

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель:

Карлов Сергей Сергеевич
доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Брегадзе Владимир Иосифович
доктор химических наук, профессор
ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук», заведующий лабораторией алюминий- и борорганических соединений

Ковалев Владимир Васильевич
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова», главный научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа

Приходченко Петр Валерьевич
доктор химических наук
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской Академии Наук», заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе

Защита диссертации состоится 20 декабря 2017 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.01 Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

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

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: [http://istina.msu.ru/dissertations/...](http://istina.msu.ru/dissertations/)

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.02.01
доктор химических наук, профессор



Магдесиева Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 продолжаются 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 электронной пары на металлический центр, часто являются эффективными инициаторами полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров. 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 инициирования полимеризации, особое внимание привлекают производные ряда металлов. В первую очередь, это тетрилены – тяжелые аналоги карбенов, в особенности станнилены, даже несмотря на относительно высокую токсичность производных олова. Сравнительно недавно было показано, что тридентатные и тетрадентатные аминокдиспирты 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 аминокдиспирты 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 полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров.

Научная новизна работы

Синтезированы и структурно исследованы тетрилены на основе аминокисфенолов; с привлечением методов ЯМР спектроскопии и РСА 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 бипиридил-содержащих 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-лактола 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 и 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 координационного полиэдра 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 гомолептических и гетеролептических комплексов цинка на основе пиридинсодержащих моноспиртов.

Показано, что комплексы олова на основе диэтилентриаминов, а также аминокисфенольные 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.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 14-13-01456, РФФИ 12-03-90020, РФФИ 12-03-00206-а, гранта президента РФ МД-3634.2012.3

Положения, выносимые на защиту

Использование реакции ароксидеаминирования и переаминирования для синтеза новых стабильных гермиленов, станниленов, плюмбиленов на основе замещенных аминокисфенолов и диэтилентриаминов, исследование реакционной способности полученных тетриленов в реакции внедрения по связи C–Br.

Образование силилена в реакции восстановления дибромсилана на основе аминокисфенола 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 их структуры с помощью ЯМР спектроскопии и РСА.

Исследование полученных комплексов олова, алюминия, титана и цинка на основе аминокисфенолов, диалкилентриаминов, пиридинсодержащих моноспиртов, пиридин- и бипиридилсодержащих диспиртов в полимеризации L-лактида и ε-капролактона.

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 РФФИ «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 российских и международных научных конференциях.

Объем и структура диссертационной работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез лигандов

В наибольшей степени пространственное и электронное строение комплекса металла определяет лигандное окружение. Варьирование строения лиганда позволяет управлять как геометрией координационного полиэдра, так и эффективным зарядом атома металла. Безусловно, каждый металл в зависимости от степени окисления и радиуса атома требует лиганды определенного дизайна. В данной работе были использованы лиганды NO-, ONO-, ONNO- и NNN- типов. К соединениям NO- типа, которые в дальнейшем были использованы для получения комплексов Zn, относятся пиридинсодержащие моноспирты, представляющие собой моноанионные бидентатные лиганды. К соединениям ONO- типа, которые в дальнейшем были использованы для получения комплексов Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Al, Ti относятся аминобисфенолы и пиридинсодержащие диспирты. Соединения ONNO- типа представлены в данной работе аминобисфенолом, который содержит дополнительную донорную группу, а также 2,2'-бипиридилсодержащим 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 Ge^{2+} , Sn^{2+} , Al, Zn. На рисунке 1 приведены структуры использованных пиридинсодержащих спиртов.

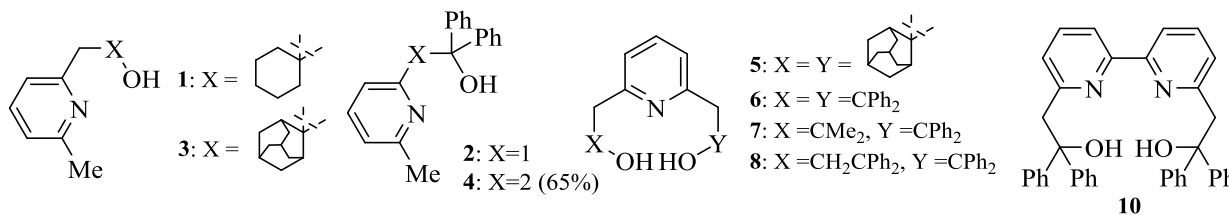


Рисунок 1

Соединение 4 является новым. Общая стратегия синтеза этих производных – литиирование 2,6-лутидина с последующей реакцией с электрофильным углеродным центром (кетон, оксидан), для соединений 5–8, 10 процедура проводится два раза. Строение соединений 8 и 10 в твердой фазе изучено методом РСА. Структура 8 – редкий пример молекулы без хиральных центров, кристаллизующейся в пространственной группе P1. Оба производных характеризуются наличием только внутримолекулярных водородных связей N→H–O типа и отсутствием межмолекулярных связей O→H–O типа. Согласно данным литературы (всего 3 производных, изученных методом РСА) и нашим данным присутствие ароматических групп при атоме углерода группы C–OH в подобных спиртах препятствует возникновению межмолекулярных водородных связей.

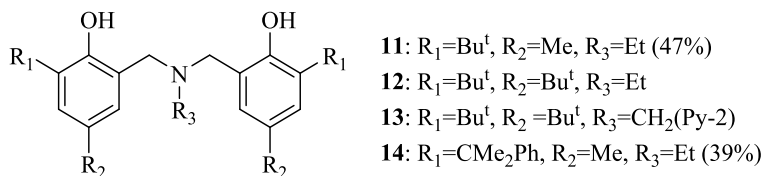


Рисунок 2

производным является реакция Манниха: кипячение водно-метанольного (в случае 14 – водного) раствора органического амина, формальдегида и соответствующего фенола. На рисунке 3 представлены использованные в работе диалкилентриамины. Лиганды 16, 17 и

На рисунке 2 представлены использованные в работе аминобисфенолы 11–14 (соединения 11 и 14 ранее не описаны). Общим синтетическим подходом к этим

24 являются новыми. 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). Известный ранее дитозильный лиганд **22** был получен при раскрытии трехчленного цикла тозилазиридина действием бензиламина.

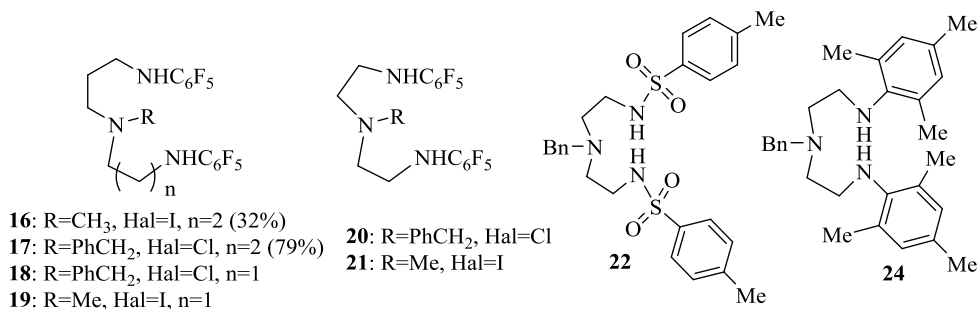


Рисунок 3

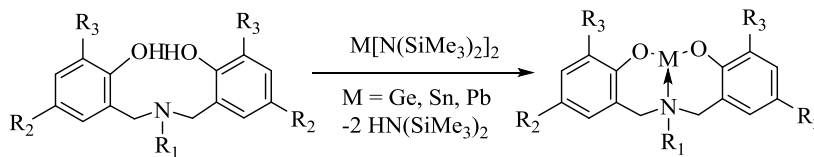
Важным преимуществом всех использованных в работе лигандов оказывается возможность варьирования заместителей при атомах азота, связывающихся с атомом металла в комплексе, и атомах углерода в непосредственной близости от атома металла. Варьирование электронной природы этих заместителей позволяет до определенной степени управлять эффективным зарядом на атоме металла, а использование заместителей достаточного объема позволяет в ряде случаев зафиксировать мономерную структуру комплекса.

2. 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. В последнее время перспективы исследований этих «тяжелых аналогов карбенов» связываются с их использованием в качестве лигандов в комплексах с переходными металлами, а также как инициаторов ROP. Ранее эти производные считались нестабильными молекулами. В настоящее время ясно, что стабилизацию электрононенасыщенного центра можно осуществить как при введении в группы, связанные с атомом металла, инертных объемистых заместителей, затрудняющих подход к реакционному центру молекулы, так и за счет донирования электронной плотности неподеленных электронных пар заместителя на вакантную орбиталь атома металла.

2.1. Гермилены, станилены и плумбилены на основе ONO-координирующих лигандов

Удивительно, но аминокислоты – лиганды, давно и прочно вошедшие в химию элементов как главных, так и побочных подгрупп Периодической системы, практически не были использованы для синтеза тетриленов. Одним из наиболее удобных методов синтеза M(OR)₂ (M = Ge, Sn, Pb) является реакция алкоксидеаминирования [(Me₃Si)₂N]₂M соответствующими спиртами. Соответствующие гермилены **25–28**, станилены **29–32** и плумбилены **33–35** (все соединения являются новыми) были синтезированы с удовлетворительными выходами при обработке тетриленов Лапперта лигандами **11–14** в толуоле при комнатной температуре или небольшом охлаждении (Уравнение 1).



- 25:** R₁ = Et, R₂ = Me, M = Ge (70%)
26: R₁ = Et, R₂ = Bu^t, M = Ge (42%)
27: R₁ = CH₂(Py-2), R₂ = Bu^t, M = Ge (87%)
28: R₁ = Et, R₂ = Me, R₃ = Me₂PhC, M = Ge (76%)
29: R₁ = Et, R₂ = Me, M = Sn (54%)
30: R₁ = Et, R₂ = Bu^t, M = Sn (64%)
31: R₁ = CH₂(Py-2), R₂ = Bu^t, M = Sn (67%)
32: R₁ = Et, R₂ = Me, R₃ = Me₂PhC, M = Sn (60%)
33: R₁ = Et, R₂ = Me, M = Pb (78%)
34: R₁ = Et, R₂ = Bu^t, M = Pb (79%)
35: R₁ = CH₂(Py-2), R₂ = Bu^t, M = Pb (74%)

Уравнение 1

Соединения были охарактеризованы данными ¹H, ¹³C и ¹¹⁹Sn (для станниленов) ЯМР спектроскопии, а их состав подтвержден данными элементного анализа и в некоторых случаях ESI-HRMS. Протоны метиленовых групп NCH₂Ar 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 (-CH₂)NR¹ и атомом элемента 14 группы. Основным структурным вопросом для синтезированных в ходе данной работы тетриленов является степень их олигомерности как в растворе, так и в твердой фазе. В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C тетриленов **25–35** на основе аминокислот наблюдается один набор сигналов для двух симметричных фрагментов CH₂ArO, что подразумевает эквивалентность обеих CH₂ArO 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 (см. ниже) соединение **27** мономерно (причем отсутствует возможный внутримолекулярный контакт Ge←N_{Py}).

Для станниленов **29, 30, 31, 32** в растворе C₆D₆ были определены химические сдвиги ¹¹⁹Sn: -420.4, -422.7, -514.3 и -448.54 м.д., соответственно. Предпоследнее значение определено для станнилена, содержащего в молекуле пиридиновое кольцо (**31**). Базируясь на данных литературы, можно заключить, что в растворе дейтеробензола станнилены **29, 30** и **32** мономерны, а атом олова трикоординирован в **29, 30, 32** и тетракоординирован в **31** за счет образования связи Sn←N_{Py} (в пользу этого свидетельствуют данные РСА (см. ниже), согласно которым станнилен **29** мономерен в твердой фазе). Мы также изучили спектры ¹¹⁹Sn для **29** в ДМСО-d₆ и в пиридине-d₅. Значения химических сдвигов ¹¹⁹Sn в станнилене **29** в растворе ДМСО-d₆ составляют -490.8 м.д., в растворе пиридина-d₅: -482.4 м.д., соответственно, то есть находятся в более сильном поле, что также подтверждает вывод о мономерности **29** в дейтеробензоле. В системе станнилен **29**: донорный растворитель комплексы вида R₂Sn←основание (координационное число атома олова = 4) могут существовать в быстром равновесии с мономерными частицами R₂Sn (координационное число атома олова = 3). Что касается плюмбиленов **33–35**, то имеющихся данных недостаточно для надежного определения степени олигомерности этих соединений в растворе.

Структура в твердой фазе гермилена **27** (Рисунок 4) и станниленов **29** (Рисунок 5) и **31** (Рисунок 6) были исследованы методом РСА.

В **27** координационный полиэдр атома германия представляет собой искаженный тетраэдр, где неподеленная электронная пара атома Ge занимает одно координационное место. Значения углов O–Ge–O и N–Ge–O (~90–97°) указывают на значительный s-характер этой пары в **27**. Возможная внутримолекулярная связь между атомом азота пиридинового кольца и атомом германия не образуется. По-видимому, отсутствие второго взаимодействия Ge←N_{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 Ge←N представляет собой классическое донорно-акцепторное взаимодействие, не оказывающее заметное влияние на две ковалентные связи Ge–O: *d*(Ge–O) в **27** близки к расстояниям, найденным ранее в мономерном диалкоксигермане (Ge[OC(*t*-Bu)₃]₂ (1.83(1) Å)), где координационное число атома Ge равно 2. Аналогичные структурные характеристики найдены для станилена **29**, который также мономерен в твердой фазе. В отличие от **27** и **29**, координационное число атома олова в **31** 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 для образования дополнительного взаимодействия между атомом азота пиридина и атомом олова, чем атом германия в структурно схожем гермилене **27**, из-за большего радиуса и более

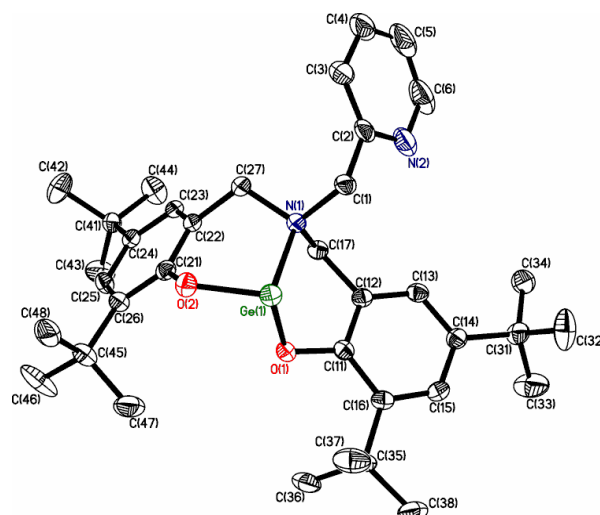


Рисунок 4. Молекулярная структура **27**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)–O(2) 1.8516(13), Ge(1)–O(1) 1.8607(13), Ge(1)–N(1) 2.1614(15), O(2)–Ge(1)–O(1) 97.61(6), O(2)–Ge(1)–N(1) 93.29(6), O(1)–Ge(1)–N(1) 90.47(6).

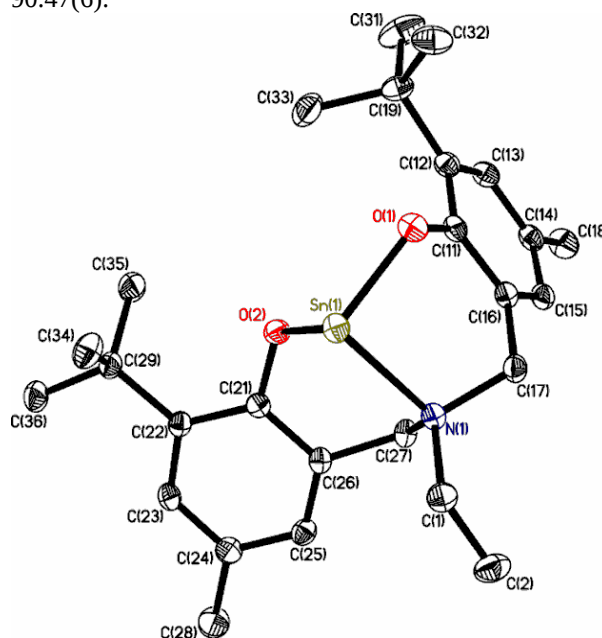
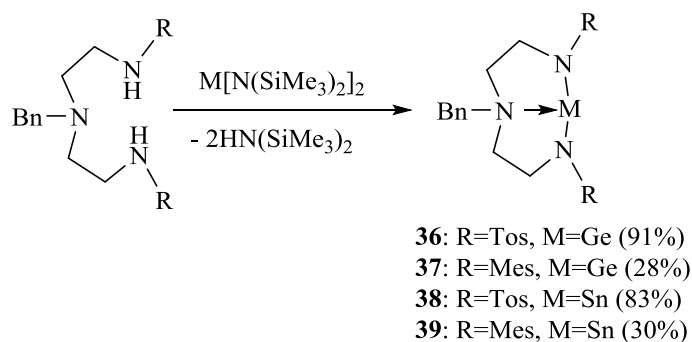


Рисунок 5. Молекулярная структура **29**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)–O(1) 2.0395(10), Sn(1)–O(2) 2.0693(10), Sn(1)–N(1) 2.3155(12), O(1)–Sn(1)–O(2) 95.36(4), O(1)–Sn(1)–N(1) 88.26(4), O(2)–Sn(1)–N(1) 85.52(4).

электроположительного характера атома олова по сравнению с германием. Координационный полиэдр 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. Сравнение длин связей Sn–O и Sn–N(CH₂)₃ в **29** и **31** показывает некоторое увеличение длин связей в **31** по сравнению с **29** за счет присутствия в **31** слабого дополнительного взаимодействия Sn←N_{py}.

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

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



Уравнение 2

были охарактеризованы таким набором методов, как ¹H, ¹³C и ¹¹⁹Sn (для станиленов) ЯМР спектроскопии (см. ниже), а их состав подтвержден данными элементного анализа. Триазатетрилены **36–39** в растворе, по-видимому, мономерны. В пользу мономерности станиленов **38** и **39** свидетельствуют значения химических сдвигов ¹¹⁹Sn: в **38** – -257.25 м.д. (CDCl₃), в **39** – 32.62 м.д. (CDCl₃).

2.3. Реакционная способность тетриленов на основе аминобисфенолов

Хорошо известно, что тетрилены обладают высокой реакционной способностью: эти производные вступают в реакции внедрения по σ-связи, в реакции [1+n]-циклоприсоединения, а также в реакции лигандного обмена в комплексах переходных металлов. Однако скорости реакций зависят от стерической доступности низковалентного центра и от его электронодефицитности. При взаимодействии гермилена **25** с Re(CO)₅Br (Уравнение 3) с умеренным выходом образуется комплекс **40**, структура которого изучена методом РСА (Рисунок 7). Подобные комплексы достаточно редки: **40** – третий пример

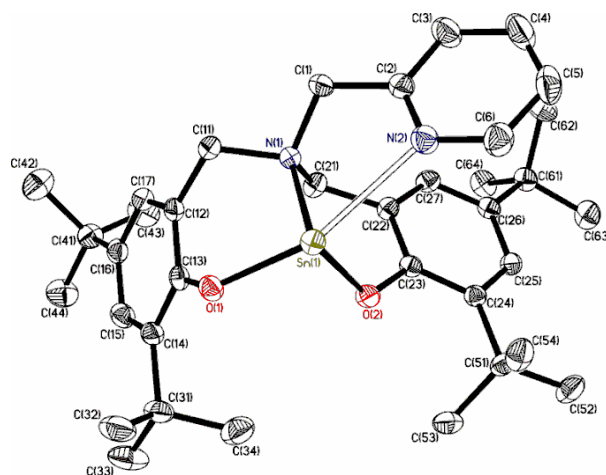
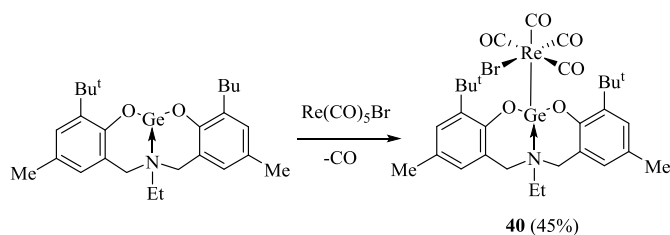


Рисунок 6. Молекулярная структура **31**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)–O(2) 2.0415(13), Sn(1)–O(1) 2.1136(13), Sn(1)–N(1) 2.3192(15), Sn(1)–N(2) 2.7059(17), O(2)–Sn(1)–O(1) 91.85(5), O(2)–Sn(1)–N(1) 85.62(5), O(1)–Sn(1)–N(1) 84.38(5), O(2)–Sn(1)–N(2)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

Четыре новых тетрилена **36–39** на основе триаза лигандов **22** и **24** были получены при взаимодействии **22** и **24** с гермиленом и станиленом Лапперта (Уравнение 2). Выход соединений на основе лиганда **22** заметно выше, что объясняется более высокой кислотностью Н–Н протона в лиганде **22**, по сравнению с аналогичной в лиганде **24**. Соединения



Уравнение 3

комплекса рения, содержащего связь рений-германий. Следует отметить, в отличие от ранее описанных гермилиденовых комплексов, связь $\text{Re}=\text{Ge}$ представляет собой дативную связь. 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 $\text{Ge}-\text{O}$ и $\text{Ge}-\text{N}$ в **40** заметно короче аналогичных расстояний в свободном гермиле **27**, благодаря донированию свободной электронной пары атома германия на вакантную орбиталь атома рения. Химическое поведение гермилена **25** было изучено также на примере реакций с ZnEt_2 и AlMe_3 (Уравнение 4). 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).

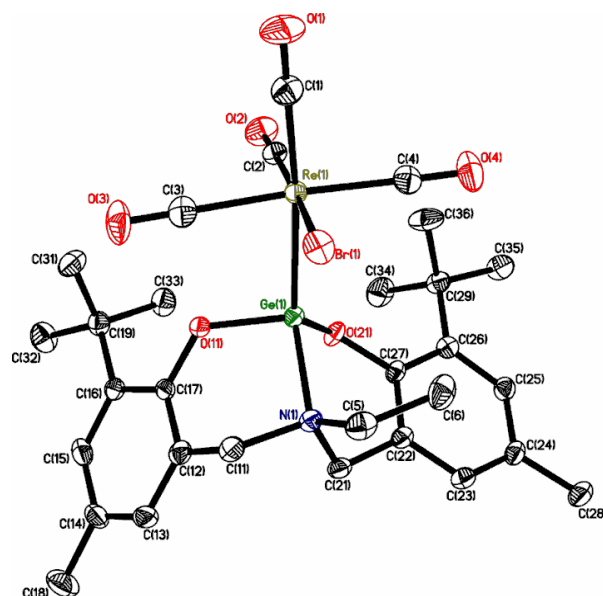
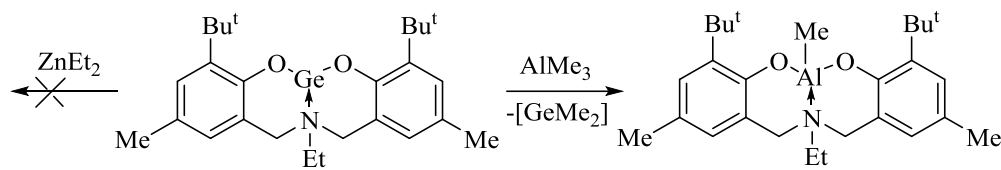
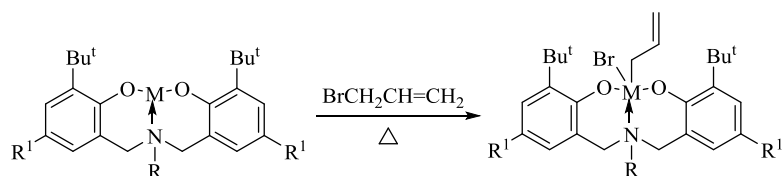


Рисунок 7. Молекулярная структура **40**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): $\text{Re}(1)-\text{C}(2)$ 1.925(3), $\text{Re}(1)-\text{C}(1)$ 1.965(3), $\text{Re}(1)-\text{C}(4)$ 1.995(3), $\text{Re}(1)-\text{C}(3)$ 2.019(3), $\text{Re}(1)-\text{Ge}(1)$ 2.5446(3), $\text{Re}(1)-\text{Br}(1)$ 2.6376(3), $\text{Ge}(1)-\text{O}(11)$ 1.8012(17), $\text{Ge}(1)-\text{O}(21)$ 1.8074(18), $\text{Ge}(1)-\text{N}(1)$ 2.031(2), $\text{C}(2)-\text{Re}(1)-\text{C}(1)$ 93.59(12), $\text{C}(2)-\text{Re}(1)-\text{C}(4)$ 92.18(12), $\text{C}(4)-\text{Re}(1)-\text{C}(3)$ 176.27(12), $\text{C}(2)-\text{Re}(1)-\text{Ge}(1)$ 85.89(8), $\text{C}(1)-\text{Re}(1)-\text{Ge}(1)$ 174.95(9), $\text{C}(4)-\text{Re}(1)-\text{Ge}(1)$ 93.19(8), $\text{C}(3)-\text{Re}(1)-\text{Br}(1)$ 86.06(9), $\text{Ge}(1)-\text{Re}(1)-\text{Br}(1)$ 96.638(10), $\text{O}(11)-\text{Ge}(1)-\text{O}(21)$ 99.33(8), $\text{O}(11)-\text{Ge}(1)-\text{N}(1)$ 97.85(8), $\text{O}(11)-\text{Ge}(1)-\text{Re}(1)$ 103.49(6), $\text{O}(21)-\text{Ge}(1)-\text{Re}(1)$ 126.84(6), $\text{N}(1)-\text{Ge}(1)-\text{Re}(1)$ 127.46(6).



Уравнение 4

Четыре тетрилена **25**, **27**, **29**, **31** были исследованы в реакции внедрения по связи $\text{C}-\text{Br}$ в аллилбромиде (Уравнение 5). 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

Уравнение 5

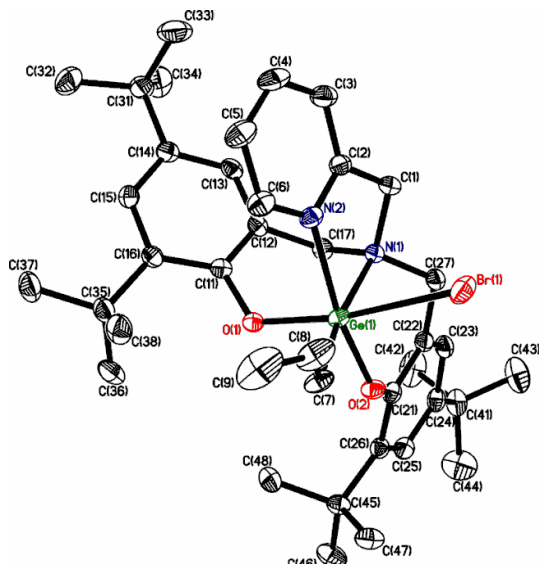


Рисунок 8. Молекулярная структура **41**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ge(1)-O(2) 1.8523(12), Ge(1)-O(1) 1.8704(13), Ge(1)-C(7) 1.9903(19), Ge(1)-N(1) 2.0970(16), Ge(1)-N(2) 2.1499(15), Ge(1)-Br(1) 2.7009(3), O(2)-Ge(1)-O(1) 95.36(6), O(2)-Ge(1)-C(7) 90.21(7), 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).

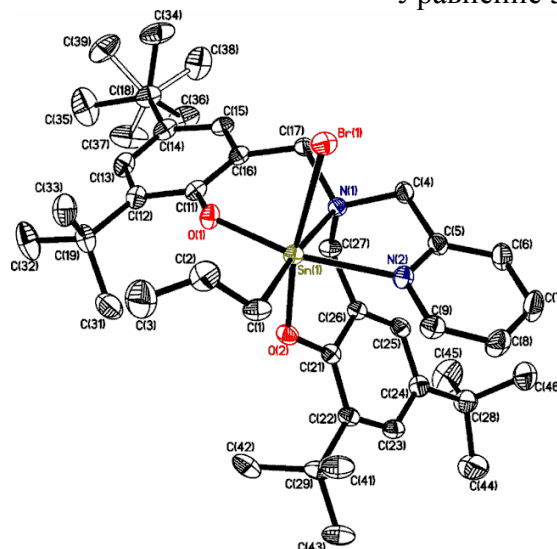


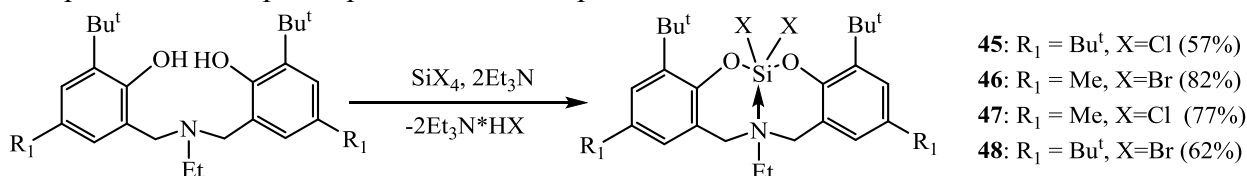
Рисунок 9. Молекулярная структура **43**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Sn(1)-O(1) 2.0282(12), Sn(1)-O(2) 2.0503(12), Sn(1)-C(1) 2.1866(17), Sn(1)-N(1) 2.2816(15), Sn(1)-N(2) 2.2976(16), Sn(1)-Br(1) 2.6681(2), O(1)-Sn(1)-O(2) 94.94(5), O(1)-Sn(1)-C(1) 99.95(6), 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).

Структура соединений **41** и **43** была изучена методом РСА (Рисунки 8, 9). Координационный полиэдр 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 оказывает заметного влияния на свойства ковалентных связей M–O.

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

2.4. Синтез дигалогенсиланов. Попытка синтеза силилена

Хорошо известно, что среди тяжелых аналогов карбенов наименее стабильными производными являются силилены. Получено большое количество стабильных за счет термодинамического фактора циклических силиленов, 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 и менее стабильны. Оптимальным способом синтеза силиленов подобного типа является реакция восстановления дигалогенсиланов. Дибромсиланы и дихлорсиланы на основе лигандов аминобисфенольного типа **45–48** были получены при взаимодействии аминобисфенолов, соответствующего тетрагалогенсилана и Et_3N в толуоле с выходами от удовлетворительных до хороших (57–82%) (Уравнение 6) и охарактеризованы данными ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , а также данными элементного анализа. Для дихлорсиланов **45–47** также были зарегистрированы спектры ЯМР ^{29}Si . Данные ЯМР спектроскопии ^{29}Si свидетельствуют о том, что все полученные дигалогенсиланы содержат пентакоординированный атом кремния.



Уравнение 6

Структура соединения **47** представлена на Рисунке 10. Координационный полиэдр 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, апикальная связь Si(1)–Cl(11) заметно удлинена по сравнению с экваториальной связью Si(1)–Cl(12) – это коррелирует с наличием в молекуле трехцентровой четырехэлектронной связи N–Si–Cl. Расстояние N(1)→Si(1) (2.0452(15) Å) лежит в пределах стандартного для родственных кремниевых производных с электроотрицательными заместителями у атома кремния.

Одним из наиболее часто используемых восстановителей является графитид калия (KC_8). При восстановлении дибромсилана **46** KC_8 в ТГФ образуется смесь нескольких трудно-идентифицируемых соединений, из которой удалось выделить кристаллы дисилаоксетана **49**. Очевидно, он образуется при взаимодействии силилена **49a**, получающегося при восстановлении дибромсилана **46**, с молекулярным кислородом (Схема 1). Тем не менее, мы исследовали возможность получения **49** альтернативным способом через реакцию гидролиза **46** (Схема 1). При добавлении к раствору **46** в ТГФ двух

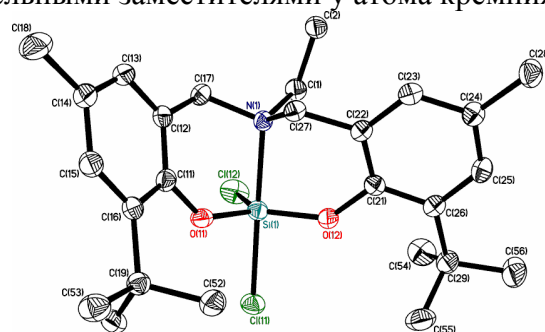


Рисунок 10. Молекулярная структура **47**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Si(1)–O(11) 1.6391(13), Si(1)–O(12) 1.6412(13), Si(1)–N(1) 2.0452(15), Si(1)–Cl(12) 2.0784(7), Si(1)–Cl(11) 2.1663(7), O(11)–Si(1)–O(12) 123.12(7), O(11)–Si(1)–N(1) 90.11(6), O(12)–Si(1)–N(1) 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).

эквивалентов воды единственным продуктом реакции является гидробромид исходного лиганда **50**. При оставлении на воздухе раствора **46** в толуоле помимо соли **50** (структура подтверждена методом РСА) образуется соединение **51**, которому на основании масс-спектрометрии высокого разрешения была приписана формула дисиланола. 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 (Рисунок 11). Следует отметить, что основные структурные параметры атома кремния схожи с найденными для родственного дихлорсилана **47**. Координационный полиэдр атомов кремния представляет собой искаженную тригональную бипирамиду с атомом азота и одним из двух атомов кислорода силоксанового цикла в апикальных положениях.

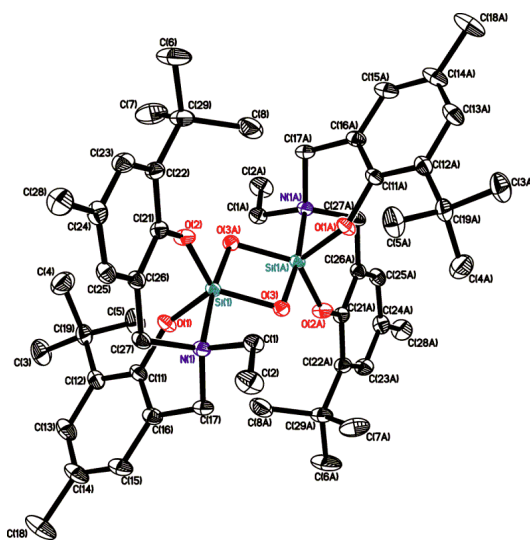


Рисунок 11. Основные структурные параметры соединения **49**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Si(1)-O(3) 1.6471(8), Si(1)-O(1) 1.6564(8), Si(1)-O(2) 1.6603(8), Si(1)-O(3A) 1.7266(7), Si(1)-N(1) 2.0675(9), O(3)-Si(1)-O(1) 119.39(4), O(3)-Si(1)-O(2) 125.84(4), O(1)-Si(1)-O(2) 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).

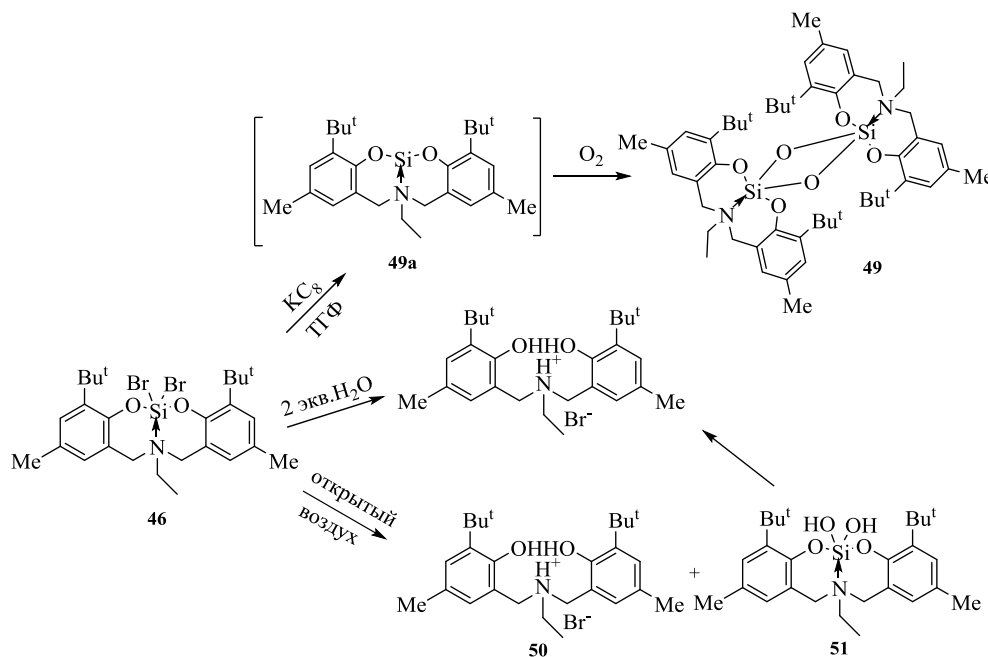


Схема 1

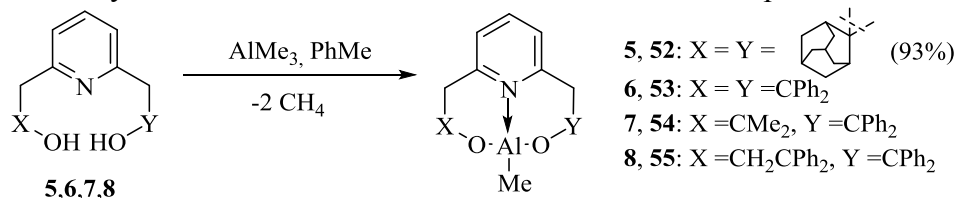
3. Комплексы алюминия

Комплексы алюминия достаточно привлекательны с точки зрения их использования в качестве инициаторов ROP. В последнее время появились сомнения в малой токсичности производных данного металла, 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.

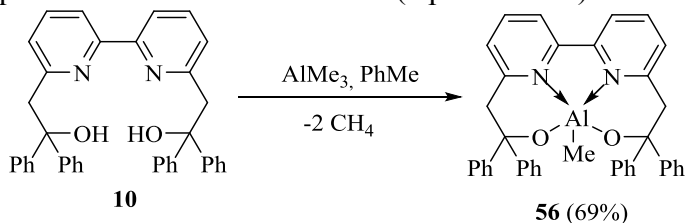
3.1. Комплексы алюминия на основе лигандов ONO- и ONNO-типа

Синтез монометильных комплексов алюминия **52–55** был осуществлен при взаимодействии AlMe_3 со свободными лигандами **5–8** (Уравнение 7). Соединение **52** является новым, комплексы **53–55** были получены с целью продолжения исследования их структуры, а также изучения их каталитической активности в полимеризации L-лактида.



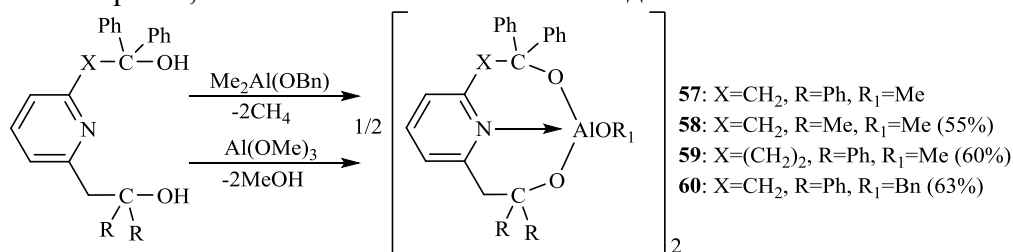
Уравнение 7

Новый монометильный комплекс алюминия **56** на основе бипиридилсодержащего лиганда **10** был синтезирован по аналогичной схеме (Уравнение 8).



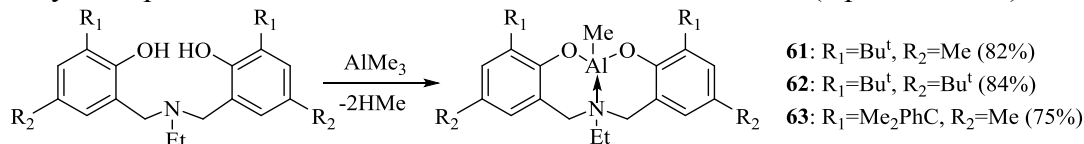
Уравнение 8

Прямая реакция алкохолиза комплексов **53–55** с помощью MeOH или BnOH не приводит к замене алкильной группы на алкокси, поэтому алкоксидные комплексы **57–60** были получены по альтернативной схеме при обработке свободными лигандами Al(OMe)_3 или Me_2AlOBn (**60**). Следует отметить, что **57** и **59** (для этого соединения в литературе приведены только данные РСА и реакция, в которой он образуется как побочный продукт) были описаны ранее, а **58** и **60** являются новыми соединениями.



Уравнение 9

Также при взаимодействии аминокислот **11, 12, 14** с 1 эквивалентом AlMe_3 были получены ранее неописанные комплексы алюминия **61–63** (Уравнение 10).



Уравнение 10

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 ранее 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 (координационное число атома

алюминия = 5). На примере комплекса **54** в ходе данной работы было проведено детальное исследование степени его олигомерности в растворе. По данным ЯМР спектроскопии соединение **54** в смеси CDCl_3 – DMSO-d_6 существует в виде двух частиц. 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 DMSO-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. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C аминобисфенольных 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** (Рисунок 12), можно предположить

мономерность **61–63** и в растворе CDCl_3 . Координационное число атома алюминия в **61** по данным РСА равно четырем, а координационный полиэдр атома Al представляет собой искаженную тригональную монопирамиду, в которой атом азота занимает апикальную позицию. Известно, что комплексы с такой координационной геометрией наиболее эффективны в инициировании полимеризации, так как в них сохраняется возможность доступа нуклеофильного агента к атому металла.

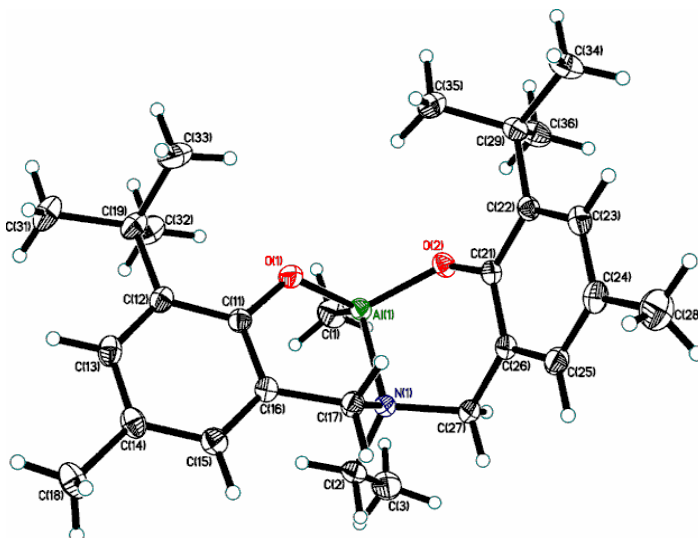


Рисунок 12. Основные структурные параметры соединения **61**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)–C(1) 1.9465(11), Al(1)–N(1) 2.0101(8), Al(1)–O(1) 1.7493(7), Al(1)–O(2) 1.7459(7), O(1)–Al(1)–O(2) 112.43(3), O(2)–Al(1)–C(1) 113.85(4), O(1)–Al(1)–C(1) 113.75(4), 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).

3.2. Комплексы алюминия на основе лигандов NNN-типа

Для синтеза комплексов алюминия **66–68** была использована реакция между AlMe_3 и соответствующими лигандами (Схема 2). 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** был синтезирован для исследования его поведения в полимеризации.

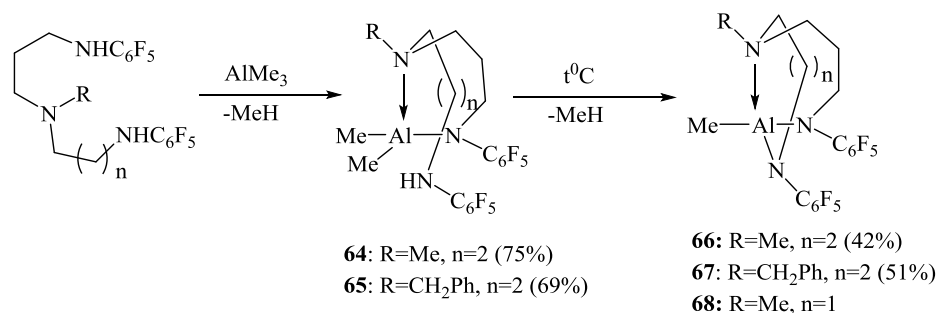


Схема 2

Структуры комплексов **65–67** в твердой фазе были исследованы с помощью метода РСА (Рисунки 13–15). Все указанные соединения мономерны. В соединениях **66** и **67** координационное число 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—NR и слабого внутримолекулярного контакта Al...F. В соединении **65** координационное число 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—NR.

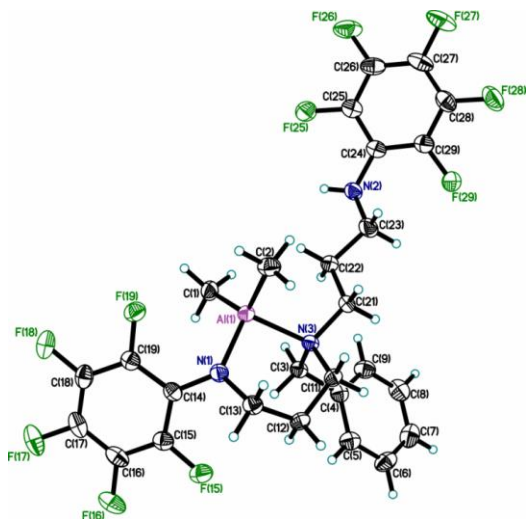


Рисунок 13. Основные структурные параметры соединения **65**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)–N(1) 1.8562(15), Al(1)–C(1) 1.9655(18), Al(1)–C(2) 1.9682(19), Al(1)–N(3) 2.0649(15), C(1)–Al(1)–C(2) 121.51(8), N(1)–Al(1)–C(2) 111.88(8), N(1)–Al(1)–C(1) 111.85(7), 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).

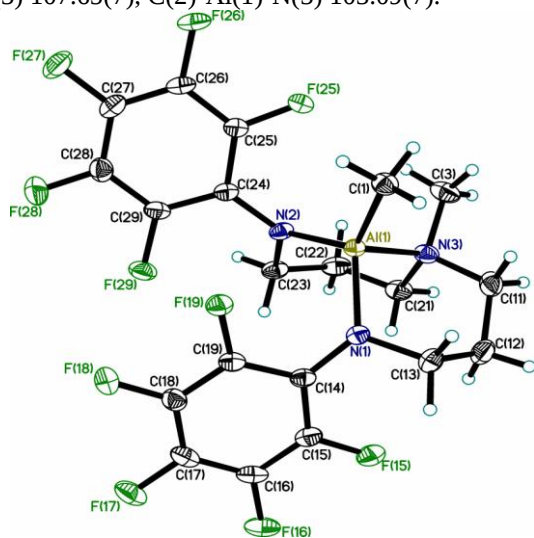


Рисунок 14. Основные структурные параметры соединения **66**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al1–N2 1.8351(12), Al1–N1 1.8576(12), Al1–C1 1.9463(14), Al1–N3 1.9881(12), Al1–F19 3.0392(9), N2–Al1–N1 111.99(5), N2–Al1–C1 120.55(6), N1–Al1–C1 115.58(6), N2–Al1–N3 98.64(5), N1–Al1–N3 95.83(5), C1–Al1–N3 109.60(6).

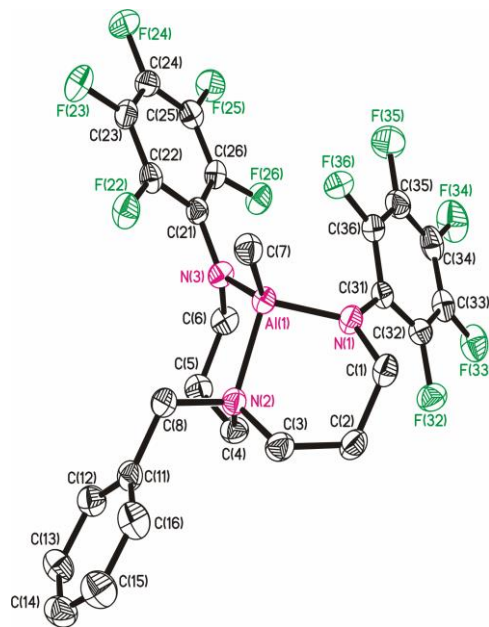


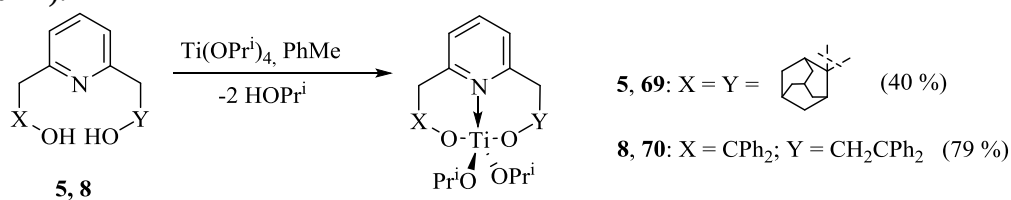
Рисунок 15. Основные структурные параметры соединения **67**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Al(1)–N(1) 1.8510(17), Al(1)–N(2) 2.0105(17), Al(1)–C(7) 1.948(2), Al(1)–N(3) 1.8338(17), Al(1)–F(36) 2.942, N(2)–Al(1)–C(7) 110.90(8), N(2)–Al(1)–N(3) 98.87(7), N(1)–Al(1)–N(3) 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).

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.

4. Комплексы титана на основе лигандов ONO- и ONNO-типов

По сравнению с производными других металлов, рассматриваемых в данной работе, полимеризационная активность производных титана исследована в наименьшей степени. Это связано, по-видимому, с тем, что изученные в относительно ранних работах комплексы титана не показали хороших результатов. 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.

Пиридинсодержащие диспирты представляют собой системы, удобные для получения на их основе комплексов титана. При стабилизации мономерной структуры полученные комплексы должны содержать достаточно электронодефицитный титановый центр, перспективный с точки зрения катализа. Комплексы **69** и **70** на основе лигандов **5** и **8** были получены с хорошими выходами с использованием реакции между соответствующими лигандами и Ti(OPrⁱ)₄ в толуоле при комнатной температуре (Уравнение 11).



Уравнение 11

Комплексы **69** и **70** по данным ЯМР спектроскопии представляют собой мономерные структуры с тригонально-бипирамидальным атомом титана. В случае комплекса **70** свободное вращение в OPrⁱ группах затруднено.

Взаимодействие Ti(OPrⁱ)₄ с бипиридилным лигандом **10** в аналогичных предыдущей реакции условиях по данным ЯМР спектроскопии приводит к смеси нескольких соединений, содержащих в том числе ожидаемый диизопропоксидный комплекс **71**, а также производное титанила **72**, причем при кипячении реакционной смеси образуется исключительно продукт **72** (Схема 3).

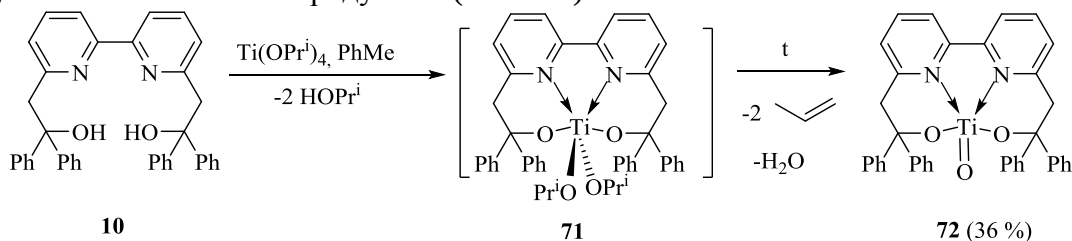


Схема 3

Образование соединения **72** объясняется термическим разложением интермедиата **71**. Можно предположить следующую схему: образующийся интермедиат **71** превращается в дигидроксититановый комплекс, давая две молекулы пропена, дигидроксититановый комплекс затем легко превращается в комплекс **72**, выделяя молекулу воды. Структурные фрагменты Ti-O-Ti не являются большой редкостью, в то же время соединения с терминальной связью Ti=O встречаются менее часто. До недавнего

времени количество соединений титана с терминальной связью титан–кислород было ограничено несколькими примерами. 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 двумя донорными группами). 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.

Молекулярная структура соединения **72** была изучена методом РСА (Рисунок 16). Средние длины связей Ti–O, Ti=O и Ti←N очень близки к значениям, ранее найденным для родственных соединений. Координационный полиэдр 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.

При взаимодействии аминокисфенольных лигандов **11**, **12**, **14** с 1 эквивалентом тетра(трет-бутоксид)- или тетраизопропоксититана были синтезированы с высокими выходами ранее не известные целевые комплексы **73–77** (Уравнение 12). Следует отметить, что комплексы титана на основе аминокисфенолятных лигандов, содержащие трет-бутоксид-группы, были получены впервые. Мономерное строение соединений **73–77** в растворе CDCl₃ установлено на основании данных спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.

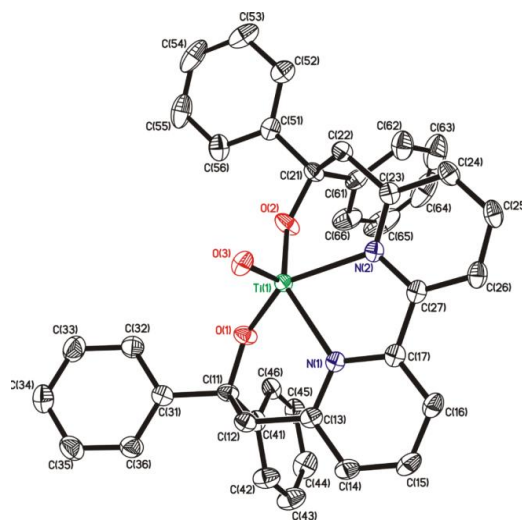
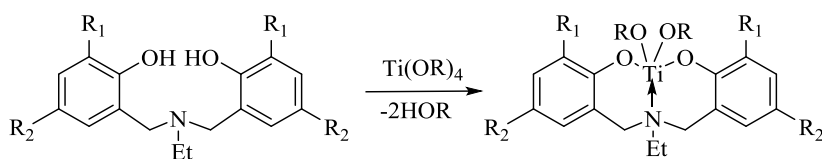


Рисунок 16. Молекулярная структура **72**. Сольватированные молекулы CH₂Cl₂ и атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)–O(3) 1.6691(15), Ti(1)–O(2) 1.8565(15), Ti(1)–O(1) 1.8551(15), Ti(1)–N(2) 2.2073(17), Ti(1)–N(1) 2.2088(16), O(3)–Ti(1)–O(1) 112.17(7), O(3)–Ti(1)–O(2) 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).



- 73**: R₁=Bu^t, R₂=Me, R=OBu^t, (97%)
74: R₁=Bu^t, R₂=Me, R=OPrⁱ (93%)
75: R₁=Bu^t, R₂=Bu^t, R=OPrⁱ (99%)
76: R₁=Bu^t, R₂=Bu^t, R=OBu^t (96%)
77: R₁=Me₂PhC, R₂=Me, R=OPrⁱ (99%)

Уравнение 12

Комплексы **76** и **77** по данным РСА мономерны в твердой фазе (Рисунок 17, 18). Координационное число атома титана в этих комплексах равно пяти, а координационный полиэдр 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.

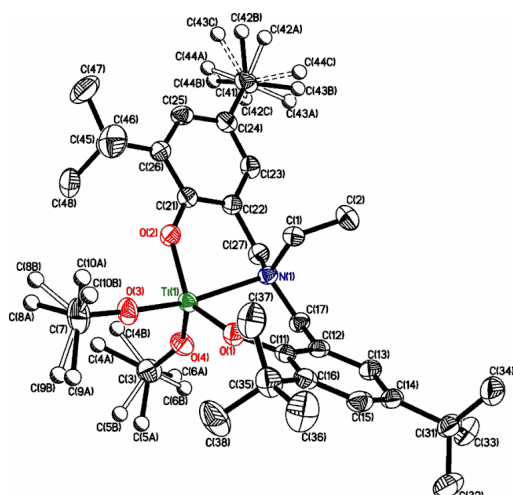


Рисунок 17. Основные структурные параметры соединения **76**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Ti(1)-O(1) 1.8890(17), Ti(1)-O(2) 1.8823(17), Ti(1)-O(3) 1.7779(17), Ti(1)-O(4) 1.7847(18), Ti(1)-N(1) 2.2973(19), O(3)-Ti(1)-O(4) 105.74(9), O(3)-Ti(1)-O(2) 94.92(8), 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).

5. Комплексы цинка

Наиболее эффективными инициаторами ROP на основе цинка являются гетеролептические комплексы, в которых присутствует помимо моноанионного бидентатного или полидентатного лигандного остатка либо алкильная, либо амидная группа, связанная с атомом цинка.

5.1. Комплексы цинка на основе лигандов ON- типа

Известно, что ZnEt_2 и $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ являются наиболее часто используемыми прекурсорами для синтеза комплексов цинка. Ранее несколько научных групп сообщили о синтезе моноэтильных комплексов цинка на основе пиридиновых моноспиртов. Аналогичные моноамидные комплексы Zn, содержащие $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -группу, в литературе не описаны. Для получения этильных комплексов цинка была использована реакция алкоксидеалкилирования при действии на диэтилцинк свободного лиганда. Мы предполагали, что введение более объемных циклогексиленовой или адамантиленовой групп, либо увеличение длины алкильной цепи лиганда сможет предотвратить димеризацию. Реакция лигандов **1**, **3**, **4** с ZnEt_2 приводит к гетеролептическим комплексам цинка **78–80**, содержащим этильную группу при атоме цинка (Схема 4). Строение комплексов подтверждено данными ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Следует отметить, что образования бислигандных комплексов ZnL_2 в данном случае не происходит, хотя в литературе имеются подобные примеры даже при соотношении реагентов 1:1.

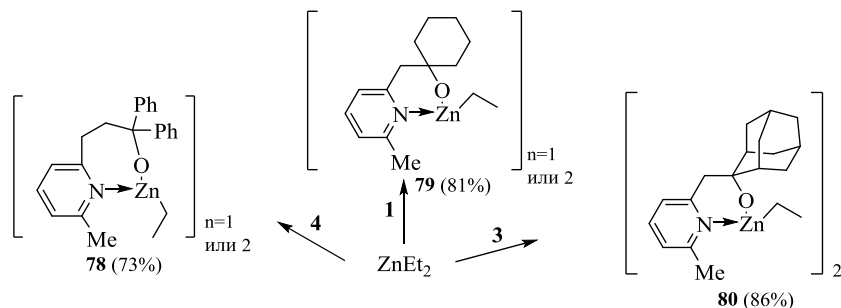


Схема 4

При взаимодействии пиридинового моноспирта **2** с $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (мольное соотношение 1:1) образуется только бислигандный комплекс **82** (Схема 5). 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.

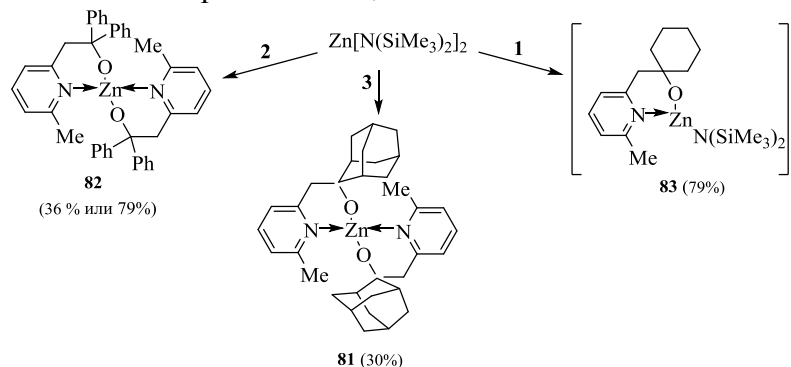


Схема 5

Причина столь разного поведения лигандов **1** и **2** и **3**, на наш взгляд, связано с существованием в системе равновесия, подобного равновесию Шленка. Мы предполагаем, что в реакции $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ с пиридиновым моноспиртом **1** равновесие в сторону образования моноамидного комплекса смещается благодаря низкой растворимости **83** в растворе толуола.

По данным РСА в твердой фазе гетеролептические комплексы **80** и **83** содержат Zn_2O_2 фрагмент (Рисунок 19, 20). В обоих комплексах координационное число цинка = 4, координационный полиэдр – искаженный тетраэдр. Этильные и амидные группы расположены в *транс*-позиции по отношению к плоскости Zn_2O_2 . Комплекс **83** представляет собой первый димерный амидный комплекс цинка на основе лиганда ON-типа.

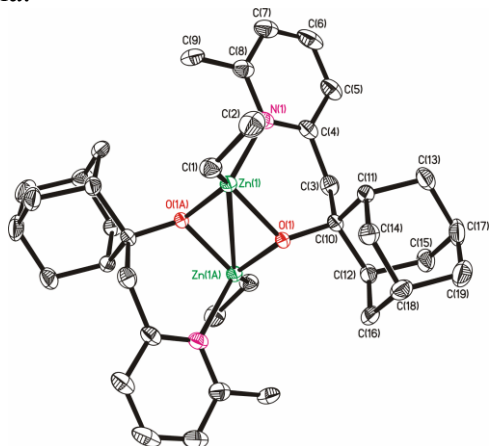


Рисунок 19. Основные структурные параметры соединения **80**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): $\text{Zn}(1)\text{-O}(1)$ 1.9795(17), $\text{Zn}(1)\text{-C}(1)$ 1.999(3), $\text{Zn}(1)\text{-O}(1\text{A})$ 2.0241(17), $\text{Zn}(1)\text{-N}(1)$ 2.160(2), $\text{O}(1)\text{-Zn}(1)\text{-C}(1)$ 121.49(10), $\text{O}(1)\text{-Zn}(1)\text{-O}(1\text{A})$ 84.55(7), $\text{C}(1)\text{-Zn}(1)\text{-O}(1\text{A})$ 128.02(9), $\text{O}(1)\text{-Zn}(1)\text{-N}(1)$ 93.76(8), $\text{C}(1)\text{-Zn}(1)\text{-N}(1)$ 118.85(10), $\text{O}(1\text{A})\text{-Zn}(1)\text{-N}(1)$ 101.05(8).

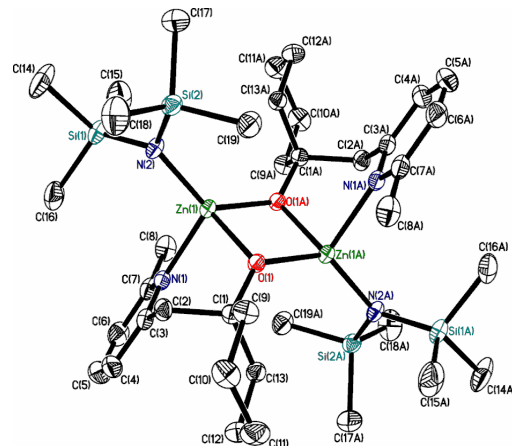


Рисунок 20. Основные структурные параметры соединения **83**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): $\text{Zn}(1)\text{-N}(2)$ 1.9447(14), $\text{Zn}(1)\text{-O}(1\text{A})$ 1.9804(11), $\text{Zn}(1)\text{-O}(1)$ 2.0212(11), $\text{Zn}(1)\text{-N}(1)$ 2.1404(14), $\text{N}(2)\text{-Zn}(1)\text{-O}(1\text{A})$ 130.28(6), $\text{N}(2)\text{-Zn}(1)\text{-O}(1)$ 126.19(5), $\text{O}(1\text{A})\text{-Zn}(1)\text{-O}(1)$ 82.53(5), $\text{N}(2)\text{-Zn}(1)\text{-N}(1)$ 109.36(6), $\text{O}(1\text{A})\text{-Zn}(1)\text{-N}(1)$ 109.98(5), $\text{O}(1)\text{-Zn}(1)\text{-N}(1)$ 90.29(5).

В гомолептических комплексах цинка **81** и **82** (Рисунок 21, 22) координационное окружение атома цинка составляют 2 атома кислорода и 2 атома азота, при этом координационный полиэдр металла – искаженный тетраэдр.

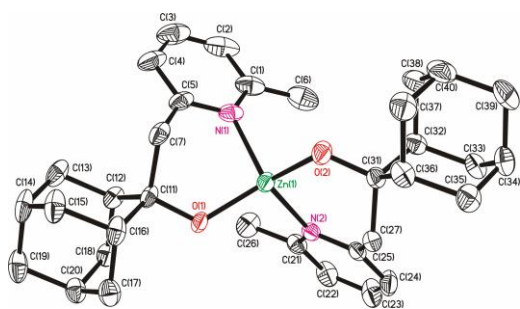


Рисунок 21. Основные структурные параметры соединения **81**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Zn(1)-O(2) 1.8797(14), Zn(1)-O(1) 1.8948(13), Zn(1)-N(2) 2.0756(16), Zn(1)-N(1) 2.1057(17), O(2)-Zn(1)-O(1) 138.82(7), O(2)-Zn(1)-N(2) 100.25(6), O(1)-Zn(1)-N(2) 101.77(6), 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).

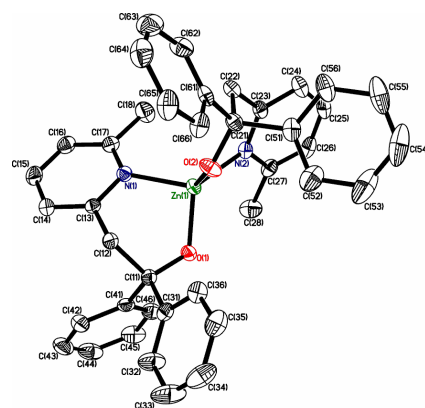
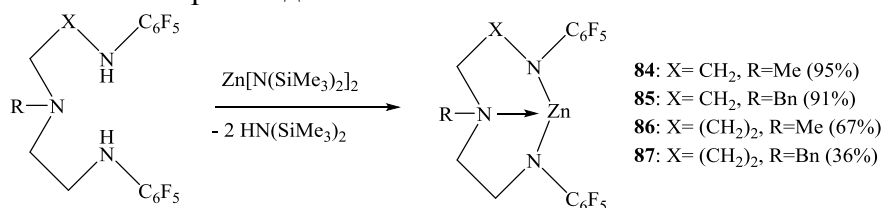


Рисунок 22. Основные структурные параметры соединения **82**. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (градусы): Zn(1)-O(1) 1.8976(12), Zn(1)-O(2) 1.9005(12), Zn(1)-N(1) 2.0869(14), Zn(1)-N(2) 2.0404(14), N(1)-Zn(1)-O(2) 116.96(6), N(1)-Zn(1)-N(2) 116.62(5), N(1)-Zn(1)-O(1) 94.08(5), 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).

5.2. Синтез комплексов цинка на основе лигандов NNN-типа

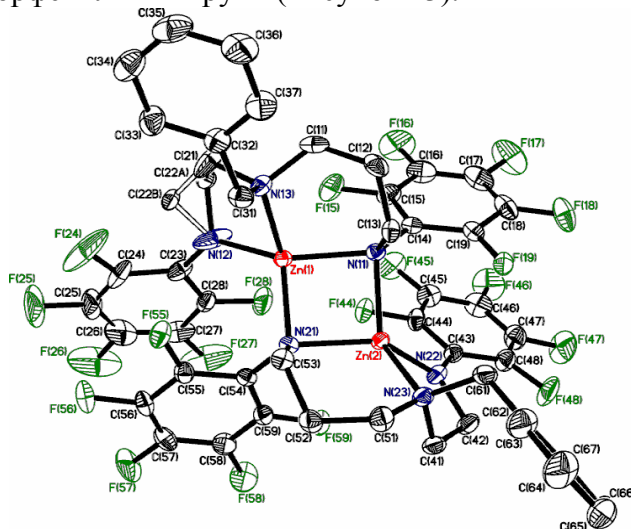
Для синтеза комплексов цинка **84–87** использовалась реакция бис(триметилсилил)амида цинка и свободных аминов **18–21** при нагревании. Выходы целевых соединений варьируются в пределах от 36 до 95% (Уравнение 13). Невысокий выход соединения **87** предположительно связан с его повышенной растворимостью по сравнению с остальными производными.



Уравнение 13

Спектральные данные соответствуют предложенным структурам. По данным спектроскопии ЯМР в ДМСО-d₆ данные производные представляют собой мономеры. В то же время по данным РСА комплекс **87** димерен в твердой фазе даже несмотря на наличие достаточно объемных пентафторфенильных групп (Рисунок 23).

Рисунок 23. Основные структурные параметры соединения **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).



5.2. Исследование полимеризации L-лактида и ε-капролактона под действием комплексов металлов.

Ряд полученных комплексов олова (2+), алюминия, титана и цинка был исследован в качестве инициаторов полимеризации L-лактида (L-La) и ε-капролактона (ε-Cl). Анализ

результатов полимеризации ϵ -Cl под действием трех синтезированных станниленов в массе в присутствии внешнего нуклеофила (бензиловый спирт): **32** – соединения на основе аминобисфенола, 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 (Таблица 1), что ожидаемо наиболее активным инициатором среди исследованных станниленов 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**.

Таблица 1. Полимеризация ϵ -капролактона

N	Инициатор ^a	t, [ч]	T, [°C]	конверсия, [%]	M _n (ГПХ), [г/моль]	M _w /M _n
1	32	24	100	72	5860	1.23
2	38	1	100	100	7500	1.65
3	39	24	100	78	6170	1.16

^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 в присутствии бензинового спирта), так и в массе (алкоксидные производные в отсутствие внешнего нуклеофила). Следует отметить, все протестированные производные высокоактивны и приводят к полилактиду с узким молекулярно-массовым распределением (Таблица 2), причем длина алкиленовой цепи и тип заместителя в ней (Me, Ph) не оказывают заметного влияния на характеристики полимера и скорость реакции.

Таблица 2. Полимеризация L-лактида

N	Инициатор	[M] ₀ /[кат] ₀ /[BnOH] ₀	t, [ч]	конверсия, [%]	M _n (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	100/1/1	4	>99	4580	1.23
5	57^b	200/1/-	4	>99	7930	1.22
6	58^b	200/1/-	2	>99	8160	1.48
7	59^b	50/1/-	1	>99	4700	1.38
8	59^b	100/1/-	2	95	7070	1.34

^a Полимеризация L-La в растворе толуола, 80 °C, [кат] = 0.02 M. ^b Полимеризация L-La в массе, 100 °C.

В то же время, предварительное тестирование алюминиевого комплекса **56** в полимеризации L-La показало, что данный комплекс проявляет низкую активность ([**56**]:[L-лактид]:[BnOH]=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 координационным числом 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: [M]₀/[кат]₀ = 300:1 (полимеризация в массе, 130°C, конверсия >99% за 0.5 часа, M_n(ГПХ) = 21170 г/моль, M_w/M_n = 3.24). Более узкое молекулярно-массовое распределение поликапролактона при активности, сравнимой с соединением **60**, дает использование алюминиевых инициаторов на основе аминобисфенолов (Таблица 3).

Таблица 3. Полимеризация ϵ -капролактона

N	Инициатор ^a	t, [ч]	конверсия, [%]	M _n (ГПХ), [г/моль]	M _w /M _n
1	61	0.5	99	21320	1.11
2	62	0.5	99	19950	1.12

^a полимеризация в растворе толуола ([капролактон]=2M), 50°C, [капролактон]/[кат]/[BnOH]= 300:1:1

Малоактивными инициаторами полимеризации ϵ -Cl в растворе в отличие от родственных соединений алюминия (Таблица 3) оказались комплексы титана (Таблица 4), в то же время в расплаве мономера их активность заметно возрастает.

Таблица 4. Полимеризация ϵ -капролактона

N	Инициатор	t, [ч]	конверсия, [%]	M_n (ГПХ), [г/моль]	M_w/M_n
1	73^a	1	63	18480	1.36
2	75^a	1	68	9900	1.22
3	76^a	1	38	15390	1.32
4	76^b	0.5	4	-	-

^aполимеризация в массе: 100 °С, [капролактон]/[кат]= 300:1; ^bполимеризация в растворе толуола ([капролактон]=2М), 50 °С, [капролактон]/[кат]= 300:1

Комплекс с изопропоксильными 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**.

Комплексы алюминия **65**, **67**, **68** были исследованы в полимеризации L-La и ϵ -Cl (Таблица 5). Было обнаружено, что полимеризация L-La протекает в высококонтролируемой манере и имеет «неумирающий» характер. При переходе к ϵ -Cl активность инициаторов возрастает, а характеристики получаемых полимеров ухудшаются незначительно.

Таблица 5. Полимеризация L-лактида и ϵ -капролактона

N	Инициатор	$[M]_0/[cat]_0/[BnOH]_0$	t, [ч]	конверсия, [%]	M_n (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

а – полимеризация L-La в растворе толуола, 80 °С, [cat]=0.02 М; б - полимеризация L-La в растворе толуола, 80 °С, [L-La]=2 М; в - полимеризация ϵ -Cl в растворе толуола, 100 °С, [ϵ -Cl]=4.4 М; г – полимеризация ϵ -Cl в растворе ТГФ, 50 °С, [ϵ -Cl]=2 М.

Четыре комплекса цинка, относящиеся к четырем разным классам, представители которых были синтезированы в работе, были протестированы в полимеризации L-La и ϵ -Cl (Таблица 6).

Таблица 6. Полимеризация L-лактида и ϵ -капролактона

N	Мономер	Инициатор	$[M]_0/[cat]_0/[BnOH]_0$	t, [ч]	конверсия, [%]	M_n (ГПХ), [г*моль ⁻¹]	M_w/M_n
1	L-La ^a	79	100/1/1	39	51	1480	1.19
2	L-La ^b	79	100/1/1	15	14	-	-
3	L-La ^в	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 ^з	85	100/1/-	2	>99	12410	1.99

Условия: ^aполимеризация в растворе толуола, 80 °С, [L-La]=0.68 М; ^бполимеризация 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; ^зполимеризация в массе, 95 °С.

Следует отметить невысокую активность гетеролептического комплекса **79**, содержащего этильную группу. Замена этильной группы на амидную (**83**) или на второй

лиганд (**82**) приводит к увеличению активности катализатора. Важно отметить, что соединение **83** более активно в полимеризации L-La, чем в полимеризации ϵ -Cl. Комплекс **85** на основе диэтилентриаминa, содержащего акцепторные группы при терминальных атомах азота, показал высокую активность в полимеризации ϵ -Cl даже в отсутствии внешнего нуклеофила.

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 PCA показано, что гермилены и станилены 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 гермиле на основе пиридинсодержащего аминокисфенола связь Ge←N_{py} отсутствует.
4. С помощью анализа структуры продуктов окисления доказано образование силлена на основе аминокисфенола при восстановлении соответствующего дибромсилана графитидом калия.
5. По реакциям ароксидеалкилирования, алкоксидеалкилирования и аминодеалкилирования 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 PCA. 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 PCA.
6. Показана возможность термического распада диизопроксидного комплекса титана на основе бипиридилсодержащего диспирта с образованием комплекса титанила, структура которого изучена методом PCA. Синтезированы два ди(трет-бутоксидных) аминокисфенолятных комплекса титана.
7. Показано, что при взаимодействии диэтилцинкa 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(SiMe₃)₂]₂ приводит к образованию в двух случаях из трех бис-лигандных комплексов формулы ZnL₂ при различном соотношении реагентов. Димерная структура единственного синтезированного [LZnN(SiMe₃)₂]₂ исследована методом PCA.
8. С использованием 23 полученных в работе комплексов (соединения олова, алюминия, титана и цинка) на основе аминокисфенолов, 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 диэтилентриаминов, а также аминокисфенольные комплексы алюминия и титана, содержащие трет-бутоксидные группы на атоме титана.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. 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.* – 2014. – V. 63(12). – P. 2630–2634.

2. Kireenko M.M., **Kuchuk E.A.**, Zaitsev K.V., Tafeenko V. A., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Lermontova E. Kh, Zaitseva G. S., Karlov S.S. Aluminum complexes based on pyridine substituted alcohols: synthesis, structure, and catalytic application in ROP. // Dalton Trans. – 2015. – 44(26). – P. 11963–11976.
3. **Kuchuk E.A.**, Zaitsev K.V., Karlov S.S., Egorov M.P., Churakov A.V. Crystal structure of 4,8-di-tert-butyl-6,6-dichloro-13-ethyl-2,10-dimethyl-13,14-dihydro-12H dibenzo[d,i][1,3,7,2]dioxazasilecine toluene 0.25-solvate. // Acta Cryst. Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2016. – V.71. – P. 1065–1066.
4. **Kuchuk E.A.**, Mankaev B.N., Zaitsev K.V., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Zaitseva G.S., Karlov S.S.. Titanium complexes based on pyridine containing dialcohols: Effect of a ligand. // Inorg. Chem. Comm. – 2016. V. 67. – P. 1–5.
5. **Kuchuk E. A.**, Zaitsev K. V., Mamedova F. A., Churakov A. V., Zaitseva G. S., Lemenovsky D. A., Karlov S. S.. Synthesis, structure, and catalytic activity of new aluminum and titanium complexes based on aminobisphenolate ligands containing bulky substituents. // Russ. Chem. Bull. – 2016. – V. 65(7). – P.1743–1749.
6. Zaitsev K. V., **Kuchuk E. A.**, Churakov A. V., Navasardyan M. A., Egorov M. P., Zaitseva G. S., Karlov S.S. Synthesis and structural characterization of low-valent group 14 metal complexes based on aminobisphenol ligands. // Inorg. Chim. Acta. – 2017. – V. 461. – P. 213–220.
7. Zaitsev K.V., **Kuchuk E.A.**, Churakov A.V., Zaitseva G.S., Egorov M.P., Karlov S.S. Germylenes and stannylenes based on aminobisphenolate ligands: insertion into the C—Br bond. // Russ. Chem. Bull. – 2017. – V. 66(4). – P.622–627.

Тезисы докладов на конференциях

8. Mankaev B. N., Cherepakhin V. S., **Kuchuk E. A.**, Zaitsev K. V., Churakov A.V., Zaitseva G.S., Karlov S.S. Low-valent derivatives of the Group 14 elements based on polydentate ligands / Сборник тезисов конференции XXI European Conference on Organometallic Chemistry, 2015, Bratislava, Slovakia.
9. **Kuchuk E.A.**, Mankaev B.N., Zaitsev K.V., Oprunenko Y.F., Lermontova E.Kh, Churakov A.V., Karlov S.S., Zaitseva G.S. Zinc, aluminum and titanium complexes based on polydentate ligands in polymerization of cyclic lactones / Сборник тезисов конференции XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 2014, Казань, Россия.
10. Zaitsev K.V., **Kuchuk E.A.**, Cherepakhin V.S., Churakov A.V., Vasilenko I.V., Kostjuk S.V., Zaitseva G.S., Karlov S.S. Complexes based on polydentate ligands: synthesis, structure, application as initiators in lactone polymerization / Сборник тезисов конференции 41st International Conference on Coordination Chemistry, 2014, Singapore.
11. Карлов С.С., Зайцев К.В., Манкаев Б.Н., **Кучук Е.А.**, Зайцева Г.С., Боганов С.Е., Егоров М.П. Новые тяжелые аналоги карбенов: синтез, строение, реакционная способность / Сборник тезисов конференции грантодержателей РНФ Фундаментальные химические исследования XXI-го века, Москва, Россия, 2016.
12. Mankaev B.N., Cherepakhin V.S., **Kuchuk E.A.**, Zaitsev K.V., Churakov A.V., Zaitseva G.S., Karlov S.S. Stable heavier carbene analogues based on polydentate ligands / Сборник тезисов конференции Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges, Нижний Новгород, Россия, 2015.
13. Манкаев Б.Н., Черепакхин В.С., **Кучук Е.А.**, Зайцев К.В., Чураков А.В., Зайцева Г.С., Карлов С.С. Низковалентные производные элементов IV группы на основе полидентатных лигандов: синтез, структура, свойства / Сборник тезисов XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические Соединения. Синтез, свойства, применение», Москва, Россия, 2015.

Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н., в.н.с. Карлову С.С., а также ст.н.с., к.х.н. Зайцеву К. В., к.х.н., доценту Зайцевой Г. С., д.х.н., в.н.с. Опруненко Ю. Ф. и к.х.н. Чуракову А.В.