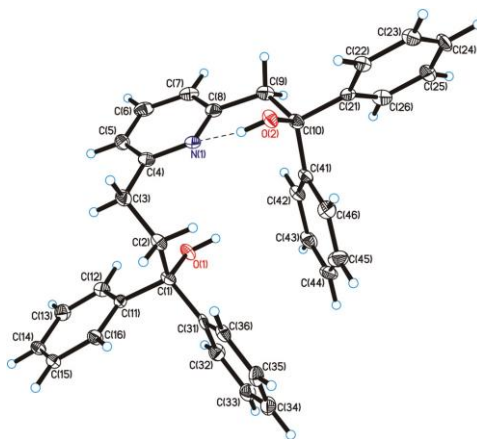


Рис. 3. Молекулярная структура лиганда **8**. Избранные длины связей (Å): $d(\text{H}(2)\cdots\text{N}(1))=1.94(5)$ Å

Структура лиганда **8** – редкий пример молекулы без хиральных центров, кристаллизующейся в пространственной группе P1. Кристаллы, пригодные для исследования, были получены из насыщенного раствора **8** в толуоле. Из литературы известно, что к настоящему моменту методом PCA было изучено всего три структуры пиридинсодержащих диспиртов, содержащих гидроксильные группы во 2-м и 6-м положениях пиридинового кольца: 2,6-(HO-A-CH₂)₂C₃H₃N (A = CPh₂, C(4-FPh)₂, (2,2-адамантилен) [126–128]. Следует отметить, что среди ранее изученных в обоих тетрафенил-замещенных производных присутствуют прочные внутримолекулярные водородные связи N→H–O типа и отсутствуют межмолекулярные связи O→H–O типа, в то время как в адамантиленовом производном найдены контакты обоих типов. Исследование соединения **8** методом PCA показало, что и в этом тетрафенил-замещенном производном в твердой фазе присутствуют только внутримолекулярные водородные связи N→H–O типа и отсутствуют межмолекулярные связи O→H–O типа.

Содержащий два пиридиновых кольца 2,2'-бипиридил **10** представляет собой тетрадентатный лиганд, подходящий для получения на его основе соединений алюминия и титана. Соединение было описано ранее: оно было получено с выходом 49% (после отделения от также образующегося с выходом 29% моноспирта **9**) при литировании 6,6'-диметил-2,2'-бипиридила 2.5 эквивалентами LDA (диизопропиламид лития) с последующей обработкой 2.5 эквивалентами бензофенона [129]. С целью оптимизации методики синтеза лиганда **10** в данной работе мы использовали подход, включающий в себя выделение промежуточного интермедиата **9** и использование *n*-BuLi в качестве литирующего агента вместо LDA (Схема 2), однако увеличения выхода лиганда **10**

достигнуть не удалось. Соединения **9** и **10** были выделены с удовлетворительными выходами.

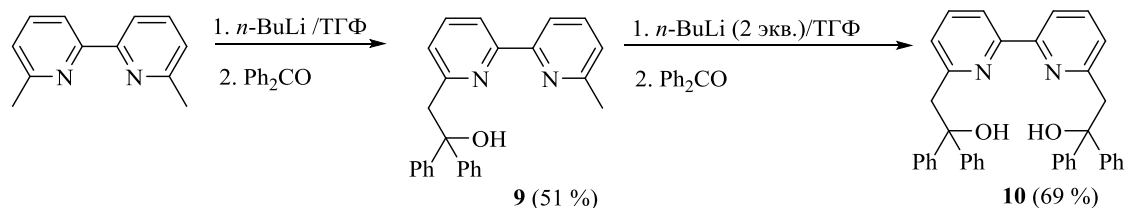


Схема 2. Синтез лиганда **10**

Структура лиганда **10** была исследована методом РСА в твердой фазе. Молекула находится в трансoidalной конформации с прочными внутримолекулярными водородными связями N→H–O типа (межмолекулярные связи O→H–O типа отсутствуют). (Рис. 4).

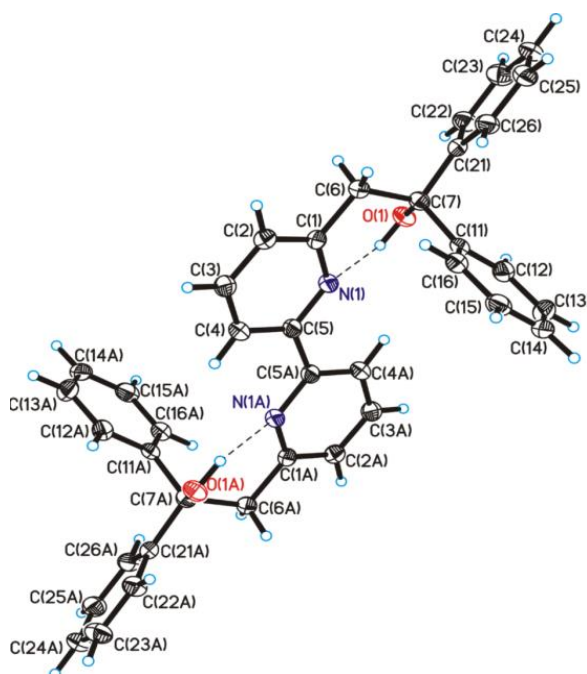


Рис. 4. Молекулярная структура лиганда **10**. Избранные длины связей (Å):
 $d(\text{O}\cdots\text{N})=2.738(2)$ Å

3.1.2. Аминобисфенолы

Как уже было сказано выше, одним из самых перспективных типов лигандных систем для титана и алюминия являются тридентатные стерически нагруженные лиганды, среди которых особое место занимают аминобисфенолы, на основе которых к настоящему времени было получено большое число комплексов титана и алюминия. Однако лиганды

данного типа являются, по нашему мнению, весьма перспективными для синтеза гермиленов и станниленов на их основе, хотя ранее для этой цели не использовались. Кроме того, важной задачей является расширение базы известных лигандов, содержащих заместители различного типа. Лиганды **11**, **12** и **13** были получены с использованием реакции Манниха при кипячении водно-метанольного раствора этиламина, формальдегида и соответствующего фенола с удовлетворительными выходами (Схема 3). Соединение **11** – новое, соединения **12** и **13** были получены ранее по аналогичной методике [130, 131].

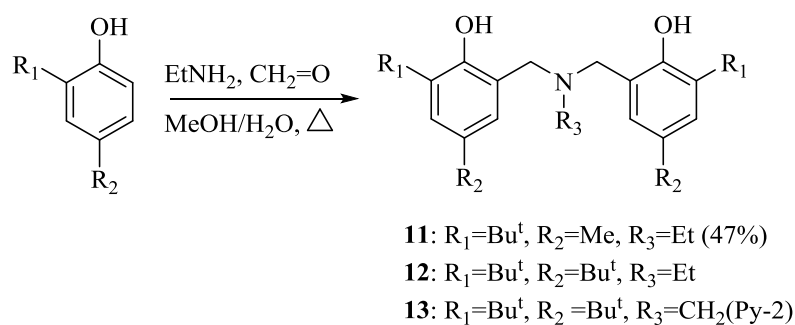


Схема 3. Синтез лигандов **11**, **12** и **13** аминокислотного типа

Мы установили, что данная реакция оказалась чувствительной к природе заместителей (в частности, к изменению объема заместителя) в феноле и осложняется образованием нежелательных продуктов замыкания цикла – бензоксазинов, что приводит к низким выходам целевых продуктов. Так, ранее неописанный лиганд **14**, содержащий объемный кумильный заместитель в α -положении к OH-группе, удается получить только при замене растворителя: водно-метанольной смеси на воду (Схема 4).

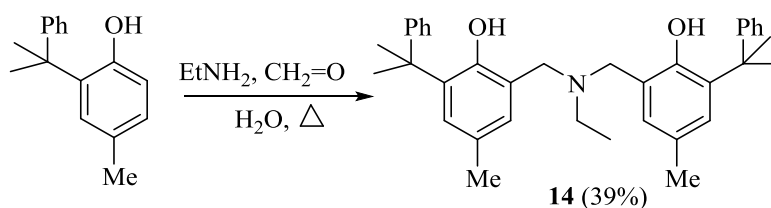


Схема 4. Синтез лиганда **14**

3.1.3. Диалкилентриамины

Диалкилентриамины являются хорошо известными из литературы тридентатными дианионными лигандами, которые активно использовались для синтеза на их основе

комплексов переходных и непереходных металлов [132–137]. Важным преимуществом этих лигандов оказывается возможность варьирования заместителей непосредственно при атомах (азота), связывающихся с атомом металла в комплексе. Варьирование электронной природы этих заместителей позволяет до определенной степени управлять эффективным зарядом на атоме металла, и использование заместителей достаточного объема с гарантией позволяет зафиксировать мономерную структуру комплекса. Общим подходом к синтезу подобных производных является последовательное введение органических радикалов к терминальным атомам азота (на первой стадии) и к центральному атому азота (на второй). Исключением являются диалкилентриамины, содержащие алкильные группы у терминальных атомов азота, но эти соединения не были использованы в данной работе, а также дитозильные производные (см. ниже). Среди использованных нами были в основном лиганды, содержащие сильные акцепторные группы при терминальных атомах азота (пентафторфенильная, тозилъная), однако также был получен лиганд, содержащий донорные мезитильные группы.

При введении пентафторфенильных групп использовалось описанное ранее взаимодействие незамещенного диалкилентриамина с двумя эквивалентами гексафторбензола в присутствии основания [20] с выделением промежуточного производного и его дальнейшее алкилирование по центральному атому азота. Таким образом, были синтезированы новые лиганды **16** и **17**, а также ранее описанные **18-21** (Схема 5). Структуры новых соединений были подтверждены данными ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

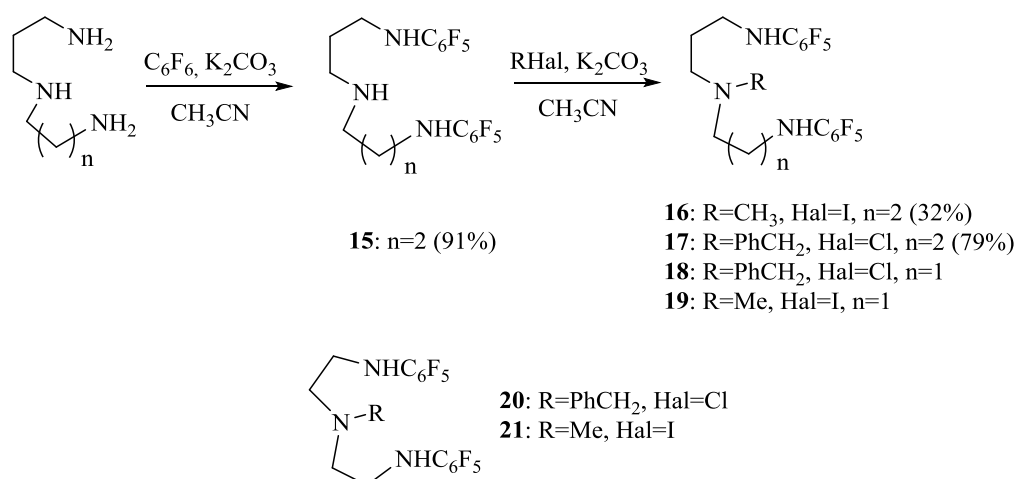


Схема 5. Синтез лигандов **16-21**

Известный ранее дитозильный лиганд **22** был получен при раскрытии трехчленного цикла тозилазиридина действием бензиламина [138]. Ранее неописанный димезитильный лиганд **24** был получен при алкилировании известного ранее интермедиата **23**, который, в свою очередь, был синтезирован по описанной методике из диэтилентриамина (арилирование по Бухвальду-Хартвигу) [139] (Схема 6).

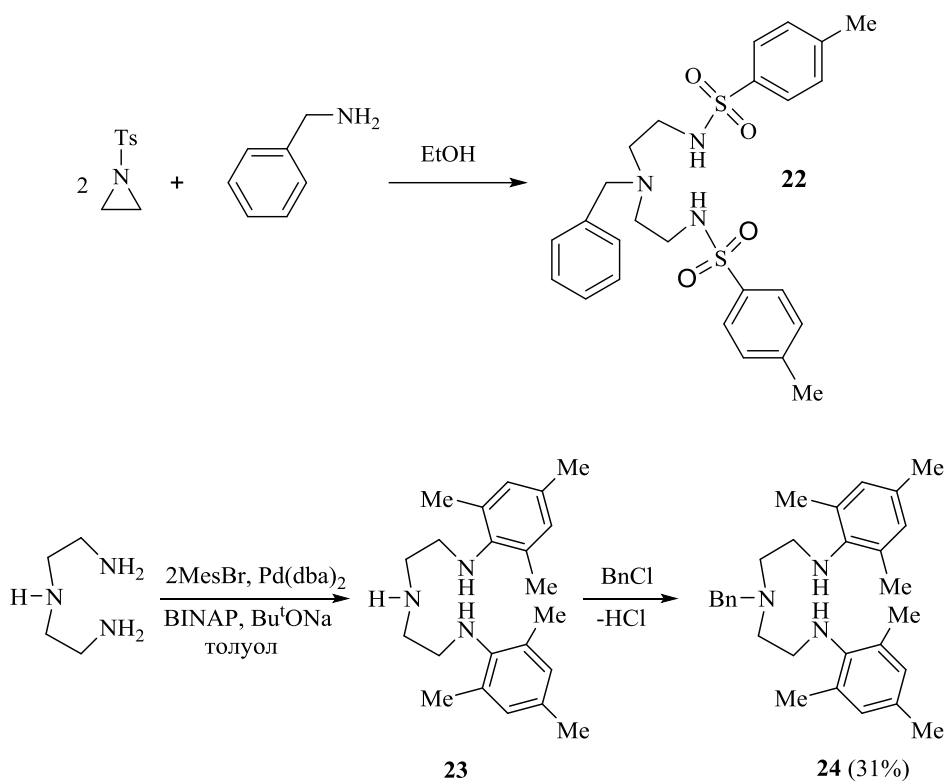


Схема 6. Синтез лигандов **22** и **24**

3.2. Синтез комплексов

Представленные в предыдущей главе лиганды были использованы для синтеза на их основе производных элементов 14 группы (кремний, германий, олово, свинец), 13 группы (алюминий), 12 группы (цинк), 4 группы (титан). При планировании синтетических экспериментов основное внимание уделялось реакциям, которые могли привести к образованию мономерных производных, обладающих потенциалом в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров.

3.2.1. Комплексы германия, олова, свинца

В настоящее время изучение производных двухвалентных элементов 14 группы (Si, Ge, Sn, Pb), для которых в англоязычной литературе в последнее время активно

используется термин «тетрилены», является одним из быстро развивающихся направлений химии металлоорганических соединений [140–142]. В последнее время перспективы исследований этих “тяжелых аналогов карбенов” связываются с их использованием в качестве лигандов в комплексах с переходными металлами. Кроме того, станнилены нашли применение в промышленности как инициаторы ROP (бис(октаноат) олова 2+), в органическом синтезе в качестве интермедиатов для различных вариантов реакции Стилле, [143] а гермилены – в качестве исходных соединений для создания наноматериалов на основе германия [144].

Следует отметить, что ранее эти производные считались нестабильными молекулами. В настоящее время ясно, что при наличии соответствующих факторов, стабилизирующих молекулу «тяжелого аналога карбена», эти соединения становятся устойчивыми. Стабилизация электрононенасыщенного центра в гермиленах и станниленах на основе этих лигандов может осуществляться двумя путями. Кинетическая стабилизация предполагает введение в группы, связанные с атомом металла, инертных объемистых заместителей, затрудняющих подход к реакционному центру молекулы. Термодинамическая стабилизация реализуется за счет донирования электронной плотности неподеленных электронных пар заместителя на вакантную орбиталь атома металла. В этом случае стабилизированное соединение формально не является аналогом карбена, так как электронное окружение атома металла отвечает правилу октета.

3.2.1.1. Синтез гермиленов, станниленов и плюмбиленов на основе ONO-координирующих лигандов

Сравнительно недавно было показано, что замещенные диалканоламины и пиридинсодержащие диспирты являются лигандами, эффективно стабилизирующими низковалентное состояние (степень окисления +2) атомов германия и олова [124, 145]. Причем в этом случае стабилизация достигается как за счет термодинамического фактора (донирование электронной плотности с атома азота и атомов кислорода на вакантную орбиталь атома элемента), так и кинетического – использования лигандов, содержащих объемные группы при атоме углерода группы C–ОН. Кроме того, объемные заместители в лиганде препятствовали (в случае германия) образованию координационного димера. Удивительно, но аминобисфенолы - лиганды, давно и прочно вошедшие в химию элементов как главных, так и побочных подгрупп Периодической системы, практически не были использованы для синтеза тетриленов [146].

Одним из наиболее удобных методов синтеза $M(OR)_2$ ($M = Ge, Sn, Pb$) является реакция алкоксидезаминирования $[(Me_3Si)_2N]_2M$ соответствующими спиртами. Эта реакция была ранее с успехом применена для получения гермиленов и станниленов схожего строения на основе разнообразных аминокислот [145]. Соответствующие гермилены **25–28**, станнилены **29–32** и плюмбилены **33–35** были синтезированы с удовлетворительными выходами при обработке тетриленов Лапперта, $[(Me_3Si)_2N]_2M$ ($M = Ge, Sn, Pb$) лигандами **11–14** в толуоле при комнатной температуре или небольшом охлаждении (Схема 7).

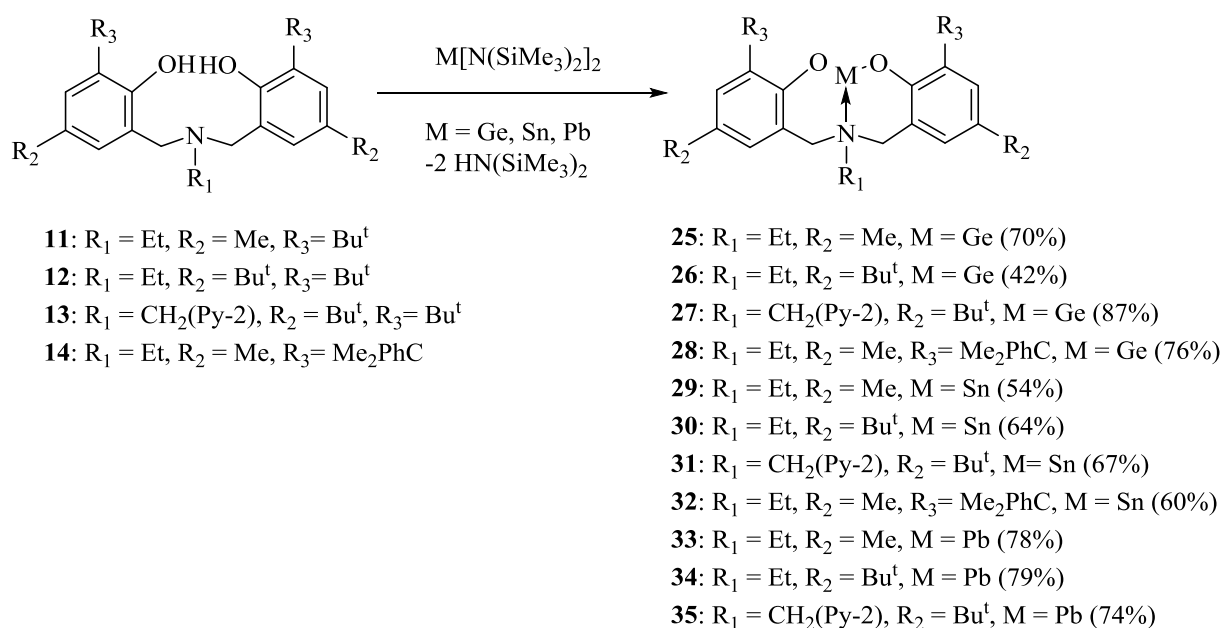


Схема 7. Синтез тетриленов **25–35**

Гермилены **25–28**, станнилены **29–32** и плюмбилены **34, 35**, которые представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в толуоле и лишь слабо растворимые в *n*-гексане, в то же время плюмбилен **33** плохо растворим в толуоле и даже в ТГФ. Соединения были охарактеризованы данными 1H , ^{13}C и ^{119}Sn (для станниленов) ЯМР спектроскопии (см. ниже), а их состав подтвержден данными элементного анализа и в некоторых случаях ESI-HRMS.

3.2.1.2. Синтез гермиленов и станниленов на основе NNN-координирующих лигандов

Четыре новых тетрилена **36–39** (2 гермилена и 2 станнилена) на основе три-аза лигандов **22** и **24** были получены при взаимодействии **22** и **24** с гермиленом и станниленом Лапперта (Схема 8). Выход соединений сильно зависит от природы заместителя при терминальных атомах азота в лиганде: для тетриленов, содержащих тозилные группы,

выход превышает 80%, содержащих мезитильные – не превышает 30%. Такая разница в выходах продуктов объясняется, в первую очередь более высокой кислотностью Н–N протона в лиганде **22**, по сравнению с аналогичной в лиганде **24**. Кроме того, из-за более высокой растворимости тетриленов на основе лиганда **24**, потери при выделении этих веществ в аналитически чистом виде заметно выше.

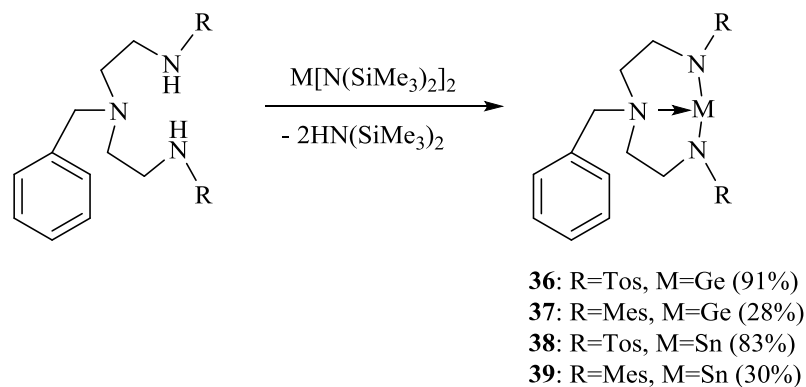


Схема 8. Синтез тетриленов **36–39**

Соединения были охарактеризованы таким набором методов, как ^1H , ^{13}C и ^{119}Sn (для станиленов) ЯМР спектроскопии (см. ниже), а их состав подтвержден данными элементного анализа.

3.2.1.3. Исследование структуры методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии

Основным структурным вопросом для синтезированных в ходе данной работы тетриленов является степень олигомерности данных производных как в растворе, так и в твердой фазе. Как было сказано выше, мономерные производные чаще оказываются более эффективными инициаторами полимеризации, чем олигомерные. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C тетриленов **25–35** на основе аминокислот наблюдается один набор сигналов для двух симметричных фрагментов CH_2ArO , что подразумевает эквивалентность обеих CH_2ArO групп. Эти данные могут соответствовать как существованию указанных тетриленов в мономерной форме или наличию быстрого (в шкале времени ЯМР) равновесия между мономерными и димерными частицами. Можно предположить, что гермилены **25–28** в растворе мономерны, так как в твердой фазе по данным РСА соединение **27** мономерно (причем отсутствует возможный внутримолекулярный контакт $\text{Ge} \leftarrow \text{N}_{\text{Py}}$).

Протоны метиленовых групп NCH_2Ar тетриленов **25-35** оказываются диастереотопными и проявляются в спектре в виде двух дублетов. Это доказывает наличие в молекуле прочного трансаннулярного взаимодействия между атомом азота группы $(-CH_2)NR^1$ и атомом элемента 14 группы. Метиленовые протоны NCH_2Ry в тетриленах **27, 31, 35** не диастереотопны и проявляются в спектре в виде синглета. По-видимому, координация $M \leftarrow N_{Ry}$ в тетриленах **27, 31, 35** в растворе в дейтеробензоле либо отсутствует, либо в молекуле происходят быстрые динамические процессы (в шкале времени ЯМР), в ходе которых эта связь образуется и рвется. Это предположение подтверждается данными РСА (см. ниже) в соответствии с которыми контакт между атомами Ge и N_{Ry} в **27** отсутствует, а связь $Sn \leftarrow N_{Ry}$ в **31** очень слабая.

Спектроскопия ^{119}Sn является мощным инструментом в определении координационного числа атома олова. Для соединений **29, 30, 31, 32** в растворе C_6D_6 были определены химические сдвиги ^{119}Sn : -420.4, -422.7, -514.3 и -448.54 м.д., соответственно. Предпоследнее значение определено для станнилена, содержащего в молекуле пиридиновое кольцо (**31**). Следует отметить, что ранее для димерных станниленов с NO_3^- -окружением атома Sn были установлены химические сдвиги ~ -450 м.д. [124], а для станниленов с N_2O_2 окружением ~ -530 м.д. [147-149]. В то же время химический сдвиг ^{119}Sn в димерном $\{[(t-BuO-\mu)(Ph_3SiO)]Sn\}_2$, содержащем трикоординированный атом олова с O_3 -окружением, составил -225.79 м.д. (C_6D_6) [150]. Мы также изучили спектры ^{119}Sn для **29** в ДМСО- d_6 и в пиридине- d_5 . Значения химических сдвигов ^{119}Sn в станнилене **29** следующие: в растворе ДМСО- d_6 он составляет -490.8 м.д., в растворе пиридина- d_5 : -482.4 м.д., соответственно. Можно предположить, что в растворе дейтеробензола станнилены **29, 30** и **32** мономерны, а атом олова трикоординирован в **29, 30, 32** и тетракоординирован в **31** за счет связи $Sn \leftarrow N_{Ry}$ (в пользу этого свидетельствуют данные РСА (см. ниже), согласно которым станнилен **29** мономерен в твердой фазе). В системе станнилен **29**: донорный растворитель комплексы вида $R_2Sn \leftarrow$ основание (координационное число атома олова = 4) могут существовать в быстром равновесии с мономерными частицами R_2Sn (координационное число атома олова = 3).

В то же самое время в пользу присутствия в растворе ацетонитрила равновесия мономер-димер для станнилена **29** свидетельствуют данные, полученные с помощью масс-спектрометрии ESI HRMS. В спектре ESI был зафиксирован как мономер ($[29+Na]$: 538.1896), так и димер ($[29_2+Na]$: 1051.3882). Следует отметить, что для пиридинсодержащего станнилена **31** сигнал димера в масс-спектре отсутствует.

Что касается других тетриленов, полученных в работе, то данных рутинной спектроскопии ЯМР для плюмбиленов **33-35** недостаточно для надежного определения степени олигомерности этих соединений в растворе, но можно предположить, что они существуют в растворе в равновесии мономер-димер. Триазатетрилены **36-39** в растворе, по-видимому, мономерны. В пользу мономерности станниленов **38** и **39** свидетельствуют значения химических сдвигов ^{119}Sn : в **38** – -257.25 м.д. (CDCl_3), в **39** – 32.62 м.д. (CDCl_3).

3.2.1.4. Исследование структуры методом РСА

Структуры в твердой фазе гермилена **27** и станниленов **29** и **31** были исследованы методом РСА. В **27** (Рис. 5) КП атома германия представляет собой искаженный тетраэдр, где неподеленная электронная пара атома Ge занимает одно координационное место. Анализ данных литературы показал, что на сегодняшний момент хелатные структуры гермиленов, в которых атом германия связан с фенольными фрагментами, практически не известны. Единственным представителем данного типа производных, структура которого была изучена методом РСА, является $(\text{MesO})_2\text{Ge}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ [151], низковалентный центр в котором стабилизирован межмолекулярным взаимодействием с молекулой ТМЕДА. Значения углов O-Ge-O и N-Ge-O ($\sim 90\text{-}97^\circ$) указывают на значительный s-характер этой пары в **27**. Следует отметить, что координационное число атома Ge в этом соединении равно 3 (две связи Ge-O и одна связь $\text{Ge}\leftarrow\text{N}(\text{CH}_2)_3$), возможная внутримолекулярная связь между атомом азота пиридинового кольца и атомом германия не образуется. По-видимому, отсутствие второго взаимодействия $\text{Ge}\leftarrow\text{N}_{\text{py}}$ в **27** связано с наличием на атоме германия свободной пары электронов, что уменьшает положительный эффективный заряд. Для атома германия в **27** соблюдается «правило октета», а связь $\text{Ge}\leftarrow\text{N}$ представляет собой классическое донорно-акцепторное взаимодействие. Геометрические характеристики **27** близки к найденным ранее для схожих по структуре мономерных гермиленов: $[\text{2,6-C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{O})_2]\text{Ge}$ ($d(\text{Ge-O})$ 1.827(1), 1.881(1), $d(\text{Ge-N})$ 2.110(1) Å) [124], $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{O})((R,S)\text{-CHMeCHPhO})\text{Ge}$ ($d(\text{Ge-O})$ 1.833(3), 1.855(3), $d(\text{Ge-N})$ 2.113(3) Å) [145]. Следует отметить также, что $d(\text{Ge-O})$ в **27** близки к расстояниям, найденным для расстояний в мономерном диалкоксигермане ($\text{Ge}[\text{OC}(\text{Bu}^t)_3]_2$ (1.83(1) Å)), где КЧ атома Ge равно 2 [152].

Таким образом установлено, что использованные в данной работе аминокислотные лиганды достаточно объемны для стабилизации мономерной структуры гермилена.

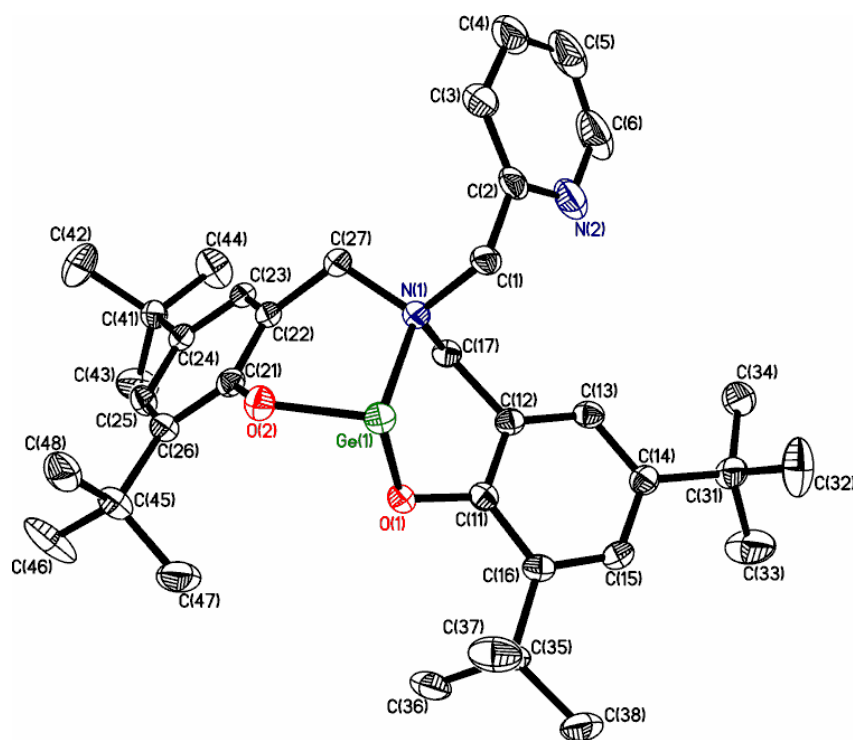


Рис 5. Молекулярная структура **27**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(2) 1.8516(13), Ge(1)-O(1) 1.8607(13), Ge(1)-N(1) 2.1614(15), O(2)-Ge(1)-O(1) 97.61(6), O(2)-Ge(1)-N(1) 93.29(6), O(1)-Ge(1)-N(1) 90.47(6)

В отличие от **27** КЧ атома олова в **31** (Рис. 6) равно 4, за счет образования двух трансаннулярных Sn←N взаимодействий: прочной связи с аминным атомом азота и слабого взаимодействия с атомом азота пиридина. Таким образом, атом олова в **31** является более привлекательным, чем атом германия в структурно схожем гермилене **27**, для образования дополнительного взаимодействия между атомом азота пиридина и атомом олова из-за большего радиуса и более электроположительного характера атома олова по сравнению с германием. КП атома олова в **31** представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду с двумя атомами кислорода, атомом азота N(2) и свободной электронной парой в основании пирамиды и атомом азота N(1) в вершине. Следует также отметить, что в родственном станнилене [Me₂NCH₂CH₂N(CH₂CMe₂O)₂Sn]₂ [153] КЧ атома олова также равно 4, но дополнительная связь возникает из-за димеризации станнилена. Таким образом, можно предположить, что стерические препятствия в **31** достаточны для предотвращения димеризации.

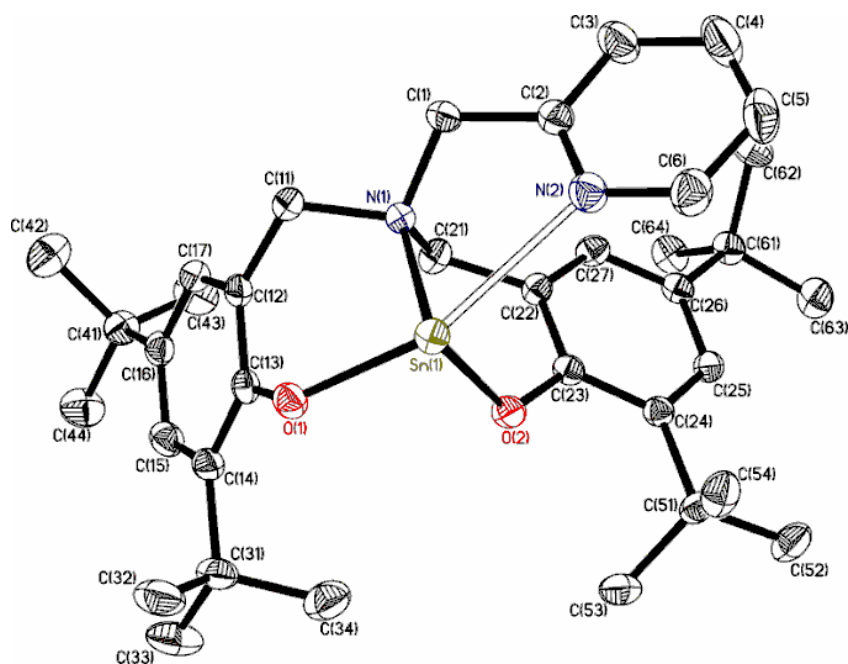


Рис 6. Молекулярная структура **31**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-O(2) 2.0415(13), Sn(1)-O(1) 2.1136(13), Sn(1)-N(1) 2.3192(15), Sn(1)-N(2) 2.7059(17), O(2)-Sn(1)-O(1) 91.85(5), O(2)-Sn(1)-N(1) 85.62(5), O(1)-Sn(1)-N(1) 84.38(5), O(2)-Sn(1)-N(2) 85.25(5), O(1)-Sn(1)-N(2) 152.49(5), N(1)-Sn(1)-N(2) 68.13(5)

К аналогичному выводу приводят и результаты исследования структуры методом РСА станнилена **29** (Рис. 7). Станнилен **29** мономерен в твердой фазе, КЧ атома олова равно трем. КП атома олова представляет собой искаженный тетраэдр, в которой одну из экваториальных вершин занимает неподеленная электронная пара, а две другие – атомы кислорода. Связь М←N представляет собой классическую прочную донорно-акцепторную связь. Сравнение длин связей Sn–O и Sn←N(CH₂)₃ в **29** и **31** показывает некоторое незначительное увеличение длин связей в **31** по сравнению с **29** за счет присутствия в **31** слабого дополнительного взаимодействия Sn←N_{py}.

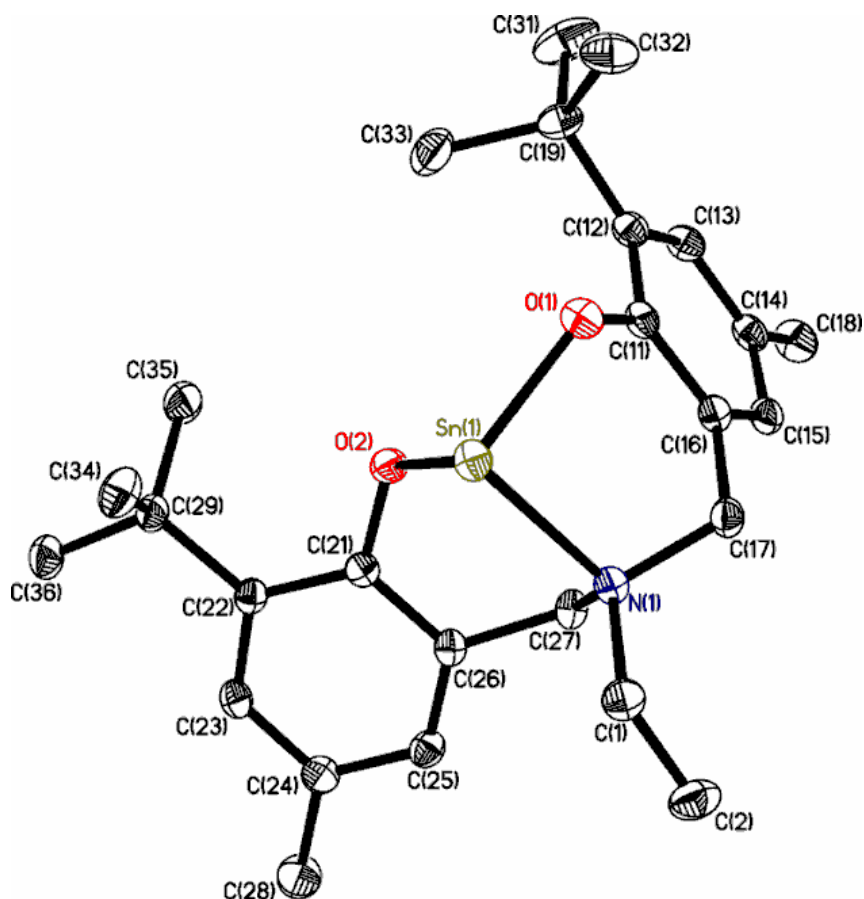


Рис. 7. Молекулярная структура **29**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-O(1) 2.0395(10), Sn(1)-O(2) 2.0693(10), Sn(1)-N(1) 2.3155(12), O(1)-Sn(1)-O(2) 95.36(4), O(1)-Sn(1)-N(1) 88.26(4), O(2)-Sn(1)-N(1) 85.52(4)

Таким образом, лиганды аминобисфенольного типа, содержащие в орто-положениях к атомам кислорода трет-бутильные группы, позволяют стабилизировать мономерную структуру гермиленов и станниленов, полученных на их основе.

3.2.1.5. Реакционная способность тетриленов

Хорошо известно, что тетрилены обладают высокой реакционной способностью: эти производные вступают в реакции внедрения по σ -связи, в реакции [1+n]-циклоприсоединения (эти реакции происходят с формальным изменением степени окисления атома элемента 14 группы с +2 до +4), а также в реакции лигандного обмена в комплексах переходных металлов, когда реакция происходит в координационной сфере переходного металла, а степень окисления атома элемента 14 группы остается +2. Эти исследования не были основной целью данной работы, однако ряд подобных реакций был выполнен с целью характеристики полученных производных. При взаимодействии

гермилена **25** с $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (Схема 9) с умеренным выходом образуется комплекс **40**. По данным ЯМР спектроскопии ^{13}C гермиленовый лиганд и атом брома находятся в координационной сфере атома рения (октаэдр) в *цис*-положениях друг по отношению к другу (в спектре найдено 3 сигнала CO групп). Данный вывод подтвержден результатами РСА комплекса **40** (Рис. 8).

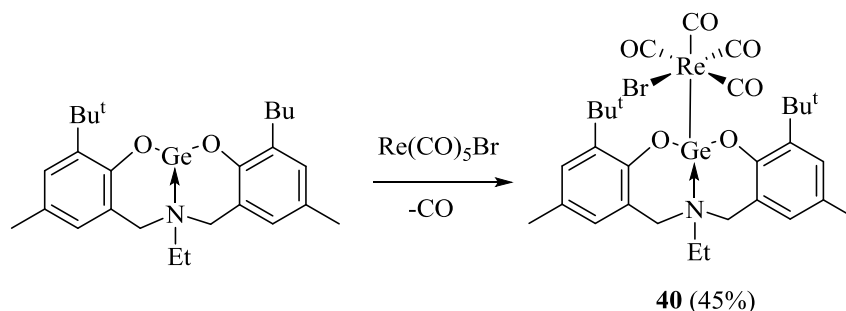


Схема 9. Синтез комплекса рения **40**

Следует отметить, что примеры комплексов металлов 7 группы (Mn, Re), содержащих в качестве лигандов тетрилены, достаточно редки [154, 155]. Комплекс **40** является третьим по счету структурно охарактеризованным производным, в котором гермилен является лигандом в рениевом комплексе. Два других таких комплекса – это хлорогермилиденовые комплексы $\text{Cl}(\text{L})(\text{PMe}_3)_3\text{Re}=\text{Ge}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{MeNC}$) [155].

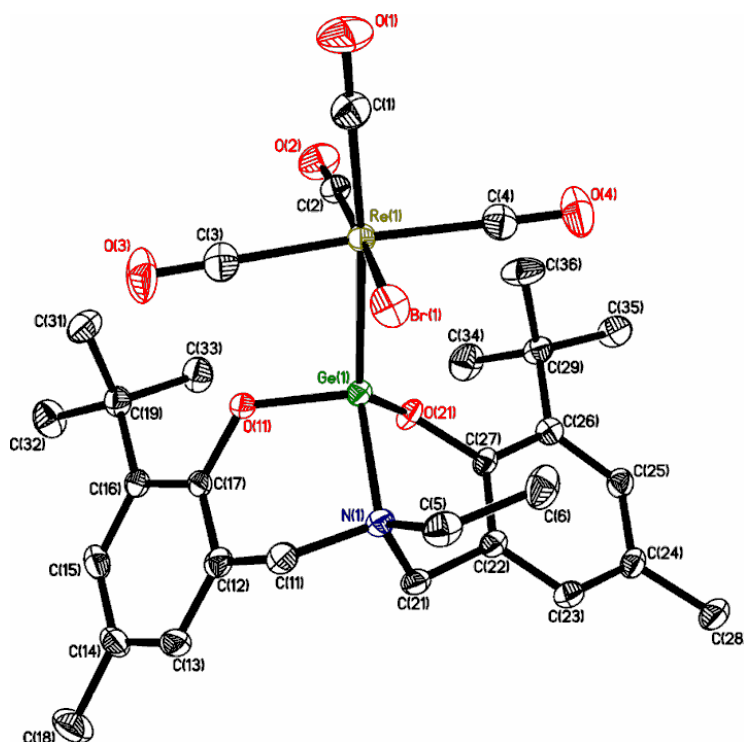


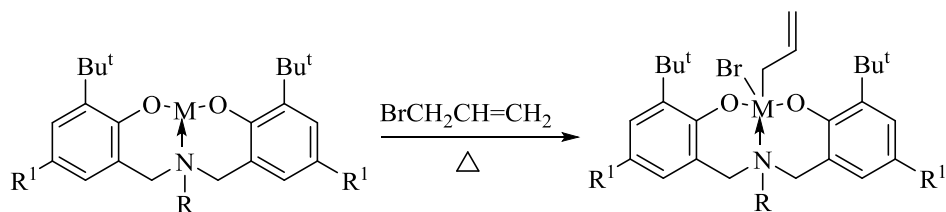
Рис. 8. Молекулярная структура **40**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Re(1)-C(2) 1.925(3), Re(1)-C(1) 1.965(3), Re(1)-C(4) 1.995(3), Re(1)-C(3) 2.019(3), Re(1)-Ge(1) 2.5446(3), Re(1)-Br(1) 2.6376(3), Ge(1)-O(11) 1.8012(17), Ge(1)-O(21) 1.8074(18), Ge(1)-N(1) 2.031(2), C(2)-Re(1)-C(1) 93.59(12), C(2)-Re(1)-C(4) 92.18(12), C(4)-Re(1)-C(3) 176.27(12), C(2)-Re(1)-Ge(1) 85.89(8), C(1)-Re(1)-Ge(1) 174.95(9), C(4)-Re(1)-Ge(1) 93.19(8), C(3)-Re(1)-Br(1) 86.06(9), Ge(1)-Re(1)-Br(1) 96.638(10), O(11)-Ge(1)-O(21) 99.33(8), O(11)-Ge(1)-N(1) 97.85(8), O(11)-Ge(1)-Re(1) 103.49(6), O(21)-Ge(1)-Re(1) 126.84(6), N(1)-Ge(1)-Re(1) 127.46(6)

Молекулярная структура **40** изображена на Рис.8. КП атома рения в **40** представляет собой искаженный октаэдр: гермиленовый лиганд и атом брома находятся в *цис*-позиции относительно друг друга. Такое же *цис*-расположение в координационной сфере металла было обнаружено в родственном комплексе марганца [MnBr{Ge-(*i*-Pr₂bzam)Bu-*t*}(CO)₄] (*i*-Pr₂bzam = *N,N'*-bis(isopropyl)benzamidinate) [154]. Длина связи Re–Ge в **40** (2.5446(3) Å) значительно больше подобной связи в упоминавшемся выше гермилиденовом комплексе Cl(L)(PMe₃)₃Re=Ge(Cl)C₆H₃-2,6-Trip₂ (2.3422(4) Å, 2.3253(4) Å) [155]. Длины связей Re–Br и Re–C в **40** близки к подобным длинам связей в Re(CO)₅Br (Re–Br 2.619(2) Å, Re–C 1.889(5) (*транс* к Br), 1.975(5), 1.991(6) Å) [156].

Координационное окружение атома германия в **40** представляет собой искаженный тетраэдр и образовано двумя ковалентно связанными с атомом германия атомами кислорода, одним координационно связанным атомом азота и одним координационно связанным атомом рения. Атомные расстояния Ge–O и Ge–N в **40** заметно короче аналогичных расстояний в свободном гермилене (**27**), благодаря донированию свободной электронной пары атома германия на вакантную орбиталь атома рения.

Четыре тетрилена **25**, **27**, **29**, **31**, полученные нами в ходе данной работы, были исследованы в реакции внедрения по связи C–Br в аллилбромиде (Схема 10). Необходимо отметить, что, насколько нам известно, до настоящего времени внедрение тетриленов по связи C–Br в аллилбромиде было изучено на примере комплекса дибромгерман*диоксан и диметилгермана [157, 158]. Для получения продуктов внедрения в данной реакции понадобилось нагревание (70°C) смеси реагентов в толуоле в течение длительного времени. В результате были выделены целевые продукты, выходы которых варьируются от невысоких до удовлетворительных. Следует отметить, что гермилены реагируют более

гладко, чем станнилены, реакция которых осложняется образованием трудноидентифицируемых побочных продуктов.



27: R=CH₂(2-Py), R¹=Bu^t, M=Ge

25: R=Et, R¹=Me, M=Ge

31: R=CH₂(2-Py), R¹=Bu^t, M=Sn

29: R=Et, R¹=Me, M=Sn

41: R=CH₂(2-Py), R¹=Bu^t, M=Ge (28%)

42: R=Et, R¹=Me, M=Ge (49%)

43: R=CH₂(2-Py), R¹=Bu^t, M=Sn (50%)

44: R=Et, R¹=Me, M=Sn

Схема 10. Внедрение тетриленов по связи C-Br в аллилбромиде

Структура соединений **41** и **43** была изучена методом РСА (Рис. 9, 10). КП атома германия и олова в обоих случаях представляет собой искаженный октаэдр, в котором атом элемента 14 группы связан ковалентными связями с двумя атомами кислорода, бромом и углеродом, а также двумя дативными связями с атомами азота. Величины длин связей Ge←N в **41** и Sn←N в **43** однозначно свидетельствуют о наличии двух достаточно прочных трансаннулярных взаимодействий элемент–азот в обоих соединениях. Напомним, что в гермилене **27** германиевый центр не является достаточно привлекательным для образования двух трансаннулярных взаимодействий, очевидно, из-за наличия неподеленной электронной пары на атоме германия, и образуется только одна связь Ge←N(CH₂)₃. В станнилене **31** присутствуют две трансаннулярных связи (Sn←N(CH₂)₃ – более прочная, Sn←N_{Py} менее прочная). Увеличение степени окисления и координационного числа центрального атома при переходе от тетрилена к продукту внедрения по связи C–Br ожидаемо приводит к упрочнению дативных связей, в то же время не оказывая заметного влияния на свойства ковалентных связей M–O.

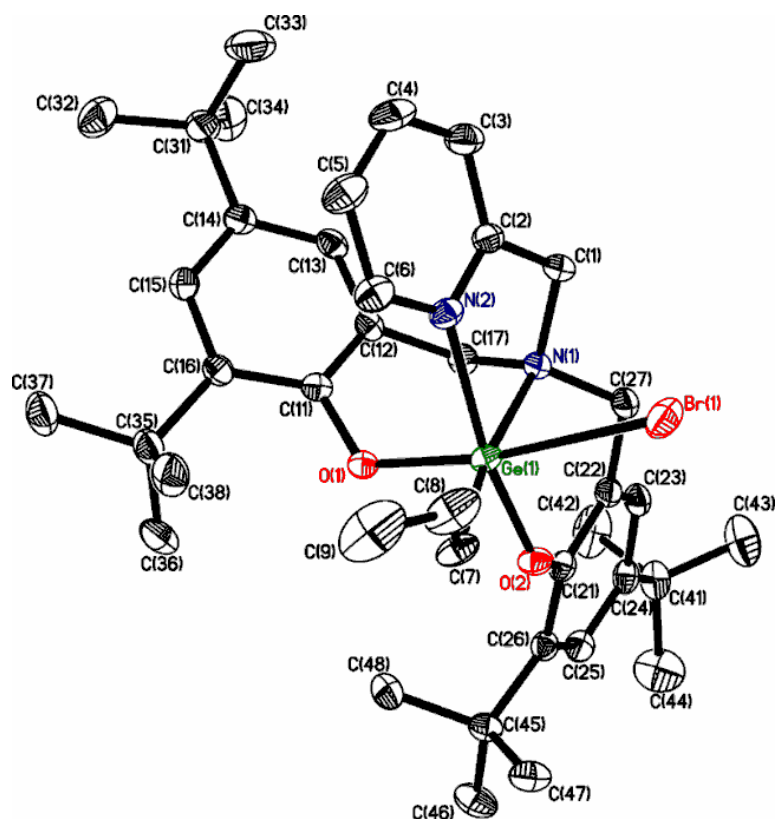


Рис. 9. Молекулярная структура **41**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(2) 1.8523(12), Ge(1)-O(1) 1.8704(13), Ge(1)-C(7) 1.9903(19), Ge(1)-N(1) 2.0970(16), Ge(1)-N(2) 2.1499(15), Ge(1)-Br(1) 2.7009(3), O(2)-Ge(1)-O(1) 95.36(6), O(2)-Ge(1)-C(7) 90.21(7), O(1)-Ge(1)-C(7) 96.55(8), O(2)-Ge(1)-N(1) 89.57(6), O(1)-Ge(1)-N(1) 93.49(6), C(7)-Ge(1)-N(1) 169.93(8), O(2)-Ge(1)-N(2) 166.49(6), O(1)-Ge(1)-N(2) 87.96(6), C(7)-Ge(1)-N(2) 102.44(7), N(1)-Ge(1)-N(2) 77.14(6), O(2)-Ge(1)-Br(1) 93.83(4), O(1)-Ge(1)-Br(1) 170.53(4), C(7)-Ge(1)-Br(1) 85.68(7), N(1)-Ge(1)-Br(1) 84.30(4), N(2)-Ge(1)-Br(1) 82.57(4)

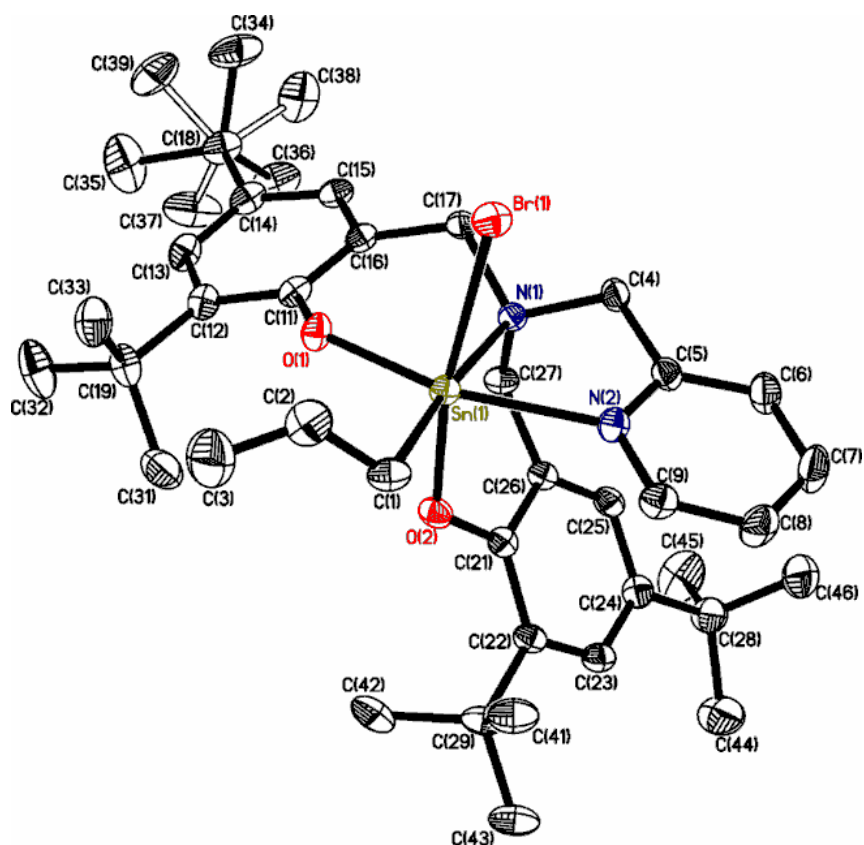


Рис. 10. Молекулярная структура **43**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-O(1) 2.0282(12), Sn(1)-O(2) 2.0503(12), Sn(1)-C(1) 2.1866(17), Sn(1)-N(1) 2.2816(15), Sn(1)-N(2) 2.2976(16), Sn(1)-Br(1) 2.6681(2), O(1)-Sn(1)-O(2) 94.94(5), O(1)-Sn(1)-C(1) 99.95(6), O(2)-Sn(1)-C(1) 91.90(6), O(1)-Sn(1)-N(1) 85.60(5), O(2)-Sn(1)-N(1) 87.03(5), C(1)-Sn(1)-N(1) 174.42(6), O(1)-Sn(1)-N(2) 159.47(5), O(2)-Sn(1)-N(2) 85.62(5), C(1)-Sn(1)-N(2) 100.54(6), N(1)-Sn(1)-N(2) 73.92(5), O(1)-Sn(1)-Br(1) 92.37(4), O(2)-Sn(1)-Br(1) 170.25(4), C(1)-Sn(1)-Br(1) 93.19(5), N(1)-Sn(1)-Br(1) 87.10(4), N(2)-Sn(1)-Br(1) 85.28(4)

Химическое поведение гермилена **25** было изучено также на примере реакций с ZnEt_2 и AlMe_3 (Схема 11). Было установлено, что с ZnEt_2 реакция при комнатной температуре не идет, в то же время реакция гермилена **25** с AlMe_3 протекает гладко и приводит в результате к метильному комплексу алюминия **61** (см ниже, глава 3.2.3). Ранее для аналогичной цели был использован гермилен на основе пиридинсодержащего лиганда, а также гермилен на основе диалкилентриамина и гермилены и станнилены на основе диалканоламинов [20].

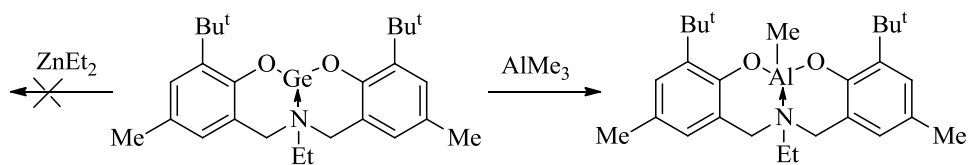


Схема 11. Взаимодействие гермилена **25** с ZnEt_2 и AlMe_3

Кроме того, гермилен **25** и станилен **29** не реагируют с (E)-халконом даже при продолжительном нагревании. В аналогичных условиях в реакции гермилена **27** с VnOH удается обнаружить только исходные вещества и небольшое количество лиганда **13**. Гермилен **25** также не реагирует с Ph_2S_2 (Схема 12). Этот результат является достаточно неожиданным, так как ранее было обнаружено, что гермилены на основе диалкилентриаминов гладко реагируют с Ph_2S_2 [159].

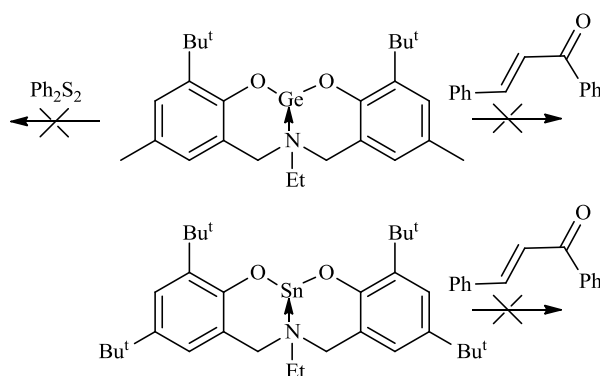


Схема 12. Взаимодействие **25** и **29** с (E)-халконом и Ph_2S_2

Таким образом, как показывают предварительные исследования реакционной способности, тетрилены на основе аминобисфенолов достаточно инертны, что говорит о достижении высокой стабилизации совокупностью кинетических и термодинамических факторов.

3.2.2. Синтез дигалогенсиланов. Попытка синтеза силилена

Хорошо известно, что среди тяжелых аналогов карбенов наименее стабильными производными являются силилены. Это связано с проявляющимся для кремния в меньшей степени, чем для германия, олова и свинца эффектом «инертной» пары. Например, если гермилен и станилен Лапперта (см. Экспериментальную часть) являются относительно стабильными соединениями, которые при синтезе очищают перегонкой в вакууме при повышенной температуре, силилен Лапперта – соединение устойчивое лишь в растворе инертного растворителя при отрицательной температуре в течение нескольких часов. В

настоящее время именно силилены привлекают наибольшее внимание. Получено большое количество стабильных за счет термодинамического фактора циклических силиленов (Рис. 11), в которых стабилизация возникает за счет образования ароматической системы. В то же время, нециклические силилены или силилены, в которых отсутствует в цикле ароматическая система, более редки (Рис. 12) и менее стабильны.

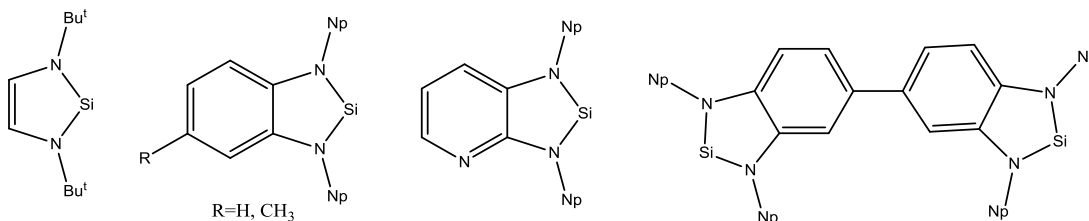


Рис. 11

Однако, интерес именно к таким системам в последнее время заметно возрос благодаря их повышенной реакционной способности. Подобные молекулы, в частности силилен Протченко (Рис. 12, крайняя справа структура), способны к активации малых молекул (например, H_2) [160].

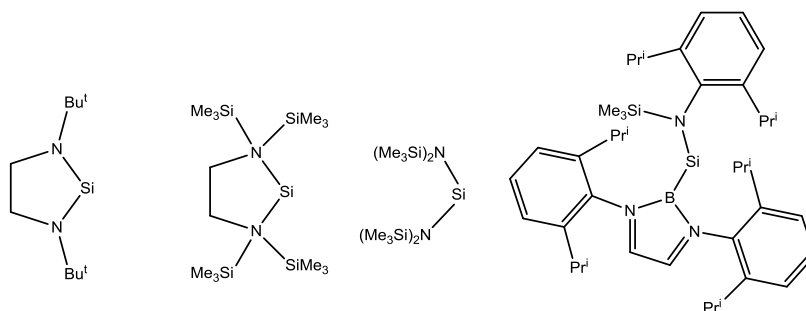


Рис. 12

Имея в руках набор лигандов, потенциально способных стабилизировать низковалентный кремниевый центр, мы использовали часть указанных лигандов для синтеза дигалогенсиланов, которые являются прекурсорами для синтеза силиленов.

Дибромсиланы и дихлорсиланы на основе лигандов аминокислотного типа **45–48** были получены при взаимодействии аминокислот, соответствующего тетрагалогенсилана и Et_3N в толуоле с выходами от удовлетворительных до хороших (57–82%) и охарактеризованы данными ЯМР спектроскопии на ядрах 1H и ^{13}C , а также данными элементного анализа. Для дихлорсиланов **45** и **47** также были зарегистрированы

спектры ЯМР ^{29}Si . Для дибромсилана **46** был получен спектр HMBQ- $(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$, значение химического сдвига $^{29}\text{Si} = -137.78$. Данные ЯМР спектроскопии ^{29}Si свидетельствуют о том, что все полученные дигалогенсиланы содержат пентакоординированный кремний. Соединения **45–48** представляют собой неустойчивые к гидролизу влагой воздуха светло-бежевые или белые твердые вещества.

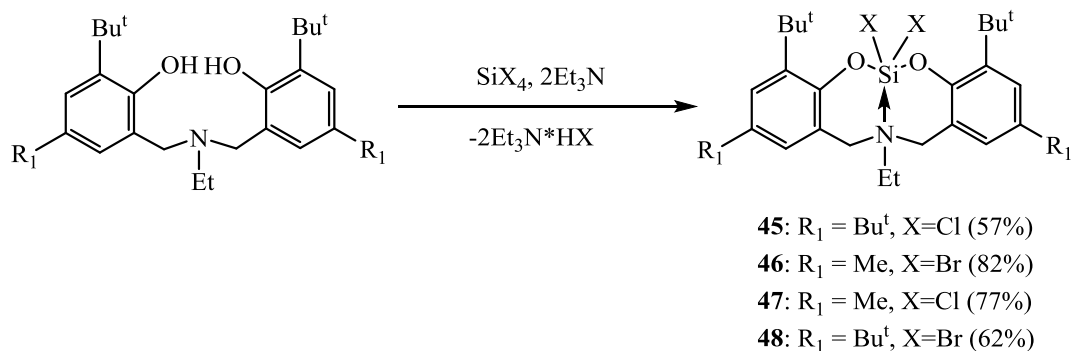


Схема 13. Синтез дигалогенсиланов **45–48**

Для соединения **47** были получены кристаллы для РСА из смеси толуол – гексан.

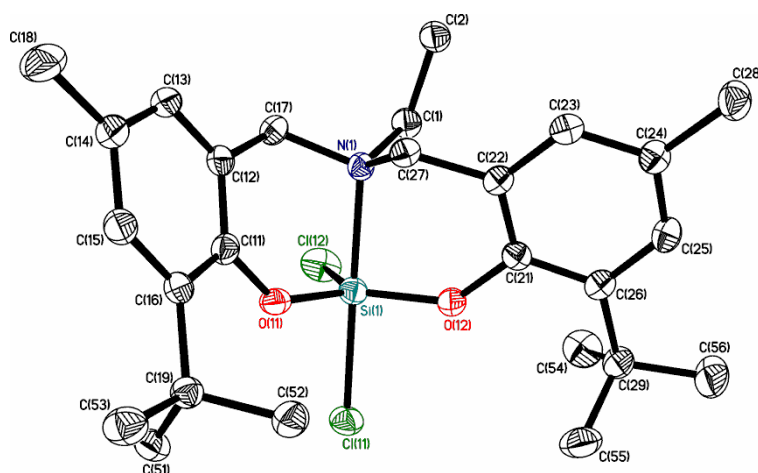


Рис. 13. Молекулярная структура **47**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Si(1)-O(11) 1.6391(13), Si(1)-O(12) 1.6412(13), Si(1)-N(1) 2.0452(15), Si(1)-Cl(12) 2.0784(7), Si(1)-Cl(11) 2.1663(7), O(11)-Si(1)-O(12) 123.12(7), O(11)-Si(1)-N(1) 90.11(6), O(12)-Si(1)-N(1) 89.77(6), O(11)-Si(1)-Cl(12) 116.61(5), O(12)-Si(1)-Cl(12) 120.27(5), N(1)-Si(1)-Cl(12) 90.09(5), O(11)-Si(1)-Cl(11) 89.23(5), O(12)-Si(1)-Cl(11) 89.23(5), N(1)-Si(1)-Cl(11) 178.24(5), Cl(12)-Si(1)-Cl(11) 91.66(3)

Структура соединения **47** представлена на Рис.13. КП атома кремния представляет собой искаженную тригональную бипирамиду с N(1) и Cl(11) атомами в апикальных позициях и атомами кислорода O(11), O(12) и атомом хлора Cl(12) в экваториальных позициях. Фрагмент N(1)—Si(1)—Cl(11) близок к линейному ($178.24 (5)^\circ$), апикальная связь Si(1)—Cl(11) ($2.1663 (7) \text{ \AA}$) заметно удлинена по сравнению с экваториальной связью Si(1)—Cl(12) ($2.0784 (7) \text{ \AA}$) – это коррелирует с наличием в молекуле трехцентровой четырехэлектронной связи N—Si—Cl(11). Расстояние N(1)—Si(1) ($2.0452(15) \text{ \AA}$) лежит в пределах стандартного для родственных кремниевых производных с электроотрицательными заместителями у атома кремния [161].

Атом азота имеет практически тетраэдрическое окружение с углами, варьирующимися в пределах $107.07 (10)$ – $113.53 (11)^\circ$.

Основным способом получения силиленов является восстановление дигалогенсиланов. Одним из наиболее часто используемых восстановителей является графитид калия (KC_8). При восстановлении дибромсилана **46** KC_8 в ТГФ образуется смесь нескольких трудноидентифицируемых соединений, из которой удалось выделить кристаллы дисилаоксетана **49**. Мы полагаем, что он образуется при взаимодействии силилена **49a**, получающегося при восстановлении дибромсилана **46**, с молекулярным кислородом (Схема 14). Аналогичный продукт был получен ранее при исследовании в области химии гермиленов, где было однозначно доказано его образование именно из двухвалентного производного германия [159].

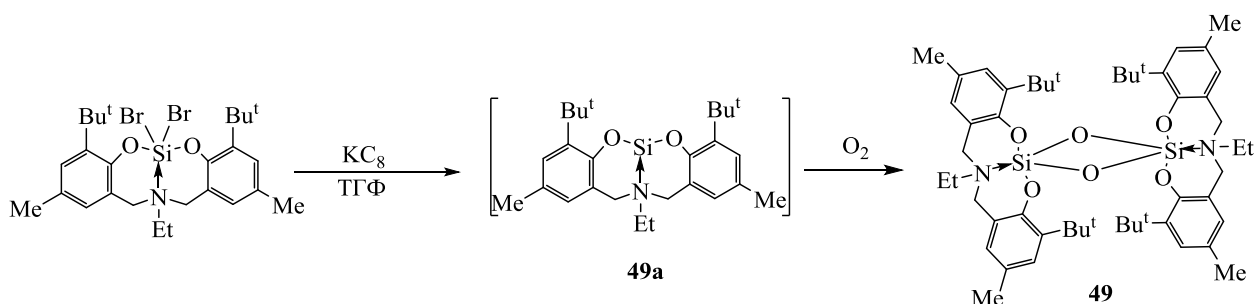


Схема 14. Взаимодействие **46** с графитидом калия (KC_8)

Тем не менее, мы исследовали возможность получения **49** альтернативным способом через реакцию гидролиза **46**. При добавлении к раствору **46** в ТГФ двух эквивалентов воды единственным продуктом реакции является гидробромид исходного лиганда **50**. При оставлении на воздухе раствора **46** в толуоле помимо соли **50** образуется соединение **51**, которому на основании масс-спектрометрии высокого разрешения была приписана формула дисиланола (Схема 15). Следует отметить, что с течением времени в указанных

условиях (по данным ЯМР спектроскопии) **51** превращается в **50**. Соединение **49** в этих условиях не образуется.

Структура дисилаоксетана **49** была подтверждена данными РСА (Рис. 14). Следует отметить, что основные структурные параметры атома кремния схожи с найденными для родственного дихлорсилана **47**. КП атомов кремния представляет собой искаженную тригональную бипирамиду с атомом азота и одним из двух атомов кислорода силоксанового цикла в апикальных положениях. Дисилаоксетановый цикл Si-O-Si-O-плоский. На рисунке 15 представлена молекулярная структура и основные структурные параметры соединения **50**.

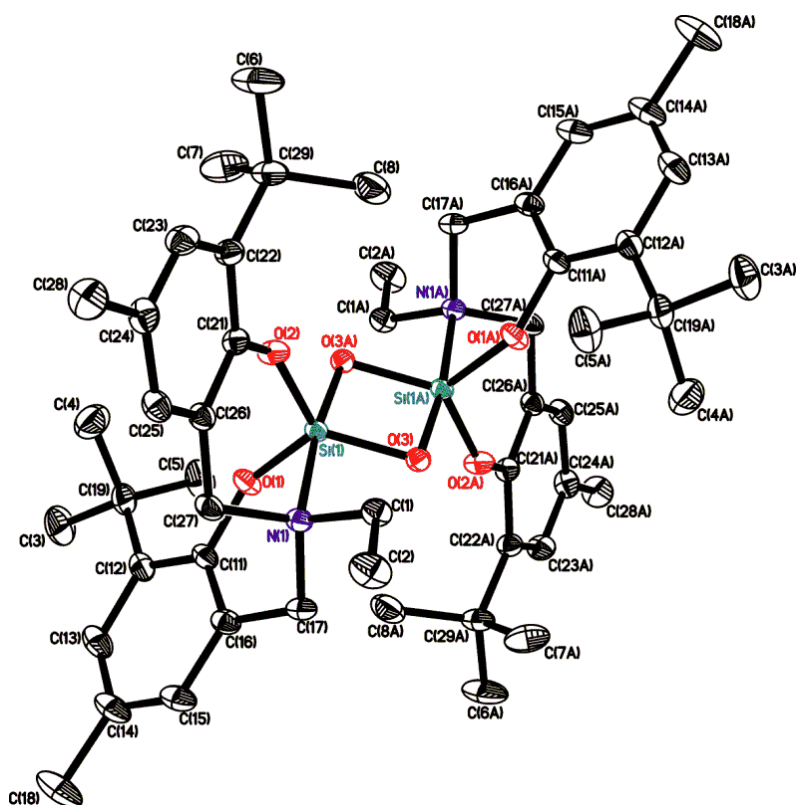


Рис. 14. Молекулярная структура **49**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Si(1)-O(3) 1.6471(8), Si(1)-O(1) 1.6564(8), Si(1)-O(2) 1.6603(8), Si(1)-O(3A) 1.7266(7), Si(1)-N(1) 2.0675(9), O(3)-Si(1)-O(1) 119.39(4), O(3)-Si(1)-O(2) 125.84(4), O(1)-Si(1)-O(2) 114.71(4), O(3)-Si(1)-O(3A) 85.82(4), O(1)-Si(1)-O(3A) 94.21(4), O(2)-Si(1)-O(3A) 92.81(4), O(3)-Si(1)-N(1) 87.54(4), O(1)-Si(1)-N(1) 90.76(4), O(2)-Si(1)-N(1) 89.48(4), O(3A)-Si(1)-N(1) 173.08(4)

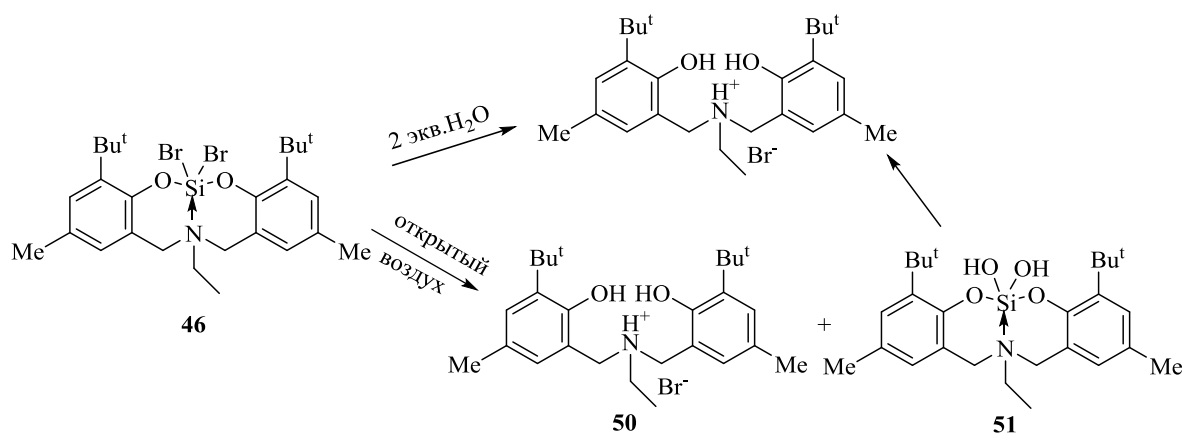


Схема 15. Взаимодействие 46 с водой

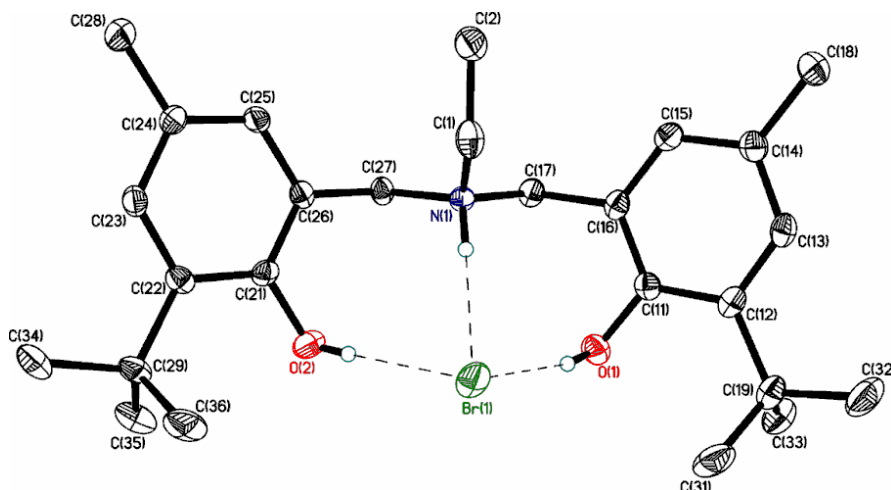


Рис. 15. Молекулярная структура 50. Избранные длины связей (Å): $d(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{Br})=2.44(3)$ и $2.43(3)$, $d(\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Br})=2.46(3)$

3.2.3. Комплексы алюминия

Комплексы алюминия достаточно привлекательны с точки зрения их использования в качестве инициаторов ROP. Данные литературы свидетельствуют о том, что подобные соединения могут быть использованы как для синтеза собственно полилактида, полигликолида и поли-ε-капролактона а также их сополимеров [23, 24], так и для синтеза полимеров специального назначения, таких как макромономеры, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения на их основе макроструктур сложной архитектуры [162]. В последнее время появились сомнения в малой токсичности производных данного металла [163], однако использование инициаторов на основе

алюминия для синтеза полимеров немедицинского назначения представляется весьма перспективным.

Для использования в качестве инициатора удобны производные, содержащие на атоме алюминия алкоксильную или алкильную группу. В последнем случае полимеризация проводится в присутствии внешнего нуклеофила, в качестве которого обычно используется бензиловый спирт.

Среди синтезированных нами лигандов наиболее подходящими для получения на их основе потенциально активных производных алюминия являются лиганды ONO-типа (пиридинсодержащие диспирты и аминокислоты), ONNO-типа (бипиридилсодержащий диспирт) и NNN-типа (диалкилентриамины).

3.2.3.1. Синтез комплексов алюминия на основе ONO- и ONNO- координирующих лигандов

Синтез монометильных комплексов алюминия **52–55** был осуществлен при взаимодействии AlMe_3 со свободными лигандами **5–8** (Схема 16). Следует отметить, что комплексы **53–55** были синтезированы ранее [20], в то время как соединение **52** ранее не было описано. Комплексы **53–55** были получены с целью продолжения исследования их структуры, а также изучения их каталитической активности в полимеризации L-La [20].

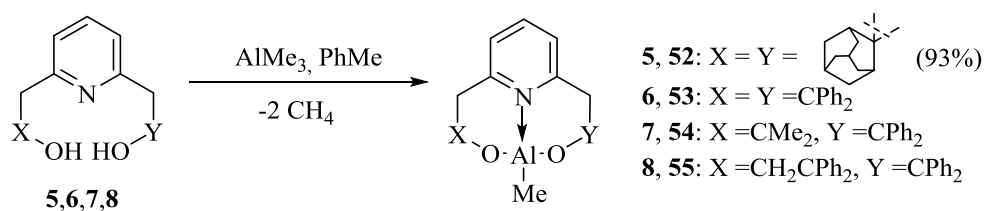


Схема 16. Синтез комплексов алюминия **52–55**

Новый монометильный комплекс алюминия на основе бипиридилсодержащего лиганда **10** был синтезирован по аналогичной схеме (Схема 17).

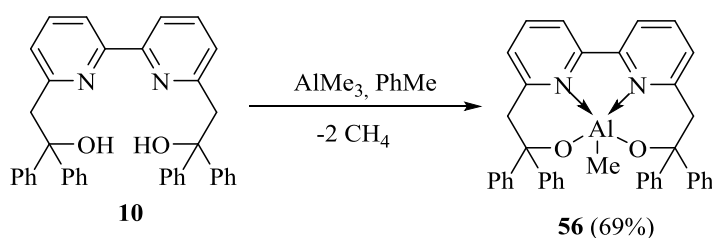


Схема 17. Синтез комплекса алюминия **56**

Известно, что комплексы с алкоксидными иницирующими группами проявляют большую каталитическую активность в ROP, чем с метильными иницирующими группами, для которых нужен соинициатор (спирт). Прямая реакция алкоголиза комплексов **53–55** с помощью MeOH или BnOH не приводит к желаемым соединениям. Поэтому алкоксидные комплексы **57–60** были получены по альтернативной схеме при обработке свободными лигандами Al(OMe)₃ или Me₂AlOBn. Следует отметить, что **57** и **59** (для этого соединения в литературе приведены только данные PCA и реакция, в которой он образуется как побочный продукт) были описаны ранее, а **58** и **60** являются новыми соединениями.

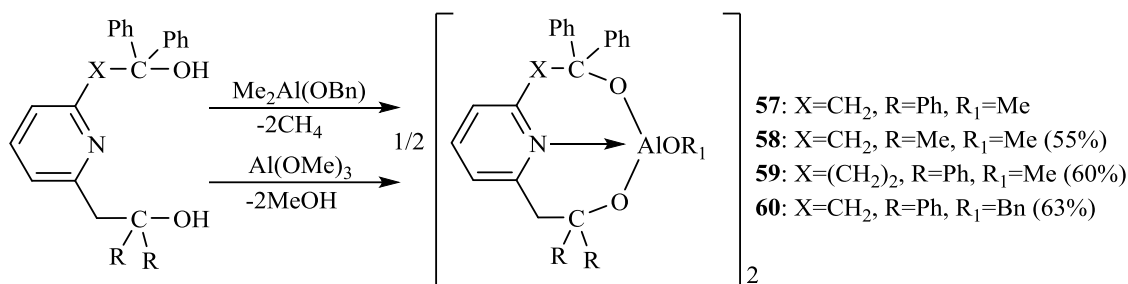


Схема 18. Синтез комплексов алюминия **57–60**

Также при взаимодействии аминобисфенолов **11**, **12**, **14** с 1 эквивалентом AlMe₃ были получены комплексы алюминия **61–63**. Все синтезированные в данной работе комплексы представляют собой чувствительные к влаге и кислороду (алкильные) воздуха вещества.

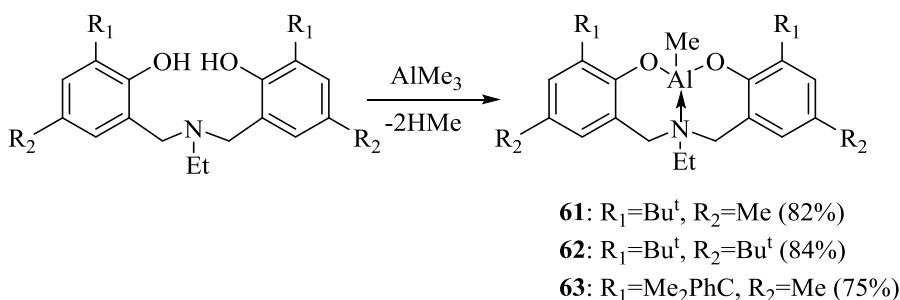


Схема 19. Синтез комплексов алюминия **61–63**

3.2.3.2. Синтез комплексов алюминия на основе NNN-координирующих лигандов

Из литературы известно, что комплексы алюминия на основе лигандов диамидаминового типа нашли применение как катализаторы ROP *rac*-LA [138, 164], пропиленоксида [164] или кросс-альдольных реакций [165]. «Длина» углеродной цепи

лиганда данного типа влияет на каталитическую активность производных различных элементов. Например, Маунтфорд с сотр. продемонстрировали, что применение лиганда на основе дипропилентриамины приводит к значительному увеличению активности хлоридных и дибензильных циркониевых комплексов (активированных MAO и $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ соответственно) по сравнению с аналогичными комплексами на основе диэтилентриамины в полимеризации этилена [166]. В то же время, Нельсон и др. обнаружили полное отсутствие активности комплекса алюминия на основе дипропилентриамины в циклоприсоединении кетена и альдегида [167].

Для синтеза комплексов алюминия **66–68** была использована реакция между AlMe_3 и соответствующими лигандами (Схема 20). Лиганды **16** и **17** при комнатной температуре реагируют с AlMe_3 с образованием интермедиатов **64** и **65**, содержащих две метильные группы при атоме алюминия. Для синтеза комплексов алюминия, содержащих одну метильную группу при атоме алюминия, необходимо длительное нагревание реакционной смеси (86 ч при 80°C для **67** и 68 ч при 85°C для **66**). Выходы соединений составили 42–75%. Соединения **64–67** – новые, ранее известный комплекс **68** [20] был синтезирован для исследования его поведения в полимеризации.

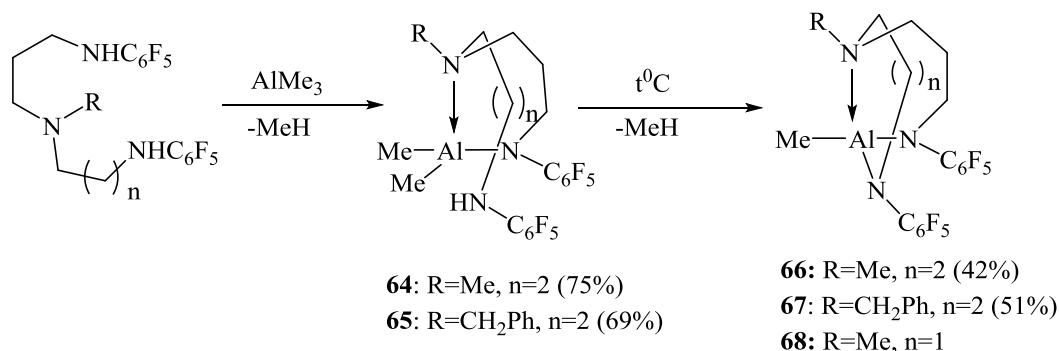


Схема 20. Синтез комплексов алюминия **64–65** и **66–68**

3.2.3.3. Исследование структуры методами ЯМР-спектроскопии

Спектры ^1H и ^{13}C соединений **52–55** содержат один набор сигналов (раствор CDCl_3), что может быть вызвано как мономерной структурой комплексов алюминия, либо возможным равновесием между мономерной и димерной структурами. Следует отметить, что при исследовании структуры **54** методом РСА было установлено, что это производное в твердой фазе димерно за счет образования алюминием дополнительной связи с атомом кислорода другой мономерной ячейки (КЧ атома алюминия = 5). На примере комплекса **54** в ходе данной работы было проведено детальное исследование степени его

олигомерности в растворе. Был зарегистрирован ЯМР спектр соединения **54** в смеси CDCl_3 – DMCO-d_6 (добавление по каплям DMCO-d_6 к раствору **54** в CDCl_3) и в растворе было обнаружено две частицы. Для того, чтобы определить структуры этих частиц (мономер, димер, комплекс с DMSO-d_6), был проведен DOSY ЯМР ^1H эксперимент для определения молекулярной массы. Установлено, что молекулярные массы этих частиц: $M = 820 \text{ Da}$ ($D = 1.74 \times 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$), $M = 497.1 \text{ Da}$ ($D = 2.19 \times 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$), что находится в хорошей корреляции с молекулярной массой димера **54**₂ (774.9 Da) и мономерного комплекса **54** с дополнительной молекулой DMCO-d_6 (**54*** DMSO-d_6 , 465.6 Da). Таким образом, можно заключить, что в растворе для метильного производного **54** имеет место равновесие мономер–димер (как в DMCO , так и в хлороформе). По-видимому, наличие равновесия в растворе характерно для всех метильных комплексов алюминия. К сожалению, из-за низкой растворимости **57-60** ни одно из этих соединений не было исследовано с помощью DOSY ЯМР спектроскопии, в то же время согласно ранее полученным данным соединения **57** и **59** (метод PCA) в твердой фазе димерны за счет образования алюминием дополнительной связи с атомом кислорода метокси-группы другой мономерной ячейки (КЧ атома алюминия = 5).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C аминокислотных производных алюминия **61-63**, содержащих при атоме Al метильную группу, не дают однозначного ответа о степени олигомерности данных производных. Однако согласно полученным в ходе данной работы данным о мономерности в твердой фазе **61**, можно предположить мономерность **61-63** и в растворе CDCl_3 .

То же самое можно сказать и о комплексах алюминия на основе лигандов диамидаминного типа.

3.2.3.4. Исследование структуры методом PCA

Комплекс **61** по данным PCA мономерен в твердой фазе. Координационное число атома алюминия равно четырем, а КП атома Al представляет собой искаженную тригональную монопирамиду, в которой атом азота занимает апикальную позицию. Известно, что комплексы с такой координационной геометрией наиболее эффективны в иницировании полимеризации, так как в них сохраняется возможность доступа нуклеофильного агента к атому металла [168]. Длины связи Al–O, Al←N и Al–C в

комплексе **61** близки к найденным ранее [1,15] для родственных бисфенолятных комплексов, содержащих координационный узел $C(O)_2Al \leftarrow N$.

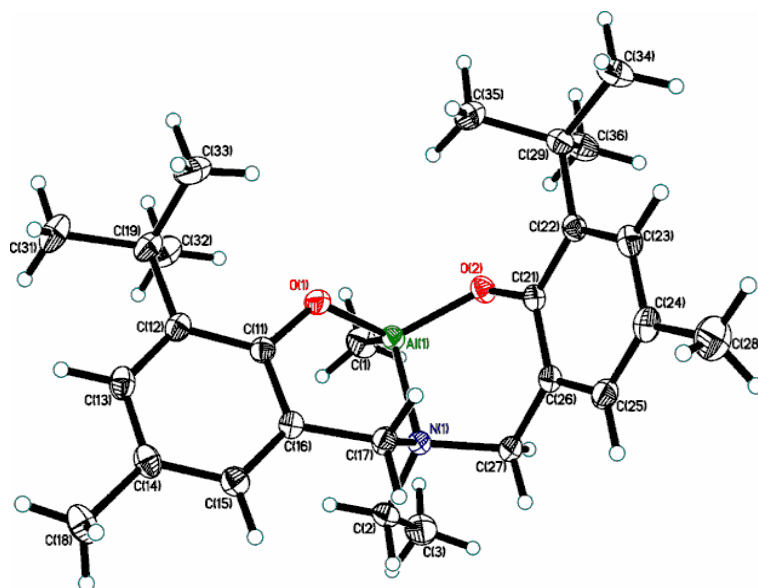


Рис 16. Молекулярная структура **61**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-C(1) 1.9465(11), Al(1)-N(1) 2.0101(8), Al(1)-O(1) 1.7493(7), Al(1)-O(2) 1.7459(7), O(1)-Al(1)-O(2) 112.43(3), O(2)-Al(1)-C(1) 113.85(4), O(1)-Al(1)-C(1) 113.75(4), O(2)-Al(1)-N(1) 98.22(3), O(1)-Al(1)-N(1) 98.96(3), C(1)-Al(1)-N(1) 117.89(4)

Структуры комплексов **65–67** в твердой фазе были исследованы с помощью метода РСА. Все указанные соединения мономерны. В соединениях **66** и **67** КЧ атома алюминия равно [4+1] из-за наличия трех ковалентных связей алюминия с двумя атомами азота и атомом углерода метильной группы и двух координационных связей: прочной связи $Al \leftarrow NR$ и слабого внутримолекулярного контакта $Al \cdots F$. Сравнение основных параметров координационного узла атома алюминия в $MeN(CH_2CH_2CH_2NC_6F_5)_2AlMe$ (**66**) и изученного ранее близкородственного $MeN(CH_2CH_2NC_6F_5)_2AlMe$ (нумерация атомов аналогична нумерации в **66**: Al1-N1 1.8643(11), Al1-N2 1.8855(11), Al1-C1 1.9465(14), Al1-N3 2.0055(12), Al1-F19 2.5360(9) Å) свидетельствует о незначительных изменениях этих параметров, кроме заметного удлинения слабого контакта $Al \cdots F$ в **66**.

В соединении **65** КЧ атома алюминия равно 4 из-за наличия двух ковалентных связей алюминия с атомами азота и двумя атомами углерода метильной группы и одной прочной координационной связи $Al \leftarrow NR$. Последняя несколько более удлинена по

сравнению с аналогичной в **67** из-за связанности атома алюминия в **65** с двумя донорными метильными группами. Внутримолекулярный контакт Al-F, так же как и вторая координационная связь Al—NC₆F₅ (которая могла бы образоваться) в молекуле отсутствуют. Преимущественное образование координационной связи атома алюминия с центральным атомом азота обусловлено заметно большей основностью последнего по сравнению с NC₆F₅.

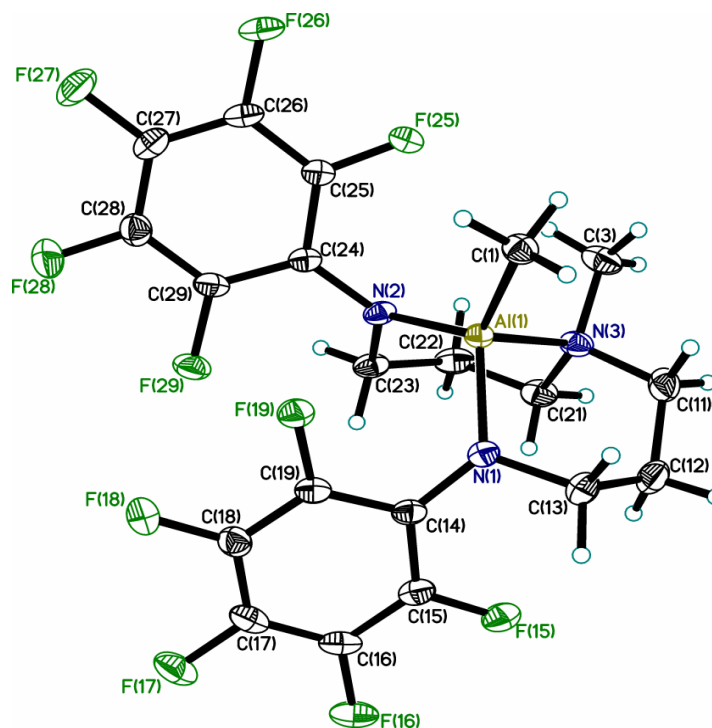


Рис. 17. Молекулярная структура **66**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al1-N2 1.8351(12), Al1-N1 1.8576(12), Al1-C1 1.9463(14), Al1-N3 1.9881(12), Al1-F19 3.0392(9), N2-Al1-N1 111.99(5), N2-Al1-C1 120.55(6), N1-Al1-C1 115.58(6), N2-Al1-N3 98.64(5), N1-Al1-N3 95.83(5), C1-Al1-N3 109.60(6)

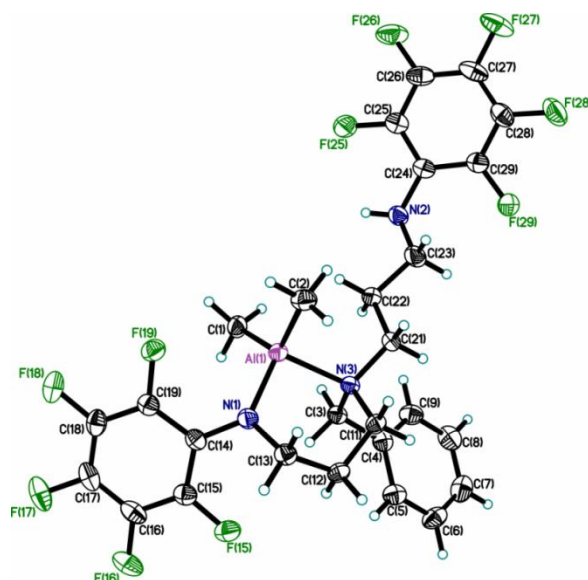


Рис. 18. Молекулярная структура **65**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-N(1) 1.8562(15), Al(1)-C(1) 1.9655(18), Al(1)-C(2) 1.9682(19), Al(1)-N(3) 2.0649(15), C(1)-Al(1)-C(2) 121.51(8), N(1)-Al(1)-C(2) 111.88(8) N(1)-Al(1)-C(1) 111.85(7), N(1)-Al(1)-N(3) 97.46(6), C(1)-Al(1)-N(3) 107.65(7), C(2)-Al(1)-N(3) 103.09(7)

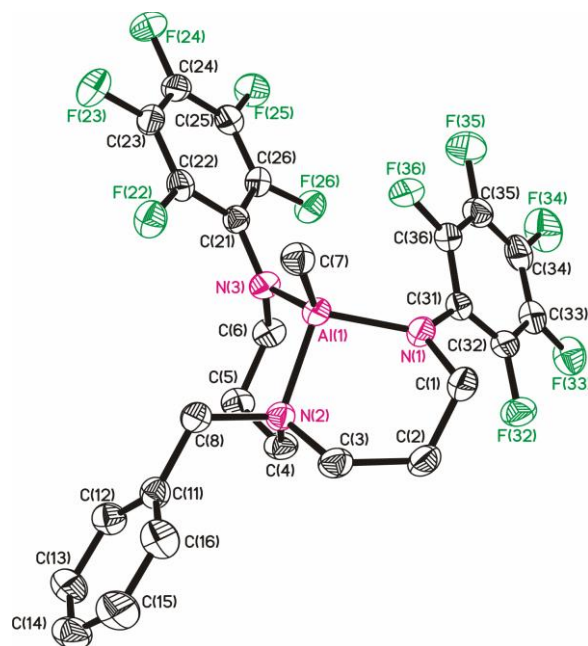


Рис. 19. Молекулярная структура **67**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)-N(1) 1.8510(17), Al(1)-N(2) 2.0105(17), Al(1)-C(7) 1.948(2), Al(1)-N(3) 1.8338(17), Al(1)-F(36) 2.942, N(2)-Al(1)-C(7) 110.90(8), N(2)-Al(1)-N(3) 98.87(7), N(1)-Al(1)-N(3) 112.57(8), N(1)-Al(1)-N(2) 96.34(7), N(1)-Al(1)-C(7) 113.75(9), C(7)-Al(1)-N(3) 120.44(9)

3.2.4. Комплексы титана

Производные титана вместе с производными германия в наименьшей степени среди соединений, изученных в данной работе, в настоящий момент используются в катализе ROP. Общее количество статей, посвящённых изучению данного типа активности производных титана, заметно меньше чем, например, количество аналогичных статей связанных с производными Al, Zn, Sn. Видимо, это связано с тем, что изученные в относительно ранних работах комплексы титана не показали хороших результатов [169–171]. Кроме того, автору не удалось в литературе отыскать данные по промышленному применению производных титана в качестве инициаторов ROP. В то же время, перспективность продолжения исследований в этом направлении очевидна: титан и его производные малотоксичны, у этих производных заметно больше возможностей для варьирования заместителей, как связанных ковалентно с атомом титана, так и координационно (КЧ 5-6, степень окисления +4), и, следовательно, больше возможностей для изменения стерической доступности атома титана и его кислотности.

3.2.4.1. Синтез комплексов титана на основе ONO- и ONNO-координирующих лигандов

Пиридинсодержащие диспирты, которые были с успехом использованы в качестве лигандов для синтеза гермиленов, станниленов, а также комплексов алюминия, представляют собой системы, удобные для получения на их основе комплексов титана. В этом случае при стабилизации мономерной структуры полученные комплексы должны содержать достаточно электронодефицитный титановый центр, перспективный с точки зрения катализа.

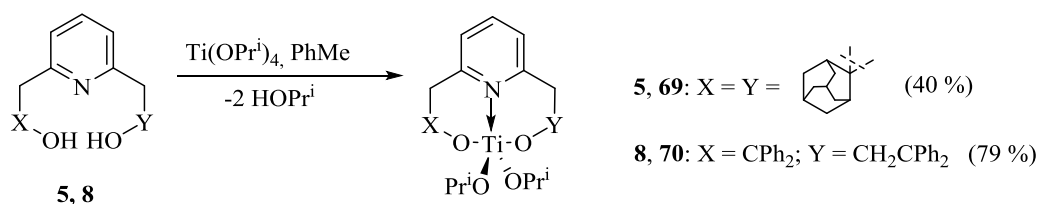


Схема 21. Синтез комплексов титана **69–70**

Комплексы **69-70** на основе лигандов **5** и **8** были получены с хорошими выходами с использованием реакции между соответствующими лигандами и $\text{Ti(OPr}^i)_4$ в толуоле при комнатной температуре (Схема 21). В реакционной смеси не были обнаружены

бислигандные комплексы, которые могут образоваться в качестве побочных продуктов. Полученные соединения представляют собой чувствительные к влаге воздуха вещества.

Переход от пиридинового к 2,2'-бипиридилному фрагменту может оказать влияние на структуру и реакционную способность титановых комплексов, так как дополнительный донорный атом азота может привести к более эффективной стабилизации комплексов в мономерной форме, что находится в согласии с концепцией «single-site catalyst».

Взаимодействие $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ с бипиридиновым лигандом **10** в аналогичных предыдущей реакции условиях (комнатная температура, ТГФ или дихлорметан) приводит по данным ЯМР спектроскопии к смеси нескольких соединений, содержащих в том числе ожидаемый диизопропоксидный комплекс **71**, а также другое бипиридил-содержащее соединение в соотношении $\sim 2:1$. Попытки разделения смеси перекристаллизацией из толуола в безводных условиях приводят к уменьшению содержания соединения **71** и увеличению содержания **72**. Конечным продуктом этой реакции является производное титанила **72** (Схема 22). Все попытки получить диизопропоксидный комплекс **71** в аналитически чистом виде оказались неуспешными. Соединение **72**, кроме того, может быть получено с умеренным выходом при продолжительном кипячении реакционной смеси.

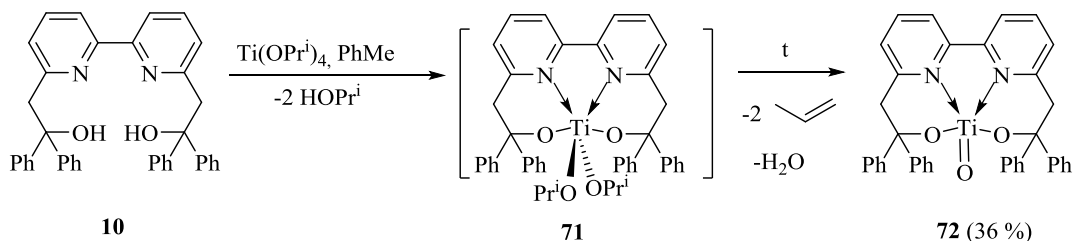


Схема 22. Синтез комплекса титана **72**

Образование соединения **72** можно объяснить термическим разложением интермедиата **71**, чему способствует структура лиганда. Можно предположить следующую схему образования комплекса **72**: на первой стадии получается интермедиат **71**, который затем превращается в дигидроксититановый комплекс, давая две молекулы пропена, который затем легко превращается в комплекс **72**, выделяя молекулу воды (Схема 22). Ранее для родственных систем элиминирование молекулы пропена было зафиксировано с помощью ГХ-МС (газовая хроматография-масс-спектрометрия) [172].

Вообще говоря, общим путем, приводящим к образованию оксо-алкоксидных фрагментов, является контролируемый гидролиз и последующая дегидратация и деалкоксилирование. Однако в последнее время некоторые авторы [172–175] сообщают об образовании оксо-фрагментов также и при элиминировании эфира, хлоралканов, кетона, алкена для вторичных алкоксидов при повышенных температурах в отсутствие воды. Структурные фрагменты Ti-O-Ti не являются большой редкостью, в то же время соединения с терминальной связью Ti=O встречаются намного менее часто. До недавнего времени количество соединений титана с терминальной связью титан-кислород было ограничено несколькими примерами. В последнее время количество этих соединений увеличилось [176–202]. Соединение **72** – первый пример молекулярного титанового алкоксида со связью Ti=O. Возможность образования такой связи в соединении **72** можно объяснить структурой лиганда (геометрически жесткий, со стерически объемными группами и высокой донорностью). Соединение **72** более стабильно, чем комплексы **69** и **70** и может находиться некоторое время на воздухе без разложения. Оно хорошо растворимо в полярных органических растворителях (CH₂Cl₂, ТГФ) и имеет пониженную растворимость в толуоле или гексане.

При взаимодействии аминобисфенольных лигандов **11**, **12**, **14** с 1 эквивалентом тетра(трет-бутокси)титана или тетраизопропоксида титана были синтезированы с высокими выходами ранее неизвестные целевые комплексы **73–77** (Схема 23). Следует отметить, что комплексы титана на основе аминобисфенолятных лигандов, содержащие трет-бутокси-группы, были получены впервые, и, соответственно, впервые были протестированы как инициаторы ROP.

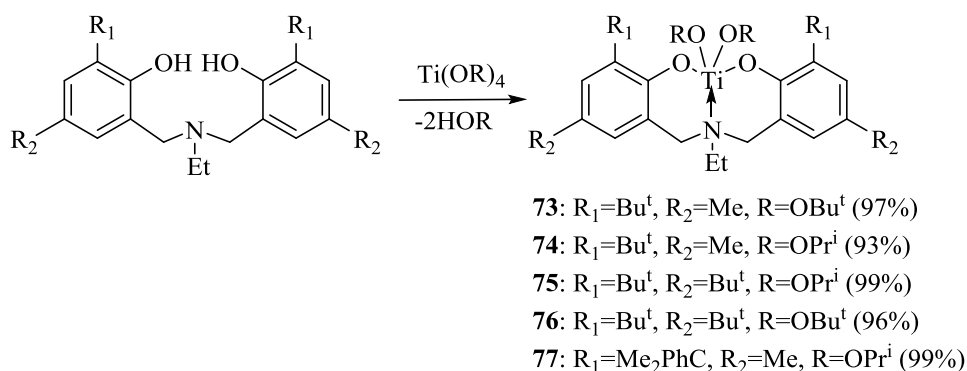


Схема 23. Синтез комплексов титана **73–77**

3.2.4.2. Исследование структуры методами ЯМР-спектроскопии

Структура комплексов **69** и **70** была подтверждена на основании данных ЯМР спектроскопии. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C этих соединений содержат один набор сигналов; сигналы протонов CH_2 не диастереотопны (синглеты и мультиплеты). Эти данные удовлетворяют мономерной структуре с тригонально-бипирамидальным атомом титана. В случае комплекса **70** свободное вращение в OPr^i группах затруднено (два сигнала Me групп в спектре ЯМР ^{13}C).

Структура соединения **72** в растворе соответствует структуре в твердой фазе. Наличие прочной координационной связи $\text{Ti} \leftarrow \text{N}$ приводит к диастереотопности протонов Ph групп и CH_2 групп.

Строение соединений **73–77** в растворе CDCl_3 установлено на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Спектры ди-трет-бутоксильных и ди-изопропоксильных производных титана **73–77** характеризуются наличием одного набора сигналов, что однозначно указывает на мономерное строение данных соединений (так как димерное соединение в данном случае должно образовываться за счет взаимодействия атомов кислорода и титана, а это приводит к неэквивалентности двух симметричных «половинок» лиганда или неэквивалентности трет-бутоксильных или изопропоксильных групп).

3.2.4.3. Исследование структуры методом РСА

Молекулярная структура соединения **72** была изучена методом РСА. (Рис. 20).

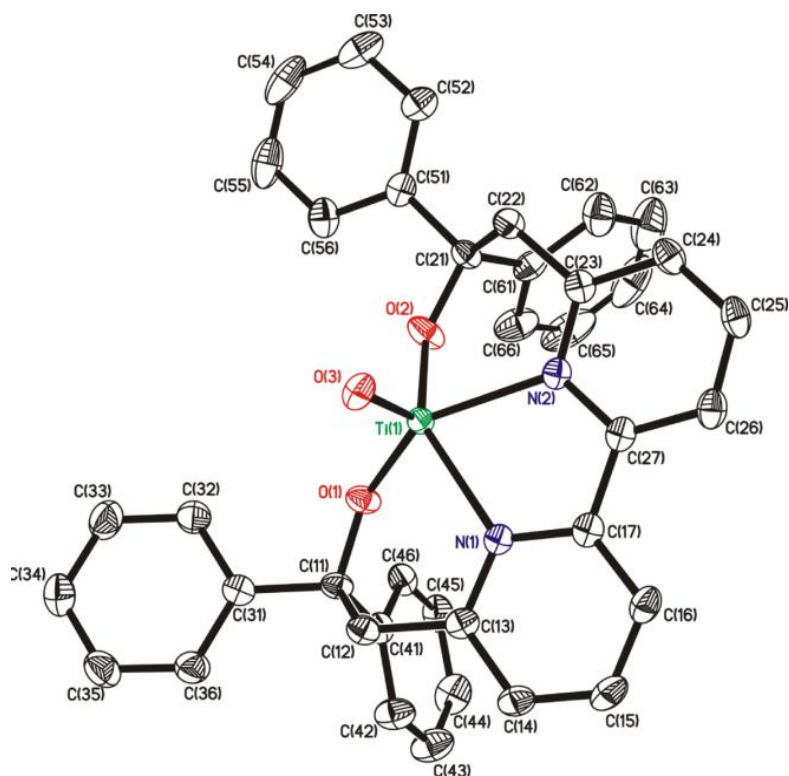


Рис. 20. Молекулярная структура **72**. Сольватированные молекулы CH_2Cl_2 и атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)-O(3) 1.6691(15), Ti(1)-O(2) 1.8565(15), Ti(1)-O(1) 1.8551(15), Ti(1)-N(2) 2.2073(17), Ti(1)-N(1) 2.2088(16); O(3)-Ti(1)-O(1) 112.17(7), O(3)-Ti(1)-O(2) 112.09(8), O(2)-Ti(1)-N(2) 84.04(6), O(1)-Ti(1)-N(1) 84.16(6), N(2)-Ti(1)-N(1) 72.42(6), O(1)-Ti(1)-O(2) 97.42(7)

Средние длины связей Ti-O (1.856(2) Å) и Ti←N (2.208(2) Å) очень близки к значениям, ранее найденным для соответствующего титанового комплекса $[\text{2,6-Py}(\text{CPh}_2\text{O})_2]_2\text{Ti}$ (1.890(1) и 2.161(2) Å, соответственно) [19]. Длина связи Ti=O очень близка к найденной для ранее изученного комплекса титанила на основе фталоцианина, $[(\text{Me}_4\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N})_4\text{N}_4]\text{Ti}=\text{O}$ (1.669(2) vs. 1.619(8) Å) [199]. КП атома титана в **72** представляет собой квадратную пирамиду (торсионный фактор (τ) – 0.03), в которой два атома азота и два атома кислорода лиганда находятся в основании и атом кислорода O(3) – в вершине. Данная структура, таким образом, во многом схожа со структурой титанилов на основе фталоцианинов. Два пиридиновых цикла почти копланарны; атомы титана и азота и атомы

углерода C(12), C(22) также находятся в одной плоскости. Хелатные шестичленные циклы N-C-C-C-O-Ti принимают конформацию ванны.

Комплексы **76** и **77** по данным РСА мономерны в твердой фазе. КЧ атома титана в этих комплексах равно пяти, а КП центрального атома представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, в которой атом азота и одна из двух алкоксидных групп занимают апикальные позиции, а вторая алкоксидная группа и оба фенолятных атома кислорода занимают экваториальные позиции. Длины связи Ti-O и Ti-N в комплексах **76** и **77** близки к найденным ранее [4] для родственного диизопропоксильного бисфенолятного комплекса, содержащего координационный узел (O)₄Ti←N.

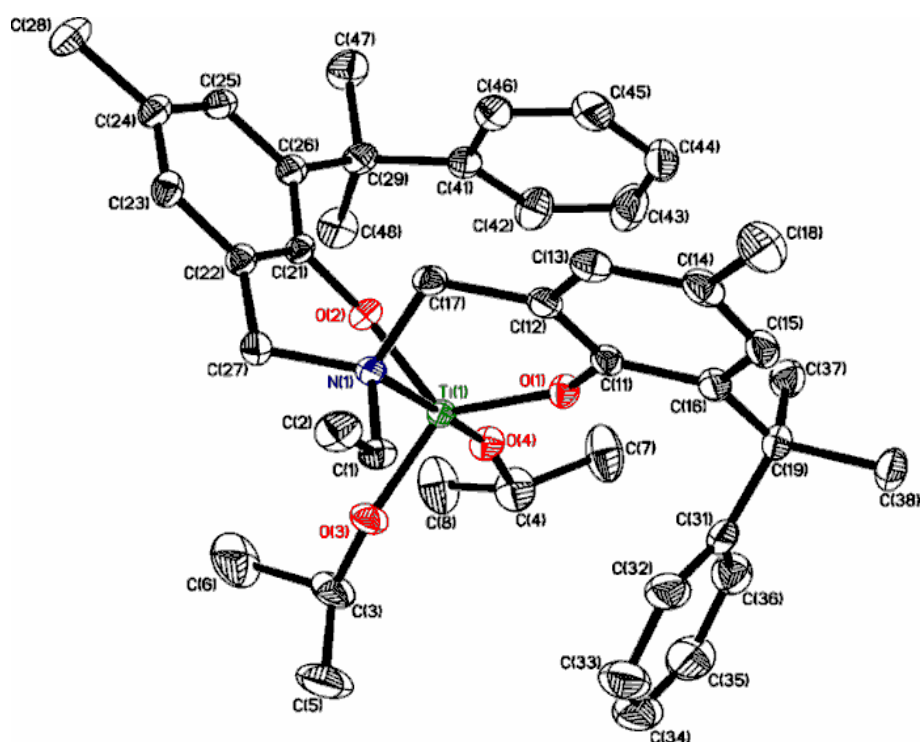


Рис. 21. Молекулярная структура **77**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)-O(1) 1.8608(11), Ti(1)-O(2) 1.8553(11), Ti(1)-O(3) 1.8150(11), Ti(1)-O(4) 1.7759(11), Ti(1)-N(1) 2.3409(13), O(2)-Ti(1)-N(1) 81.67(5), O(2)-Ti(1)-O(3) 114.69(5), N(1)-Ti(1)-O(3) 80.84(5), O(1)-Ti(1)-O(2) 118.69(5), O(1)-Ti(1)-N(1) 81.38(5), O(1)-Ti(1)-O(4) 99.93(5), O(4)-Ti(1)-N(1) 178.68(5), O(3)-Ti(1)-O(1) 119.85 (5)

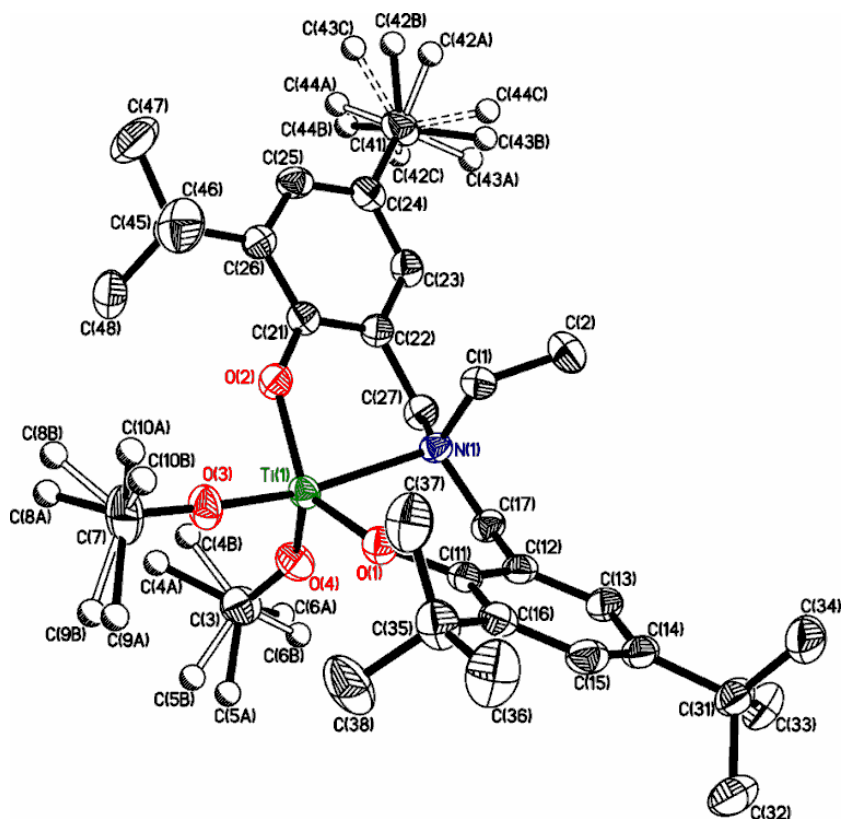


Рис. 22. Молекулярная структура **76**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)-O(1) 1.8890(17), Ti(1)-O(2) 1.8823(17), Ti(1)-O(3) 1.7779(17), Ti(1)-O(4) 1.7847(18), Ti(1)-N(1) 2.2973(19), O(3)-Ti(1)-O(4) 105.74(9), O(3)-Ti(1)-O(2) 94.92(8), O(4)-Ti(1)-O(2) 107.13(8), O(3)-Ti(1)-O(1) 94.32(8), O(4)-Ti(1)-O(1) 109.27(8), O(2)-Ti(1)-O(1) 138.24(8), O(3)-Ti(1)-N(1) 163.75(8), O(4)-Ti(1)-N(1) 90.50(8)

3.2.5. Комплексы цинка

Комплексы цинка широко используются к настоящему моменту в качестве инициаторов ROP благодаря тому, что обладают такими привлекательными свойствами, как биосовместимость и высокая активность в полимеризации [203, 204]. Наиболее эффективными инициаторами являются производные, которые получены на базе лигандов, образующих одну ковалентную и одну или более координационных связей с атомом металла. Такой дизайн лиганда позволяет получать гетеролептические комплексы, в которых присутствует помимо лигандного остатка либо алкильная, либо амидная группа, связанная с атомом цинка. Алкильные группы считаются слабыми иницирующими группами, амидные – более нуклеофильны и, следовательно, активны. Но и в том и в другом случае в сочетании с внешним нуклеофилом подобные молекулы

способны вызывать ROP достаточно эффективно [82, 84]. Однако следует отметить, что примеры, где алкильная или амидная группа инициируют ROP, не являются большой редкостью [121, 205, 206].

3.2.5.1. Синтез комплексов цинка на основе ON-координирующих лигандов

Известно, что $ZnEt_2$ и $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ являются наиболее часто используемыми прекурсорами для синтеза комплексов цинка. Ранее несколько научных групп сообщили о синтезе этильных комплексов цинка на основе пиридиновых моноспиртов [118, 121]. Также было показано, что пиридиновые моноспирты реагируют и с другими реагентами, содержащими связи $Zn-Csp^3$ [81], при этом были выделены комплексы Zn с CH_2SiMe_3 -и Me -группами при атоме цинка. Что касается сходных амидных комплексов Zn , то в литературе они не описаны. Известен только один пример, когда пиридиновый моноспирт реагирует с $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ (в соотношении 2:1) [120]. Авторы предполагали, что полученное соединение представляет собой алкоксидный мостиковый олигомер, так как оно малорастворимо. Какая-либо иная структурная информация об этом производном отсутствует.

Для получения этильных комплексов цинка была использована реакция алкоксидеалкилирования при действии на диэтилцинк свободного лиганда. Ранее по аналогичной реакции был синтезирован этильный комплекс цинка на основе пиридинового моноспирта **2**. Это производное оказалось димерным в твердой фазе, хотя лиганд представлялся стерически нагруженным фенильными заместителями, в степени позволяющей стабилизировать мономер [121]. Мы предполагали, что введение более объемных циклогексиленовой или адамантиленовой групп, либо увеличение длины алкильной цепи сможет предотвратить димеризацию. Реакция лигандов **1**, **3**, **4** с $ZnEt_2$ (в стехиометрии 1:1 или в присутствии небольшого избытка соединения цинка) привела к гетеролептическим цинковым комплексам **78-80**, содержащим этильную группу при атоме цинка (Схема 24). Строение комплексов подтверждено данными 1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

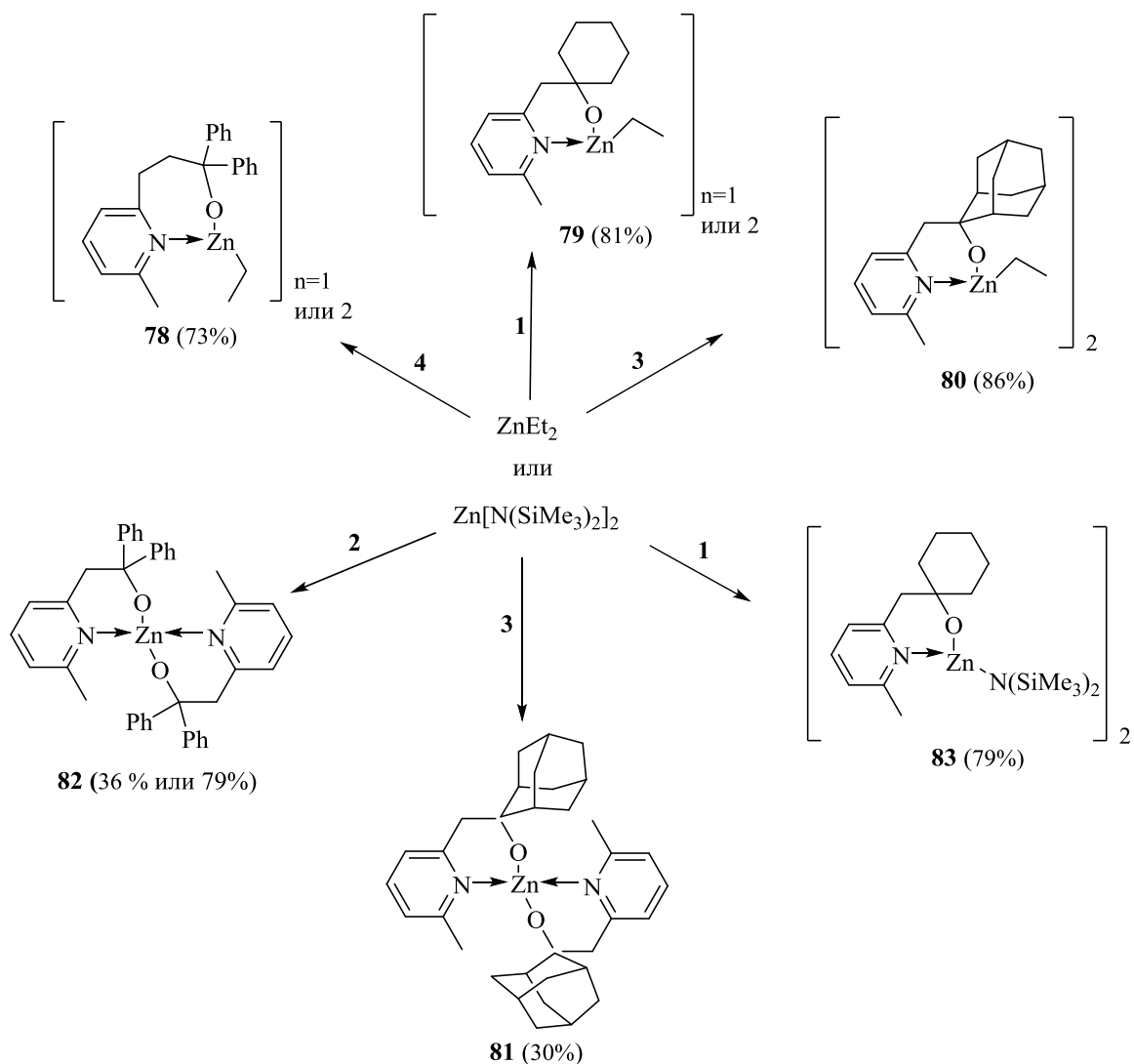


Схема 24. Синтез комплексов цинка **78-83**

Следует отметить, что образования бислигандных комплексов (ZnL_2) в данном случае не происходит, хотя в литературе имеются примеры образования этих производных при соотношении реагентов лиганд: $ZnEt_2 = 1:1$ или даже при избытке цинкового реагента [63, 65, 77, 82, 207, 208]. Комплексы **78-80** представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в толуоле (**78, 79**) и слабо растворимые в гексане, **80** слабо растворим в толуоле. Данные спектроскопии ЯМР соответствуют предложенным структурам, однако, к сожалению, установить на основании рутинных спектров ЯМР степень олигомерности указанных производных не представляется возможным.

Хотя амидные комплексы цинка хорошо известны, например, для амидо-оксазолинатных лигандов [209], дииминатных [205] или бис(имино)дифениламидных

лигандов [210], следует отметить, что для лигандов ON-типа часто синтез гетеролептических комплексов оказывается невозможным. К настоящему времени подобные комплексы, содержащие одну амидную группу и лиганд ON-типа получены на основе салицилальдиминатных [58, 70], изохинолил-нафтолатных лигандов [87], а также аминофенолов [72]. Также стоит упомянуть комплекс, синтезированный Хуан и др., в котором лиганд потенциально тридентатный (ONN- тип), но в твердой фазе отсутствует координация между вторым атомом азота и цинком [67] (Рис. 23).

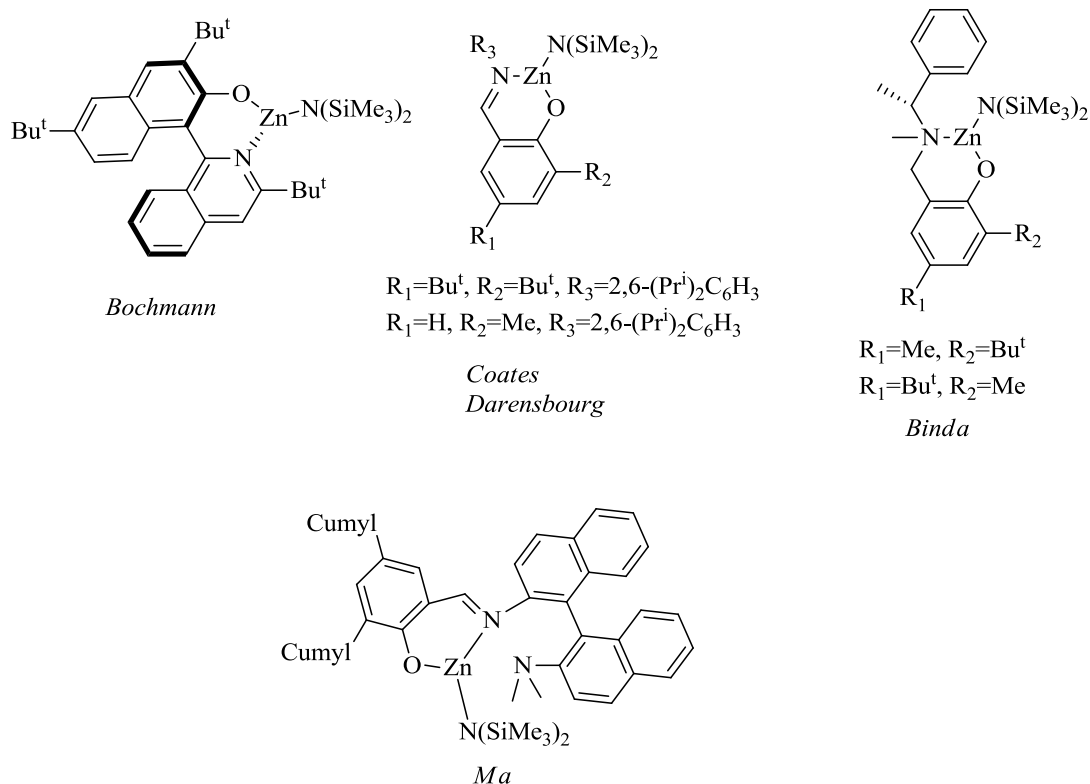


Рис. 23. Примеры амидных комплексов цинка на основе лигандов ON-типа

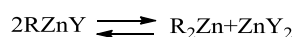
В ходе данной работы была изучена реакция пиридинового моноспирта **2** с $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (мольное соотношение 1:1), которая привела к образованию бислигандного комплекса **82** (Схема 24). Ожидаемый монолигандный комплекс в этой реакции не образуется. Проведение реакции в присутствии 2-х эквивалентов лиганда позволило увеличить выход **82** с 36 до 79 %. Реакция лиганда **3** с $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ также привела к выделению только бислигандного комплекса **81**.

В то же время в реакции лиганда **1**, содержащего циклогексиленовый заместитель, с $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ образуется исключительно гетеролептический монолигандный комплекс **83**, содержащий TMC_2N - группу. Образование комплексов было подтверждено данными спектроскопии ^1H , ^{13}C и данными элементного анализа. Комплексы **83**, **81**, **82**

представляют собой белые или бежевого цвета (**81**) соединения, слабо растворимые в гексане.

Следует отметить, что хотя бислигандные комплексы цинка подобного типа обладают некоторой активностью в ROP [60, 77, 80, 211] (обычно в жестких условиях), их образование является нежелательным. Анализ данных литературы [59, 71, 87, 116] свидетельствует, что получение бислигандных комплексов цинка при реакции лиганда с бис-амидом цинка наблюдается в тех случаях, когда лиганд не обладает достаточным объемом или содержит электроноакцепторные заместители в лиганде близко к металлическому центру.

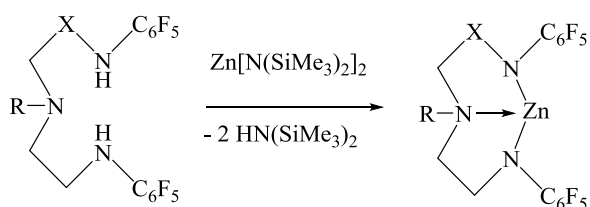
Вообще говоря, бис-хелатирование может возникать из-за равновесия Шленка, сдвинутого вправо:



или кинетически быстрой реакции гетеролептического комплекса со второй молекулой лиганда. Мы предполагаем, что в реакции $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ с пиридиновым моноспиртом **1** равновесие Шленка в сторону образования амидного комплекса (влево) смещается благодаря низкой растворимости **83** в толуоле.

3.2.5.2. Синтез комплексов цинка на основе NNN-координирующих лигандов

Для синтеза комплексов цинка **84–87** использовалась реакция бис(триметилсилил)амида цинка и свободных аминов **18–21**. Реакцию проводили в интервале температур 25–100°C (нагрев необходим для полноты протекания реакции). Выходы целевых соединений варьируются в пределах от 36 до 95%. Невысокий выход соединения **87** предположительно связан с его повышенной растворимостью по сравнению с остальными производными. Спектральные данные соответствуют предложенным структурам.



84: X= CH₂, R=Me (95%)

85: X= CH₂, R=Bn (91%)

86: X= (CH₂)₂, R=Me (67%)

87: X= (CH₂)₂, R=Bn (36%)

Схема 25. Синтез комплексов цинка **84–87**

3.2.5.3. Исследование структуры методом РСА

Гетеролептические комплексы **80** и **83** содержат Zn_2O_2 фрагмент – общий структурный мотив для димерных цинковых комплексов (Рис. 24). В обоих комплексах цинк имеет довольно стандартное КЧ – 4, КП атома цинка – искаженный тетраэдр. В **80** этильные группы расположены в *транс*-позиции по отношению к плоскости Zn_2O_2 .

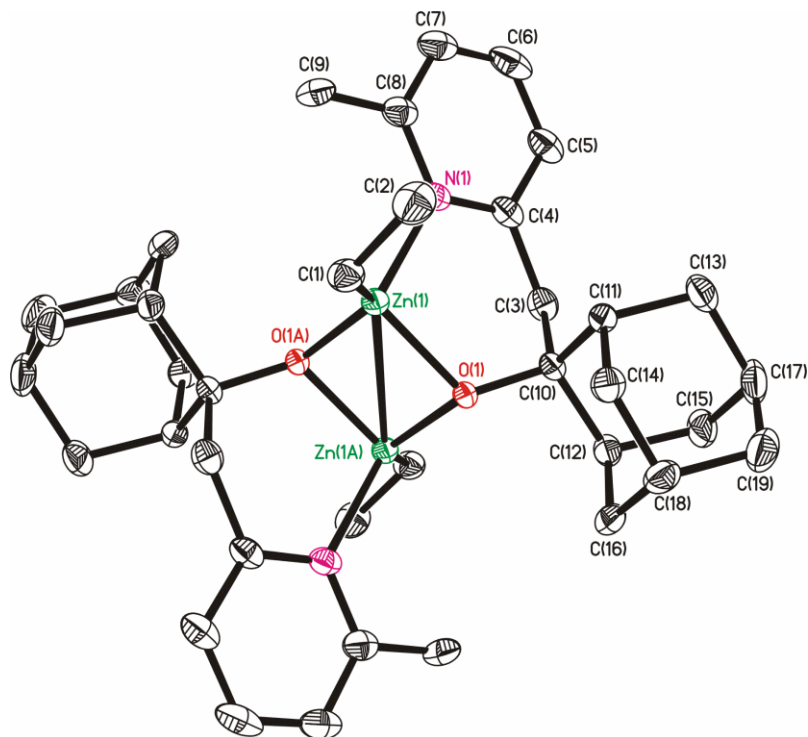


Рис. 24. Молекулярная структура **80**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Zn(1)-O(1) 1.9795(17), Zn(1)-C(1) 1.999(3), Zn(1)-O(1A) 2.0241(17), Zn(1)-N(1) 2.160(2), O(1)-Zn(1)-C(1) 121.49(10), O(1)-Zn(1)-O(1A) 84.55(7), C(1)-Zn(1)-O(1A) 128.02(9), O(1)-Zn(1)-N(1) 93.76(8), C(1)-Zn(1)-N(1) 118.85(10), O(1A)-Zn(1)-N(1) 101.05(8)

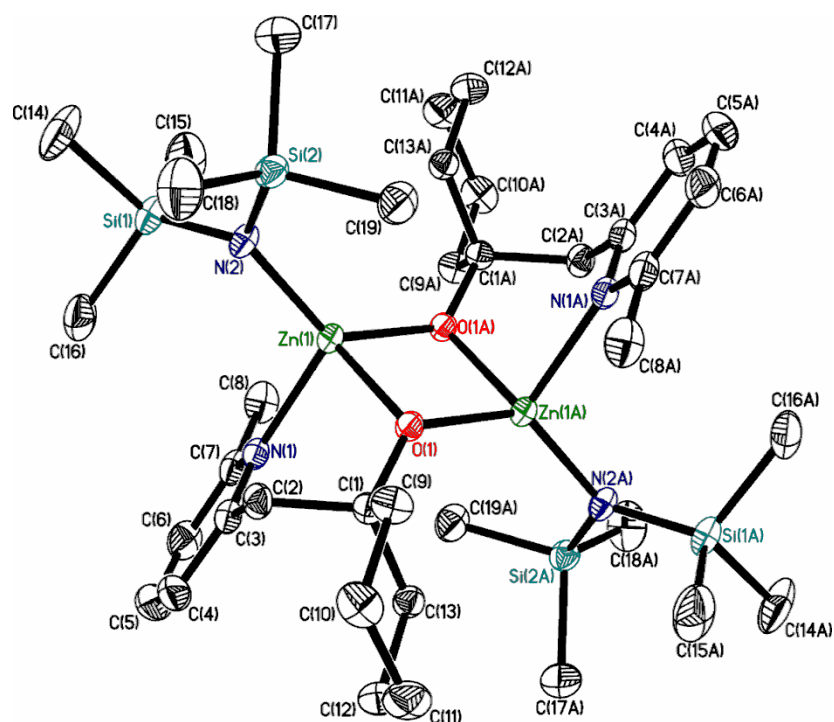


Рис. 25. Молекулярная структура **83**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Zn(1)-N(2) 1.9447(14), Zn(1)-O(1A) 1.9804(11), Zn(1)-O(1) 2.0212(11), Zn(1)-N(1) 2.1404(14), N(2)-Zn(1)-O(1A) 130.28(6), N(2)-Zn(1)-O(1) 126.19(5), O(1A)-Zn(1)-O(1) 82.53(5), N(2)-Zn(1)-N(1) 109.36(6), O(1A)-Zn(1)-N(1) 109.98(5), O(1)-Zn(1)-N(1) 90.29(5)

Кристаллы амидного комплекса цинка **83** были получены при перекристаллизации из раствора толуола, в то же время для **80** – из бензола (C₆D₆) и толуола. Число структурно охарактеризованных комплексов цинка типа RZnN(SiMe₃)₂, где R – органический лиганд ON-типа, весьма мало. Насколько нам известно, существует только один пример такого структурно охарактеризованного комплекса цинка, в котором КЧ атома цинка равно 3, и комплекс мономерный [58]. Комплекс **83** представляет собой первый димерный амидный комплекс цинка на основе лиганда ON-типа. Кристаллы бислигандных комплексов **81** и **82** были получены из смеси толуол–гексан и при охлаждении горячего раствора толуола соответственно.

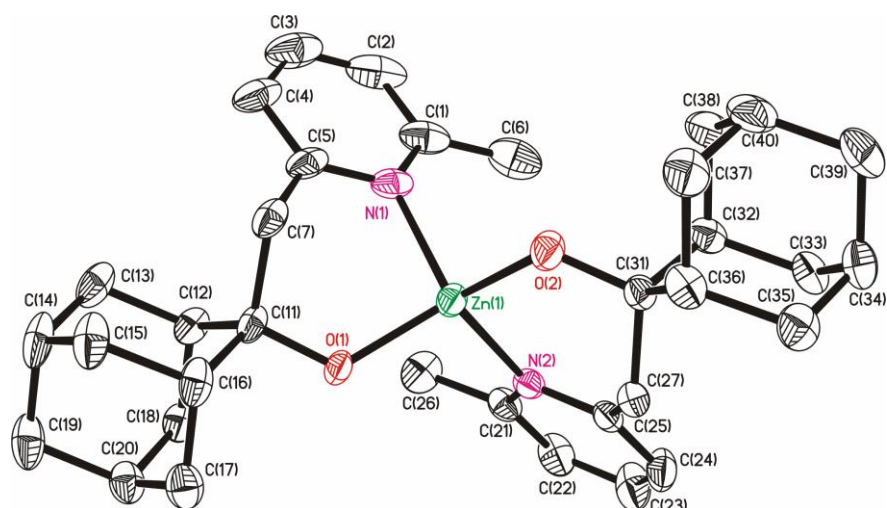


Рис. 26. Молекулярная структура **81**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Zn(1)-O(2) 1.8797(14), Zn(1)-O(1) 1.8948(13), Zn(1)-N(2) 2.0756(16), Zn(1)-N(1) 2.1057(17), O(2)-Zn(1)-O(1) 138.82(7), O(2)-Zn(1)-N(2) 100.25(6), O(1)-Zn(1)-N(2) 101.77(6), O(2)-Zn(1)-N(1) 104.00(6), O(1)-Zn(1)-N(1) 94.62(6), N(2)-Zn(1)-N(1) 119.67(7).

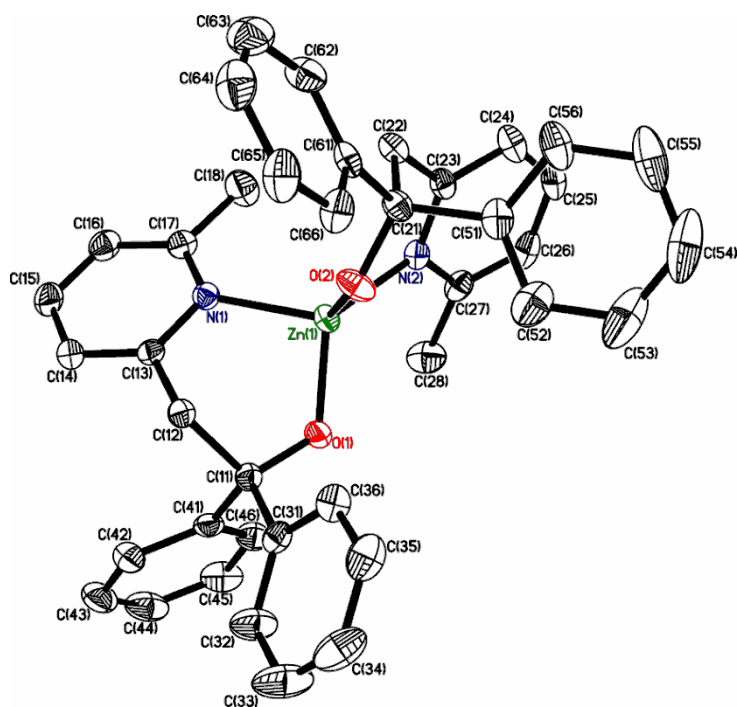


Рис. 27. Молекулярная структура **82**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Zn(1)-O(1) 1.8976(12), Zn(1)-O(2) 1.9005(12), Zn(1)-N(1) 2.0869(14), Zn(1)-N(2) 2.0404(14), N(1)-Zn(1)-O(2) 116.96(6), N(1)-Zn(1)-N(2) 116.62(5), N(1)-Zn(1)-O(1) 94.08(5), O(2)-Zn(1)-O(1) 113.15(5), O(1)-Zn(1)-N(2) 120.60(5), O(2)-Zn(1)-N(2) 97.00(5)

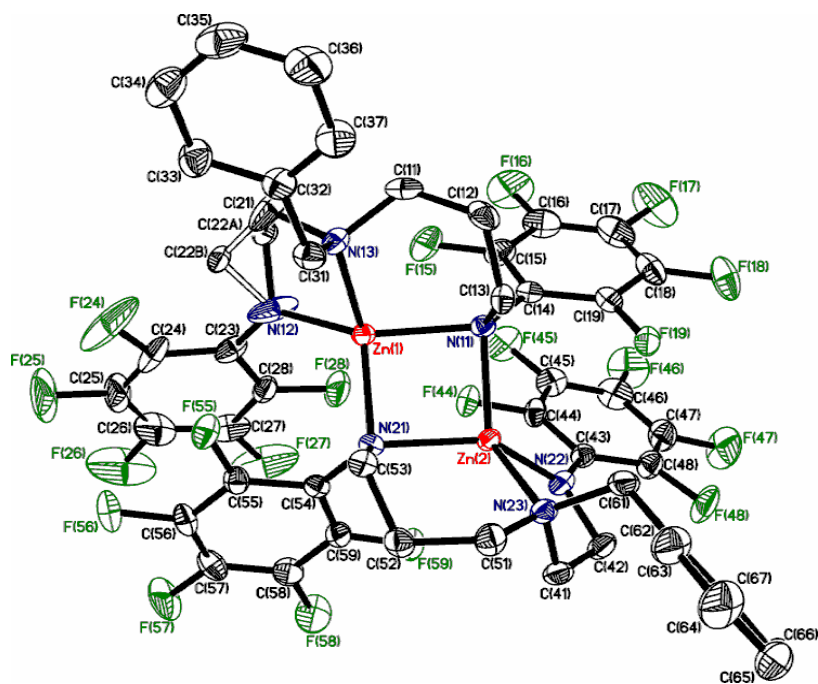


Рис. 28. Молекулярная структура **87**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Zn(1)-N(12) 1.940(2), Zn(1)-N(11) 2.073(2), Zn(1)-N(21) 2.093(2), Zn(1)-N(13) 2.167(2), Zn(2)-N(22) 1.937(2), Zn(2)-N(21) 2.065(2), Zn(2)-N(11) 2.085(2), Zn(2)-N(23) 2.187(2), N(12)-Zn(1)-N(11) 147.63(12), N(12)-Zn(1)-N(21) 115.31(10), N(11)-Zn(1)-N(21) 88.89(8), N(12)-Zn(1)-N(13) 87.26(9), N(11)-Zn(1)-N(13) 96.07(8), N(21)-Zn(1)-N(13) 125.26(8), N(22)-Zn(2)-N(21) 140.98(9), N(22)-Zn(2)-N(11) 118.63(9) N(21)-Zn(2)-N(11) 89.32(8), N(22)-Zn(2)-N(23) 85.52(9), N(21)-Zn(2)-N(23) 101.53(8), N(11)-Zn(2)-N(23) 123.90(8)

В комплексах цинка **81** и **82** координационное окружение атома цинка составляют 2 атома кислорода и 2 атома азота, при этом КП металла – искаженный тетраэдр. Кристаллы соединения **87** были получены при перекристаллизации из толуола. Данные РСА (Рис. 28) свидетельствуют о димерности комплексов цинка на основе диалкилентриаминовых лигандов в твердой фазе даже несмотря на наличие достаточно объемных пентафторфенильных групп.

3.3. Полимеризационная активность

Ряд полученных комплексов олова (2+), алюминия, титана и цинка был исследован в качестве инициаторов полимеризации L-лактида и ϵ -капролактона. Анализ результатов полимеризации ϵ -Cl под действием трех синтезированных станиленов в массе в присутствии внешнего нуклеофила (бензиловый спирт): **32** – соединения на основе аминокбисфенола, содержащего объемные 1-метил-1-фенилэтильные заместители и двух производных на основе замещенных диэтилентриаминов – **38** (содержащего акцепторные тозилльные группы при терминальных атомах азота лиганда) и **39** – (содержащего донорные мезитильные группы при терминальных атомах азота лиганда) показал (Рис.29, Таблица 1), что ожидаемо наиболее активным инициатором среди исследованных станиленов является соединение **38**, однако относительно высокое значение полидисперсности свидетельствует о том, что полимеризация имеет в этом случае неконтролируемый характер. Более перспективными здесь представляются соединения, содержащие менее электронодефицитный центр, особенно производное **39**.

Для станилена **32** полимеризация, по-видимому, носит живой характер, о чем свидетельствует линейное возрастание молекулярной массы с увеличением конверсии и низкий PDI полимера (Рис. 30).

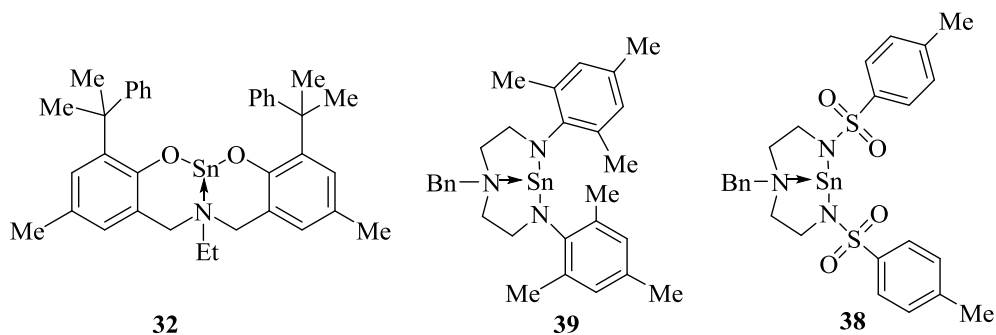


Рис. 29

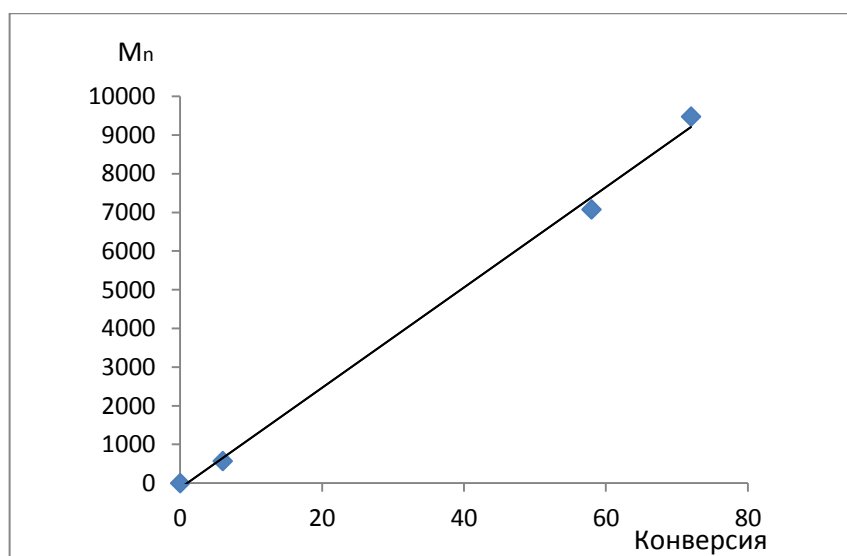


Рис. 30. График M_n – конверсия в полимеризации ϵ -Cl (инициатор 32)

Таблица 1. Полимеризация с раскрытием цикла, инициируемая комплексами 32, 38, 39

N	Инициатор	t, [ч]	Температура, °C	конверсия, [%]	M_n (ГПХ), [г/моль]	M_w/M_n
1	32 ^a	1	100	0	5860	1.23
		3		6		
		18		58		
		24		72		
2	38 ^a	1	100	100	7500	1.65
3	39 ^a	1	100	47	6170	1.16
		18		62		
		24		78		

^a - соотношение реагентов [kat]/[M]/[BnOH]=300:1:1

Производные алюминия на основе пиридинсодержащих диспиртов были протестированы в полимеризации L-La как в растворе толуола (метильные производные 53–55 в присутствии бензилового спирта), так и в массе (алкоксидные производные 57–60 в отсутствие внешнего нуклеофила). Следует отметить, все протестированные производные высокоактивны и приводят к полилактиду с узким PDI (Таблица 2), причем длина алкиленовой цепи и тип заместителя в ней (Me, Ph) не оказывают заметного влияния на характеристики полимера и скорость реакции.

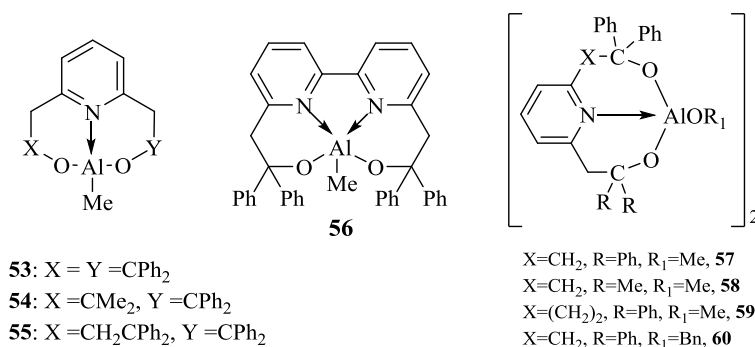


Рис. 31

Таблица 2. Полимеризация с раскрытием цикла с использованием комплексов **53–55**, **57–59**, **60**

N	Инициатор	[M] ₀ /[кат] ₀ /[ВнОН] ₀	t, [ч]	конверсия, [%]	M _n ^Г (ГПХ), [г/моль]	M _w /M _n
1	53 ^a	50/1/1	4	>99	4110	1.37
2	53 ^a	100/1/10	20	>99	1860	1.19
3	54 ^a	50/1/1	5	>99	4320	1.33
4	55 ^a	50/1/1	7	>99	4370	1.35
5	55 ^a	100/1/1	4	>99	4580	1.23
6	57 ^b	200/1/-	4	>99	7930	1.22
7	58 ^b	200/1/-	2	>99	8160	1.48
8	59 ^b	50/1/-	1	>99	4700	1.38
9	59 ^b	100/1/-	2	95	7070	1.34
10	60 ^B	300:1	0.5	>99	21170	3.24

^a Полимеризация L-La в растворе толуола, 80 °С, [кат] = 0.02 М. ^b Полимеризация L-La в массе, 100 °С. ^B Полимеризация ε-CL в массе, 130 °С. ^Г Вычислено в соответствии с уравнением M_n = 0.58 × M_n(ГПХ) для полилактида и M_n = 0.56 × M_n(ГПХ) для ε-CL.

В то же время, предварительное тестирование алюминиевого комплекса **56** в полимеризации L-La показало, что данный комплекс проявляет низкую активность ([**56**]:[L-лактид]:[ВнОН]=50:1:1, толуол, время полимеризации 4 ч, конверсия=24%), что подтверждает необходимость использовать для производных алюминия такие лиганды, на основе которых алюминий образует комплекс с КЧ атома алюминия, не превышающим 4.

Отметим, что комплекс **60** (содержащий на атоме алюминия бензильную группу) очень активен в полимеризации ϵ -Cl, однако значения полидисперсности в этом случае очень высоки (Таблица 2). Более узкое PDI поликапролактона при активности, сравнимой с соединением **60**, дает использование алюминиевых инициаторов на основе аминокислот (Таблица 3). Малоактивными инициаторами полимеризации ϵ -Cl в растворе в отличие от родственных соединений алюминия **61**, **62** оказались комплексы титана **73**, **75**, **76** (Таблица 3), в то же время в расплаве мономера их активность заметно возрастает.

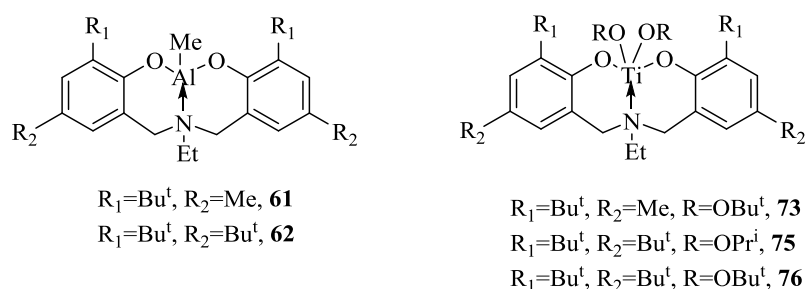


Рис. 32

Таблица 3. Полимеризация с раскрытием цикла ϵ -Cl, инициируемая комплексами **61**, **62**, **73**, **75**, **76**

N	Инициатор (кат)	[кат]/[BnOH]	t, [ч]	конверсия, [%]	^a M _n (ГПХ), [г/моль]	M _w /M _n
1	61 ^б	1:1	0.5	99	21320	1.11
2	62 ^б	1:1	0.5	99	19950	1.12
3	73 ^в	—	1	63	18480	1.36
4	76 ^в	—	1	38	15390	1.32
5	76 ^б	—	0.5	4	—	—
6	75 ^в	—	1	68	9900	1.22

^aОпределено по данным гель-проникающей хроматографии с учетом корректирующего фактора 0.56; ^бполимеризация в растворе толуола ([капролактон]=2М), 50 °С, [капролактон]/[кат]= 300:1; ^вполимеризация в массе: 100 °С, [капролактон]/[кат]= 300:1.

Комплекс с диизопропоксильными группами на атоме титана (**75**) оказался более активен, чем комплекс с ди-трет-бутоксильными группами, что, очевидно, связано с изменением стерического объема алкоксильной группы, в то же время для **73** и **76** полимеризация носит более контролируемый характер, и **73** и **76** более устойчивы к высоким температурам и высоким нагрузкам мономера по сравнению с **75**. Об этом свидетельствует тот факт, что для **75** разница между теоретической массой (23390 г/моль) и массой, определенной по ГПХ (9900 г/моль), больше (разница почти в 2 раза), а это означает, что обрыв цепи в случае использования **75** происходит чаще.

Комплексы алюминия **65**, **67**, **68** были исследованы в полимеризации L-La и ϵ -Cl (Таблица 4). Было обнаружено, что полимеризация L-La протекает в высококонтролируемой манере (разница между теоретическими и экспериментальными значениями молекулярных масс не превышает 2000 г/моль, PDI ниже 1.2) и имеет «неумирающий» характер (молекулярная масса полимера уменьшается с увеличением количества соинициатора, при этом PDI остается на низком уровне). Инициатор **65** был также протестирован в полимеризации ϵ -Cl. Было обнаружено, что степень контроля уменьшается при увеличении количества мономера, и для загрузок 100:1 PDI остается на достаточно низком уровне. Таким образом, при переходе к ϵ -Cl активность инициаторов данного типа возрастает, а характеристики получаемых полимеров ухудшаются незначительно.

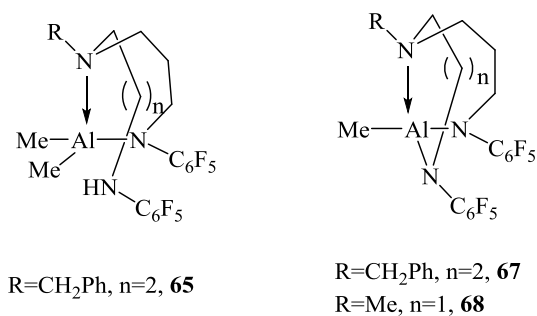


Рис. 33

Таблица 4. Полимеризация с раскрытием цикла, инициируемая комплексами **65**, **67**, **68**

N	Инициатор	[M] ₀ /[кат] ₀ /[BnOH] ₀	t, [ч]	конверсия, [%]	M _n ^д (ГПХ), [г/моль]	M _w /M _n
1	68 ^a	50:1:1	5	87	4570	1.17
2	68 ^a	100:1:10	20	>99	1900	1.20
3	65 ^b	50:1:1	4	24	–	–
4	67 ^b	50:1:2.6	4	98	2860	1.2
5	65 ^b	500:1:1	2	>99	34120	2.13
6	65 ^г	100:1:1	3.5	>99	9200	1.5

^aполимеризация L-La в растворе толуола, 80 °С, [cat]=0.02 М; ^bполимеризация L-La в растворе толуола, 80 °С, [1-la]=2 М; ^bполимеризация ε-Cl в растворе толуола, 100 °С, [ε-Cl]=4.4 М; ^гполимеризация ε-Cl в растворе ТГФ, 50 °С, [ε-Cl]=2 М; ^двычислено в соответствии M_n= 0.58 ×M_n(ГПХ) для полилактида и M_n= 0.56 ×M_n(ГПХ) для поликапролактона.

Четыре комплекса цинка (Рис. 34), относящиеся к четырем разным классам, представители которых были синтезированы в работе, были протестированы в полимеризации L-La и ε-Cl (Таблица 5).

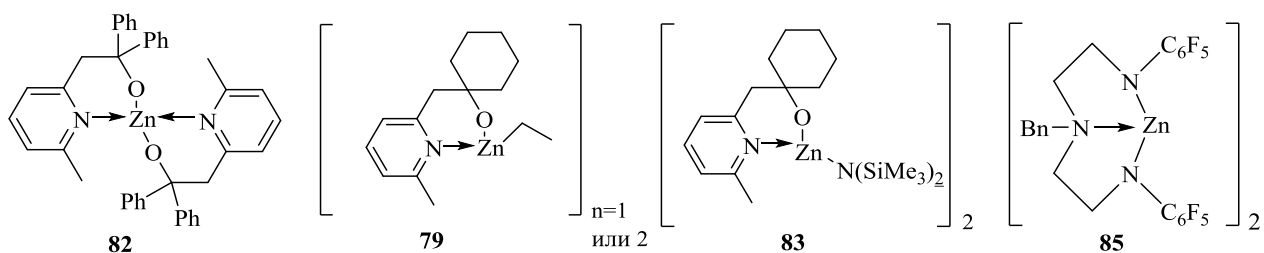


Рис. 34

Следует отметить невысокую активность гетеролептического комплекса **79**, содержащего этильную группу в полимеризации ε-Cl, без добавок соинициатора (BnOH). Амидный комплекс **83** в аналогичных условиях проявляет большую активность, чем **79**. Активность комплекса **83** в полимеризации ε-Cl значительно увеличивается при

добавлении 1 эквивалента VnOH, что позволило получить практически полную конверсию в течение 4 ч при комнатной температуре. Однако при этом происходит увеличение PDI до 2.42.

Бислигандный комплекс цинка **82** проявляет умеренную активность в полимеризации ϵ -Cl. При загрузках мономера к катализатору 100:1 полученный полимер имеет довольно большой PDI (2.04), что указывает на наличие высокомолекулярной фракции наряду с низкомолекулярной. При увеличении загрузки мономера до 200:1 молекулярная масса практически не меняется (незначительно увеличивается), однако PDI падает до 1.24. В то же время, увеличение времени полимеризации и температуры незначительно меняет конверсию и полимерные характеристики. В полимеризациях, где использовался VnOH в качестве соинициатора, были получены полимеры с OВn концевыми группами.

Этильный комплекс цинка **79** и амидный комплекс цинка **83** были также протестированы в полимеризации L-La. Этильный комплекс **79** обладает невысокой активностью в полимеризации L-La (в присутствии VnOH как соинициатора), в то же время полимеризация характеризуется линейной зависимостью между конверсией и временем и низким индексом полидисперсности (Рис. 35).

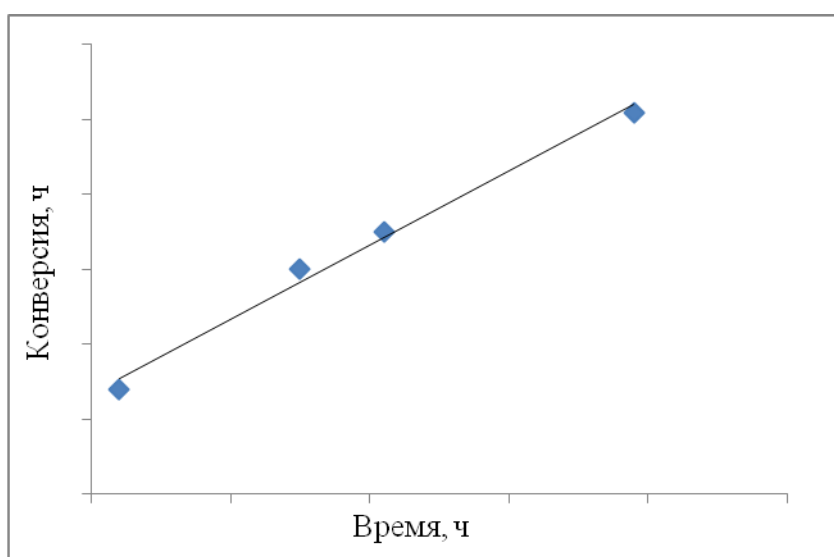


Рис. 35. График конверсия – время в полимеризации L-La (инициатор **79**)

Следует отметить, что температура оказывает большой эффект на активность и следовательно, конверсию, в то же время добавки VnOH не улучшают каталитические характеристики **79**.

Замена этильной группы на амидную (**83**) также приводит к увеличению активности катализатора в полимеризации L-La. Для системы **83**/VnOH полная конверсия

наблюдается в течение 1 ч при проведении реакции в толуоле или ТГФ (строки 3 и 4). Индекс полидисперсности получающегося полилактида остается на низком уровне (строка 4).

Таблица 5. Полимеризация L-La и ϵ -Cl с использованием комплексов цинка 82, 79, 83, 85

Но мер	Мономер	Инициатор	$[M]_0/[cat]_0/[BnOH]_0$	t, [ч]	конверсия, [%]	$^3M_n(\text{ГПХ}), [\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}]$	M_w/M_n
1	L-La ^a	79	100/1/1	2	14	–	–
				15	30	–	–
				21	35	–	–
				39	51	1480	1.19
2	L-La ^b	79	100/1/1	2	7	–	–
				15	14	–	–
3	L-La ^b	83	50/1/1	1	>99	–	–
4	L-La ^г	83	50/1/1	1	>99	4200	1.26
5	ϵ -Cl ^д	83	100/1/-	4	37	–	–
6	ϵ -Cl ^д	83	100/1/1	4	95	6900	2.42
7	ϵ -Cl ^д	79	100/1/-	4	10	3920	1.24
8	ϵ -Cl ^е	82	100/1/1	3	85	5800	2.04
9	ϵ -Cl ^ж	82	200/1/1	96	66	7230	1.24
10	ϵ -Cl ^е	82	200/1/1	44	70	6120	1.17
11	ϵ -Cl ^и	85	200/1/-	2	>99	12410	1.99

Условия: ^aполимеризация в растворе толуола, 80 °С, [L-La]=0.68 М; ^bполимеризация в растворе ТГФ, 50 °С, [L-La]=0.68 М; ^вполимеризация в растворе ТГФ, 25 °С, [L-La]=0.68 М; ^гполимеризация в растворе толуола, 25 °С, [L-La]=0.68 М; ^дполимеризация в растворе ТГФ, 25 °С, [ϵ -Cl]=0.88 М; ^еполимеризация в растворе толуола, 80 °С, [ϵ -Cl]=0.88 М; ^жполимеризация в растворе толуола, 25 °С, [ϵ -Cl]=0.88 М; ^зВычислено в соответствии с уравнением $M_n = 0.58 \times M_n(\text{ГПХ})$ для полилактида и $M_n = 0.56 \times M_n(\text{ГПХ})$ для поликапролактона. ^и Полимеризация в массе, 95 °С.

По данным MALDI спектра, происходят побочные процессы переэтерификации (разница между соседними пиками 72 Da), и следствием таких процессов является большая разница

между $M_{n(теор)}$ (7460 г*моль^{-1}) и $M_{n(гпх)}$ (1480 г*моль^{-1}) (Рис 36). Такое большое отклонение по массе является также следствием медленной стадии инициирования по сравнению со стадией развития цепи. [82]. MALDI спектр этого образца содержит несколько типов сигналов. Другое объяснение отклонения в массе – формирование полимеров, содержащих фрагменты лиганда.

^1H ЯМР анализ концевых групп подтвердил наличие процессов внутримолекулярной переэтерификации, в ходе которых образуются циклические полимеры, что занижает интенсивность концевых групп в спектрах по сравнению с вычисленными: интегрирование $-\text{OH}$ или $\text{VnO}-$ концевых групп по отношению к метиновым протонам дало молекулярные массы, превышающие полученные методом гель-проникающей хроматографии.

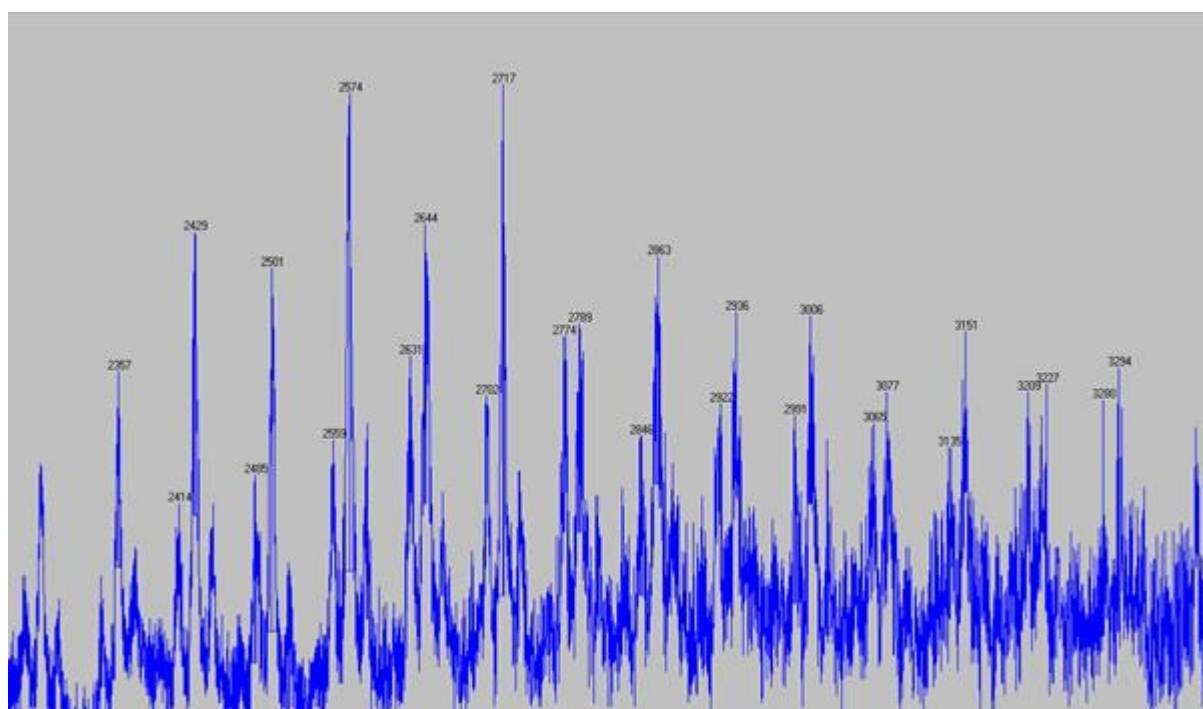


Рис. 36. MALDI-TOF-MS спектр PLA, полученный при использовании **79** в качестве катализатора (ТГФ, матрица НАВА, 2,5-дигидроксibenзойная кислота).

Комплекс **85** на основе диэтилентриаминa, содержащего акцепторные группы при терминальных атомах азота, показал высокую активность в полимеризации $\epsilon\text{-Cl}$ даже в отсутствие внешнего нуклеофила.

4. Экспериментальная часть

Все операции с производными алюминия, титана, цинка, германия, олова, свинца и кремния, а также синтезы с использованием *n*-BuLi проводились в атмосфере сухого аргона с использованием стандартной техники Шленка. Спектры ЯМР ^1H (400.13 МГц), ^{13}C (100.61 МГц), ^{19}F (376.50 МГц), ^{119}Sn (149.21 МГц), ^{29}Si (79.46 МГц) регистрировали при температуре 25°C (если не указано другое) на спектрометрах Bruker Avance 400 и Agilent 400 MR. Сигналы пентафторфенильных групп в спектрах ^{13}C не наблюдались из-за высокого порядка C–F спин-спинового расщепления.

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), CFCl_3 (для ^{19}F), Me_4Sn (для ^{119}Sn), Me_4Si (для ^{29}Si).

Элементный анализ выполнен в лаборатории органического микроанализа химического факультета МГУ.

Гель-проникающая хроматография проводилась на ВЭЖХ хроматографе (колонка phenogel 10⁴A, 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 МАЛДИ (Bruker Autoflex) выполнено на Химическом факультете МГУ.

ESI HRMS осуществлялся на химическом факультете МГУ. Образец вводили в масспектрометр высокого разрешения Orbitrap Elite с ионизацией электрораспылением, со скоростью 1–3 $\mu\text{l min}^{-1}$.

Спектры НМВQ-(^1H - ^{29}Si) с гетероядерной корреляцией регистрировали в ИОХ им.Зелинского.

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

высушивания ацетона использовали прокаленный K_2CO_3 и прокаленные молекулярные сита 4\AA .

n-Бутиллитий (2.5 М раствор в гексане) (“Aldrich”), *трет*-бутилат калия (“Merck”), двухлористое олово (“Merck”), двухлористый свинец (“Merck”), $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$ (“Aldrich”), $Ph_2C(O)$ (“Aldrich”), $AlMe_3$ (2М раствор в толуоле) (“Aldrich”), тозилхлорид (“Aldrich”), 2-аминоэтанол (“Aldrich”), $BnNH_2$ (“Aldrich”), диэтилентриамин (“Aldrich”), дипропилентриамин (“Aldrich”), $ZnEt_2$ (1М раствор в гексане) (“Aldrich”), $Ti(OBu^t)_4$ (“Aldrich”), $Ti(OPr^i)_4$ (“Aldrich”), 36 % водный раствор формальдегида (“Русхим”), $SiBr_4$ (“Aldrich”), $SiCl_4$ (“Aldrich”), $Re(CO)_5Br$ (“Aldrich”), Ph_2S_2 (“Aldrich”), (*E*)-халкон (“Aldrich”), KC_8 (“Aldrich”), 70 % водный раствор $EtNH_2$ (“Aldrich”), 2-*трет*-бутил-4-метилфенол (“Aldrich”), *n*-крезол (“Aldrich”), α -метилстирол (“Aldrich”) являлись коммерческими препаратами и использовались без дополнительной очистки. Йодистый метил (“Aldrich”), хлористый бензил (“Aldrich”), тетрахлорид германия, гексаметилдисилазан и аллилбромид очищали перегонкой. $BnOH$, $\epsilon\text{-Cl}$ (“Aldrich”) очищали перегонкой над CaH_2 . 2,6-Диметилпиридин выдерживали над гидроксидом калия, затем перегоняли. *L*-лактид (“Aldrich”) перекристаллизовывали из толуола, а затем очищали возгонкой. Et_3N перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона.

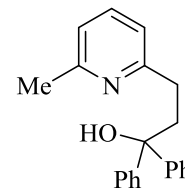
$GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ [212], $[(Me_3Si)_2N]_2Ge$ [213], $[(Me_3Si)_2N]_2Sn$ [213], $[(Me_3Si)_2N]_2Pb$ [213], $HN(CH_2CH_2NHC_6F_5)_2$ [214], лиганды $MeN(CH_2CH_2NHC_6F_5)_2$ (**21**) [215], $BnN(CH_2CH_2NHC_6F_5)_2$ (**20**) [216], $MeN(CH_2CH_2NHC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2NHC_6F_5)$ (**19**) [20], $BnN(CH_2CH_2NHC_6F_5)(CH_2CH_2CH_2NHC_6F_5)$ (**18**) [20], $Py[2-(CH_3)-6-(CH_2CPh_2OH)]$ (**2**) [123], $Py[2,6-(CH_2CPh_2OH)_2]$ (**6**) [123], $Py[2-(CH_2CMe_2OH)-6-(CH_2CPh_2OH)]$ (**7**) [125], $Py(CH_2CPh_2OH)(CH_2CH_2CPh_2OH)$ (**8**) [20], (**3**) [123], (**5**) [123], (**1**) [122], $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ [217], 2,2-Дифенилоксиран [218], $HN(CH_2CH_2NHMe)_2$ (**23**) [139], $EtN\{CH_2[(4-Bu^t)(6-Bu^t)(2-HO)C_6H_2]_2\}$ (**12**) [130], $CH_2(Py-2)N(CH_2C_6H_2(OH)(Bu^t)(Bu^t))_2$ (**13**) [131], 4-метил-2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол [219], 6,6'-диметил-2,2'-бипиридил [220], *N*-тозилазиридин [221], лиганд (**22**) [138] были получены согласно литературным методикам. проверить

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

4.1. Синтез лигандов и промежуточных соединений

Синтез 4

2,6-Лутидин (1.05 г, 9.00 ммоль) растворили в 20 мл ТГФ, раствор охладили до -60°C . К полученному раствору по каплям добавили *n*-BuLi (2.5 мл, 9.1 ммоль). Далее смесь перемешивали в течение 1 часа при -50°C . 2,2-Дифенилоксиран (2 г, 10.2 ммоль) в ТГФ (20 мл) по каплям добавили в реакционную смесь и оставили перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Затем реакционную смесь подкислили 2М HCl (50 мл) до pH 1. После часа перемешивания смесь нейтрализовали 2М NaOH. Водный слой экстрагировали этилацетатом (2x30 мл). Органический слой сушили над MgSO₄. После концентрирования в вакууме продукт очищали хроматографически (элюент: петролейный эфир: CH₂Cl₂: триэтиламин=4:1:0.1). В результате получили бесцветное твердое вещество **4**. Т. пл. 114–116 $^{\circ}\text{C}$. Выход (1.83 г, 65% от теоретического).



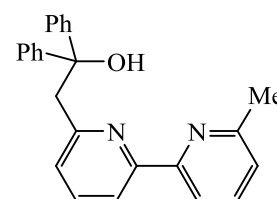
Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., C₆D₆): 2.27 (с, 3H, PyCH₃), 2.67–2.71, 2.71–2.76 (2м, 4H, CH₂), 6.41 (дд, 2H, J=8.0, 4.0 Гц), 6.89 (т, 1H, J=7.8 Гц), 7.03–7.09 (м, 2H), 7.20 (т, 4H, J=7.8 Гц), 7.71–7.77 (м, 4H) (13H, Py и Ph), 7.29 (с, 1H, OH).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., C₆D₆): 23.81 (PyCH₃), 32.90, 40.19 (CH₂), 77.47 (Ph₂C(OH)CH₂), 120.10, 120.44, 126.43, 126.87, 128.17, 136.85, 149.47, 157.32, 161.30 (Ar, 9C).

ESI-HRMS: Вычислено: [M+H]⁺=304.1698. Найдено: [M+H]⁺=304.1696.

Синтез 9

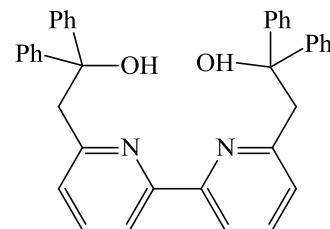
К раствору 6,6'-диметил-2,2'-бипиридила (1.00 г, 5.43 ммоль) в ТГФ (20 мл) *n*-BuLi (2.17 мл, 5.43 ммоль) был добавлен по каплям при -78°C . После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч при -60°C был добавлен раствор бензофенона (0.99 г, 5.43 ммоль) в ТГФ (30 мл) при -50°C . Температуру реакционной смеси довели до комнатной. На следующий день раствор обработали 2N HCl и перемешивали 1 ч. Затем смесь нейтрализовали 2N NaOH. Фазы отделили, и водную проэкстрагировали этилацетатом (2x40 мл). Объединенные органические слои высушили над Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме полученное твердое вещество промыли этилацетатом и высушили. Для дальнейшей



очистки вещество возможно перекристаллизовать из этилацетата. Соединение **9** было получено в виде белого твердого вещества. Выход (1.02 г, 51% от теоретического). Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C совпадают с описанными ранее [129].

Синтез 10

К раствору моноаддукта **9** (1.01 г, 2.76 ммоль) в ТГФ (60 мл) *n*-BuLi (2.34 мл, 5.85 ммоль) был добавлен при $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Температуру реакционной смеси довели до комнатной и перемешивали в течение 4 ч, затем добавили раствор бензофенона (0.50 г, 2.76 ммоль) в 10 мл ТГФ. На следующий день смесь обработали насыщенным раствором NH_4Cl . Часть целевого вещества, выпавшую в осадок, отфильтровали, промыли этилацетатом и высушили. Органический и водный слой отделили, водный слой проэкстрагировали CH_2Cl_2 (2×40 мл). Объединенные органические слои высушили над Na_2SO_4 . После удаления растворителя в вакууме полученное твердое вещество промыли этилацетатом и высушили. Соединение **10** было получено в виде белого твердого вещества. Выход (1.04 г, 69% от теоретического).



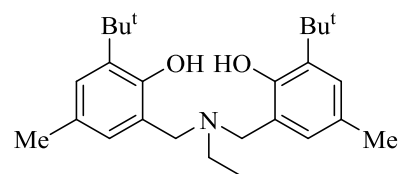
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 3.81 (с, 4H, CH_2), 7.00 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.07–7.15, 7.19–7.27, 7.38–7.50 (3м, 20H), 7.62–7.66 (м, 2H), 7.92 (д, $J=8.1$ Гц, 2H) (ароматические протоны).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 47.48 (CH_2CPh_2), 78.52 (OCPh_2), 119.05, 124.96, 126.24, 126.58, 127.99, 137.98, 147.34, 154.27, 158.81 (ароматические атомы углерода).

Вычислено: ($\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$): С, 83.18; Н, 5.88; N, 5.11. Найдено: С, 82.92; Н, 6.14; N, 5.25 %.

Синтез 11

В колбу поместили 2-*tert*-бутил-4-метилфенол (3.97 г, 24.2 ммоль), 36 % водный раствор формальдегида (1.62 мл, 19.4 ммоль), 70 % водный раствор EtNH_2 (0.78 мл, 12.1 ммоль) и 10 мл метанола. Раствор кипятили в течение 23 ч,



затем растворитель удалили в вакууме. Полученное оранжевое масло растворили в петролейном эфире и оставили медленно испаряться до образования кристаллов соединения **11**. Кристаллы были тщательно промыты петролейным эфиром и высушены в

вакууме. Соединение **11** было получено в виде белого твердого вещества, которое может быть также дополнительно очищено при перекристаллизации из петролейного эфира. Т.пл. 109–110⁰С. Выход (2.28 г, 47% от теоретического).

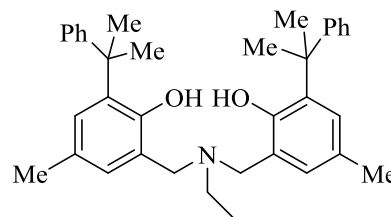
Спектр ЯМР ¹Н (δ, м.д., CDCl₃): 1.16 (т, *J*=7.1 Гц, 3Н, CH₂CH₃), 1.40 (с, 18Н, C(CH₃)₃), 2.25 (с, 6Н, CH₃-Ar), 2.63 (кв, *J*=7.1 Гц, 2Н, CH₂CH₃), 3.65 (с, 4Н, NCH₂Ar), 6.73–6.76 (м, 2Н, Ar), 7.01–7.04 (м, 2Н, Ar).

Спектр ЯМР ¹³С (δ, м.д., CDCl₃): 11.00 (CH₂CH₃), 20.77 (CH₃-Ar), 29.63 (C(CH₃)₃), 34.56 (C(CH₃)₃), 46.99 (CH₂CH₃), 56.20 (NCH₂Ar), 122.35, 127.25, 128.08, 128.81, 136.78, 152.53 (Ar).

Вычислено: (C₂₆H₃₉NO₂): С, 78.54; Н, 9.89; N, 3.52. Найдено: С, 78.53; Н, 9.61; N, 3.79 %.

Синтез 14

В колбу поместили 4-метил-2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол (7 г, 31.0 ммоль), 36%-ый раствор формальдегида (2.46 мл, 0.88 г, 29.0 ммоль), этиламин (70% раствор в воде) (1.03 мл, 0.72 г, 16.0 ммоль), 6 мл



дистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 24-х часов при кипячении. Затем отделили воду декантацией. Полученное вещество два раза перекристаллизовали из метанола. Получили (3.16 г, 39% от теоретического) вещества **14**, представляющего собой белый порошок. Т. пл. 112–113⁰С.

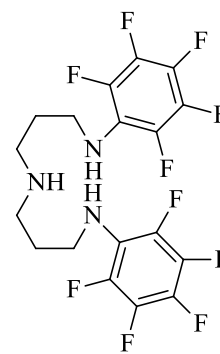
Спектр ЯМР ¹Н (δ, м.д., CDCl₃): 0.81 (т, *J*=7.3 Гц, 3Н, CH₂CH₃), 1.63 (с, 12Н, CMe₂Ph), 2.24 (с, 6Н, CH₃-Ar), 2.27–2.35 (м, 2Н, NCH₂CH₃), 3.47 (с, 4Н, NCH₂Ar), 6.70 (с, 2Н, Ar), 7.09 (с, 2Н, Ar), 7.05–7.25 (м, 10Н, Ar, перекрывание с сигналом CHCl₃) (Сигнал OH группы отсутствует в спектре).

Спектр ЯМР ¹³С (δ, м.д., CDCl₃): 10.63 (CH₃), 20.87 (CH₃-Ar), 29.63 (CMe₂Ph), 41.79 (CMe₂Ph), 46.10, 54.22 (CH₂), 123.86, 125.81, 125.88, 126.53, 127.65, 128.37, 129.12, 135.29, 149.78, 152.10 (Ar).

Вычислено (C₃₆H₄₃NO₂): С, 82.87; Н, 8.31; N, 2.68. Найдено: С, 83.25; Н, 8.36; N, 2.76%.

Синтез 15

В колбе Шленка в атмосфере аргона смешали K_2CO_3 (13.49 г, 0.10 моль), CH_3CN (60 мл), $HN(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$ (6.00 г, 0.046 моль) и C_6F_6 (28.53 г, 0.15 моль). Реакционную смесь кипятили в течение 32 ч. После охлаждения добавили 50 мл воды, и после растворения осадка органический слой отделили, а водный проэкстрагировали дважды $CHCl_3$ (3×20 мл). Объединенные органические фазы высушили над Na_2SO_4 . Соединение **15** было получено в виде желтого масла (19.28 г, 91% от теоретического) и использовалось в дальнейшем без дополнительной очистки ($R_f=0.62$ в системе этилацетат/триэтиламин (20:1)).



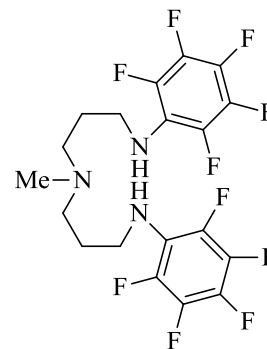
Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $CDCl_3$): 1.17 (шир с, 1H, $HNCH_2$), 1.70–1.80 (м, 4H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.74 (т, 4H, $HNCH_2$, $J=6.3$ Гц), 3.37–3.46 (м, 4H, $CH_2NHC_6F_5$), 4.49 (шир с, 2H, NHC_6F_5).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., $CDCl_3$): 30.06, 45.59 (т, $J=3.8$ Гц), 48.24 (CH_2).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., $CDCl_3$): -173.08–(-172.82) (м, 2F), -165.21–(-164.86) (м, 4F), -160.35–(-160.1) (м, 4F).

Синтез 16

В колбе Шленка в атмосфере аргона к $HN(CH_2CH_2CH_2NHC_6F_5)_2$ (8 г, 0.02 моль), добавили CH_3CN (110 мл), K_2CO_3 (12.6 г, 0.10 моль) и CH_3I (1.08 мл, 0.02 моль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 дней. Затем к ней добавили 100 мл воды и 50 мл этилацетата. Органический слой отделили, водный проэкстрагировали дважды этилацетатом (3×50 мл). Объединенные органические слои высушили над Na_2SO_4 . После удаления растворителя в вакууме полученное желтое масло было очищено с помощью колоночной хроматографии (SiO_2 , элюент – петролейный эфир 70–100/этилацетат:триэтиламин (19:2:1), фракция с $R_f=0.1$). Соединение **16** (2.6 г, 32% от теоретического) было получено в виде оранжевого масла.



Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $CDCl_3$): 1.71–1.80 (м, 4H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.23 (с, 3H, CH_3N); 2.42–2.49 (м, 4H, CH_3NCH_2), 3.35–3.43 (м, 4H, $CH_2NHC_6F_5$), 4.64 (шир с, 2H, NHC_6F_5).

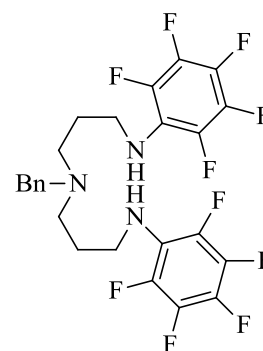
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 27.13 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 41.90, 45.61 (CH_3N и $\text{CH}_2\text{NC}_6\text{F}_5$), 56.23 (CH_3NCH_2).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CDCl_3): -172.78 (тт, 2F, $J=21.8, 6.8$ Гц), -165.00–(-164.76) (м, 4F), -160.31–(-160.12) (м, 4F).

Вычислено ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_{10}\text{N}_3$): С, 47.81; Н, 3.59; N, 8.80. Найдено: С, 48.17; Н, 3.57; N, 8.59 %.

Синтез 17

В колбе Шленка в атмосфере аргона смешали $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{F}_5)_2$ (11.26 г, 0.024 моль), CH_3CN (120 мл), K_2CO_3 (17.50 г, 0.13 моль) и VnCl (3.45 мл, 0.03 моль). Реакционную смесь кипятили в течение 30 ч. После удаления летучих компонентов в вакууме к полученному остатку добавили 100 мл воды и 50 мл этилацетата. Водный и органический слой отделили, водный проэкстрагировали этилацетатом (3×50 мл). Объединенные органические слои высушили над MgSO_4 . Продукт очистили с помощью колоночной хроматографии (SiO_2 , элюент – петролейный эфир/этилацетат (1:2). Соединение **17** было получено в виде вязкого желтого масла (10.63 г, 79% от теоретического).



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.68–1.76 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.49 (т, 4H, VnNCH_2 , $J=6.6$ Гц), 3.27–3.35 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{F}_5$), 3.52 (с, 2H, PhCH_2N), 4.04 (шир с, 2H, NHC_6F_5), 7.17–7.37 (м, 5H, PhCH_2N , перекрывание сигналов с сигналом CHCl_3 в CDCl_3).

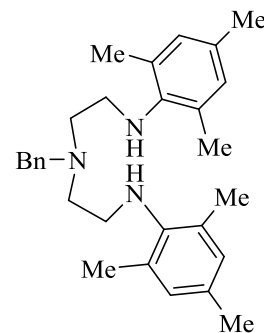
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 27.44 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 44.98–45.14 (м, $\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{F}_5$), 51.72 ($\text{PhCH}_2\text{NCH}_2$), 58.91 (PhCH_2), 127.24, 128.34, 128.97, 138.63 (*Ph*).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CDCl_3): -172.80–(-172.55) (м, 2F), -164.84 (т, 4F, $J=21.8$ Гц), -160.09 (д, 4F, $J=21.8$ Гц).

Вычислено ($\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{F}_{10}\text{N}_3$): С, 54.25; Н, 3.82; N, 7.59. Найдено: С, 54.17; Н, 4.13; N, 7.35 %.

Синтез 24

В колбе Шленка на 100 мл в атмосфере аргона смешали VnCl (0.39 г, 3.1 ммоль), $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (1 г, 3.00 ммоль), K_2CO_3 (2.1 г, 15.7 ммоль), абсолютный CH_3CN (20 мл). Реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 18 ч. Затем охладили и добавили 30 мл воды. Отделили водную и органическую фазы, водную проэкстрагировали этилацетатом (2×20 мл), промыли насыщенным раствором NaCl . Органическую фазу высушили над MgSO_4 . Упарили растворитель. Получили темно-оранжевое масло, которое очищали хроматографически (элюент: этилацетат: петролейный эфир: триэтиламин=1:4:0.1, $R_f=0.2$). Выход **24** составил (0.39 г, 31% от теоретического).



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 2.22 (с, 18H, CH_3), 2.73–2.80 (м, 4H, CH_2), 3.04–3.12 (м, 4H, CH_2), 3.31 (шир с, 2H, 2NH), 3.72 (с, 2H, PhCH_2N), 6.80 (с, 4H, $(2,4,6\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2$), 7.25–7.39 (м, 5H, PhCH_2N).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 18.48, 20.48 (CH_3), 46.04, 54.53, 58.87 (CH_2), 127.14, 128.34, 129.06, 129.16, 129.36 (перекрывание двух сигналов), 130.80, 143.75 (Ph).

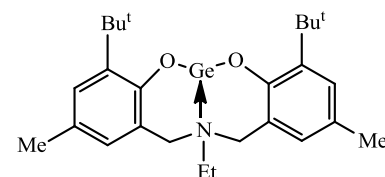
Вычислено ($\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}_3$): C,81.07; H,9.15; N,9.78. Найдено: C,80.88; H,9.20; N,9.29 %.

4.2. Синтез гермиленов, станиленов, п्लумбиленов

4.2.1. ONO-координирующие лиганды

Синтез 25

Раствор лиганда **11** (1.12 г, 2.82 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к перемешиваемому раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$ (1.11 г, 2.82 ммоль) в толуоле (5 мл) при комнатной температуре.



Окраска раствора постепенно сменилась с ярко-оранжевой до почти бесцветной. После перемешивания в течение одного дня растворитель упарили, к остатку добавили гексан (5 мл), и образовавшийся осадок отфильтровали. Получили соединение **25**, представляющее собой белое твердое вещество. Выход (0.92 г, 70% от теоретического).

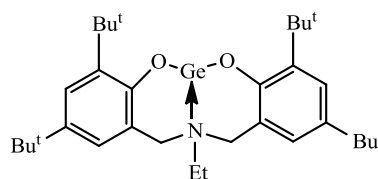
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.60 (т, $J=7.2$ Гц, 3Н, CH_2CH_3), 1.70 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (кв, $J=7.2$ Гц, 2Н, CH_2CH_3), 2.25 (с, 6Н, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.95, 3.21 (2д, $J=12.4$ Гц, 4Н, NCH_2Ar), 6.47 (д, $J=1.8$ Гц, 2Н, Ar), 7.29 (д, $J=1.8$ Гц, 2Н, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 7.95 (CH_2CH_3), 21.06 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 30.43 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.90 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.93 (CH_2CH_3), 53.44 (NCH_2Ar), 123.95, 127.69, 128.92, 128.99, 141.07, 154.55 (Ar).

Вычислено ($\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{GeNO}_2$): С, 66.70; Н, 7.97; N, 2.99. Найдено: С, 66.46; Н, 7.93; N, 3.03%.

Синтез 26

Синтез проводили аналогично **25**, исходя из **12** (0.80 г, 1.67 ммоль) в толуоле (10 мл) и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$ (0.66 г, 1.68 ммоль) в толуоле (5 мл). После добавления гексана (5 мл) и фильтрования осадка **26** был получен в виде твердого белого вещества. Выход (0.39 г, 42% от теоретического).



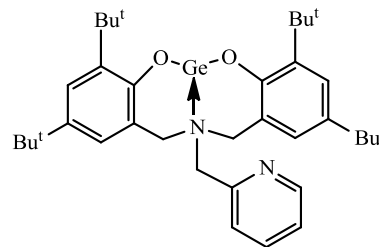
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.6 ($J=7.2$ Гц, 3Н, CH_2CH_3), 1.38 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.72 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (кв, $J=7.2$ Гц, 2Н, CH_2CH_3), 2.99, 3.25 (2д, $J=12.4$ Гц, 4Н, NCH_2Ar), 6.75 (д, $J=2.3$ Гц, 2Н, Ar), 7.61 (д, $J=2.3$ Гц, 2Н, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 8.02 (CH_2CH_3), 30.48, 31.96 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.36, 35.26 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.08 (CH_2CH_3), 54.04 (NCH_2Ar), 123.42, 125.01, 125.05, 140.52, 141.19, 154.48 (Ar).

Вычислено ($\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{GeNO}_2$): С, 69.58; Н, 8.94; N, 2.54. Найдено: С, 69.64; Н, 9.01; N, 2.48%.

Синтез 27

Раствор лиганда **13** (0.87 г, 1.59 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к перемешиваемому раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$ (0.63 г, 1.59 ммоль) в толуоле (5 мл) при комнатной температуре. Окраска раствора постепенно сменилась с ярко-оранжевой до почти бесцветной. Наблюдали образование белого осадка. После перемешивания в течение суток объем растворителя сократили примерно до 3 мл, затем добавили 4 мл



гексана и отфильтровали осадок. Получили **27**, представляющее собой белое твердое вещество. Выход (0.85 г, 87% от теоретического).

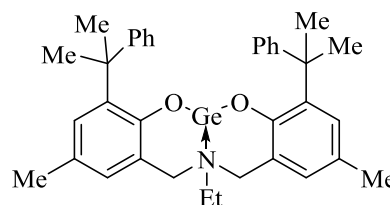
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.34 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.76 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.63, 3.82 (2д, $J=12.6$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 3.68 (с, 2H, NCH_2Py), 6.45–6.55 (м, 2H, *Py*), 6.83–6.92 (м, 3H, *Py* и *Ar*), 7.62 (д, $J=2.5$ Гц, 2H, *Ar*), 8.30 (м, 1H, *Py*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 30.56, 31.92 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.34, 35.28 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.46, 59.34 (NCH_2Ar и NCH_2Py), 122.85, 123.68, 124.96, 125.77, 125.86, 135.84, 140.39, 141.08, 149.61, 153.23, 154.95 (*Py* и *Ar*).

Вычислено ($\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{GeN}_2\text{O}_2$): C, 70.26; H, 8.19; N, 4.55. Найдено: C, 70.14; H, 7.87; N, 4.34%.

Синтез 28

Аналогично **25** исходя из раствора лиганда **14** (0.15 г, 0.287 ммоль) в толуоле (10 мл) и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$ (0.11 г, 0.287 ммоль) в толуоле (5 мл). После добавления гексана (5 мл) и фильтрации **28** был получен в виде белого порошка. Выход (0.13 г, 76% от теоретического).



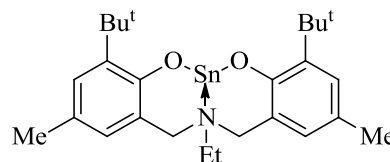
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.10 (т, $J=7.1$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.59 (с, 6H, CH_3), 1.78 (с, 6H, CH_3), 2.33 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.64 (кв, $J=7.1$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 3.26, 3.42 (2д, $J=12.4$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 6.64 (с, 2H, *Ar*), 7.05–7.30 (м, 12H, *Ar*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 7.95 (CH_2CH_3), 20.90 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 26.69, 32.25 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 41.71 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 49.76, 52.99 (CH_2CH_3 , NCH_2Ar), 124.03, 124.93, 126.28, 127.12, 127.55, 128.54, 128.93, 140.63, 151.59, 153.43 (*Ar*).

Вычислено ($\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{GeNO}_2$): C, 72.99; H, 6.98; N, 2.36. Найдено: C, 72.94; H, 7.03; N, 2.41%.

Синтез 29

Синтез проводили аналогично **25**, исходя из **11** (0.65 г, 1.64 ммоль) в толуоле (10 мл) и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ (0.73 г, 1.66 ммоль) в толуоле (5 мл). После упаривания растворителя остаток обработали гексаном (4 мл) и образовавшийся осадок отфильтровали. Получили **29**, представляющее собой белое твердое вещество. Выход (0.45 г, 54% от теоретического).



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.57 (т, $J=7.3$ Гц, 3Н, CH_2CH_3), 1.70 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.14 (кв, $J=7.3$ Гц, 2Н, CH_2CH_3), 2.27 (с, 6Н, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.00, 3.25 (2д, $J=12.6$ Гц, 4Н, NCH_2Ar), 6.48 (д, $J=2.3$ Гц, 2Н, Ar), 7.31 (д, $J=2.3$ Гц, 2Н, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 9.36 (CH_2CH_3), 21.03 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 30.41 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.98 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.97 (CH_2CH_3), 54.67 (NCH_2Ar), 123.73, 126.19, 129.11, 129.83, 140.79, 156.80 (Ar).

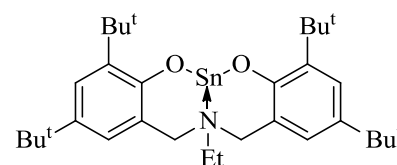
Вычислено ($\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{SnNO}_2$): С, 60.72; Н, 7.25; N, 2.72. Найдено: С, 60.61; Н, 7.32; N, 2.63%.

MALDI-TOF MS; $m/z=[\text{M}+\text{K}]^+=554.0$.

^{119}Sn ЯМР (δ , м.д., C_6D_6) = - 420.41 (с).

Синтез 30

Синтез проводили аналогично **25**, исходя из **12** (0.77 г, 1.61 ммоль) в толуоле (15 мл) и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ (0.71 г, 1.61 ммоль) в толуоле (5 мл). После фильтрования и промывания гексаном (5 мл) соединение **30** было получено в виде белого твердого вещества. Выход (0.61 г, 64% от теоретического).



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.56 (т, $J=7.2$ Гц, 3Н, CH_2CH_3), 1.39 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.73 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.16 (кв, $J=7.2$ Гц, 2Н, CH_2CH_3), 3.06, 3.30 (2д, $J=12.4$ Гц, 4Н, NCH_2Ar), 6.75 (д, $J=2.5$ Гц, 2Н, Ar), 7.62 (д, $J=2.5$ Гц, 2Н, Ar).

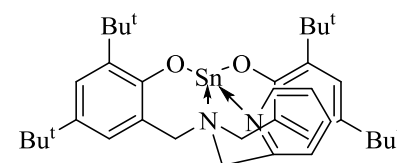
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 9.42 (CH_2CH_3), 30.44, 32.04 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.26, 35.33 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.11 (CH_2CH_3), 55.27 (NCH_2Ar), 123.17, 125.09, 125.91, 139.70, 140.15, 156.73 (Ar).

Вычислено ($\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{SnNO}_2$): С, 64.22; Н, 8.25; N, 2.34. Найдено: С, 64.52; Н, 8.24; N, 2.33%.

^{119}Sn ЯМР (δ , м.д., C_6D_6) = - 422.74 (с).

Синтез 31

При -20 °С к смеси лиганда **13** (0.47 г, 0.86 ммоль) и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ (0.38 г, 0.87 ммоль) был добавлен толуол (20 мл), полученную реакцию смесь постепенно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение суток. После удаления летучих компонентов в вакууме остаток обработали гексаном (5 мл), отфильтровали и промыли гексаном (5 мл), получили **31**, представляющее собой



белое твердое вещество. Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены из насыщенного раствора **31** в гексане. Выход (0.38 г, 67% от теоретического).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.36, 1.79 (2с, каждый 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.30, 3.54 (2д, $J=12.1$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 3.34 (с, 2H, NCH_2Py), 6.14 (д, $J=8.1$ Гц, 1H, *Py*), 6.20–6.25 (м, 1H, *Py*), 6.62 (д, $J=2.5$ Гц, 2H, *Ar*), 6.68–6.74 (м, 1H, *Py*), 7.51 (д, $J=2.5$ Гц, 2H, *Ar*), 7.68 (д, $J=4.6$ Гц, 1H, *Py*).

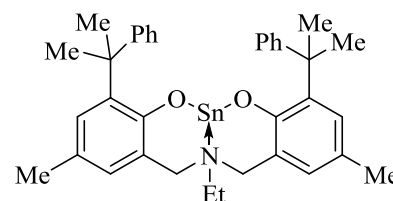
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 30.55, 32.12 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.13, 35.35 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59.53, 62.19 (NCH_2Ar и NCH_2Py), 122.05, 122.29, 123.37, 124.49, 125.43, 136.70, 137.90, 139.17, 146.89, 154.22, 158.54 (*Py* и *Ar*).

^{119}Sn ЯМР (δ , м.д., C_6D_6) = -514.2 (с).

ESI-HRMS: Вычислено: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 663.2957$. Найдено: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 663.2967$.

Синтез 32

Синтез проводили аналогично **25**, исходя из $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ (0.18 г, 0.40 ммоль) в толуоле (5 мл) и лиганда **14** (0.21 г, 0.40 ммоль) в толуоле (10 мл). После перемешивания в течение суток раствор упарили в вакууме, получили белое кристаллическое вещество. Выход **32** (0.15 г, 60% от теоретического).



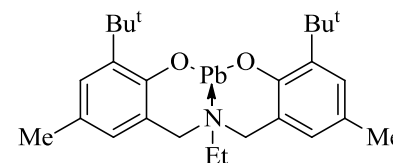
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.38 (т, $J=7.3$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.74 (с, 6H, CH_3), 2.03 (с, 6H, CH_3), 1.97 (кв, $J=7.3$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 2.33 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.77, 3.14 (2д, $J=12.3$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 6.52 (д, $J=1.8$ Гц 2H, *Ar*), 7.20–7.33, 7.41–7.45, 7.46–7.51 (3м, 12H, *Ar*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 9.35 (CH_2CH_3), 21.15 (CH_3), 27.16 (CH_3), 32.23 (CH_3), 42.21 ($\text{CPh}(\text{CH}_3)_2$), 50.01, 54.55 (CH_2CH_3 и NCH_2Ar), 124.54, 125.33, 125.74, 126.79, 128.05, 128.73, 130.12, 141.06, 152.73, 156.30 (*Ar*).

^{119}Sn NMR (δ , м.д., C_6D_6) = -448.54 (с).

Синтез 33

Раствор лиганда **11** (0.33 г, 0.84 ммоль) в толуоле (10 мл) был добавлен к раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Pb}$ (0.45 г, 0.85 ммоль) в толуоле (5 мл). После перемешивания в течение дня при



комнатной температуры осадок отфильтровали, промыли толуолом (2 мл) и высушили в вакууме. Соединение **33** представляет собой белое твердое вещество. Выход **33** (0.39 г, 78% от теоретического).

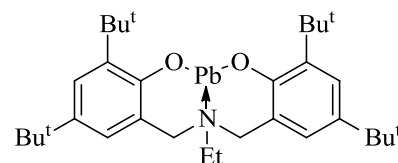
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.5 (т, $J=7.1$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.73 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.23 (кв, $J=7.1$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 2.35 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.37, 3.51 (2д, $J=11.6$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 6.56 (м, 2H, *Ar*), 7.40 (м, 2H, *Ar*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 10.34 (CH_2CH_3), 20.95 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 30.65 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.98 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.86 (CH_2CH_3), 54.68 (NCH_2Ar), 124.63, 125.21, 128.87, 130.24, 141.35, 158.80 (*Ar*).

Вычислено ($\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{PbNO}_2$): C, 51.81; H, 6.19; N, 2.32. Найдено: C, 51.99; H, 6.19; N, 2.21%.

Синтез 34

Синтез проводили аналогично **25**, исходя из **12** (0.43 г, 0.89 ммоль) в толуоле (10 мл) и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Pb}$ (0.48 г, 0.91 ммоль) в толуоле (5 мл). После фильтрования и



промывания гексаном (5 мл) было получено вещество **34** – белое твердое вещество. Выход (0.48 г, 79% от теоретического).

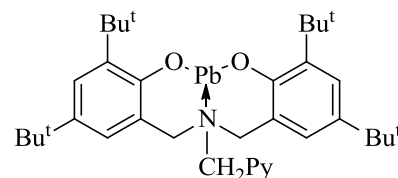
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.49 (т, $J=7.0$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.40 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.75 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.29 (кв, $J=7.0$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 3.44, 3.57 (2д, $J=11.4$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 6.83 (м, 2H, *Ar*), 7.71 (м, 2H, *Ar*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 10.36 (CH_2CH_3), 30.69, 32.21 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.10, 35.35 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.99 (CH_2CH_3), 55.27 (NCH_2Ar), 124.09, 124.81, 126.32, 138.71, 140.70, 158.78 (*Ar*).

Вычислено ($\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{PbNO}_2$): C, 55.95; H, 7.19; N, 2.04. Найдено: C, 55.71; H, 7.19; N, 1.97%.

Синтез 35

Синтез проводили аналогично **25**, исходя из **13** (0.53 г, 0.98 ммоль) в толуоле (10 мл) и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Pb}$ (0.53 г, 1.00 ммоль) в толуоле (5 мл). После фильтрования и



промывания гексаном (5 мл) соединение **35** было получено в виде белого твердого вещества. Выход (0.54 г, 74% от теоретического).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.41 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.81 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.57, 3.80 (2д, $J=11.7$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 3.57 (с, 2H, NCH_2Py), 6.22–6.37 (м, 2H, Py), 6.73–6.80 (м, 1H, Py), 6.84 (д, $J=2.4$ Гц, 2H, Ar), 7.58 (д, $J=4.7$ Гц, 1H, Py), 7.66 (д, $J=2.4$ Гц, 2H, Ar).

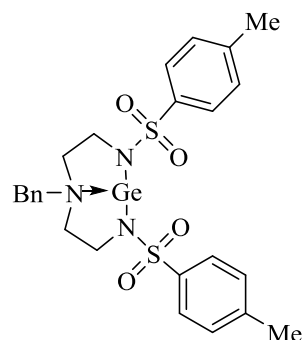
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 30.82, 32.31 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.04, 35.38 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59.07 (шир CH_2Py), 61.88 (NCH_2Ar), 122.21, 122.95, 123.94, 124.48, 126.06, 137.04, 139.96, 147.33, 156.36, 160.29 (Ar и Py). Сигнал одного ароматического атома углерода не был обнаружен.

Вычислено ($\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{PbN}_2\text{O}_2$) : С, 57.65; Н, 6.72; N, 3.74. Найдено: С, 57.87; Н, 6.91; N, 3.58 %.

4.2.2. NNN-координирующие лиганды

Синтез 36

При комнатной температуре к смеси $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$ (0.39 г, 1.00 ммоль) и лиганда **22** (0.5 г, 1.00 ммоль) добавили 10 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали в течение суток. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 2 мл толуола, высушили в вакууме. Масса вещества **36** (твердое вещество белого цвета) составила (0.52 г, 91% от теории).



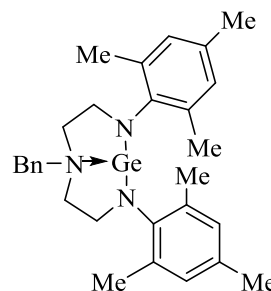
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 2.36 (с, 6H, CH_3), 2.68–2.80 (м, 2H, CH_2), 2.95–3.07 (м, 2H, CH_2), 3.08–3.20 (м, 2H, CH_2), 3.35–3.46 (м, 2H, CH_2), 4.14 (с, 2H, PhCH_2N), 7.18 (д, $J=7.8$ Гц, 4H, Ar), 7.27–7.41 (м, 5H, PhCH_2N), 7.74 (д, $J=7.8$ Гц, 4H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 21.44 (CH_3), 46.89, 58.07, 63.57 (CH_2), 127.04, 129.09, 129.41, 129.66, 131.28, 138.60, 139.37, 142.28 (Ph).

Вычислено ($\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{GeN}_3\text{O}_4\text{S}_2$): С, 52.47; Н, 5.11; N, 7.34; S, 11.21. Найдено: С, 52.38; Н, 5.16; N, 6.99; S, 10.98.

Синтез 37

К $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}$ (0.68 г, 1.73 ммоль) в 5 мл толуола прикапали лиганд **24** (0.71 г, 1.65 ммоль) в 10 мл толуола при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение 4



суток. Затем летучие компоненты удалили в вакууме, добавили 5 мл гексана. Осадок отфильтровали, промыли дополнительно гексаном (3×2 мл), высушили в вакууме. Масса вещества **37** (твердое вещество бежевого цвета) составила (0.23 г, 28% от теории).

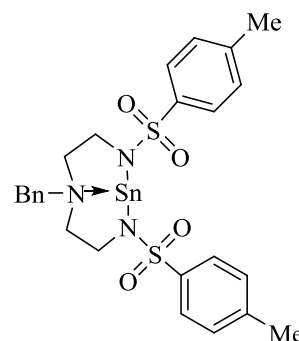
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 2.25 (с, 6H, CH_3), 2.48 (с, 12H, CH_3), 2.16–2.24 (м, 4H, CH_2), 2.66–2.80, 2.89–3.01 (2м, 4H, CH_2), 3.94 (с, 2H, PhCH_2N), 6.94 (с, 4H, $2(2,4,6\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2$), 7.02–7.14 (м, 5H, PhCH_2N).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 20.87, 21.22 (CH_3), 55.75, 59.97, 65.13 (CH_2), 128.56, 128.76, 129.76, 131.31, 131.61, 133.61, 147.97 (*Ar*) (сигнал одного атома углерода отсутствует).

Вычислено ($\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{GeN}_3$): C 69.63; H 7.45; N 8.40. Найдено: C 68.65; H 7.32; N 8.23 %.

Синтез 38

К раствору $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ (0.50 г, 1.00 ммоль) в толуоле (5 мл) добавили при перемешивании раствор лиганда **22** (0.44 г, 1.00 ммоль) в толуоле (10 мл) при комнатной температуре. Раствор, имевший ярко оранжевый окрас, обесцветился по окончании добавления лиганда. После перемешивания в течение суток раствор упарили в вакууме, получили белое кристаллическое вещество **38**. Выход (0.51 г, 83% от теоретического).



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 2.36 (с, 6H, CH_3), 2.72–2.82 (м, 2H, CH_2), 3.05–3.17, (м, 4H, CH_2), 3.35–3.42 (м, 2H, CH_2), 4.03 (с, 2H, CH_2Ph), 7.14–7.20, 7.25–7.32, 7.35–7.42, 7.72–7.78 (м, 13H, *Ar*).

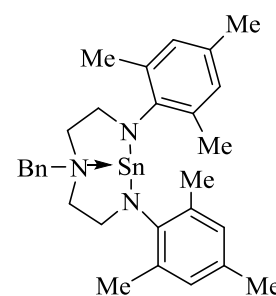
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 21.43 (CH_3), 40.66, 44.97 (CH_2), 57.13 (CH_2Ph) 125.27, 127.08, 129.14, 129.37, 129.73, 131.24, 138.69, 142.00 (*Ar*).

^{119}Sn NMR (δ , м.д., CDCl_3): - 257.25 (с).

Вычислено ($\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}$): C, 48.56; H, 4.73; N, 6.80. Найдено: C, 48.43; H, 4.55; N, 6.82 %.

Синтез 39

Синтез проводили аналогично **38** исходя из $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ (0.15 г, 0.35 ммоль) в толуоле (5 мл) и раствора лиганда **24** (0.15 г, 0.35 ммоль) в толуоле (10 мл). После добавления гексана (5 мл) и фильтрации **39** был получен в виде белого порошка. Выход (0.06 г,



30% от теоретического).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 2.19 (с, 18Н, CH_3), 2.68–2.77 (м, 4Н, CH_2), 3.01–3.09 (м, 4Н, CH_2), 3.69 (с, 2Н, CH_2Ph), 6.77 (с, 4Н, $2(2,4,6\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2$), 7.27–7.35 (м, 5Н, PhCH_2N).

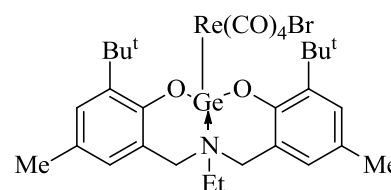
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 18.36 (CH_3), 20.36 (CH_3), 45.96 (CH_2), 54.43 (CH_2), 58.79 (CH_2Ph), 127.00, 128.22, 128.93, 129.02, 129.30, 130.55, 138.67, 143.77 (*Ar*).

^{119}Sn NMR (δ , м.д., CDCl_3) = 32.62 (с).

4.3. Реакционная способность гермиленов, станниленов, плюмбиленов

Синтез 40

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (0.096 г, 0.24 ммоль) в твердом виде был добавлен к **25** (0.110 г, 0.24 ммоль) в толуоле (10 мл) одной порцией, и после перемешивания в течение 30 ч при 70°C (периодически производя вакуумирование колбы для удаления CO) количество растворителя сократили до 2 мл, *n*-гексан (5 мл) был добавлен к остатку, и образовавшийся осадок был отфильтрован. Получили соединение **40**, представляющее собой белое твердое вещество. Выход (0.09 г, 45% от теоретического).



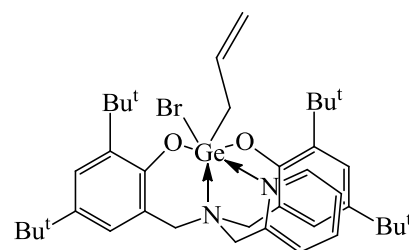
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6 , 40°C): 0.50 (т, $J = 7.0$ Гц, 3Н, CH_2CH_3), 1.58 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.14 (с, 6Н, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.49 (кв, $J = 7.0$ Гц, 2Н, CH_2CH_3), 3.44–3.53 (м, 2Н), 3.63–3.84 (м, 2Н, NCH_2Ar), 6.17–6.24, 7.15–7.21 (2м, каждый 2Н, *Ar*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6 , 68°C): 5.21 (CH_2CH_3), 20.78 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 30.22 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.05 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.81 (CH_2CH_3), 53.97 (NCH_2Ar), 119.27, 128.90, 129.37, 129.80, 140.05, 152.54 (*Ar*), 184.09 (CO), 185.10 (2CO), 190.23 (CO).

Вычислено: С, 42.57; Н, 4.41; N, 1.65. Найдено: С, 40.14; Н, 4.33; N, 1.48 %. Найденное значение для углерода меньше вычисленного, вероятно, из-за образования карбида рения в процессе анализа.

Реакция 27 с аллилбромидом. Синтез 41

К раствору **27** (0.33 г, 0.54 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили свежеперегнаный аллилбромид (0.06 мл, 0.70 ммоль) при помощи шприца. После перемешивания в течение 4 дней при комнатной температуре и 10 ч при



60°C образовался белый осадок. К реакционной смеси была добавлена новая порция аллилбромида (0.6 мл, 6.9 ммоль), после чего реакционную смесь нагревали дополнительно 8 ч при 70°C. Затем раствор над осадком декантировали, твердое вещество промыли 2 мл смеси толуол/*n*-гексан (1:1) и высушили. Получили комплекс **41** в виде белого порошка. Выход (0.11 г, 28%, от теоретического).

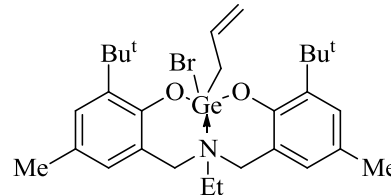
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.11 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.38 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.41 (д, $J=7.8$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.44 (д, $J=13.1$ Гц, 2H, NCH_2), 5.15–5.29 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.68 (шир с, 2H, NCH_2Py), 6.25–6.40 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.77–6.85 (м, 2H, *Ar*), 7.08–7.15 (м, 3H, *Ar* и *Py*), 7.55 (д, $J=8.1$ Гц, 1H, *Py*), 7.63–7.71 (м, 1H, *Py*), 8.15 (д, $J=5.3$ Гц, 1H, *Py*). Сигнал одной CH_2 группы отсутствует в спектре.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 29.97, 31.44 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.16, 34.94 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.57 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 61.51, 61.81 (NCH_2Ar и NCH_2Py), 99.98, 118.32, 119.71, 122.84, 124.24, 124.57, 125.15, 132.31, 140.61, 142.85, 143.85, 150.62, 170.91 (*Py*, *Ar* и $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Вычислено ($\text{C}_{39}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_2\text{GeBr}$): C, 63.61; H, 7.53; N, 3.80. Найдено: C, 63.72; H, 7.40; N, 3.85 %.

Реакция **25** с аллилбромидом. Синтез продукта **42**

К раствору **25** (0.42 г, 0.90 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили свежеперегнанный аллилбромид (0.8 мл, 9.24 ммоль). Перемешивали 70.5 ч при 70°C, затем объем растворителя сократили упариванием в вакууме примерно



до 2 мл, добавили 2 мл гексана. Образовавшийся осадок отделили от оранжевого раствора, промыли небольшим количеством смеси *n*-гексан/толуол (6:1) и высушили в вакууме. Получили соединение **42**, представляющее собой порошок светло-бежевого цвета. Выход составил (0.26 г, 49% от теоретического).

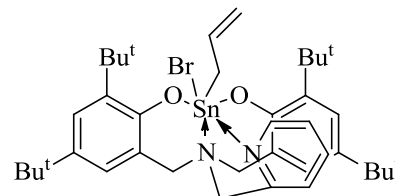
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.35 (т, $J=6.8$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.73 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.18 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.34 (м, 2H, CH_2CH_3), 2.75 (д, $J=7.1$, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.11, 3.63 (2д, $J=14.4$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 5.02–5.14 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.33 (м, 2H, *Ar*), 6.39–6.53 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.19–7.21 (м, 2H, *Ar*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 4.99 (CH_2CH_3), 20.81 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 30.07 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.18 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.46 (шир, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 46.71 (CH_2CH_3), 54.55 (шир, NCH_2Ar), 117.69, 119.04, 127.27, 128.63, 128.87, 131.98, 140.55, 154.53 (*Ar* и $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Вычислено ($C_{29}H_{42}NO_2GeBr$): C, 59.12; H, 7.18; N, 2.38. Найдено: C, 59.04; H, 7.44; N, 2.33 %.

Реакция 31 с аллилбромидом. Синтез продукта 43

К раствору **31** (0.27 г, 0.41 ммоль) в толуоле (9 мл) был добавлен свежеперегнанный аллилбромид (0.08 мл, 0.92 ммоль) посредством шприца. После перемешивания в течение 66 ч при 70°C на дне колбы образовался осадок.



Раствор над осадком декантировали, и твердое вещество промыли 4 мл толуола, а затем высушили. Получили соединение **43**, представляющее собой белое твердое вещество. Декантированный раствор содержит продукт внедрения в качестве основного вещества с небольшим количеством побочных трудноидентифицируемых соединений. Выход (0.16 г, 50% от теоретического).

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $CDCl_3$): 1.25, 1.45 (2с, 36H, $C(CH_3)_3$), 2.96–3.01, 3.02–3.11, 3.49–3.56, 3.78–3.85, 4.56–4.62, 5.01–5.07, 6.03–6.09 (7м, 8H, $3NCH_2$ и $CH_2CH=CH_2$), 5.13–5.15 и 5.32–5.35 (м, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 6.50–6.52 (м, 1H, *Ar*), 6.50–6.58 (м, 1H, $CH_2CH=CH_2$), 6.82–6.85 (м, 2H, *Ar*), 6.99 (д, $J=7.9$ Гц, 1H, *Py*), 7.12–7.16 (м, 1H, *Py*), 7.27–7.29 (м, 1H, *Ar*), 7.57–7.61 (м, 1H, *Py*), 8.30 (д, $J=5.1$ Гц, 1H, *Py*).

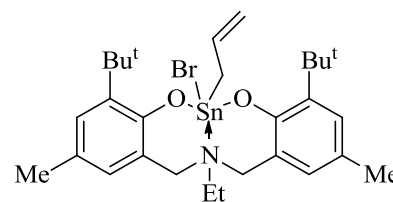
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., $CDCl_3$): 29.71, 31.65 ($C(CH_3)_3$), 34.70, 35.16 ($C(CH_3)_3$), 38.03 ($CH_2CH=CH_2$), 59.10, 63.03 (NCH_2Ar , NCH_2Py), 114.75, 122.79, 124.02, 124.18, 124.23, 124.32, 124.50, 124.68, 136.18, 140.03, 145.33, 150.86 (*Ar* и *Allyl*). Один сигнал углерода (ароматика или двойная связь) отсутствует в спектре.

Спектр ЯМР ^{119}Sn (δ , м.д., $CDCl_3$): -528.49.

ESI-HRMS: Вычислено: $[M-Br]^+=703.3280$. Найдено: $[M-Br]^+=703.3251$.

Реакция 29 с аллилбромидом. Синтез продукта 44

К раствору **29** (0.36 г, 0.70 ммоль) в толуоле (15 мл) добавили свежеперегнанный аллилбромид (0.13 мл, 1.4 ммоль) через шприц. Перемешивали 120 ч при 70°C, затем полученный желтый раствор упарили. Остаток



перекристаллизовали из толуола, профильтровали через слой целита, фильтрат упарили. Соединение было выделено в виде твердого остатка желто-зеленого цвета, содержащего по спектру значительное количество лиганда и продукт внедрения **44**. Из-за гидролитической нестабильности получить аналитически чистый образец не удалось. Выход твердого остатка составил 0.3 г.

Соединение **44**:

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.38 (т, $J=7.0$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.66 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.53–2.64 (м, 2H, CH_2CH_3), 2.69–2.79 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.01, 3.90 (2д, $J=13.7$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 5.06 (д, 1H, $J=10.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.24 (д, 1H, $J=17.2$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.24–6.35 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.42 (д, $J=2.0$ Гц, 2H, *Ar*), 7.25 (д, $J=2.0$ Гц, 2H, *Ar*).

Реакция **25** с AlMe_3

К перемешиваемому раствору **21** (0.09 г, 0.19 ммоль) в 7 мл толуола прикапали при -30°C раствор AlMe_3 (0.095 мл, 0.19 ммоль), постепенно довели температуру до комнатной и перемешивали в течение двух дней. После этого летучие компоненты удалили в вакууме. По данным ЯМР спектроскопии ^1H и ^{13}C полученное вещество представляет собой комплекс алюминия **61**.

Реакция **25** с ZnEt_2

К перемешиваемому раствору **25** (0.06 г, 0.13 ммоль) в 7 мл толуола прикапали при -30°C раствор ZnEt_2 (0.13 мл, 0.13 ммоль), постепенно довели температуру до комнатной и перемешивали в течение 13 ч. После этого летучие компоненты удалили в вакууме. По данным спектроскопии ^1H ЯМР полученное вещество представляет собой исходный гермилен **25**.

Реакция **25** с Ph_2S_2

К перемешиваемому раствору **25** (0.05 г, 0.11 ммоль) в 5 мл толуола был добавлен Ph_2S_2 (0.024 г, 0.11 ммоль) в 10 мл толуола. После перемешивания в течение двух дней при комнатной температуре и нагревания смеси в течение 8.5 ч при 80°C летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. Полученное твердое вещество светло-желтого цвета по данным спектроскопии ^1H ЯМР представляет собой исходные вещества.

Реакция **25** с (*E*)-халконом.

К перемешиваемому раствору соединения **25** (0.09 г, 0.19 ммоль) в 8 мл толуола был добавлен (*E*)-халкон (0.04 г, 0.19 ммоль) в твердом виде одной порцией. После двух дней перемешивания при комнатной температуре и нагревания смеси в течение 8 ч при 95°C

летучие компоненты были удалены в вакууме. Полученное твердое вещество желтого цвета согласно данным спектроскопии ^1H ЯМР представляет собой исходные вещества.

Реакция 29 с (E)-халконом.

К перемешиваемому раствору соединения **29** (0.28 г, 0.47 ммоль) в 10 мл толуола был добавлен (E)-халкон в твердом виде (0.097 г, 0.47 ммоль) одной порцией. После перемешивания при комнатной температуре в течение трех дней и нагревания в течение 19 ч при 70 °С, 6 ч при 105 °С и 10 ч при кипячении летучие компоненты были удалены в вакууме. Полученное твердое вещество желтого цвета согласно данным спектроскопии ^1H ЯМР представляет собой исходные вещества.

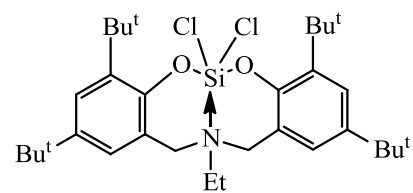
Взаимодействие гермилена 27 с ВпОН

К перемешиваемому раствору **27** (0.12 г, 0.195 ммоль) в 10 мл толуола был добавлен ВпОН (20 μl , 0.195 ммоль). После перемешивания в течение одного дня при комнатной температуре и нагревания смеси в течение 26.5 ч при 70 °С летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. Полученное твердое вещество белого цвета по данным спектроскопии ^1H ЯМР представляет собой исходные вещества с небольшим количеством лиганда **13**.

4.4. Синтез дигалогенсиланов и их реакционная способность

Синтез 45

К лиганду **12** (0.48 г, 1 ммоль) и Et_3N (0.3 мл, 2 ммоль) в 15 мл толуола при -20 °С по каплям добавили SiCl_4 (0.11 мл, 1 ммоль). Температуру постепенно довели до комнатной, и перемешивали полученную суспензию в течение суток.



Затем отфильтровали осадок $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$, фильтрат упарили, и вещество очистили перекристаллизацией из смеси толуол–*n*-гексан. Получили соединение **45** (0.33 г, 57% от теории) в виде твердого вещества светло-бежевого цвета.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.00 (т, $J=7.0$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.28 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.97 (шир с, 2H, CH_2CH_3), 4.04 (шир с, 4H, NCH_2Ar), 6.86 (д, $J=2.2$ Гц, 2H, Ar), 7.32 (д, $J=2.2$ Гц, 2H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 6.04 (CH_2CH_3), 29.42, 31.50 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.39, 34.84 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.22, 54.44 (шир) (CH_2CH_3 , NCH_2Ar), 118.86, 122.63, 124.29, 139.15, 144.36, 148.97 (*Ar*).

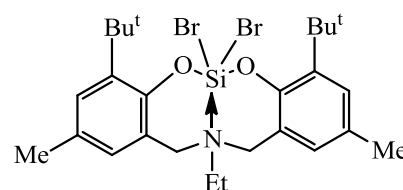
Спектр ЯМР ^{29}Si (δ , м.д., CDCl_3) = -123.95.

Вычислено ($\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Si}$): С, 66.41; Н, 8.53; N, 2.42. Найдено: С, 66.13; Н, 8.59; N, 2.45 %.

Синтез 46

Метод А

В колбу Шленка поместили лиганд **11** (0.60 г, 1.5 ммоль), Et_3N (0.42 мл, 3 ммоль), добавили 20 мл толуола. Затем по каплям добавили SiBr_4 (0.19 мл, 1.5 ммоль) при -30°C . Довели температуру до комнатной. Наблюдали



постепенное помутнение раствора и формирование осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение двух суток. Затем отфильтровали осадок $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HBr}$, фильтрат упарили примерно до 8 мл (при этом вещество начинает частично кристаллизоваться) и добавили 10 мл гексана. Образовавшийся осадок перемешивали в течение 30 мин., по истечении которых его отфильтровали, промыли (5×2 мл) гексана и высушили. Получили соединение **46** (0.66 г, 75% от теории), представляющее собой порошок белого цвета.

Метод Б

К SiBr_4 (0.4 мл, 3.0 ммоль) добавили при -40°C по каплям лиганд **11** (1.19 г, 3.0 ммоль) и Et_3N (0.42 мл, 3.0 ммоль) в 20 мл толуола. Довели температуру до комнатной. Перемешивали образовавшуюся суспензию в течение 4 суток. Затем отфильтровали осадок $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HBr}$, фильтрат упарили до 5 мл, добавили 10 мл гексана и перемешивали в течение часа. Осадок целевого вещества **46** отфильтровали, промыли на фильтре гексаном до бесцветного цвета раствора над осадком. Высушили вещество **46** до постоянной массы. Получили **46** (1.43 г, 82% от теории), представляющее собой порошок светло-бежевого цвета.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.05 (т, $J=7.1$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.46 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.27 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.03–3.20 (м, 2H, CH_2CH_3), 4.19 (шир.с, 4H, NCH_2Ar), 6.75 (с, 2H, *Ar*), 7.12 (д, $J=1.8$ Гц, 2H, *Ar*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 10.35 (CH_2CH_3), 20.83 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 29.49 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.54 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 46.04 (CH_2CH_3), 49.04 (NCH_2Ar), 119.12 (шир), 126.51 (шир), 128.46 (шир), 131.72 (шир), 139.80 (шир) (*Ar*) (один атом углерода отсутствует в спектре).

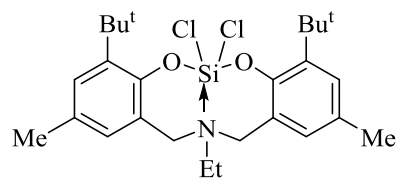
Спектр ЯМР ^{29}Si (HMBQ) (δ , м.д., CDCl_3): -137.78.

Вычислено ($\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{NO}_2\text{Si}$): С, 53.52; Н, 6.39; N, 2.40. Найдено: С, 53.67; Н, 6.25; N, 2.31%.

Синтез 47

Синтез проводили аналогично **45**, исходя из лиганда **11** (0.4 г, 1.0 ммоль), SiCl_4 (0.11 мл, 1.0 ммоль), Et_3N (0.3 мл, 2.0 ммоль) в толуоле (10 мл). Вещество **47** промыли гексаном (2×5 мл). Выход (0.38 г, 77% от теоретического). Соединение **47** представляет собой белое твердое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 0.98 (т, $J=7.1$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.44 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.26 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.97 (шир. с, 2H, CH_2 в Et), 3.98 (шир с, 4H, NCH_2Ar), 6.67 (шир. с, 2H, *Ar*), 7.10 (д, $J=1.8$ Гц, 2H, *Ar*).



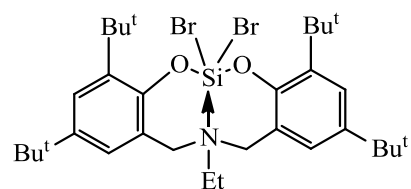
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 6.02 (CH_2CH_3), 20.84 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 29.36 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.55 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.99, 53.97 (CH_2CH_3 и NCH_2Ar), 119.38, 126.24, 128.06, 131.11, 139.82, 149.12 (*Ar*).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ , м.д., CDCl_3): -123.94 (с).

Вычислено ($\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Si}$): С, 63.14; Н, 7.54; N, 2.83. Найдено: С, 63.47; Н, 7.86; N, 2.64%.

Синтез 48

Синтез проводили аналогично **46**, исходя из лиганда **12** (0.72 г, 1.5 ммоль), SiBr_4 (0.18 мл, 1.5 ммоль), Et_3N (0.42 мл, 3 ммоль) в толуоле (20 мл). Вещество **48** было получено после перекристаллизации из смеси толуол-*n*-гексан при -18 °С.



Выход (0.62 г, 62% от теоретического). **48** представляет собой кристаллическое вещество светло-бежевого цвета.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.06 (т, $J=7.0$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.27 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.07 (шир с, 2H, CH_2CH_3), 4.20 (шир с, 4H, NCH_2Ar), 6.92 (с, 2H, *Ar*), 7.33 (д, $J=2.4$ Гц, 2H, *Ar*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 10.29 (CH_2CH_3), 29.53, 31.45 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.42, 34.81 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.00 (CH_2CH_3), 52.99 (NCH_2Ar), 118.59, 122.93 (шир), 124.65 (шир), 127.95, 139.11, 144.98 (*Ar*).

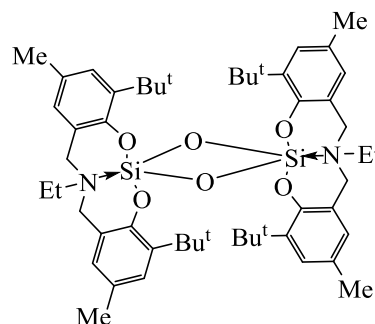
Восстановление 46 с помощью KC_8

К KC_8 (0.15 г, 1.11 ммоль) в 6 мл ТГФ, охлажденному до -78 °С, добавили по каплям **46** (0.23 г, 0.39 ммоль) в 5 мл ТГФ, температуру постепенно довели до комнатной и перемешивали в течение 14 ч. Раствор ТГФ упарили, добавили толуол (5 мл) и после того, как осадок черного цвета осел, отобрали пробу на ^1H ЯМР. По данным спектроскопии, была получена смесь нескольких трудноидентифицируемых веществ. Из реакционной смеси при длительном стоянии при -18 °С были выделены кристаллы **49**, пригодные для РСА (см. Обсуждение результатов).

Соединение **49**:

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 0.96 (т, $J=7.5$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.21 (шир с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.49–1.57 (м, 2H, CH_2CH_3), 2.22 (шир с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 6.59 (шир с, 2H, *Ar*), 6.93 (с, 2H, *Ar*) (сигналы NCH_2Ar не наблюдаются в спектре).

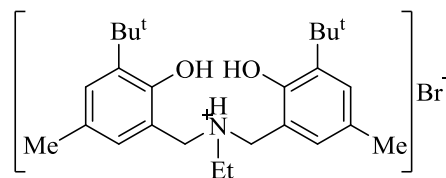
ESI-HRMS: Вычислено: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 879.5158$. Найдено: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 879.5140$.



Взаимодействие 46 с H_2O . Синтез **50**

Метод А

К раствору **46** (0.21 г, 0.36 ммоль) в ТГФ (5 мл) добавили H_2O (13 μl , 0.72 ммоль). Раствор перемешивали в течение двух дней при комнатной температуре. Кристаллизацию вещества из раствора проводили при -18 °С в течение недели. После образования осадка раствор над осадком декантировали, и вещество высушили. Получили **50**, представляющее собой твердое вещество бежевого цвета. Выход не определялся.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.40 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (т, $J=7.1$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 2.26 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.13–3.22 (м, 2H, CH_2CH_3), 4.13 (дд, $J=12.0$, 8.0 Гц, 2H, NCH_2Ar), 4.38 (дд, $J=12.0$, 4.0 Гц, 2H, NCH_2Ar), 6.85 (шир с, 2H, OH), 6.87 (д, $J=1.8$ Гц, 2H, *Ar*), 7.18 (д, $J=1.8$ Гц, 2H, *Ar*), 9.58 (шир. с, 1H, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 8.52 (CH_2CH_3), 20.91 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 30.27 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.86 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.60 (CH_2CH_3), 54.39 (NCH_2Ar), 120.92, 130.41, 130.44, 131.44, 142.72, 151.75 (*Ar*).

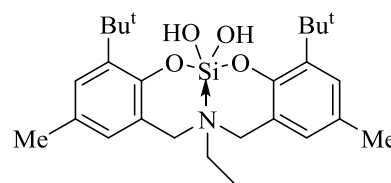
ESI-HRMS: Вычислено: $[\text{M-Br}]^+=398.3054$. Найдено: $[\text{M-Br}]^+=398.3049$.

Метод В

46 поместили в виалу на открытом воздухе, растворили в толуоле и оставили на ночь. Наутро раствор был упарен. Методом спектроскопии ^1H ЯМР и ESI-HRMS удалось зафиксировать два продукта: **51** и **50**.

Соединение **51**:

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 0.87 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.56–1.60 (м, 3H, CH_2CH_3), 2.47 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.91–3.02 (м, 2H, CH_2CH_3), 3.78, 3.98 (2д, $J=13.8$ Гц, 2H, NCH_2Ar), 6.35, 6.87 (2 шир. с, каждый 2H, *Ar*), 9.23 (шир. с, 2OH).



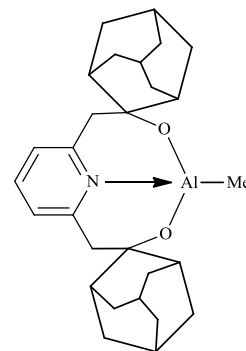
ESI-HRMS: Вычислено: $[\text{M+H}]^+=458.2721$. Найдено: $[\text{M+H}]^+=458.2718$.

4.5. Синтез комплексов алюминия

4.5.1. ONO- и ONNO-координирующие лиганды

Синтез **52**

Me_3Al (0.50 мл, 1.0 ммоль) добавили по каплям к раствору лиганда **5** (0.41 г, 1.0 ммоль) в толуоле (20 мл) при -30 °С. Температуру постепенно довели до комнатной. Реакционную смесь перемешивали в течение одного дня. Затем растворитель удалили в вакууме, к остатку добавили диэтиловый эфир, перемешивали в течение 30 мин. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли на фильтре диэтиловым эфиром (2×2 мл) и высушили в вакууме. Получили комплекс **52**, представляющий



собой белое твердое вещество. Выход (0.42 г, 93%, от теоретического).

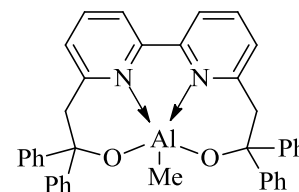
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.76 (с, 3H, AlCH_3), 1.42–1.90, 2.32–2.37, 2.51–2.59 (3м, 28H, протоны адамантильных заместителей), 2.80, 3.65 (2д, $J=14.4$ Гц, 4H, CH_2), 7.23 (д, $J=7.8$ Гц, 2H, Py), 7.80 (т, $J=7.8$ Гц, 1H, Py).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 27.53, 27.63, 32.72, 33.12, 34.67, 35.20, 37.26, 38.70, 41.10 (углероды адамантильных заместителей), 44.72 (PyCH_2), 75.22 (COAl), 123.84, 140.64, 159.19 (Py). Сигнал Me группы при алюминии не обнаружен.

Вычислено ($\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{AlNO}_2$): C, 75.14; H, 8.56; N, 3.13. Найдено: C, 74.55; H, 8.18; N, 3.20

Синтез соединения 56

К суспензии лиганда **10** (0.27 г, 0.49 ммоль) в 20 мл толуола прикапали AlMe_3 (0.25 мл, 0.5 ммоль) в интервале температур (-40 – (-30°C)). Перемешивали при комнатной температуре в течение трех дней. Наблюдали переход окраски белого осадка лиганда в светло-оранжевый цвет комплекса. Отфильтровали осадок, промыли один раз небольшим количеством толуола (2 мл). Получили вещество **56** светло-бежевого цвета. Выход (0.2 г, 69 % от теоретического).



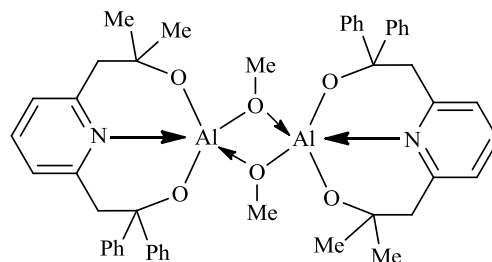
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.83 (с, AlCH_3), 3.72, 3.97 (2д, $J=13.9$ Гц, 4H, 2CH_2), 6.90–7.00 (м, 2H), 7.04–7.11 (м, 2H), 7.11–7.18 (м, 9H), 7.18–7.23 (м, 5H), 7.25–7.28 (м, 2H), 7.66–7.72 (м, 2H), 7.76–7.81 (м, 2H), 7.81–7.86 (м, 2H) (26H, Ar и протоны пиридиновых колец).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 29.70 (CH_2CPh_2), 76.42 (CH_2CPh_2), 125.35, 125.70, 126.16, 126.94, 127.37, 127.67, 127.83, 128.22, 139.82, 147.51, 152.51, 160.68 (Ar и протоны пиридиновых колец) (отсутствует сигнал одного атома углерода). Сигнал Me группы при алюминии не обнаружен.

Вычислено ($\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{AlN}_2\text{O}_2$): C, 79.57; H, 5.65; N, 4.76. Найдено: C, 79.30; H, 5.69; N, 4.62.

Синтез 58

а) Синтез $\text{Al}(\text{OMe})_3$: При -30°C MeOH (0.13 мл, 3.30 ммоль) был добавлен по каплям к раствору AlMe_3 (0.55 мл, 1.10 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение суток, после чего летучие компоненты удалили в вакууме. Получили $\text{Al}(\text{OMe})_3$ в виде белого порошка, который использовали без дальнейшей очистки.



б) Синтез $\text{Pu}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{O})\text{AlOMe}$ **58**: При -30°C к $\text{Al}(\text{OMe})_3$ (0.13 г, 1.08 ммоль), полученному по вышеописанной методике, добавили лиганд **7** (0.38 г, 1.08 ммоль) в толуоле (20 мл), довели температуру до комнатной и перемешивали при 90°C в течение 60 ч. Летучие компоненты удалили в вакууме, промыли 5 мл эфира, получили соединение **58** в виде белого порошка. Выход (0.24 г, 55% от теоретического).

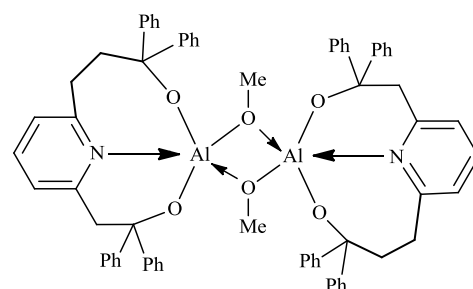
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 0.58 (с, 3H, CH_3), 0.87 (с, 3H, CH_3), 2.58, 2.81 (2д, 2H, $J=13.6$ Гц, CH_2), 3.42, 3.89 (2д, 2H, $J=13.6$ Гц, CH_2), 3.17 (с, 3H, OCH_3); 6.85–6.92, 6.98–7.05, 7.10–7.15, 7.21–7.29, 7.46–7.50, 7.75–7.81 (6 м, 13H, Ph и Pu).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 28.64, 33.19 (CH_3), 49.03, 49.16 (CH_2), 49.38 (OCH_3), 68.77 (CMe_2), 77.14 (CPh_2), 122.93, 123.58, 124.91, 125.39, 125.58, 126.30, 126.77, 127.28, 138.48, 148.16, 151.88, 157.45, 158.84 (Pu и Ph).

Вычислено ($\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{Al}$): C, 71.45; H, 6.50; N, 3.47. Найдено: C, 71.23, H, 6.62, N, 3.24%.

Синтез 59

Синтез проводили аналогично синтезу **58** (реакция лиганда **7** с $\text{Al}(\text{OMe})_3$): реакция между $\text{Al}(\text{OMe})_3$ (0.10 г, 0.84 ммоль) и лигандом **8** (0.40 г, 0.84 ммоль) в толуоле (20 мл) при 110°C в течение 12 ч привела к образованию соединения **59**, представляющего собой порошок белого цвета. Соединение было выделено в виде смеси двух диастереомеров (1.1:1). Выход (0.26 г, 60% от теоретического)



Диастереомер I:

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.74–1.86, 2.51–2.59, 2.60–2.68, 3.25–3.34 (4м, каждый 1H, CH_2), 3.13 (с, 3H, OMe), 3.60, 3.95 (2д, каждый 1H, $J=15.3$ Гц, CH_2Ph_2), 6.54–7.66 (м, 23H, Pu и Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3 , 55°C): 31.25 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2$), 40.94 (CH_2CPh_2), 48.25 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2$), 50.01 (*OMe*), 77.20, 78.03 (2CPh_2), 122.54, 124.44, 125.02, 125.20, 125.50, 125.84, 126.33, 126.86, 127.22, 127.50, 127.70, 128.25, 138.94, 147.02, 149.35, 151.93, 152.08, 152.28, 152.64, 160.80, 163.36 (*Ph* и *Py*).

Диастереомер II:

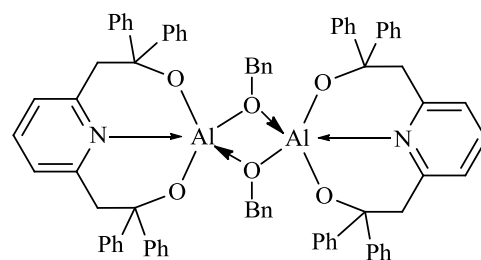
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.91–2.01, 2.69–2.79, 3.01–3.10, 3.39–3.47 (4м, каждый 1Н, CH_2), 3.14 (с, 3Н, *OMe*), 3.20, 3.69 (2д, каждый 1Н, $J=14.9$ Гц, CH_2), 6.54–7.66 (м, 23Н, *Py* и *Ph*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3 , 55°C): 31.30 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2$), 40.56 (CH_2CPh_2), 48.95 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2$), 50.08 (*OMe*), 77.95, 78.13 (2CPh_2), 122.46, 124.33, 124.99, 125.18, 125.28, 125.79, 126.29, 126.43, 127.14, 127.42, 127.70, 128.19, 138.79, 147.05, 149.38, 151.81, 152.00, 152.14, 152.78, 160.40, 163.21 (*Ph* и *Py*).

Вычислено ($\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{AlNO}_3$): С, 77.61; Н, 5.96; N, 2.59. Найдено: С, 77.30, Н, 6.10, N, 2.27%.

Синтез 60

a) Синтез $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OBn})$: При -30°C BnOH (110 μl , 1.00 ммоль) в 5 мл толуола был добавлен к раствору AlMe_3 (0.5 мл, 1.00 ммоль) в толуоле (10 мл). Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали сутки. Полученный раствор $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OBn})$ был использован в дальнейшем без дополнительной очистки.



b) Синтез 60:

При -30°C раствор лиганда **6** (0.43 г, 0.92 ммоль) был добавлен по каплям к раствору $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OBn})$ в толуоле, температуру реакционной смеси медленно довели до комнатной и затем нагревали при 90°C в течение 21 ч. Летучие компоненты были удалены в вакууме, и полученный остаток был промыт эфиром (2x5 мл) и высушен. Получили соединение **60**, представляющее собой белый порошок. Выход (0.35 г, 63% от теоретического).

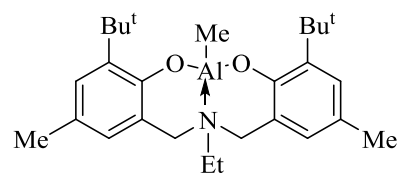
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 2.10 (с, 2Н, OCH_2Ph), 3.02, 3.37 (2д, 4Н, $J=14.4$ Гц, CH_2), 6.22–6.26, 6.52–6.57, 6.73–6.78, 6.93–6.98, 6.99–7.03, 7.17–7.21, 7.53–7.57, 7.59–7.64 (8м, 28Н, *Py* и *Ph*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 47.09 (CH_2), 67.08 (OCH_2Ph), 78.69 (CPh_2), 124.58, 125.28, 125.64, 126.65, 126.71, 127.30, 128.11, 128.51, 129.19, 129.27, 138.52, 141.99, 149.40, 152.50, 158.83 (*Py* и *Ph*).

Вычислено ($C_{40}H_{34}NO_3Al$): C, 79.58; H, 5.68; N, 2.32. Найдено: C, 79.70, H, 5.93, N, 2.13%.

Синтез 61

К раствору лиганда **11** (0.75 г, 1.89 ммоль) в 20 мл толуола добавили по каплям $AlMe_3$ (1.02 мл, 2.04 ммоль, 2 М раствор в толуоле) при комнатной температуре. Наблюдали выделение CH_4 . Полученный раствор перемешивали в течение 1 суток. Затем растворитель удалили в вакууме. К остатку добавили 5 мл гексана, перемешивали в течение 20 мин, затем отфильтровали. Получили вещество **61** в виде белого порошка. Выход (0.68 г, 82% от теоретического).



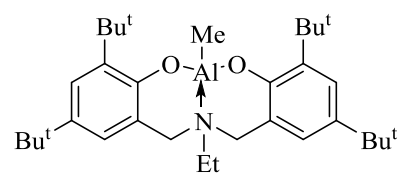
Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $CDCl_3$): -0.62 (с, 3H, $AlMe$), 1.21 (т, 3H, $J=7.3$ Гц, CH_2CH_3), 1.38 (с, 18H, $C(CH_3)_3$), 2.22 (с, 6H, CH_3-Ar), 2.89 (кв, 2H, $J=7.3$ Гц, CH_2CH_3), 3.65 (д, $J=13.1$ Гц, 2H, NCH_2Ar), 3.76 (д, $J=13.4$ Гц, 2H, NCH_2Ar), 6.68 (м, 2H, Ar), 7.05 (д, $J=2.0$ Гц, 2H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., $CDCl_3$): 6.30 (CH_2CH_3), 20.73 (CH_3-Ar), 29.47 ($C(CH_3)_3$), 34.72 ($C(CH_3)_3$), 47.54 (CH_2CH_3), 54.96 (NCH_2Ar), 121.20, 126.24, 128.06, 128.42, 138.97, 155.20 (Ar). Сигнал $AlMe$ в спектре не найден.

Вычислено ($C_{27}H_{40}AlNO_2$): C, 74.11; H, 9.21; N, 3.20. Найдено: C, 74.37; H, 9.44; N, 3.42.

Синтез 62

Получали аналогично комплексу **61**, исходя из (0.24 г, 0.5 ммоль) лиганда **12** и (0.26 мл, 0.52 ммоль) $AlMe_3$. После обработки гексаном (2 мл) произвели декантацию растворителя, и вещество высушили в вакууме. Получили (0.22 г, 84% от теории) комплекса **62** в виде белого порошка.



Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $CDCl_3$): -0.63 (с, 3H, $AlMe$), 1.22 (т, 3H, $J=7.4$ Гц, CH_2CH_3), 1.24 (с, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.38 (с, 18H, $C(CH_3)_3$), 2.91 (кв, $J=7.4$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 3.65, 3.76 (д, $J=13.3$ Гц, 4H, NCH_2Ar), 6.85 (д, $J=2.4$ Гц, 2H, Ar), 7.25 (д, $J=2.4$ Гц, 2H, Ar).

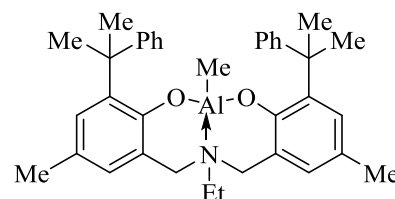
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., $CDCl_3$): 6.42 (CH_2CH_3), 29.54 ($C(CH_3)_3$), 31.69 ($C(CH_3)_3$), 47.67 (CH_2CH_3), 55.50 (NCH_2Ar), 120.54, 124.20, 124.70, 138.27, 139.76, 155.05 (Ar). Сигнал $AlMe$ в спектре не найден.

Вычислено ($C_{33}H_{52}AlNO_2$): C, 75.97; H, 10.05; N, 2.68. Найдено: C, 72.45; H, 9.53; N, 2.58.

Плохое качество элементного анализа обусловлено высокой гигроскопичностью полученного вещества.

Синтез 63

Синтезировали аналогично комплексу **61**, исходя из (0.21 г, 0.4 ммоль) лиганда **14** и (0.2 мл, 0.4 ммоль) $AlMe_3$. После обработки гексаном (2 мл) произвели декантацию растворителя, вещество высушили в вакууме. Получили (0.17 г, 75% от теоретического) комплекса **63**.



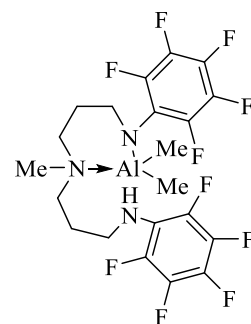
Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): -1.51 (с, 3H, $AlMe$), 1.03 (т, 3H, $J=7.0$ Гц, NCH_2CH_3), 1.57 (с, 12H, 2 $PhC(CH_3)_2$), 2.22 (с, 6H, 2 $ArCH_3$), 2.55 (кв, 2H, $J=7.0$, NCH_2CH_3), 3.42, 3.57 (2д, 2H, $J=13.5$ Гц, NCH_2Ar), 6.64 (с, 2H, Ar), 7.01–7.25 (м, 12H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 6.20 (CH_2CH_3), 20.79 ($Ar-CH_3$), 28.19, 30.42 (2 $PhC(CH_3)_2$), 41.83 ($PhC(CH_3)_2$), 47.11, 54.78 (NCH_2Ar и CH_2CH_3), 120.71, 124.68, 125.55, 125.67, 127.44, 128.16, 128.57, 138.59, 151.46, 154.55 (Ar). Сигнал $AlMe$ в спектре не найден.

4.5.2. NNN-координирующие лиганды

Синтез 64

К Me_3Al (0.54 мл, 1.08 ммоль) в 10 мл толуола при $-30^\circ C$ добавили по каплям раствор лиганда **16** (0.51 г, 1.07 ммоль) в 10 мл толуола. Реакционную смесь медленно довели до комнатной температуры, перемешивали в течение суток и дополнительно нагревали при $80^\circ C$ в течение 4 часов. Летучие компоненты удалили при пониженном давлении, к остатку добавили *n*-гексан (5 мл) и перемешивали в течение 30 мин. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли гексаном (2x2 мл) и высушили в вакууме. Соединение **64** (0.43 г, 75% от теории) было получено в виде порошка светло-бежевого цвета.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.90, -0.85 (2с, 6H, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), 1.79–1.93, 1.96–2.08 (2м, 4H, CH_2), 2.47 (с, 3H, CH_3N), 2.77–2.94, 2.95–3.04, 3.26–3.41 (3м, 8H, CH_2), 3.53 (шир. с, 1H, NHC_6F_5).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 23.17, 27.03, 41.06, 44.32, 50.97, 54.06, 57.79 (атомы углерода основной цепи и CH_3N).

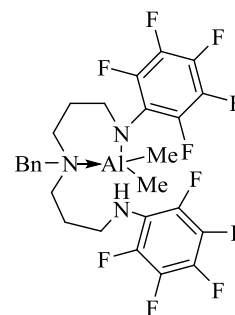
Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CDCl_3): -173.49 (тт, 1F, $J=21.8$, 6.8 Гц), -170.51 (тт, 1F, $J=21.8$, 6.8 Гц), -166.63–(-166.37) (м, 2F), -163.97–(-163.76) (м, 2F), -159.70–(-159.54) (м, 2F), -154.32–(-154.12) (м, 2F).

Вычислено ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{AlF}_{10}\text{N}_3$): C 47.29; H 4.16; N 7.88. Найдено: C 44.53; H 4.23; N 7.64 %.

Плохое качество элементного анализа обусловлено высокой гигроскопичностью полученного вещества

Синтез 65

К раствору лиганда **17** (0.55 г, 1.0 ммоль) в 20 мл толуола Me_3Al (0.5 мл, 1.0 ммоль) был добавлен при -30°C . Температуру реакционной смеси медленно довели до комнатной, и раствор перемешивали в течение суток. Затем летучие компоненты удалили в вакууме и остаток промыли гексаном (3×5 мл), высушили в вакууме. Получили соединение **65** (0.42 г, 69% от теории), представляющее собой белый порошок. Кристаллы соединения **65**, пригодные для PCA, были выращены из концентрированного раствора толуола при комнатной температуре.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.90 (с, ($\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), -0.81–(-0.75) (м, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), 1.77–1.87, 1.89–1.98, 1.99–2.09, 2.27–2.42, 2.63–2.79, 2.86–2.96, 3.25–3.35, 3.37–3.47 (8м, 12H, CH_2), 3.52 (шир. с, 1H, NHC_6F_5), 3.97, 4.24 (2д, 2H, CH_2Ph , $J=14.2$ Гц), 7.26–7.31, 7.35–7.41 (2м, 5H, *Ph*).

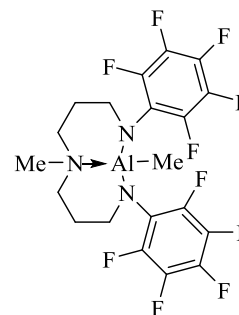
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 25.18, 27.39, 44.11, 50.47, 51.35, 53.27, 55.24 (CH_2), 128.88, 129.31, 130.11, 131.46 (*Ph*).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CDCl_3): -172.55–(-172.35) (м, 1F), -170.75–(-170.58) (м, 1F), -166.35–(-166.20) (м, 2F), -163.88–(-163.67) (м, 2F), -159.70–(-159.55) (м, 2F), -153.45–(-153.20) (м, 2F).

Вычислено ($\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{AlF}_{10}\text{N}_3$): C, 53.21; H, 4.30; N, 6.89. Найдено: C, 52.84; H, 4.46; N, 7.08 %.

Синтез 66

К раствору лиганда **16** (0.44 г, 0.92 ммоль) в 20 мл толуола добавили Me_3Al (0.52 мл, 1.04 ммоль) по каплям при -40°C . Реакционную смесь медленно довели до комнатной температуры и перемешивали в течение суток. Затем ее нагревали при 85°C в течение 68 ч, после чего охладили до комнатной температуры, объем растворителя сократили примерно до 2 мл и после начала образования осадка добавили 5 мл гексана. Перемешивали гетерогенную смесь в течение 30 мин, а затем охлаждали при -18°C в течение 12 ч. После фильтрования вещество промыли гексаном (3×5 мл) и высушили в вакууме. Соединение **66** было получено в виде порошка светло-бежевого цвета (0.20 г, 42% от теории). Кристаллы соединения **66**, пригодные для РСА, были выращены из насыщенного раствора толуола.



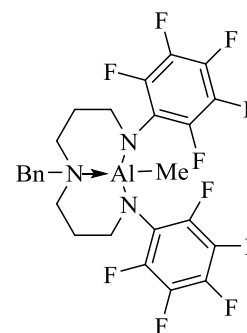
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.71 (м, 3H, AlCH_3), 1.80–1.91, 1.98–2.10 (2м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.70 (с, 3H, CH_3N), 2.73–2.81, 3.09–3.17, 3.21–3.28, 3.28–3.36 (4м, 8H, NCH_2 и $\text{CH}_2\text{NC}_6\text{F}_5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 26.68 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 44.44, 51.49, 59.49 (NCH_3 , CH_2NMe и $\text{CH}_2\text{NC}_6\text{F}_5$).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CDCl_3): -171.16–(-170.98) (м, 2F), -166.10–(-165.90) (м, 4F), -153.92–(-153.75) (м, 4F).

Синтез 67

К раствору лиганда **17** (0.55 г, 1.0 ммоль) в 20 мл толуола Me_3Al (0.5 мл, 1.0 ммоль) был добавлен по каплям при -30°C . Реакционную смесь медленно нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение дня. Затем реакционную смесь нагревали в течение 86 часов при 80°C (окончание реакции устанавливали по отсутствию сигналов лиганда **17** и **65** в спектре ^1H). Летучие компоненты удалили в вакууме, полученный остаток промыли гексаном (3×5 мл) и высушили в вакууме. Получили соединение **67** (0.3 г, 51% от теории), представляющее собой порошок белого цвета. Кристаллы соединения **67**, пригодные для РСА, были выращены из насыщенного раствора гексана при комнатной температуре.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.57 (с, 3H, AlCH_3), 1.90–2.10 (м, 4H), 2.74–2.90 (м, 2H), 3.09–3.23 (м, 4H), 3.24–3.37 (м, 2H) (CH_2), 4.41 (с, 2H, PhCH_2), 7.27–7.34 (м, 2H, Ph), 7.36–7.45 (м, 3H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3 , 30°C): 26.65, 51.46, 52.99, 55.70 (CH_2), 128.73, 128.76, 129.29, 132.19 (Ph).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CDCl_3 , 30°C): -171.29–(-171.07) (м, 2F), -166.17–(-165.90) (м, 4F), -153.94–(-153.68) (м, 4F).

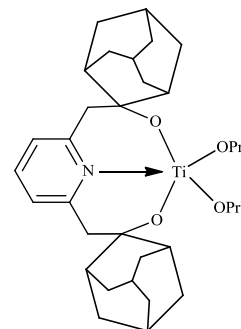
Вычислено ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{AlF}_{10}\text{N}_3$): C, 52.62; H, 3.74; N, 7.08. Найдено: C, 52.52; H, 3.94; N, 7.10 %.

4.6. Синтез комплексов титана

4.6.1. ONO- и ONNO-координирующие лиганды

Синтез 69

К перемешиваемому раствору лиганда **5** (0.41 г, 1.00 ммоль) в 10 мл толуола $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (0.30 мл, 1.00 ммоль) был добавлен по каплям при комнатной температуре. Раствор перемешивали один день. Затем растворитель удалили в вакууме и остаток перекристаллизовали из *n*-гексана при -18°C . Получили **69** (0.23 г, 40% от теории), представляющее собой белое твердое вещество.



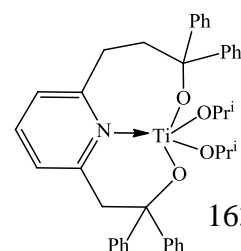
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.15 (д, 12H, $J=6.3$ Гц, OCHMe_2), 1.29–1.35 (м, 4H), 1.38–1.42 (м, 4H), 1.62–1.71 (м, 10H), 1.76–1.84 (м, 6H), 2.35–2.40 (м, 4H) (протоны адамантальных заместителей), 3.27 (шир с, 4H, CH_2CO), 4.72 (септ, 2H, $J=6.3$ Гц, OCHMe_2), 7.05 (д, 2H, $J=7.8$ Гц, Py), 7.57 (т, 1H, $J=7.8$ Гц, Py).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 26.38 (OCHMe_2), 27.44, 27.50, 33.02, 35.05, 38.25, 38.48 (углероды адамантальных заместителей), 46.51 (CH_2CO), 75.63 (OCHMe_2), 83.53 (CH_2CO), 123.32, 137.47, 157.83 (Py).

Вычислено ($\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{TiNO}_4$): C, 69.34; H, 8.64; N, 2.45. Найдено: C, 67.58; H, 8.14; N, 2.34%.

Синтез 70

К раствору лиганда **8** (0.49 г, 1.00 ммоль) в толуоле (30 мл) $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (0.30 мл, 1.00 ммоль) был добавлен по каплям при комнатной



температуре. После перемешивания в течение 20 ч летучие компоненты удалили при пониженном давлении, и остаток промыли гексаном (3×2 мл), получили **70** (0.51 г, 79% от теории), представляющее собой белое твердое вещество.

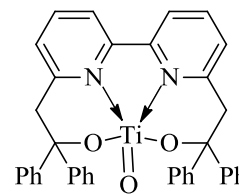
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.03, 1.07 (2д, каждый 6H, $J=5.9$ Гц, 2OCHMe_2), 2.46–2.52, 2.97–3.03 (2м, каждый 2H, CH_2CH_2), 3.85 (шир с, 2H, CH_2CPh_2), 4.74 (септ, 2H, $J=6.1$ Гц), 6.78–6.86 (м, 2H), 7.03–7.14 (м, 6H), 7.16–7.21 (м, 2H), 7.26–7.31 (м, 4H), 7.34 (т, 1H, $J=7.8$ Гц), 7.46–7.52 (м, 4H), 7.61–7.66 (м, 4H) (ароматические протоны).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 25.91, 25.98 (2CH_3), 32.40, 41.49, 51.22 (CH_2), 77.33 (OCHMe_2), 84.75, 89.24 (2OCPh_2), 122.05, 123.46, 126.02, 126.04, 126.12, 126.26, 127.57, 127.80, 137.22, 147.87, 149.09, 158.06, 163.08 (*Py* и *Ph*).

Вычислено ($\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{TiNO}_4$): C, 73.95; H, 6.67; N, 2.16. Найдено C, 73.90; H, 6.59; N, 2.26%.

Реакция **10** с $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Синтез **72**

Метод А: К раствору **10** (0.25 г, 0.46 ммоль) в ТГФ (35 мл) был добавлен по каплям $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (0.14 мл, 0.46 ммоль) при комнатной температуре. Цвет раствора практически сразу стал желто-зеленым. После перемешивания реакционной смеси в течение 28 ч растворитель удалили в вакууме, к остатку добавили толуол, и полученный раствор нагревали при 110 °С в течение 3 ч. Осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Получили соединение **72** (0.10 г, 36% от теории), представляющее собой порошок белого цвета.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 4.16, 4.86 (2д, 4H, $J=13.7$ Гц, CH_2), 7.00–7.07 (м, 2H), 7.11–7.18 (м, 6H), 7.24–7.33 (м, 6H), 7.52–7.57 (м, 4H), 7.61–7.67 (м, 2H), 7.87–7.93 (м, 4H), 7.72 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H) (ароматические протоны).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 52.67 (CH_2), 82.94 (CPh_2), 118.59, 126.07, 126.32, 126.52, 126.59, 127.68, 128.05, 128.25, 132.99, 140.52, 146.75, 149.76, 161.24 (ароматические атомы углерода).

MALDI TOF MS: 611.512, $[\text{M}]^+$. Кристаллы, пригодные для PCA, были получены при перекристаллизации из CH_2Cl_2 .

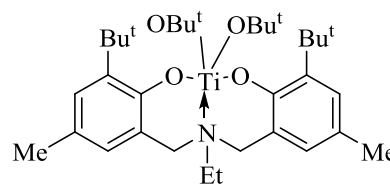
Метод Б: К раствору **10** (0.24 г, 0.44 ммоль) в 20 мл CH_2Cl_2 был добавлен $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (0.13 мл, 0.44 ммоль) при комнатной температуре. Цвет раствора изменился на желтый. После перемешивания в течение одного дня растворитель удалили в вакууме. Согласно ЯМР спектроскопии была получена смесь соединений **72** и **71** в соотношении 2:3; количество комплекса **72** увеличивается при нагревании. Спектральные характеристики соединения **71**:

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.27 (шир с, 12H, 2OCHMe_2), 4.03 (шир с, 4H, 2CH_2), 4.52 (шир с, 2H, 2OCHMe_2), 7.06–7.22, 7.29–7.42, 7.48–7.57, 7.62–7.67, 7.74–7.88, 7.92–7.99 (6м, 26H, ароматические протоны).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 26.48 (OCHMe_2), 49.15 (CH_2), 76.16 (OCHMe_2), 84.30 (CPh_2), 117.53, 125.63, 126.64, 127.92, 128.23, 130.00, 138.24, 153.68, 158.93 (ароматические атомы углерода).

Синтез **73**

К $\text{Ti}(\text{OBu}^t)_4$ (0.28 г, 0.82 ммоль) медленно прибавляли раствор лиганда **11** (0.33 г, 0.82 ммоль) в 5 мл толуола при комнатной температуре. Полученный раствор желтого цвета перемешивали в течение одного дня (полноту прохождения реакции определяли по ЯМР ^1H). Затем растворитель удалили при пониженном давлении. Полученное вещество высушили в вакууме. Получили (0.47 г, 97% от теории) комплекса **73** в виде светло-желтого порошка.



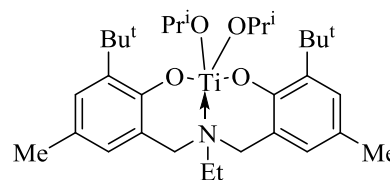
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 0.8 (т, 3H, $J=7.0$ Гц, CH_2CH_3), 1.42 (с, 9H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.44 (с, 9H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (с, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.74 (кв, 2H, $J=7.0$ Гц, CH_2CH_3), 3.55 (шир с, 2H, CH_2), 4.04 (д, $J=12.5$ Гц, CH_2), 6.72 (шир. с, 2H, Ar), 6.99 (д, 2H, $J=2.0$ Гц, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 5.73 (CH_2CH_3), 20.82 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 29.74 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.06, 32.27 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 34.81 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.79 (шир, CH_2CH_3), 55.52 (шир, NCH_2Ar), 81.69, 82.14 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 124.45, 126.69, 127.07, 127.96, 135.90, 159.28 (Ar).

Вычислено ($\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{TiNO}_4$): С, 69.25; Н, 9.40; N, 2.38. Найдено: С, 69.21; Н, 9.28; N, 2.58%.

Синтез 74

Получали аналогично комплексу **73**, исходя из $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (0.14 г, 0.5 ммоль) и лиганда **11** (0.2 г, 0.5 ммоль) в 5 мл толуола. Получили **74** (0.26 г, 93% от теории) в виде светло-желтого порошка.

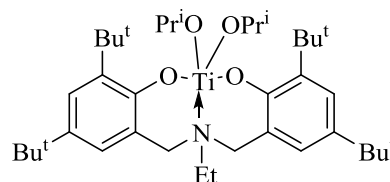


Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 0.95 (т, 3Н, $J=7.0$ Гц, NCH_2CH_3), 1.30 (д, 6Н, $J=6.3$ Гц, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (д, 6Н, $J=6.3$ Гц, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.32 (с, 6Н, 2ArCH_3), 2.87 (кв, 2Н, $J=7.0$ Гц, NCH_2CH_3), 3.65 (д, 2Н, $J=13.3$ Гц, ArCH_2N), 3.93 (д, 2Н, $J=13.3$ Гц, ArCH_2N), 4.97–5.18 (2м, 2Н, $2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.81 (с, 2Н, Ar), 7.07 (с, 2Н, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 5.80 (NCH_2CH_3), 20.90 (ArCH_3), 26.34, 26.50 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.51 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.68 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.21 (NCH_2CH_3), 55.12 (ArCH_2N), 78.59, 79.12 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 124.36, 126.76, 127.35, 127.94, 135.92, 159.26 (Ar).

Синтез 75

Получали аналогично комплексу **73**, исходя из $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (0.3 мл, 1.0 ммоль) и лиганда **12** (0.48 г, 1.0 ммоль) в 5 мл толуола. Получили (0.64 г, 99% от теории) вещества **75** в виде светло-желтого порошка.

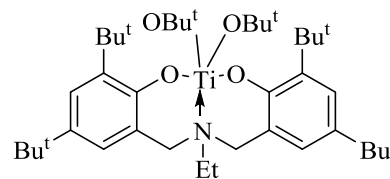


Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.07 (т, 3Н, $J=7.0$ Гц, NCH_2CH_3), 1.30 (д, 6Н, $J=6.0$ Гц, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.52 (д, 6Н, $J=6.0$ Гц, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (с, 6Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.99 (кв, 2Н, $J=7.0$ Гц, NCH_2CH_3), 3.80 (д, 2Н, $J=13.3$ Гц, ArCH_2N), 3.97 (д, 2Н, $J=13.3$ Гц, ArCH_2N), 5.10–5.24 (2м, 2Н, $2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.09 (м, 2Н, Ar), 7.37 (м, 2Н, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 5.85 (NCH_2CH_3), 26.30, 26.58 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.58, 31.71 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.21, 34.97 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 46.09 (NCH_2CH_3), 55.26 (ArCH_2N), 78.32, 79.21 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 122.94, 123.80, 124.24, 135.11, 140.72, 159.16 (Ar).

Синтез 76

Получали аналогично комплексу **73**, исходя из (0.23 г, 0.48 ммоль) лиганда **12** и (0.16 г, 0.48 ммоль) $\text{Ti}(\text{OBu}^t)_4$. Получили (0.30 г, 96% от теории) комплекса **76**, в виде желтого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 0.80–0.90 (м, 3Н, CH_3), 1.28 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39 (с, 9Н, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (с, 27Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, перекрывание двух сигналов), 2.71–

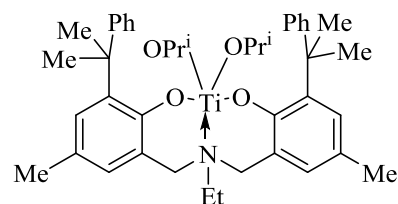
2.85 (м, 2H, CH_2CH_3), 3.63 (шир с, 2H, CH_2), 3.93 (д, $J=11.7$ Гц, 2H, CH_2), 6.91 (д, 2H, $J=2.3$ Гц, *Ar*), 7.20 (д, 2H, $J=2.3$ Гц, *Ar*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 5.80 (CH_2CH_3), 29.82 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.71 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, перекрывание двух сигналов), 32.18 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 34.19, 35.10 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.29 (шир, CH_2CH_3), 54.96 (шир, NCH_2Ar), 82.98, 84.10 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 122.88, 123.93, 124.32, 135.03, 140.43, 159.21 (*Ar*).

Вычислено ($\text{C}_{40}\text{H}_{67}\text{TiNO}_4$): С, 71.30; Н, 10.02; N, 2.08. Найдено: С, 71.72; Н, 9.96; N, 2.04%.

Синтез 77

Получали аналогично комплексу **73**, исходя из $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (0.15 мл, 0.5 ммоль) и лиганда **14** (0.26 г, 0.5 ммоль) в 5 мл толуола. Получили (0.33 г, 99% от теории) вещества в виде светло-желтого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 0.80 (т, 3H, $J=7.0$ Гц, NCH_2CH_3), 0.92 (д, $J=5.9$ Гц, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (д, $J=5.9$ Гц, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.69, 1.73 (2с, 12H, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$), 2.29 (с, 6H, 2ArCH_3), 2.39–2.49 (м, 2H, NCH_2CH_3), 3.35–3.55 (м, 2H, ArCH_2N), 3.61 (д, 2H, $J=13.3$ Гц, ArCH_2N), 4.44–4.56 (м, 2H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.75 (с, 2H, *Ar*), 6.96–7.21 (м, 12H, *Ar*).

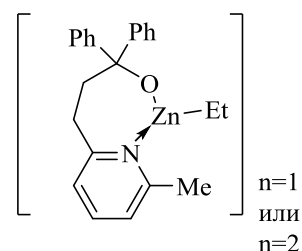
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 5.68 (NCH_2CH_3), 20.94 (ArCH_3), 26.05 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.40 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.01, 30.36, 42.09 ($2\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$), 44.96 (шир, NCH_2CH_3), 54.46 (шир, ArCH_2N), 77.95, 78.59 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 124.49, 124.74, 125.88, 126.94, 127.35, 127.38, 128.27, 135.24, 150.68, 158.55 (*Ar*).

4.7. Синтез комплексов цинка

4.7.1. ON – координирующие лиганды

Синтез 78

К лиганду **4** (0.3 г, 1.0 ммоль) в толуоле по каплям добавили ZnEt_2 (1.5 мл, 1.5 ммоль) при комнатной температуре и перемешивали реакционную смесь в течение суток. Растворитель упарили досуха в вакууме. К сухому остатку добавили 5 мл гексана, отфильтровали, промыли на фильтре 3 мл гексана, высушили. Получили (0.29 г, 73% от теории) комплекса **78** в виде белого твердого вещества.

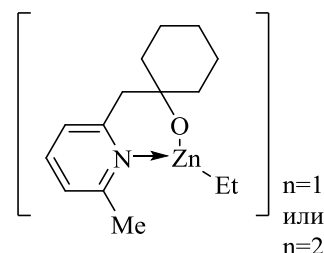


Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.38 (кв, 2H, $J = 8.0$ Гц, ZnCH_2CH_3), 1.25 (т, 3H, $J = 8.0$ Гц, ZnCH_2CH_3), 2.12 (с, 3H, PyCH_3), 3.01 (т, 2H, $J = 6.3$ Гц, CH_2), 3.41 (т, 2H, $J = 6.3$ Гц, CH_2), 6.22 (д, 1H, $J=7.0$ Гц, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 6.44 (д, 1H, $J=7.8$ Гц, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 6.77–6.84 (м, 1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 6.89–6.96 (м, 2H), 7.01–7.09 (м, 4H), 7.50–7.59 (м, 4H) (*Ph*).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 6.40, 13.20, 24.73, 32.73, 40.66 (ZnCH_2CH_3 , ZnCH_2CH_3 , PyCH_3 , CH_2), 80.49 (Ph_2CO), 121.61, 121.67, 125.84, 127.61, 127.65, 137.78, 151.38, 158.92, 163.09 (*Ar*).

Синтез 79

К раствору ZnEt_2 (1.1 мл, 1.1 ммоль) в 5 мл толуола был добавлен лиганд **1** (0.21 г, 1.0 ммоль) в 10 мл толуола при комнатной температуре. Раствор перемешивали в течение 18 ч. Затем его упарили и к остатку добавили 3 мл гексана. После перемешивания в течение 30 минут осадок отфильтровали, промыли гексаном (3 мл) и высушили. Соединение **79** было получено в виде белого порошка (0.24 г, 81% от теории).



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.41 (кв, 2H, CH_2Zn , $J = 8.1$ Гц), 1.26–1.42, 1.57–1.82 (2м, 10H, протоны циклогексильной группы), 1.50 (т, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$, $J = 8.1$ Гц), 2.71 (с, 3H, CH_3Py), 3.02 (с, 2H, CH_2Py), 6.47, 6.50 (2д, 2H, $J=7.7$ Гц), 6.91 (т, 1H, $J=7.7$ Гц).

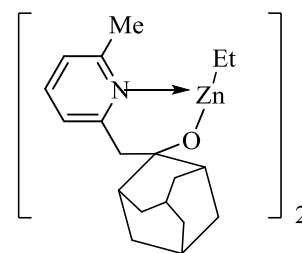
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 2.90, 13.88, 24.70, 26.66, 41.78, 47.18 (CH_2 и CH_3), 72.52 (CH_2COZn), 121.74, 123.10, 137.67, 157.90, 160.03 (*Py*).

Вычислено ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOZn}$): C, 60.30; H, 7.76; N, 4.69. Найдено: C, 59.21; H, 7.67; N, 4.82 %.

Синтез 80

Метод А

К раствору Et_2Zn (1 мл, 1.0 ммоль) в 10 мл толуола добавили (0.26 г, 1.0 ммоль) лиганда **3** в 9 мл толуола при -30 °С. Почти сразу же наблюдали выделение белого осадка. Раствор перемешивали в течение 2 суток. Целевое соединение перекристаллизовали из толуола, отфильтровали, высушили в вакууме. Выход **80** (0.28 г, 78% от теории).



Метод Б

К раствору лиганда **3** (0.41 г, 1.6 ммоль) в 20 мл толуола при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. добавили Et_2Zn (1.9 мл, 1.9 ммоль). Почти сразу же наблюдали образование белого осадка. Раствор перемешивался в течение 3 суток. Осадок отфильтровали, промыли на фильтре толуолом (1×4 мл) и высушили в вакууме. Выход (0.48 г, 86 % от теории). Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены при охлаждении горячего раствора **80** в толуоле.

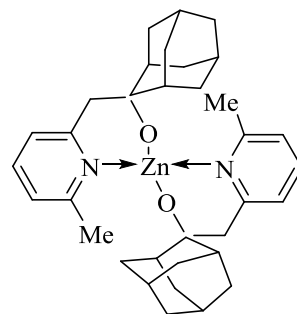
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): -0.25 – (-0.09) (м, 2Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$), 0.91 – (0.99) (м, 3Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$) 1.21 – 1.32 , 1.51 – 1.68 , 1.74 – 1.88 , 2.28 – 2.36 (4м, 14Н, протоны адамантильной группы), 2.69 (с, 3Н, CH_3Py), 3.29 (с, 2Н, CH_2Py), 7.00 , 7.04 (2д, 2Н, $J=7.8$ Гц, Py), 7.54 (т, 1Н, $J=7.8$ Гц, Py).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 3.48 , 12.65 , 24.21 , 27.51 , 27.69 , 33.12 , 35.31 , 38.56 , 38.62 , 47.32 (CH_2Py , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$, CH_3Py , атомы углерода адамантильной группы), 75.47 (CH_2COZn) 122.13 , 124.05 , 137.83 , 158.55 , 160.98 (Py).

Вычислено ($\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NOZn}$): С, 65.05; Н, 7.76; N, 3.99. Найдено: С, 64.95; Н, 7.69; N, 4.07 %.

Синтез **81**

К $\text{Zn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (0.37 г, 0.96 ммоль) в 5 мл толуола прикапали лиганд **3** (0.24 г, 0.93 ммоль) в 10 мл толуола при комнатной температуре. Цвет раствора поменялся с бесцветного на светло-желтый. Раствор перемешивали в течение суток, затем удалили летучие компоненты в вакууме. К остатку было добавлено 5 мл гексана. После фильтрования и высушивания в вакууме был получен комплекс **81** светло-бежевого цвета. Выход (0.16 г, 30 % vs Zn от теоретического). Кристаллы бислигандного комплекса **81**, пригодные для РСА, были выращены из смеси *n*-гексан–толуол.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 1.59 – 1.72 , 1.84 – 2.12 , 3.12 – 3.31 (3м, 28 Н, протоны адамантильных групп), 2.34 (с, 6Н, $2\text{CH}_3\text{Py}$), 3.19 , 3.43 (2д, 4Н, CH_2Py , $J=12.9$ Гц), 6.33 (д, 2Н, $J=7.6$ Гц, Py), 6.59 (д, 2Н, $J=7.6$ Гц, Py), 6.82 – 6.88 (м, 2Н, Py).

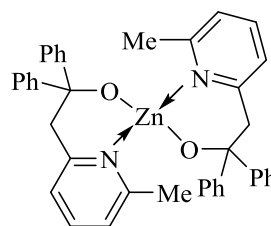
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 23.45, 28.76, 34.02, 39.67, 49.32 (атомы углерода адамантильных групп, CH_2Py , CH_3), 76.07 (CH_2COZn) 121.56, 123.83, 138.29, 157.95, 162.41 (Py) (два атома углерода отсутствуют в спектре).

Вычислено ($\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$): C, 69.87; H, 7.33; N, 5.09. Найдено: C, 70.63; H, 7.67; N, 4.85%.

Синтез 82

Метод А

К $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.4 г, 1.04 ммоль) в 5 мл толуола прикапали лиганд **2** (0.6 г, 2.08 ммоль) в 10 мл толуола при комнатной температуре. Оставили перемешиваться ночь. Наутро наблюдали образование обильного белого осадка. Осадок отфильтровали, высушили, получили белое твердое вещество – комплекс **82** (1 молекула толуола в кристаллической решетке). Выход (0.60 г, 79% vs Zn от теоретического).



Метод Б

К $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.35 г, 0.91 ммоль) в 5 мл толуола прикапали лиганд **2** (0.24 г, 0.91 ммоль) в 10 мл толуола при комнатной температуре. Оставили перемешиваться ночь. Затем раствор упарили до половины первоначального объема, наблюдали образование обильного белого осадка. К раствору добавили 5 мл гексана, перемешивали 30 мин, отфильтровали, промыли гексаном (3×2 мл), высушили, получили белое твердое вещество – комплекс **82** (1 молекула толуола в кристаллической решетке). Выход (0.19 г, 36% vs Zn от теоретического).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., C_6D_6): 2.11 (с, 3H, *толуол*, ArCH_3), 2.16 (с, 6H, 2PyCH_3), 3.74 (д, 2H, $J=13.9$ Гц, PyCH_2), 4.05 (д, 2H, $J=13.9$ Гц, PyCH_2), 6.13 (д, 2H, $J=7.6$ Гц, Py), 6.44 (д, 2H, $J=7.6$ Гц, Py), 6.71(т, 2H, $J=7.6$ Гц, Py), 7.03–7.35 (м, 18H, Ph + сигналы толуола и остаточные протоны в C_6D_6), 7.83–7.92, 8.02–8.12 (2м, 8H, Ph).

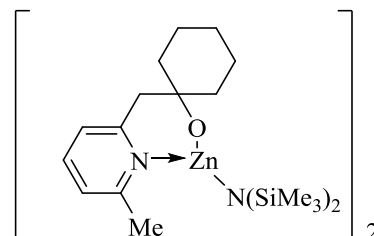
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д., C_6D_6): 21.39 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 23.70 (PyCH_3), 52.86 (CH_2), 80.38 (Ph_2CO), 121.92 (Ar), 124.87 (Ar), 125.53 (Ar), 125.65 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 125.72 (Ar), 127.53 (Ar),

127.89 (*Ar*), 128.52 ($C_6H_5CH_3$), 129.27 ($C_6H_5CH_3$), 137.85 ($C_6H_5CH_3$); 138.62 (*Ar*), 157.21 (*Ar*), 161.38 (*Ar*).

Вычислено($C_{40}H_{36}N_2O_2Zn(C_7H_8)$): C,76.88; H,6.04; N,3.82. Найдено: C,76.56; H,6.09; N,3.87 %.

Синтез 83

К $Zn[N(TMS)_2]_2$ (0.35 г, 0.91 ммоль) в 5 мл толуола прикапали лиганд **1** (0.18 г, 0.89 ммоль) в 10 мл толуола через капельную воронку при комнатной температуре. Через 10 мин. наблюдали образование белого осадка (раствор помутнел). Оставили мешаться на ночь. Удалили летучие компоненты в вакууме, добавили 5 мл гексана, отфильтровали осадок, промыли 3×5 мл гексана и высушили в течение 1.5 часов в вакууме. Выход **83** (0.30 г, 79% от теории). Соединение **83** представляет собой белое твердое вещество.



Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., C_6D_6): 0.17 (с, 18H, $N(SiMe_3)_2$), 1.25–1.38, 1.64–1.79, 1.95–2.05 (3м, 10H, протоны циклогексильной группы), 2.86 (с, 3H, CH_3Py), 3.19 (с, 2H, CH_2Py), 6.48, 6.54 (2д, 2H, $J=7.6$ Гц), 6.88 (т, 1H, $J=7.8$ Гц).

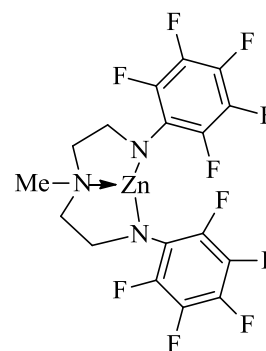
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 6.70 ($N(SiMe_3)_2$), 25.16, 26.39, 27.91 (CH_3Py и атомы углерода циклогексильной группы), 45.62 (CH_2Py), 75.20 (CH_2COZn) 122.81, 123.38, 138.41, 158.12, 159.47 (*Py*) (один атом углерода отсутствует).

Вычислено ($C_{19}H_{36}N_2OSi_2Zn$): C, 53.06; H, 8.44; N, 6.51. Найдено: C, 51.54; H, 8.86; N, 6.48 %.

4.7.2. NNN – координирующие лиганды

Синтез 84

К раствору (0.57 г, 1.50 ммоль) $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ в 5 мл толуола добавили лиганд **21** (0.66 г, 1.50 ммоль) в 10 мл толуола при комнатной температуре. Наблюдали образование белого осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 часов при комнатной температуре. Осадок отфильтровали, промыли



гексаном на фильтре (3×2 мл), высушили в вакууме. Получили (0.71 г, 95% от теории) соединения **84** в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., DMSO- d_6): 2.43 (с, 3H, NCH_3), 2.51–2.60 (м, 2CH_2), 2.75–2.88 (м, 2CH_2), 3.61 (шир. с, 4CH_2).

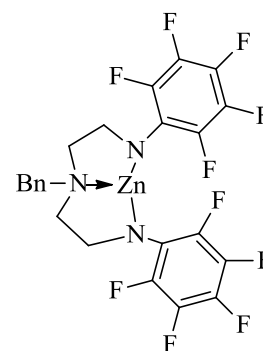
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., DMSO- d_6): 41.74 (NCH_3), 44.59 (шир), 55.25 (NCH_2).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., DMSO- d_6): -187.12–(-186.75) (м, 2F), -168.39–(-168.11) (м, 4F), -165.55–(-165.33) (м, 4F).

Вычислено ($\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{F}_{10}\text{Zn}$): C, 39.83; H, 2.16; N, 8.20. Найдено: C, 38.92; H, 2.81; N, 7.98 %.

Синтез 85

К раствору (0.67 г, 1.80 ммоль) $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ в 5 мл толуола добавили лиганд **20** (0.94 г, 1.80 ммоль) в 10 мл толуола при комнатной температуре. Наблюдали образование белого осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч при 100 °C. Осадок отфильтровали, промыли гексаном на фильтре (3×2 мл), высушили. Получили (0.96 г, 91% от теории) соединения **85** в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., DMSO- d_6): 2.52–2.60, 2.70–2.83, 3.52–3.64, 3.67–3.79 (4 м, 8H, 4CH_2), 3.95 (с, 2H, NCH_2Ph), 7.35–7.45 (м, 5H, *Ar*).

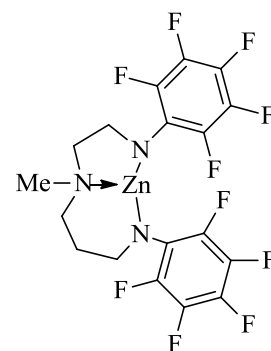
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., DMSO- d_6): 44.33, 50.38, 54.87 (NCH_2 , NCH_2Ph), 128.18, 131.35, 132.37, 133.51 (*Ar*).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., DMSO- d_6): -186.87–(-186.42) (м, 2F), -168.30–(-167.78) (м, 4F), -165.31–(-164.89) (м, 4F).

MALDI TOF MS: $M=548$, $[\text{M}]^+ - \text{M}[\text{CH}_2\text{CHN}]$.

Синтез 86

К раствору (0.63 г, 1.60 ммоль) $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ в 12 мл толуола добавили при комнатной температуре лиганд **19** (0.76 г, 1.60 ммоль) в 6 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 ч при 90 °C. Летучие компоненты удалили в вакууме.



Образовавшийся осадок промыли гексаном (3×2 мл), высушили. Получили (0.58 г, 67% от теории) соединения **86** в виде светло-бежевого порошка.

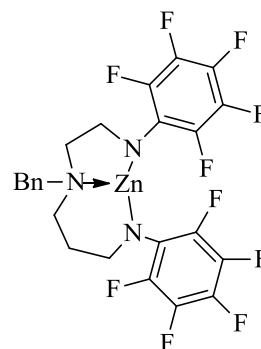
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., DMSO-d_6): 1.66–1.77 (м, 2H, CH_2), 2.30 (с, 3H, NCH_3), 2.44–2.53 (м, 1H), 2.56–2.64 (м, 1H), 2.70–2.78 (м, 1H), 2.79–2.87 (м, 1H), 3.34–3.43 (м, 1H), 3.44–3.64 (м, 3H) (NCH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., DMSO-d_6): 28.21 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 42.69 (CH_3N), 45.21, 52.53 (2м, $2\text{CH}_2\text{NC}_6\text{F}_5$), 58.37, 59.05 ($2\text{CH}_2\text{N}$).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., DMSO-d_6): -186.60–(-186.26) (м, 1F), -184.80–(-184.55) (м, 1F), -168.65–(-168.24) (м, 4F) (наложение двух сигналов), -164.63–(-164.34) (м, 2F), -161.54–(-161.24) (м, 2F).

Синтез **87**

К раствору (0.52 г, 1.30 ммоль) $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ в 10 мл толуола добавили при комнатной температуре лиганд **18** (0.73 г, 1.30 ммоль) в 8 мл толуола. Наблюдали образование белого осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч при 95 °С. Вещество перекристаллизовали из толуола, отфильтровали, промыли гексаном на фильтре (3×2 мл), высушили. Получили (0.23 г, 32% от теории) соединения **87** в виде белого порошка.



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., DMSO-d_6): 1.59–1.73 (м, 2H, CH_2), 2.54–2.66 (м, 2H, CH_2), 2.76–2.88 (м, 2H, CH_2), 3.34–3.46 (м, 2H, CH_2), 3.57–3.70 (м, 2H, CH_2), 3.70–3.79 (м, 2H, CH_2), 3.82 (д, 1H, $J=13.7$ Гц, PhCH_2), 4.05 (д, 1H, $J=13.7$ Гц, PhCH_2), 7.33–7.43 (м, 5H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., C_6D_6): 28.45, 46.05, 52.06, 55.73, 56.32, 56.89 (CH_2), 125.64, 128.51, 129.33, 129.45 (Ph).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., DMSO-d_6): -186.47–(-186.19) (м, 1F), -184.88–(-184.61) (м, 1F), -168.50–(-168.18) (м, 4F), -164.62–(-164.31) (м, 2F), -160.59–(-160.24) (м, 2F).

4.8. Каталитическая активность синтезированных комплексов

4.8.1. Общая процедура полимеризации L-Ла в растворе

К перемешиваемому раствору комплекса **79** (0.0210 г, 0.0702 ммоль) в толуоле (10.3 мл) был добавлен L-лактид (1.0118 г, 7.02 ммоль) и BnOH (8 μl , 0.0702 ммоль). Реакционную

смесь перемешивали при 80 °С в течение 39 ч. Реакцию остановили добавлением метанола (1 мл). Полимер растворили в CH₂Cl₂ (3 мл) и вылили в MeOH (50 мл). Выпавший белый осадок полимера был тщательно высушен в вакууме.

4.8.2. Общая процедура полимеризации L-La в массе

К инициатору **59** (0.0588 г, 0.1085 ммоль) был добавлен L-лактид (1.5638 г, 10.85 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 100 °С в течение 2 ч. Реакцию остановили добавлением метанола (1 мл). Полимер растворили в CH₂Cl₂ (3 мл) и вылили в MeOH (50 мл). Выпавший белый осадок полимера был тщательно высушен в вакууме.

4.8.3. Общая процедура полимеризации ε-Cl в растворе

К перемешиваемому раствору комплекса **83** (0.0316 г, 0.0734 ммоль) в ТГФ (8.3 мл) был добавлен ε-CL (0.8378 г, 7.34 ммоль) и VnOH (8μл, 0.0734 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 25 °С в течение 4 ч. Реакцию остановили добавлением метанола (1 мл). Полимер растворили в CH₂Cl₂ (3 мл) и вылили в MeOH (50 мл). Выпавший белый осадок полимера был тщательно высушен в вакууме.

4.8.4. Общая процедура полимеризации ε-Cl в массе

К инициатору **60** (0.0363 г, 0.06 ммоль) был добавлен ε-Cl (2.0580 г, 18.03 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 130 °С в течение 0.5 ч. Реакцию остановили добавлением метанола (1 мл). Полимер растворили в CH₂Cl₂ (3 мл) и вылили в MeOH (50 мл). Выпавший белый осадок полимера был тщательно высушен в вакууме.

5. Выводы

1. Получено шесть новых аминокисфенолов, пиридинсодержащих спиртов и диалкилентриаминов, относящихся к полидентатным лигандам NNN-, ON- и ONO-типов.
2. С использованием реакций ароксидеаминирования и переаминирования на основе замещенных аминокисфенолов и диэтилентриаминов синтезированы 15 новых стабильных тетриленов, содержащих Ge, Sn, Pb; методами ЯМР спектроскопии и РСА показано, что гермилены и станнилены указанных типов мономерны в растворе.
3. Исследована реакционная способность полученных тетриленов: реакция внедрения по связи C–Br в аллилбромиде протекает с образованием ожидаемых продуктов. Установлено, что германиевый центр в образующемся продукте внедрения достаточно электрофилен для образования двух дополнительных гипервалентных взаимодействий Ge←N, в то время как в исходном гермилене на основе пиридинсодержащего аминокисфенола связь Ge←N_{py} отсутствует.
4. С помощью анализа структуры продуктов окисления доказано образование силилена на основе аминокисфенола при восстановлении соответствующего дибромсилана графитидом калия.
5. По реакциям ароксидеалкилирования, алкоксидеалкилирования и аминокисфенолалкилирования с использованием в качестве исходного соединения триметилалюминия, а также по реакции переалкосилирования алколюлятов алюминия синтезированы 11 новых комплексов алюминия, структура которых исследована методами ЯМР спектроскопии (в том числе и DOSY) и РСА. По данным DOSY ЯМР спектроскопии соединения алюминия на основе пиридинсодержащих диспиртов димерны в растворе. Все исследованные в данной работе производные алюминия на основе диалкилентриаминов мономерны в твердой фазе по данным РСА.
6. Показана возможность термического распада диизопропоксидного комплекса титана на основе бипиридилсодержащего диспирта с образованием комплекса титанила, структура которого изучена методом РСА. Синтезированы два ди(трет-бутоксидных) аминокисфенолятных комплекса титана.
7. Показано, что при взаимодействии диэтилцинка со стерически затрудненными пиридинсодержащими спиртами в соотношении 1:1 образуются три ожидаемых

гетеролептических комплекса димерной структуры. В то же время аналогичная реакция лигандов с $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ приводит к образованию в двух случаях из трех бис-лигандных комплексов формулы ZnL_2 при различном соотношении реагентов. Димерная структура единственного синтезированного $[LZnN(SiMe_3)_2]_2$ исследована методом РСА.

8. С использованием 23 полученных в работе комплексов (соединения олова, алюминия, титана и цинка) на основе аминокислот, диалкилентриаминов, пиридинсодержащих моноспиртов, пиридин- и бипиридилсодержащих диспиртов выполнены тесты по полимеризации L-лактида и ϵ -капролактона. Изученные комплексы показали активность от умеренной до хорошей в этих процессах. Наиболее перспективными среди изученных оказались комплексы олова на основе дэтилентриаминов, а также аминокислотные комплексы алюминия и титана, содержащие трет-бутоксидные группы на атоме титана.

6. Список литературы

- [1] Chen C., Huang C., Huang B. Aluminum complexes supported by tridentate aminophenoxide ligand as efficient catalysts for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. // *Macromolecules*. – 2004. – V.37. – P.7968–7973.
- [2] Liang L., Lin S., Chien C. Aluminum complexes of tridentate amine biphenolate ligands containing distinct N-alkyls: synthesis and catalytic ring-opening polymerization. // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2013. – V.60. – P.710–718.
- [3] Tshuva E.Y., Goldberg I., Kol M., Goldschmidt Z. Coordination chemistry of amine bis(phenolate) titanium complexes: tuning complex type and structure by ligand modification. // *Inorg. Chem.* – 2001. – V.40. – P.4263–4270.
- [4] Chmura A.J., Davidson M.G., Jones M.D., Lunn M.D. and Mahon M.F. Group 4 complexes of amine bis(phenolate)s and their application for the ring opening polymerisation of cyclic esters. // *Dalton Trans.* – 2006. – P.887–889.
- [5] Liang L., Lin S., Chien C. Titanium complexes of tridentate aminebiphenolate ligands containing distinct N-alkyls: profound N-substituent effect on ring-opening polymerization catalysis. // *Inorg. Chem.* – 2013. – V.52. – P.1780–1786.
- [6] Boyd C.L., Toupance T., Tyrrell B.R., Ward B.D., Wilson C.R., Cowley A.R., and Mountford P. Synthesis, structures, and reactions of titanium, scandium, and yttrium complexes of diamino-bis(phenolate) ligands: monomeric, dimeric, neutral, cationic, and multiply bonded derivatives. // *Organometallics*. – 2005. – V.24. – P.309–330.
- [7] Szigethy G., Heyduk A.F. Aluminum complexes of the redox-active [ONO] pincer ligand. // *Dalton Trans.* – 2012. – V.41. – P.8144–8152.
- [8] Agapie T., Henling L.M., DiPasquale A.G., Rheingold A.L., Bercaw J.E.. Zirconium and titanium complexes supported by tridentate LX₂ ligands having two phenolates linked to furan, thiophene, and pyridine donors: precatalysts for propylene polymerization and oligomerization. // *Organometallics*. – 2008. – V.27. – P.6245–6256.

- [9] Golisz S.R. and Bercaw J. E. Synthesis of early transition metal bisphenolate complexes and their use as olefin polymerization catalysts. // *Macromolecules*. – 2009. – V.42. – P.8751–8762.
- [10] Kirillov E., Roisnel T., Razavi A., Carpentier J. Group IV post-metallocene complexes incorporating tridentate silyl-substituted bis(naphthoxy)pyridine and bis(naphthoxy)thiophene ligands: probing systems for “oscillating” olefin polymerization catalysis. // *Organometallics*. – 2009. – V.28. – P.5036–5051.
- [11] Tonks I.A., Meier J.C., Bercaw J.E.. Alkyne hydroamination and trimerization with titanium bis(phenolate)pyridine complexes: evidence for low-valent titanium intermediates and synthesis of an ethylene adduct of titanium(II). // *Organometallics*. – 2013. – V.32. – P.3451–3457.
- [12] Chan M.C.W., Tam K., Pui Y., Zhu N. Surprising activity for group 4 polyolefin catalysts $[M\{(OAr)_2py\}Cl_2(thf)]$ ($M=Zr, Ti$) bearing tridentate pyridine-2,6-bis(aryloxy) ligands. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – P.3085–3087.
- [13] Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V., Bagrov V.V., Nagy S.M., Mihan S., Winslow L.N., and Churakov A.V. Reaction of 2,8-bis(o-hydroxyaryl)quinolines with group 4 metal alkyls resulting in three distinct coordination modes of the tridentate ligand. X-ray structure of complexes and performance as precursors in ethylene polymerization catalysis. // *Organometallics*. – 2013. – V. 32. – P.2685–2692.
- [14] Klitzke J.S., Roisnel T., Kirillov E., Casagrande O. de L., Carpentier J. Yttrium and aluminum-bis(phenolate)pyridine complexes: catalysts and model compounds of the intermediates for the stereoselective ring-opening polymerization of racemic lactide and β -butyrolactone. // *Organometallics*. – 2014. – V.33 (1). – P.309–321.
- [15] Klitzke J.S., Roisnel T., Kirillov E., Casagrande O. de L., Carpentier J. 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.
- [16] Mack H. and Eisen M.S. A pyridine dialkoxide titanium dichloride complex. Synthesis and molecular structure of 2,6-bis(2,2-diphenyl-2-trimethylsilyloxy-ethyl)pyridine. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – P.917–921.

- [17] Suzuki N., Kobayashi G., Hasegawa T., Masuyama Y. Syntheses and structures of titanium complexes having O,N,O-tridentate ligands and their catalytic ability for ethylene polymerization. // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V.717. – P.23–28.
- [18] Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Kolosov N.A., Fedyanin I.V., Bulychev B.M.. Titanium (IV) complexes stabilized by 2,6-bis-(α,α' -diphenyl(hydroxy)methyl)-pyridine: catalytic activity in olefin polymerization and impact of lithium and magnesium chlorides. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2015. – V.425. – P.275–281.
- [19] Zaitsev K.V., Bermeshev M.V., Karlov S.S., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Howard J.A.K., Zaitseva G.S. Synthesis and structure of titanium alkoxides based on tetraphenyl substituted 2,6-dimethanolpyridine moiety. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – V.360. – P.2507–2512.
- [20] Киреенко М.М. Дисс. канд. хим. наук. Москва. МГУ. 2013 г. 161 с.
- [21] Darensbourg D.J., Karroonnirun O. Stereoselective ring-opening polymerization of *rac*-lactides catalyzed by chiral and achiral aluminum half-salen complexes. // *Organometallics.* – 2010. – V.29. – P. 5627–5634.
- [22] Darensbourg D.J., Karroonnirun O., Wilson S.J. Ring-opening polymerization of cyclic esters and trimethylene carbonate catalyzed by aluminum half-salen complexes. // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P.6775–6787.
- [23] Matsubara K., Terata C., Sekine H., Yamatani K., Harada T., Eda K., Dan M., Koga Y., Yasuniwa M. Stereoselective ring-opening polymerization of D,L-lactide, initiated by aluminum isopropoxides bearing tridentate nonchiral schiff-base ligands. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 2012. – V.50. – P.957–966.
- [24] Matsubara K., Eda K., Ikutake Y., Dan M., Tanizaki N., Koga Y., Yasuniwa M. Aluminum complex initiated copolymerization of lactones and D,L-lactide to form crystalline gradient block copolymers containing stereoblock lactyl chains. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 2016. – V.50. – P.957–966.

- [25] Zhang Q., Tian J., Cao Z.Q., Xu R.X., Sun Z.Z., Wang X.J., Cui J.J., Li J.N. Ring-opening polymerization of lactide using aluminum salen-type initiators. // *Adv. Mat. Res.* – 2014. – V.915-916. – P. 713–716.
- [26] Biradar N. S., Mahale V. B., and Kulkarni V. H. Titanium(IV) complexes with tridentate Schiff bases containing ONO sequences. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1973. – V.7(2). – P.267–270.
- [27] Braun M., Hahn A., Engelmann M., Fleischer R., Frank W., Kryschi C., Haremza S., Kürschner K., and Parker R. Bis-chelated imine-alkoxytitanium complexes: novel chiral dopants with high helical twisting power in liquid crystals. // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V.11 – P.3405–3412.
- [28] Engelmann M., Braun M. and Kuball H. Helical twisting power of chiral titanium complexes in nematic compounds. // *Liq. Cryst.* – 2007. – V.34 (1). – P.73–77.
- [29] Fleischera R., Wunderlich H., and Braun M. Synthesis and structure determination of novel chiral imine-alkoxytitanium complexes. // *Eur. J. Org. Chem.* – 1998. – P.1063–1070.
- [30] Flores-Lopez L.Z., Parra-Hake M., Somanathan R., and Walsh P.J. Structure/enantioselectivity study of the asymmetric addition of trimethylsilylcyanide to benzaldehyde catalyzed by Ti(IV)-schiff base complexes. // *Organometallics.* – 2000. – V.19. – P.2153–2160.
- [31] Hu C., Wang Y., Xiang H., Fu Y., Fu C., Sun J., Xiang Y., Ruana C. and Lia X. Synthesis and characterization of Ti(Tbse)₂ and its application as a catalyst for ROP of *rac*-Lactide. // *Polym. Int.* – 2012. – V.61. – P.1564-1574.
- [32] Yuan Y., Li X., Sun J., and Ding K. To probe the origin of activation effect of carboxylic acid and (+)-NLE in tridentated titanium catalyst systems. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V.124. – P.14866–14867.
- [33] Chen L., Zhao N., Wang Q., Hou G., Song H., Zi G. Synthesis, structure, and catalytic activity of titanium complexes with chiral biaryl Schiff-base ligands. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V.402. – P. 140–155.
- [34] Barman S., Desper J., Levy C.J. Synthesis and characterization of TiL₂ complexes with tridentate (ONO) (S)-NOBIN Schiff-base ligands. // *Polyhedron.* – 2014. – V.84. – P.168–176.

- [35] Carreira E.M., Singer R.A., Lee W.. Catalytic, enantioselective aldol additions with methyl and ethyl acetate O-silyl enolates: a chiral tridentate chelate as a ligand for titanium (IV). // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V.116. – P.8837–8838.
- [36] Zhang J., Lin Y., and Jin G. Synthesis, characterization, and ethylene polymerization of group IV metal complexes with mono-Cp and tridentate aryloxide or arylsulfide ligands. // *Organometallics*. – 2007. – V.26. – P.4042–4047.
- [37] Fandos R, Otero A., Rodríguez A.M., Suizo S. Monocyclopentadienyl titanium complexes supported by functionalized Schiff-base ligands. // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – V.759. – P. 74–82.
- [38] Lee J., Kim Y., and Do Y. Novel chlorotitanium complexes containing chiral tridentate schiff base ligands for ring-opening polymerization of lactide. // *Inorg. Chem.* – 2007. – V.46. – P.7701–7703.
- [39] Owiny D., Parkin S., Ladipo F.T. Synthesis, structural determination, and ethylene polymerization chemistry of mono(salicylaldiminato) complexes of titanium(IV). // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 678. – P. 134–141.
- [40] Xu T., Liu J., Wu G., and Lu X. Highly active ethylene polymerization and regioselective 1-hexene oligomerization using zirconium and titanium catalysts with tridentate [ONO] ligands. // *Inorg. Chem.* – 2011. – V.50. – P.10884–10892.
- [41] Kim H., Choi S.H., Ahn D., Kim Y., Ryu J.Y., Lee J. and Kim Y. Facile synthesis of dimeric titanium (IV) complex with terminal Ti=O moiety and its application as a catalyst for cycloaddition reaction of CO₂ to epoxides. // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 97800–97807.
- [42] Kemmitt T., Gainsford G.J. and Al-Salim N.I. An oxo-bridged centrosymmetric tetranuclear titanium compound. // *Acta Cryst. Sect.C* – 2004. – V.60. – P. m42–m43.
- [43] Kemmitt T., Al-Salim N.I., and Gainsford G.J. N-methyldietanolamine-modified titanium isopropoxide: X-ray crystal structure of [Ti₂(μ₂-(OCH₂CH₂)₂NCH₃)(μ₂-OⁱPr)(OⁱPr)₅] // *Aust. J. Chem.* – 2002. – V.55. – P.513–517.
- [44] Kemmitt T., Gainsford G.J., Al-Salim N.I., Robson-Marsden H. and Sevast'yanov D.V. Influence of ligand architecture on bridging bond strength in dimeric titanium aminoalkoxydiolates. // *Aust.J.Chem.* – 2003. – V.56. – P. 1147–1152.

- [45] Zaitsev K.V., Karlov S.S., Selina A.A., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Neumüller B., Howard J.A.K., Zaitseva G.S. Titanium complexes of dialkanolamine ligands: synthesis and structure. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – P.1987–1999.
- [46] Zaitsev K.V., Bermeshev M.V., Samsonov A.A., Oprunenko J.F., Churakov A.V., Howard J.A.L., Karlov S.S. and Zaitseva G.S. Titanium complexes based on chiral enantiopure dialkanolamines: synthesis, structures and catalytic activity. // *New J. Chem.* – 2008. – V.32. – P.1415–1431.
- [47] Dakshinamoorthy D., Peruch F. Titanium complexes based on aminodiol ligands for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, rac- β -butyrolactone, and trimethylene carbonate. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 2011. – V.49. – P.5176–5185.
- [48] Dakshinamoorthy D., Peruch F. Block and random copolymerization of ϵ -caprolactone, L-, and rac-lactide using titanium complex derived from aminodiol ligand. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 2012. – V.50. – P.2161–2171.
- [49] Dakshinamoorthy D., Peruch F. Titanium complexes based on aminodiol ligands for the ring opening polymerization of L- and D,L-lactide. // *Polymer.* – 2011. – V.52. – P. 4686–4693.
- [50] Lavanant L., Toupet L., Lehmann C.W., Carpentier J. Group 4 metal complexes of nitrogen-bridged dialkoxide ligands: synthesis, structure, and polymerization activity studies. // *Organometallics.* – 2005. – V.24. – P.5620–5633.
- [51] Manivannan R. and Sundararajan G. Latent bimodal polymerization of 1-hexene by a titanium-based diastereomeric catalyst containing a rac/meso-aminodiol ligand. // *Macromolecules.* – 2002. – V.35. – P.7883–7890.
- [52] Kemmitt T., Al-Salim N.I., Gainsford G.J. and Henderson W. Titanium amino alcohol complexes from α -titanic acid: X-ray crystal structure of titanium bis[2,2'-(methylimino)diethanolate]. // *Aust. J. Chem.* – 1999. – V.52. – P.915–919.
- [53] Kemmitt T., Al-Salim N.I., Gainsford G.J. Formation and structural characterisation of an unusual cyclic hexameric oxotitanium complex. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – P.1847–1849.
- [54] Kim Y., Han Y., Do Y. New half-sandwich metallocene catalysts for polyethylene and polystyrene. // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V.634. – P.19–24.

- [55] Piskun Y.A., Vasilenko I.V., Kostjuk S.V., Zaitsev K.V., Zaitseva G.S., Karlov S.S. Titanium complexes of dialkanolamine ligands as initiators for living ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 2010. – V.48. – P.1230–1240.
- [56] Piskun Y.A., Vasilenko I.V., Zaitsev K.V., Karlov S.S., Zaitseva G. S., Gaponik L. V., and Kostjuk S. V. Controlled homo and copolymerization of ϵ -caprolactone and D,L-lactide in the presence of Ti^{IV} complexes. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2015. – V.64(1). – P.181–188.
- [57] Maudoux N.; Tan E.; Hu Y.; Roisnel T.; Dorcet V., Carpentier J. and Sarazin Y. Aluminium, gallium and indium complexes supported by a chiral phenolato-prolinolato dianionic ligand. // *Main Group Met. Chem.* – 2016. – V.39(5-6). – P.131–143.
- [58] Chisholm M.H., Gallucci J.C., and Zhen H. Three-coordinate zinc amide and phenoxide complexes supported by a bulky Schiff base ligand. // *Inorg. Chem.* – 2001. – V.40. – P.5051–5054.
- [59] Pastor M.F., Whitehorne T.J.J., Oguadinma P.O., Schaper F. Zinc complexes of chiral ligands obtained from methylbenzylamine. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – V.14. – P.1737–1741.
- [60] Dai Z., Yin C., Wang C., Wu J. Zinc bis-Schiff base complexes: synthesis, structure, and application in ring-opening polymerization of *rac*-lactide. // *Chin. Chem. Lett.* – 2016. – V. 27(11). – P.1649–1654.
- [61] Gallaway J. B. L., McRae J. R. K., Decken A., and Shaver M. P. Ring-opening polymerization of *rac*-lactide and ϵ -caprolactone using zinc and calcium salicylaldiminato complexes. // *Can. J. Chem.* – 2012. – V. 90. – P. 419–426.
- [62] Bhunora S., Mugo J., Bhaw-Luximon A., Mapolie S., Van Wyk J., Darkwa J. and Nordlander E.. The use of Cu and Zn salicylaldimine complexes as catalyst precursors in ring opening polymerization of lactides: ligand effects on polymer characteristics. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 25. – P.133–145.
- [63] Chang C., Chuang H., Chen T., Li C., Lin C., Lee T., Ko B., Huang H. Di-nuclear zinc complexes containing tridentate imino-benzotriazole phenolate derivatives as efficient catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters and copolymerization of phthalic anhydride with cyclohexene oxide. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 2016. – V. 54. – P. 714–725.

- [64] Chen J., Guo L., Ji P., Li W. Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone using sterically bulky salicylaldimine Zn complexes. // Polym. Bull. – 2017. – P. 1–10.
- [65] Chen T.-Y., Li C.-Y., Tsai C.-Y., Li C.-H., Chang C.-H., Ko B.-T., Chang C.-Y., Lin C.-H., Huang H.-Y. Structurally well-characterized zinc complexes bearing iminebenzotriazole phenoxide ligands: Synthesis, photoluminescent properties and catalysis for carbon dioxide/epoxide coupling. // J. Organomet. Chem. – 2014. – V.754. – P.16–25.
- [66] Zhang C., Wang Z. Aluminum and zinc complexes supported by functionalized phenolate ligands: Synthesis, characterization and catalysis in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and *rac*-lactide. // J. Organomet. Chem. – 2008. – V. 693. – P. 3151–3158.
- [67] Huang M., Pan C. and Ma H. Ring-opening polymerization of *rac*-lactide and α -methyltrimethylene carbonate catalyzed by magnesium and zinc complexes derived from binaphthyl-based iminophenolate ligands. // Dalton Trans. – 2015. – V. 44(27). – P. 12420–12431.
- [68] Jones M. D., Davidson M. G., Keir C. G., Hughes L. M., Mahon M. F., and Apperley D. C. Zinc (II) Homogeneous and Heterogeneous Species and Their Application for the Ring-Opening Polymerisation of *rac*-Lactide. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – P. 635–642.
- [69] Orioli P.L., Di Vaira M., and Sacconi L. Five-coordinated structure of bis(N-methylsalicylaldiminato)zinc(II); isomorphism with the cobalt(II) and manganese(II) analogs. // Inorg.Chem. – 1966. – V.5. – P.400–405.
- [70] Darensbourg D.J., Rainey P., and Yarbrough J. Bis-salicylaldiminato complexes of zinc. Examination of the catalyzed epoxide/CO₂ copolymerization. // Inorg. Chem. – 2001. – V.40. – P.986–993.
- [71] Zheng Z., Zhao G., Fablet R., Bouyahyi M., Thomas C.M., Roisnel T., Casagrande Jr O. and Carpentier J. Zinc and enolato-magnesium complexes based on bi-, tri- and tetradentate aminophenolate ligands. // New J. Chem. – 2008. – V.32. – P.2279–2291.
- [72] Binda P., Rivers K., Padgett C. Zinc complexes of new chiral aminophenolate ligands: synthesis, characterization and reactivity toward lactide. // Open J. Inorg. Chem. – 2016. – V.6(3). – P.205–218.
- [73] Song S., Zhang X., Ma H. and Yang Y. Zinc complexes supported by claw-type aminophenolate ligands: synthesis, characterization and catalysis in the ring-opening polymerization of *rac*-lactide. // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 3266–3277.

- [74] Poirier V., Roisnel T., Carpentier J. and Sarazin Y. Zinc and magnesium complexes supported by bulky multidentate amino-ether phenolate ligands: potent pre-catalysts for the immortal ring-opening polymerisation of cyclic esters. // *Dalton Trans.* – 2011. – V.40. – P.523–534.
- [75] Poirier V., Roisnel T., Carpentier J. and Sarazin Y. Versatile catalytic systems based on complexes of zinc, magnesium and calcium supported by a bulky bis(morpholinomethyl)phenoxy ligand for the large-scale immortal ring-opening polymerisation of cyclic esters. // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 9820–9827.
- [76] Basiak D., Dobrzycki Ł., Socha P., Rzepiński P., Plichta A., Bujnowski K., Synoradzki L., Orłowska N., Ziemkowska W. Aminophenolates of aluminium, gallium and zinc: synthesis, characterization and polymerization activity. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2017. – V.31. – P. 3748–3758.
- [77] Jędrzkiewicz D., Ejfler J., Gulia N., John Ł. And Szafert S. Designing ancillary ligands for heteroleptic/homoleptic zinc complex formation: synthesis, structures and application in ROP of lactides. // *Dalton Trans.* – 2015. – V.44. – P.13700–13715.
- [78] Jędrzkiewicz D., Ejfler J., John L. and Szafert S. Zebra reaction or the recipe for the synthesis of heterodimeric zinc complexes. // *Dalton Trans.* – 2016. –V.45. – P.2829–2838.
- [79] Dannenberg F., Thiele G., Dehnen S., and Mehring M. Two new compounds in the group of zinc phenoxides and zinc phenylamides. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2017. – V.643. – P.360–364.
- [80] Ejfler J., Szafert S., Mierzwicki K., Jerzykiewicz L.B. and Sobota P. Homo- and heteroleptic zinc aminophenolates as initiators for lactide polymerization. // *Dalton Trans.* – 2008. – P.6556–6562.
- [81] van der Schaaf P.A., Wissing E., Boersma J., Smeets W.J.J., Spek A.L., and van Koten G. Organozinc complexes with monoanionic chelating phenolates or 2-pyridylmethanolates. Molecular structure of $[Zn(CH_2SiMe_3)\{OCH_2(2-Py)\}]_4$. // *Organometallics.* – 1993. – V.12. – P.3624–3629.
- [82] Ikpo N., Saunders L.N., Walsh J.L., Smith J.M.B., Dawe L.N., and Kerton F.M. Zinc complexes of piperazinylderived aminophenolate ligands: synthesis, characterization and ring-opening polymerization activity. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – P.5347–5359.

- [83] Farwell J. D., Hitchcock P.B., Lappert M.F., Luinstra G.A., A.V.Protchenko, Wei X. Synthesis and structures of some sterically hindered zinc complexes containing 6-membered ZnNCCCN and ZnOCCCN rings. // J. Organomet. Chem. – 2008. – V.693. – P.1861–1869.
- [84] Jędrzkiewicz D., Adamus G., Kwiecien M., John L., and Ejfler J. Lactide as the playmaker of the ROP game: theoretical and experimental investigation of ring-opening polymerization of lactide initiated by aminonaphtholate zinc complexes. // Inorg.Chem. – 2017. – V. 56(3). – P. 1349–1365.
- [85] Chuang H., Weng S., Chang C., Lin C. and Chen H. Synthesis, characterization and catalytic activity of magnesium and zinc aminophenoxide complexes: catalysts for ring-opening polymerization of L-lactide. // Dalton Trans. – 2011. – V.40. – P.9601–9607.
- [86] Bakewell C., Fateh-Iravani G., Beh D.W., Myers D., Tabthong S., Hormnirun P., White A.J.P., Long N. and Williams C.K. Comparing a series of 8-quinolinolato complexes of aluminium, titanium and zinc as initiators for the ring-opening polymerization of *rac*-lactide. Dalton Trans. – 2015. – V. 44(27). – P.12326–12337.
- [87] Howard R.H., Alonso-Moreno C., Broomfield L.M., Hughes D.L., Wright J.A. and Bochmann M. Synthesis and structures of complexes with axially chiral isoquinolinyl-naphtholate ligands. // Dalton Trans. – 2009. – P.8667–8682.
- [88] Tai Y., Li C., Lin C., Liu Y., Ko B., Sun Y. Efficient catalysts for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and β -butyrolactone: synthesis and characterization of zinc complexes based on benzotriazole phenoxide ligands. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. – 2011. – V.49. – P.4027–4036.
- [89] Wang J., Tsai C., Su J., Huang B., Lin C. and Ko B. Mono, Di- and tetra-zinc complexes derived from an aminobenzotriazole phenolate ligand containing a bulkier N-alkyl pendant arm: synthesis, structure and catalysis for ring-opening polymerization of cyclic esters. // Dalton Trans. – 2015. – V. 44(27). – P. 12401–12410.
- [90] Chen C., Hung C., Chang Y., Peng K., Chen M. Magnesium and zinc complexes containing pendant pyrazolephenolate ligands as catalysts for ring opening polymerisation of cyclic esters. // J. Organomet. Chem. – 2013. – V.738. – P. 1–9.

- [91] Zhang C. and Wang Z. N,O-chelate aluminum and zinc complexes: synthesis and catalysis in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. // *Appl. Organometal. Chem.* – 2009. – V.23. – P.9–18.
- [92] Benisvy L., Blake A.J., Collison D., Davies E.S., Garner C.D., McInnes I.J.L., McMaster J., Whittaker G. and Wilson C. A phenol–imidazole pro-ligand that can exist as a phenoxyl radical, alone and when complexed to copper(II) and zinc(II). // *Dalton Trans.* – 2003. – P.1975–1985.
- [93] Kim T.S., Okubo T., and Mitani T. Synthesis, polymorphs, and luminescent properties of oligomeric Zn_3ppO_6 . // *Chem. Mater.* – 2003. – V.15. – P.4949–4955.
- [94] Xu H., Xu Z., Yue Z., Yan P., Wang B., Jia L., Li G., Sun W., and Zhang J.. A novel deep blue-emitting Zn^{II} complex based on carbazole-modified 2-(2-hydroxyphenyl)benzimidazole: synthesis, bright electroluminescence, and substitution effect on photoluminescent, thermal, and electrochemical properties. // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V.112. – P.15517–15525.
- [95] Yu G., Yin S., Liu Y., Shuai Z., and Zhu D. Structures, electronic states, and electroluminescent properties of a zinc(II) 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazolate complex. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V.125. – P.14816–14824.
- [96] Burin M.E., Ilichev V.A., Pushkarev A.P., Vorozhtsov D.L., Ketkov S.Y., Fukin G.K., Lopatin M.A., Nekrasov A.A., Bochkarev M.N. Synthesis and luminescence properties of lithium, zinc and scandium 1-(2-pyridyl)naphtholates. // *Org. Electron.* – 2012. – V. 13. – P. 3203–3210.
- [97] Eseola A.O., Li W., Gao R., Zhang M., Hao X., Liang T., Obi-Egbedi N.O., and Sun W.-H. Syntheses, structures, and fluorescent properties of 2-(1H-imidazol-2-yl)phenols and their neutral Zn(II) Complexes. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V.48. – P.9133–9146.
- [98] Hamada Y., Sano T., Fujii H., Nishio Y. White-light-emitting material for organic electroluminescent devices. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1996. – V.35. – P.1339–1341.
- [99] Jang S. and Park J.. Synthesis and Electron Transport Layer Properties of Zinc Metallic Complexes Containing Quinoline Moieties in OLED. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. – V.471. – P. 269–277.
- [100] Roh S., Kim Y., Seo K. D., Lee D. H., Kim H. K., Park Y., Park J., and Lee J.. Synthesis, Photophysical, and Electroluminescent Device Properties of Zn(II)-Chelated Complexes Based on Functionalized Benzothiazole Derivatives. // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 1663–1671.

- [101] Tanaka H., Tokito S., Taga Y. and Okada A.. Novel metal–chelate emitting materials based on polycyclic aromatic ligands for electroluminescent devices. // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V.8(9). – P. 1999–2003.
- [102] Tokito S., Noda K., Tanaka H., Taga Y., Tsutsui T.. Organic light-emitting diodes using novel metal–chelate complexes.// *Synth. Met.* – 2000. – V. 111–112. – P.393–396.
- [103] Wang G., He Y. New oxadiazole complex with bipolar ligand for organic light-emitting devices. // *Mater. Lett.* – 2009. – V.63. – P. 470–472.
- [104] Wang R., Deng L., Fu M., Cheng J. and Li J. Novel Zn(II) complexes of 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazoles ligands: electroluminescence and application as host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. – P. 23454–23460.
- [105] Kitamura M., Okada S., Suga S., and Noyori R. Enantioselective addition of dialkylzincs to aldehydes promoted by chiral amino alcohols. Mechanism and nonlinear effect. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V.111. – P.4028–4036.
- [106] Kitamura M., Suga S., Niwa M., and Noyori R. Self and nonself recognition of asymmetric catalysts. Nonlinear effects in the amino alcohol-promoted enantioselective addition of dialkylzincs to aldehydes. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V.117. – P.4832–4842.
- [107] Kitamura M., Yamakawa M., Oka H., Suga S., and Noyori R. Homochiral and heterochiral dimers of the methylzinc alkoxide formed from dimethylzinc and enantiomeric 3-exo-(dimethylamino)isoborneol – origin of the distinct differences in solution-phase behavior and crystal structures. // *Chem. Eur. J.* – 1996. – V.2. – P.1173–1181.
- [108] Johnson A.L., Hollingsworth N., Kociok-Köhn G., and Molloy K.C. Organozinc aminoalcoholates: synthesis, structure, and materials chemistry. // *Inorg. Chem.* – 2008. – V.47. – P.12040–12048.
- [109] Haase Von W. und Mergehenn R. und Allmann R. Kristallstrukturen von Chloro- und Bromo-(2-diäthylaminoäthanolato)-zink(II). // *Acta Cryst.* – 1975. – B31. – P.1184–1186.
- [110] Hecht E. Über chirale Methylzinkaminoalkoxide. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – V.626. – P.2223–2227.

- [111] Hunger J., Blaurock S. und Sieler J. Synthesis and Structures of New Oligomeric Zinc Aminoalkoxide Complexes. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V.631. – P.472–478.
- [112] Coates G. E. and Ridley D. Reactions between some organozinc compounds and 2-dimethylaminoethanol, acetoxime, phenylisocyanate, and benzophenone. Some observations on the methylzinc methoxide tetramer. // *J. Chem. Soc. (A)*. – 1966. – P.1064–1069.
- [113] Boersma G. and Noltes J.G. Investigations on organozinc compounds X*. Coordination chemistry of organozinc compounds RZnX: organozinc-oxygen derivatives of potentially bidentate ligands // *J. Organomet. Chem.* – 1968. – V.13. – P.291–299.
- [114] Mimoun H., Laumer Y. de S., Giannini L., Scopelliti R., and Floriani C. Enantioselective reduction of ketones by polymethylhydrosiloxane in the presence of chiral zinc catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V.121. – P.6158–6166.
- [115] Nakano K., Nozaki K., and Hiyama T. Asymmetric alternating copolymerization of cyclohexene oxide and CO₂ with dimeric zinc complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V.125. – P.5501–5510.
- [116] Grunova E., Roisnel T. and Carpentier J. Zinc complexes of fluorous alkoxide-imino ligands: synthesis, structure, and use in ring-opening polymerization of lactide and β-butyrolactone. // *Dalton Trans.* – 2009. – P.9010–9019.
- [117] Otero A., Baeza J. F., Sánchez-Barba L. F., Tejeda J., Honrado M., Garcés A., Sánchez A. L., Rodriguez A. M. Chiral N,N,O-scorpionate zinc alkyls as effective and stereoselective initiators for the living ROP of lactides. // *Organometallics*. – 2012. – V.31. – P.4191–4202.
- [118] Bolm C., Schlingloff G. and Harms C. Catalyzed enantioselective alkylation of aldehydes. // *Chem. Ber.* – 1992. – V.125. – P.1191–1203.
- [119] Müller B., Schneider A., Tesmer M., and Vahrenkamp H. Alcohol and aldehyde adducts of zinc thiolates: structural modeling of alcoholdehydrogenase. // *Inorg. Chem.* – 1999. – V.38. – P.1900–1907.
- [120] Sudbrake C., Vahrenkamp H.. Chelate-stabilized zinc complexes of alcohols and carbonyl compounds: pyridylphenylketone and pyridylphenylmethanol. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – V.318. – P.23–30.

- [121] Wang Y., Zhao W., Liu D., Li S., Liu X., Cui D., and Chen X. Magnesium and zinc complexes supported by N,O-bidentate pyridyl functionalized alkoxy ligands: synthesis and immortal ROP of ϵ -CL and L-LA. // *Organometallics*. – 2012. – V.31. – P.4182–4190.
- [122] Zaitsev K.V., Kuchuk E.A., Mankaev B.N., Churakov A.V., Zaitseva G.S., Lemenovskii D.A., Karlov S.S.. Synthesis, structure, and catalytic activity of new aluminum complexes formed with sterically bulky ligands. // *Russ.Chem.Bull.Int.Ed.* – 2014. – V.63. – P. 2630–2634.
- [123] Koning B., Buter J., Hulst R., Stroetinga R., Kellogg R.M.. Improved Synthesis of C_2 -symmetrical pyridinediols and synthesis of C_s -symmetrical pyridinediols. // *Eur. J. Org. Chem.* 2000. – P.2735–2743.
- [124] Huang. M., Lermontova E. Kh., M., Zaitsev K.V., Churakov A.V., Oprunenko Y.F., Howard J.A.K., Karlov S. Zaitseva G. Novel germylenes and stannylenes based on pyridine-containing dialcohol ligands. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V.694. – P.3828–3832.
- [125] Nakayama Y., Ikushima N., Nakamura A. cis-Specific polymerization of norbornene catalyzed by tungsten based complex catalysts bearing an O-N-O tridentate ligand. // *Chem. Lett.* – 1997. – V.26. – P.861–862.
- [126] Edema J. J. H., Libbers R., Ridder A., Kellogg R. M. and Spek A. L. Novel silicon bisalkoxy complexes with a pseudo-atrane structure. Synthesis and molecular structures of 2,6-di(2-hydroxy(2-adamantyl)) ethylpyridine and 2,6-di(2-oxy(2-adamantylidene)) ethylpyridine dimethylsilicon. // *J. Organomet. Chem.* – 1994. – V.464. – P.127–131.
- [127] Gomez E., Hernandez Z., Alvarez-Toledano C., Toscano R.A., Santes V., Sharma P. Multinuclear NMR and X-ray diffraction study of pentacoordinated siloxane structures derived of pyridine diols. // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 648 – P.280–287.
- [128] Gu W. J. and Wang B. X. (Pyridine-2,6-diyl dimethylene)bis(diphenylmethanol). // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, V. 65, P. o233.
- [129] Koning B., de Boer J.W., Meetsma A., Kellogg R.M. Synthesis and complexation characteristics of phenanthroline and bipyridine diols. // *Arkivoc.* – 2004. – V. (ii). – P.189–205.

- [130] Safaei E., Rasouli M., Weyhermuller T., Bill E., Synthesis and characterization of binuclear [ONXO]-type amine-bis(phenolate) copper(II) complexes. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V.375. – P.158–165.
- [131] Tshuva E.Y., Goldberg I., Kol M., Goldschmidt Z. Zirconium complexes of amine-bis(phenolate) ligands as catalysts for 1-hexene polymerization: peripheral structural parameters strongly affect reactivity. // *Organometallics.* – 2001. – V.20. – P.3017–3028.
- [132] Dumitrescu A., Martin-Vaca B., Gornitzka H., Cazaux J., Bourissou D., Bertrand G. Zinc(II), samarium(III) and tin(II) complexes featuring a tridentate nitrogen donor for the ring-opening copolymerization of (D,L)-lactide and glycolide. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – P. 1948–1951.
- [133] Feng Y., Aponte J., Houseworth P. J., Boyle P. D., Ison E. A. Synthesis of oxorhenium(V) complexes with diamido amine ancillary ligands and their role in oxygen atom transfer catalysis. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V.48 (23). – P.11058–11066.
- [134] Hultsch K. C., Hampel F., Wagner T. New yttrium complexes bearing diamidoamine ligands as efficient and diastereoselective catalysts for the intramolecular hydroamination of alkenes and alkynes. // *Organometallics.* – 2004. – V.23 (11). – P.2601–2612.
- [135] Collier P. E., Pugh S. M., Clark H. S. C., Love J. B., Blake A. J., Cloke F. G. N., and Mountford P. Titanium and niobium imido complexes derived from diamidoamine ligands. // *Inorg. Chem.* – 2000. – V.39. – P.2001–2005.
- [136] Wilson D. J., Sebastian A., Cloke F. G. N., Avent A. G., Hitchcock P. B.. Synthesis and molecular structures of uranium and thorium diamidoamine complexes. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – V.345. – P.89–94.
- [137] Schrock R. R., Adamchuk J., Ruhland K., Lopez L. P. H. Zirconium and hafnium complexes that contain the electron-withdrawing diamido/donor ligands $[(2,6\text{-X}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NCH}_2)_2\text{C}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CH}_3)]^{2-}$ (X=Cl or F). An evaluation of the role of ortho halides in 1-hexene polymerization. // *Organometallics.* – 2003. V.22(24). – P.5079–5091.
- [138] Schwarz A.D., Chu Z., and Mountford P. Sulfonamide-supported aluminum catalysts for the ring-opening polymerization of *rac*-lactide. // *Organometallics.* – 2010. – V.29. – P.1246–1260.

- [139] Liang L.C., Schrock R. R., Davis W. M., McConville D. H. Synthesis of group 4 complexes that contain the diamidoamine ligands, $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}]_2\text{-}([\text{Mes}_2\text{N}_2\text{NR}]^2\text{-}; \text{R}=\text{H or CH}_3)$, and polymerization of 1-hexene by activated $[\text{Mes}_2\text{N}_2\text{NR}]\text{ZrMe}_2$ Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. – V.121(24). – P.5797–5798.
- [140] Mizuhata Y., Sasamori T., Tokitoh N. Stable heavier carbene analogues. // *Chem. Rev.*, 2009. – V.109. – P.3479–3511.
- [141] Weidenbruch M., Some recent advances in the chemistry of silicon and its homologues in low coordination states. // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V.646. – P.39–52.
- [142] Álvarez-Rodríguez L., Cabeza J.A., García-Álvarez P., Polo D. The transition-metal chemistry of amidinosilylenes, -germylenes and -stannylenes. // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V. 300. – P.1–28.
- [143] Bartolin V, Kavara A., Kampf J., Holl M. M. B. Tin-mediated CH activation and cross-coupling in a single flask. // *Organometallics.* – 2006. – V.25. – P. 4738–4740.
- [144] Matioszek D., Ojo W. S., Cornejo A., Katir N., El Ezzi M., Le Troedec M., Martinez H., Gornitzka H., Castel A., Nayral C., Delpech F. From rational design of organometallic precursors to optimized synthesis of core/shell Ge/GeO₂ nanoparticles. // *Dalton Trans.* – 2015. – V.44. – P.7242–7250.
- [145] Huang M., Kireenko M.M., Zaitsev K.V., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Howard J.A.K., Zabalov M.V., Lermontova E.K., Sundermeyer J., Linder T., Karlov S.S., Zaitseva G.S. Stabilized germylenes based on dialkanolamines: synthesis, structure, chemical properties. // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V.706–707. – P.66–83.
- [146] Boyle T.J., Pratt H.D., Ottley L.A.M., Alam T.M., McIntyre S.K., Rodriguez M.A., Farrell J., Campana C.F. Homo- and heterometallic complexes of tetra-(di-substituted hydroxybenzyl)-N,N -ethylenediamine derivatives. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V.48. – P. 9191–9204.
- [147] Agustin D., Rima G., Gornitzka H., Barrau, J. Stable heterocyclic (Schiff base) divalent Group 14 element species M-O-Schiff base-O (M=Ge, Sn, Pb). // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V.592. – P.1–10.
- [148] Gericke R., Wagler J. Molecular structures of Sn(II) and Sn(IV) compounds with di-, tri- and tetramethylene bridged salen* type ligands. // *Main Group Met. Chem.* – 2014. – V.37. – P.1–9.

- [149] Jing H., Edulji S.K., Gibbs J.M., Stern C.L., Zhou H., Nguyen S.T. (Salen)tin complexes: syntheses, characterization, crystal structures, and catalytic activity in the formation of propylene carbonate from CO₂ and propylene oxide. // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 4315–4327.
- [150] Veith M., Mathur C., Huch V. New heterosiloxanes of bivalent Group 14 elements and their reactions with [Mo(CO)₆]: crystal structures of [$\{M(\mu\text{-O}Bu^t)(OSiPh_3)\}_2$] (M=Ge or Sn) and [$\{Sn(\mu\text{-O}Bu^t)(OSiPh_3)\}_2 Mo(CO)_5$]. // *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* – 1997. – P.995–1000.
- [151] Brusylovets O., Yrushnikov O., Naumova D., Klishin N., Rusanov E. (N,N,N',N'-Tetra-methylethylenediamine- κ N)bis(2,4,6-trimethylphenolato- κ O)germanium(II). // *Acta Crystallogr. Sect. E.* – 2012. – V.68. – P. m296.
- [152] Gynane M.J.S., Harris D.H., Lappert M.F., Power P.P., Riviere P., Riviere-Baudet M., J. Subvalent Group 4B metal alkyls and amides. The synthesis and physical properties of thermally stable amides of germanium(II), tin(II), and lead(II). // *Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1977. – P. 2004–2009.
- [153] Iovkova-Berends L., Berends T., Zöllner T., Bradtmöller G., Herres-Pawlis S., Jurkschat K. Tin(II) and Tin(IV) compounds with scorpion-shaped ligands – intramolecular N→Sn vs. intermolecular O→Sn coordination. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – P. 3191–3199.
- [154] Cabeza J.A., García-Álvarez P., Pérez-Carreño E., Polo D. Conversion of a Monodentate Amidinate–Germylene Ligand into Chelating Imine–Germanate Ligands (on Mononuclear Manganese Complexes). // *Inorg. Chem.* – 2014. – V.53. – P. 8735–8741.
- [155] Filippou A.C., Chakraborty U., Schnakenburg G. Rhenium–germanium triple bonds: syntheses and reactions of the germlyidyne complexes mer-[X₂(PMe₃)₃Re≡Ge-R] (X=Cl, I, H; R=meta-phenyl). // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P. 5676–5686.
- [156] Porter L.C., Reid A.H., Fackler J.P. Structure of bromopentacarbonylrhenium(I). // *Acta Crystallogr. Sect. E.* – 1992. – V.48. – P. 908–909.
- [157] Zaitseva G. S., Siggelkow B. A., Karlov S. S., Pen'kovoy G. V., Lorberth J. Synthesis and characterization of 1-Allyl-3,7,10-trimethylgermatrane and 1-Allylazagermatranes. // *Z. Naturforsch.* – 1998. – V.53b. – P.1255– 1258.

- [158] Koecher J., Lehnig M., Neumann W. P. Chemistry of heavy carbene analogues R_2M ($M = Si, Ge, Sn$). 12. Concerted and nonconcerted insertion reactions of the germylene Me_2Ge into the carbon-halogen bond. // *Organometallics*. – 1988. – V.7. – P.1201–1207.
- [159] 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. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – P.3712–3724.
- [160] Protchenko A. V., Birjkumar K. H., Dange D., Schwarz A. D., Vidovic D., Jones C., Kaltsoyannis N., Mountford P. and Aldridge S. A stable two-coordinate acyclic silylene. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V.134. – P.6500–6503.
- [161] Selina A. A., Karlov S. S. and Zaitseva G. S. Metallocenes of group 14 elements. 1. Derivatives of silicon and germanium. (Review). // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2006. – V.42(12). – P.1518–1556.
- [162] Zaitsev K.V., Piskun Y.A., Oprunenko Y.F., Karlov S.S., Zaitseva G.S., Vasilenko I.V., Churakov A.V., Kostjuk S.V. Controlled ring-opening homo- and copolymerization of ϵ -caprolactone and D,L-lactide by iminophenolate aluminum complexes: an efficient approach toward well-defined macromonomers. // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 2014. – V.52. – P.1237–1250.
- [163] Шугалей И. В., Гарабаджиу А. В., Илюшин М. А., Судариков А. М. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы. // *Экологическая химия*. – 2012. – Т. 21(3). – С. 172–186.
- [164] Emig N., Nguyen H., Krautscheid H., Réau R., Cazaux J., Bertrand G. Neutral and cationic tetracoordinated aluminum complexes featuring tridentate nitrogen donors: synthesis, structure, and catalytic activity for the ring-opening polymerization of propylene oxide and (D,L)-lactide. // *Organometallics*. – 1998. – V. 17 (16). – P. 3599–3608.
- [165] Nelson S. G., Peelen T. J., Wan Z. Catalytic asymmetric acyl halide-aldehyde cyclocondensations. A strategy for enantioselective catalyzed cross aldol reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121 (41). – P. 9742–9743.
- [166] Lowes T. A, Ward B. D., Whannel R.A, Dubberley S. R., Mountford P. A new diamidoamine ligand based on three-carbon atom “arms”: synthesis, structures and polymerisation

capability of zirconium derivatives of $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2$. // *Chem. Commun.* 2005. – V.1. – P.113–115.

[167] Nelson S. G., Kim B. K., Peelen T. J. Lewis acidity expressed in neutral electron-rich aluminum(III) complexes: an example of ligand-defined catalysis. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V.122(38). – P.9318–9319.

[168] Hutchison A. R., Mitra A., Atwood D. A. The four coordinate geometric parameter: A new quantification of geometry for four coordinate aluminum and gallium. // *Main Group Chem.*, 2005. – V.4. – P.187–200.

[169] Nakayama Y., Watanabe K., Ueyama N., Nakamura A., Harada A., Okuda J. Titanium complexes having chelating diaryloxo ligands bridged by tellurium and their catalytic behavior in the polymerization of ethylene. // *Organometallics*. – 2000. – V.19. – P. 2498–2503.

[170] Takashima Y., Nakayama Y., Watanabe K., Itono T., Ueyama N., Nakamura A., Yasuda H., Harada A. Polymerizations of cyclic esters catalyzed by titanium complexes having chalcogen-bridged chelating diaryloxo ligands. // *Macromolecules*. – 2002. – V.35. – P.7538–7544.

[171] Takashima Y., Nakayama Y., Hirao T., Yasuda H., Harada A. Bis(amido)titanium complexes having chelating diaryloxo ligands bridged by sulfur or methylene and their catalytic behaviors for ring-opening polymerization of cyclic esters. // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – V.689. – P.612–619.

[172] Cherepakhin V.S., Zaitsev K.V., Oprunenko, Y.F. Churakov A.V., Lermontova E.K., Zaitseva G.S., Karlov S.S. Titanium (IV) complexes based on tridentate N,N,O ligands – synthesis, structure, and thermal decomposition // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – P. 5903–5912.

[173] Pandey A., Gupta V.D., Nöth H. Synthesis and solid-state characterization of isopropoxy carboxylate clusters of Ti(IV). // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – P. 1351–1357.

[174] Mehrotra R.C., Singh A., Sogani S. Homo- and hetero-metallic alkoxides of group 1, 2, and 12 Metals. // *Chem. Soc. Rev.* – 1994. – V.23. – P. 215–225.

[175] Marchetti F., Pampaloni G., Zacchini S. The reactivity of molybdenum pentachloride with ethers: routes to the synthesis of MoIVCl₄ adducts, Mo(v) chlorido-alkoxides and Mo(v) oxydochlorides. // *Dalton Trans.* – 2013. – V.42. – P.15226–15234.

- [176] Dwyer P. N., Puppe L., Buchler J. W., Scheidt W. R. Molecular stereochemistry of (α,γ -dimethyl- α,γ - dihydrooctaethylporphinato)oxotitanium(IV). // *Inorg. Chem.* – 1975. – V.14. – P. 1782–1785.
- [177] Guillard R., Latour J., Lecomte C., Marchon J., Protas J., Ripoll D. Peroxotitanium(IV) porphyrins. Synthesis, stereochemistry, and properties. // *Inorg. Chem.* – 1978. – V.17. – P.1228–1237.
- [178] Crescenzi R., Solari E., Floriani C., Chiesi-Villa A., Rizzoli C. Binding of a *meso*-octaethyl tris(pyrrole)-mono(pyridine) ligand to titanium(III) and titanium(IV): A monomeric titanium(IV) oxo bis(pyridine)-bis(pyrrole) complex derived from the C-O bond cleavage of carbon monoxide. // *Organometallics.* – 1996. – V. 15. – P. 5456–5458.
- [179] Crescenzi R., Solari E., Floriani C., Re N., Chiesi-Villa A., Rizzoli C. Metal-porphyrinogen organometallic chemistry: the intramolecular reactivity of η^2 -acyls bonded to titanium(IV)-*meso*-octaethyl mono(pyridine)-tris(pyrrole) and to vanadium(III)-*meso*-octaethyl bis(pyridine)-bis(pyrrole) macrocycle. // *Organometallics.* – 1999. – V.18. – P. 606–618.
- [180] Hsu S., Chang J., Lai C., Hu C., Lee H. M., Lee G., Peng S., Huang J. Terminal titanium-ligand multiple bonds. Cleavages of C=O and C=S double bonds with Ti imido complexes. // *Inorg. Chem.* – 2004. – V.43. – P. 6786–6792.
- [181] Hanna T. E., Lobkovsky E., Chirik P. J. Dihydrogen and silane addition to base-free, monomeric bis(cyclopentadienyl)titanium oxides. // *Inorg. Chem.* – 2007. – V.46. – P. 2359 – 2361.
- [182] Smith M. R., Matsunaga P. T., Andersen R. A. Preparation of Monomeric $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{VO}$ and $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ti}(\text{O})(\text{L})$ and Their Decomposition to $(\text{Me}_5\text{C}_5)_4\text{M}_4(\mu\text{-O})_6$. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V.115. – P.7049–7050.
- [183] Nguyen T. T., Kortman G. D., Hull K. L. Synthesis, cycloaddition, and cycloreversion reactions of mononuclear titanocene-oxo complexes. // *Organometallics.* – 2016. – V.35. – P. 1713–1725.
- [184] Hill J. E., Fanwick P. E., Rothwell I. P. Isolation and characterization of $\text{Ti}(\text{O})(\text{OAr}-2,6\text{Pr}^i_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_4-4\text{NC}_4\text{H}_8)_2(\text{OAr})-2,6\text{Pr}^i_2 = 2,6$ -diisopropylphenoxide; $\text{NC}_5\text{H}_4-4\text{NC}_4\text{H}_8 = 4$ -Pyrrolidinopyridine): A mononuclear aryloxide compound containing a terminal titanium(IV)-oxo Group. // *Inorg. Chem.* – 1989. – V.28. – P. 3602–3604.
- [185] Bodner A., Jeske, P., Weyhermüller T., Wieghardt, K., Dubler, E. Schmalle, H., Nuber, B. Mono- and dinuclear titanium(III)/titanium(IV) complexes with 1,4,7-trimethyl- 1,4,7-triazacyclononane (L). Crystal structures of a compositionally disordered green and a blue form

- of [LTiCl₃]. Structures of [LTi(O)(NCS)₂], [LTi(OCH₃)Br₂](C₁₀O₄), and [L₂Ti₂(O)₂F₂(μ-F)](PF₆). // *Inorg. Chem.* – 1992. – V.31. – P.3737–3748.
- [186] Jeske, P., Haselhorst, G., Weyhermüller, T., Wieghardt, K., Nuber, B. Synthesis and characterization of mononuclear octahedral titanium (IV) complexes containing Ti=O, Ti(O₂), and Ti(OCH₃)_x, (x = 1-3) structural units. // *Inorg. Chem.* – 1994. – V.33. – P. 2462–2471.
- [187] Hagadorn J. R. and Arnold J. Preparation of complexes containing Ti=E, Ti₂(μ-E)₂, and Ti(η²-E₂) (E=O, S) functionalities from a reactive titanium dinitrogen complex. // *Inorg. Chem.* – 1997. – V.36. – P.2928–2929.
- [188] Tinoco A. D., Thomas H. R., Incarvito C. D., Saghatelian A. and Valentine A. M.. Cytotoxicity of a Ti(IV) compound is independent of serum proteins. // *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* – 2012. – V.109. – P.5016–5021.
- [189] Konarev D. V., Kuzmin A. V., Faraonov M. A., Ishikawa M., Khasanov S. S., Nakano Y., Otsuka A., Yamochi H., Saito G. and Lyubovskaya R. N. Synthesis, structures, and properties of crystalline salts with radical anions of metal-containing and metal-free phthalocyanines. // *Chem.–Eur. J.* – 2015. – V. 21. – P. 1014–1028.
- [190] Nikiforov G. B., Roesky H. W., Magull J., Labahn T., Vidovic D., Noltemeyer M., Schmidt H. and Hosmane N. S. Synthesis and investigation of the stability of Ti(III) β-diketiminato complexes. Structure of the tetrameric non-metallocene titanium fluoride complex (L₂)₄Ti₄F₆O₂ 2toluene supported by the β-diketiminato ligand. // *Polyhedron.* – 2003. – V.22. – P.2669–2681.
- [191] Sunada Y., Sue T., Matsumoto T. and Nagashima H. Titanium(IV) phosphinoamide as a unique bidentate ligand for late transition metals II: Ti-Ru heterobimetallics bearing a bridging chlorine atom. // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V. 691. – P.3176–3182.
- [192] Godemann C., Barsch E., Spannenberg A., Ludwig R. and Beweries T. Synthesis and characterisation of bridged titanocene oxido complexes and their reactions with water. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – P. 4068–4072.
- [193] Ito S., Ito T., Makihata D., Ishii Y., Saito Y. and Oba T. Titanylation and vanadylation of highly π-conjugated porphyrins. // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – V.55. – P.4390–4394.
- [194] Dong S., Bao C., Tian H., Yan D., Geng Y. and Wang F. ABAB-Symmetric tetraalkyl titanyl phthalocyanines for solution processed organic field-effect transistors with mobility approaching 1 cm² V⁻¹s⁻¹ // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 1165–1169.
- [195] Kisko J. L., Hascall T. and Parkin G. Multiple bonding of titanium and vanadium to the

- heavier chalcogens: syntheses and structures of the terminal selenido and tellurido complexes $[\eta^4\text{-Me}_8\text{taa}]_2\text{M}=\text{E}$ (M=Ti, V; E=Se, Te). // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V.119. – P.7609–7610.
- [196] Liu Q. and Zhou Z.. Monomeric peroxo titanate coordinated with cyclohexanediaminetetraacetate: towards the active oxygen species of the Ti(IV) site hosted in the titanium silicalite catalyst TS-1. // Polyhedron. – 2012. – V.35. – P. 1–6.
- [197] Seikel E., Oelkers B. and Sundermeyer J. Axial functionalization of sterically hindered titanium phthalocyanines. // Inorg. Chem. – 2012. – V.51. – P. 2709–2717.
- [198] Esser P. E., Englert U. and Keim W. Syntheses and photochemistry of fluorinated and chlorinated titanium porphyrinates: Crystal structure of oxotitanium *meso*-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrinate. // Chem. Ber. – 1996. – V.129. – P. 833–836.
- [199] Seikel E., Grau M., Käsmarker R., Oelkers B., Sundermeyer J. Synthesis and crystal structure of novel, soluble titanyl phthalocyanines. // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – V.374. – P.119–126.
- [200] Solowey D.P., Kurogi T., Manor B.C., Carroll P.J. and Mindiola D.J. Metallo-Wittig chemistry of an alkylidene to form a terminal titanium oxo complex.// Dalton Trans. – 2016. – V.45. – P.15894–15901.
- [201] Stauber J.M. and Cummins C.C. Terminal titanyl complexes of tri- and tetrametaphosphate: synthesis, structures, and reactivity with hydrogen peroxide. // Inorg. Chem. –V.56(5). – P.3022–3029.
- [202] Polaa S., Subburua M., Gujab R., Muga V. and Taoc Y. New Photocatalyst for Allylic aliphatic C-H Bond Activation and degradation of organic pollutants: Schiff's base Ti(IV) complexes. // RSC Adv. –2015. –V.5. – P.58504–58513.
- [203] Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. Complexes of Mg, Ca and Zn as homogeneous catalysts for lactide polymerization. // Dalton Trans. – 2009. – P. 4832–4846.
- [204] Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; Williams, C. K. Biocompatible initiators for lactide polymerization. // Polymer Reviews. – 2008. – V.48. – P.11–63.
- [205] Chamberlain B.M., Cheng M., Moore D.R., Ovitt T.M., Lobkovsky E.B., and Coates G.W. Polymerization of lactide with zinc and magnesium β -diiminate complexes: stereocontrol and mechanism. // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V.123. – P.3229–3238.

- [206] Zhang C., Wang Z.-X. Aluminum and zinc complexes supported by functionalized phenolate ligands: synthesis, characterization and catalysis in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and rac-lactide. // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V.693. – P.3151–3158.
- [207] Bouyhayi M., Sarazin Y., Casagrande Jr O.L. and Carpentier J.-F. Aluminum, calcium and zinc complexes supported by potentially tridentate iminophenolate ligands: synthesis and use in the ring-opening polymerization of lactide. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2012. – V.26. – P. 681–688.
- [208] Nimitsiriwat N., Gibson V.C., Marshall E.L., Takolpuckdee P., Tomov A.K., White A.J.P., Williams D.J., Elsegood M.R.J., and Dale S.H. Mono- versus bis-chelate formation in triazenide and amidinate complexes of magnesium and zinc. // *Inorg. Chem.* – 2007. – V.46(23). – P.9988–9997.
- [209] Abbina S. and Du G. Zinc-catalyzed highly isoselective ring-opening polymerization of rac-Lactide. // *ACS Macro Lett.* – 2014. – V.3. – P. 689–692.
- [210] Thevenon A., Romain C., Bennington M.S., White A. J. P., Davidson H. J., Brooker, and Williams C. K. Dizinc Lactide Polymerization Catalysts: Hyperactivity by Control of Ligand Conformation and Metallic Cooperativity. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P.1–7.
- [211] Gerling K. A., Rezayee N. M., Rheingold A. L., Green D. B. and Fritsch J. M.. Synthesis and structures of bis-ligated zinc complexes supported by tridentate ketoimines that initiate L-lactide polymerization. // *Dalton Trans.* – 2014. – V.43. – P.16498–16508.
- [212] Kolesnikov S. P., Rogozhin I. S. and Nefedov O. M. Preparation of complex of germanium dichloride with 1,4-dioxane. // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*. – 1974. – V.23. – P.2297–2298.
- [213] Harris D.H. and Lappert M.F. Monomeric, volatile bivalent amides of group IV_B elements, $M(NR^1)_2$ and $M(NR^1R^2)_2$ ($M=Ge, Sn, \text{ or } Pb$; $R^1=Me_3Si, R^2=Me_3C$). // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1974. – V.21. – P. 895–896.
- [214] R. R. Schrock, J. Lee, L. Liang, W. M. Davis. The Synthesis and structures of tantalum complexes that contain a triamido or a diamidoamine ligand. // *Inorg. Chem. Acta.* – 1998. – V.70. – P. 353–362.

- [215] Cochran F.V., Bonitatebus P.J., Jr., and Schrock R. Molybdenum, tungsten, and rhenium d^2 complexes that contain the $[(C_6F_5NCH_2CH_2)_2NMe]_2$ - ligand. // *Organometallics*. – 2000. – V.19. – P. 2414–2416.
- [216] Lermontova E. Kh., Huang M. M., Churakov A. V., Howard J. A. K., Zabalov M. V., Karlov S. S., Zaitseva G. S. Novel derivatives of hypervalent germanium: synthesis, structure, and stability. // *Dalton Trans.* – 2009. – V.24. – P.4695–4702.
- [217] Bochmann M., Bwembya G., Webb K.J. Arene chalcogenato complexes of zinc and cadmium. // *Inorg. Synth.* – 1997. – V.31. – P.19–24.
- [218] Corey E. J., Chaykovsky M. Dimethyloxosulfonium methylide $((CH_3)_2SOCH_2)$ and dimethylsulfonium methylide $((CH_3)_2SCH_2)$. Formation and application to organic synthesis. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – V.87. – P.1353–1363.
- [219] Kochnev A.I., Oleynik I.I., Oleynik I.V., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A. Synthesis of salicylaldehydes bearing bulky substituents in the positions 3 and 5. // *Russ. Chem. Bull.* – 2007. – V. 6. – P. 1084–1088.
- [220] Rode T., Breitmaier E.. A new synthesis of 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine by coupling of 2-bromo-6-methylpyridine with Raney-Nickel as reagent. // *Synthesis*. – 1987. – P.574–575.
- [221] Martin A.E., Ford T.M., Bulkowski J.E. Synthesis of selectively protected tri- and hexaamine macrocycles. // *J. Org. Chem.* – 1982. – V. 47(3). – P. 412–415.