ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

РУЛЕВ

Юрий Александрович

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ

02.00.03 - органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель Д.х.н., проф. Белоконь Ю.Н.

Москва – 2017

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., проф. А.С. Перегудову за помощь в проведении ЯМР-исследований, проф. М. Норту и к.х.н. С. Ву (Университет Йорка) за плодотворное сотрудничество, всему коллективу группы эффективного катализа № 117, а именно инж-иссл. Афанасьеву Олегу Анатольевичу, к.х.н. Ягафарову Ниязу Закиевичу, к.х.н. Чусову Денису Александровичу за предоставление оборудования для работы с высокими давлениями, сотрудникам автоклавной ИНЭОС РАН В.С. Колесову, П.С. Старостину, М.М. Шишкину и Р.Ю. Завьялову за помощь и консультации при работе с высокими давлениями, а также д.х.н. В.И. Малееву и всем сотрудникам лаборатории Асимметрического катализа № 116 за помощь в выполнении настоящей работы.

Содержание

Список сокращений:	4
1. Введение	5
2. Литературный обзор	7
2.1. Общие принципы-катализа реакций СО ₂ и эпоксидов	7
2.2. Металлокатализаторы реакций получения циклических карбонатов взаимодействием CO ₂ с эпоксидами	10
2.2.1. Соли и комплексы цинка как катализаторы	11
2.2.2. Катализ комплексами кобальта	18
2.2.3. Катализ комплексами алюминия	24
2.2.4. Заключение к главе	34
2.3. Органокатализаторы в синтезе циклических карбонатов	34
2.3.1. Катализ аммониевыми солями	35
2.3.2. Катализ фосфониевыми солями и илидами фосфора	38
2.3.3. Катализ имидазолиевыми солями и ионными жидкостями	41
2.3.4. Каталитические системы на основе спиртов и фенолов	46
2.3.5. Заключение к главе	51
Постановка задачи исследования	53
3. Обсуждение результатов	55
3.1. Системы полиол-карбкатион	55
3.2. Стереохимически инертные комплексы кобальта(III)	67
3.3. Полиионные композиты на основе хиральных металлокомплексов	75
4. Выводы	91
5. Экспериментальная часть	92
6. Список литературы	112

Список сокращений

DMAP - 4-диметиламинопиридин;

ТВАІ – иодид тетрабутиламмония;

ТВАВ – бромид тетрабутиламмония;

ТВАС – хлорид тетрабутиламмония;

BINAM – 1,1'-бинафтален-2,2'-диамин;

TOF – (turnover frequency) – число оборотов катализатора за единицу времени;

РРС –полипропиленкарбонат;

СРС – пропиленкарбонат;

СНО – циклогексеноксид;

СНРС – полициклосенкарбонат;

РТАТ - трибромид фенилтриметикаммония;

НОРО - 1-гидрокси-2-пиридон;

ОРО – 1-окси-2-пиридон;

РО – окись пропилена;

SO - окись стирола.

1. Введение

Человечество зависит от природных ископаемых, использующихся в качестве источника энергии. По данным за 2010 год, всего 15% мировой энергии приходилось на возобновляемые источники, остальные 85% вырабатывались за счет сжигания нефти, газа и угля. Побочным продуктом их сжигания является диоксид углерода, парниковый газ, сильно влияющий на климат нашей планеты, что делает проблему утилизации CO₂ все более острой. На рисунке 1 приведен рост выбросов CO₂ в мире за период с 1960 по 2011 год [1]. В настоящее время перерабатывается около 100 млн. тонн диоксида углерода, что составляет менее полупроцента от всего объема выбросов [2].





Одним из вариантов утилизации CO_2 является его использование в качестве источника углерода для химических реакций (Схема 1) [3]. В основном это синтез различных производных карбоновых кислот, лактонов, поликарбонатов и циклических карбонатов. Последний класс соединений особенно интересен и востребован – циклические карбонаты используются как электролиты литий-ионных батарей, как «зеленые» апротонные растворители, а также в качестве химических интермедиатов для синтеза биоразлагаемых полимеров [4-5].

Для селективного и эффективного проведения реакции присоединения CO₂ к эпоксидам, приводящей к целевым циклическим карбонатам (Схема 1) требуется использование катализа.



Схема 1. Пути химической утилизации диоксида углерода.

Сегодня в распоряжении химиков имеется значительное количество каталитических систем для синтеза циклических карбонатов. Тем не менее, большинство описанных в литературе катализаторов обладает существенными недостатками, такими как низкая стабильность или активность, необходимость использования со-катализатора для проведения реакции, высокая цена и др. [6]. Подробнее каталитические системы рассмотрены в обзоре литературы настоящей диссертации.

Целью данного диссертационного исследования является разработка принципиально новых дешевых и «зеленых» каталитических систем для синтеза циклических карбонатов.

В ходе выполнения работы были получены как новые органокатализаторы, а именно системы полиол-карбкатион, так и металлосодержащие каталитические системы: стереохимически инертные комплексы кобальта(III) («замаскированные» кислоты Льюиса) и стабильные саленовые бифункциональные комплексы цинка и алюминия. Помимо разработки новых катализаторов, решалась задача создания нового подхода к гетерогенизации каталитической системы за счет поли-ионных взаимодействий с полизаряженным со-катализатором, ведущим к образованию ионных полимерных композитов.

Работе предшествует обзор литературы, в котором приведены наиболее важные примеры известных к настоящему времени катализаторов. С более полным обзором существующих каталитических систем можно ознакомиться в соответствующих работах [3, 6, 7].

2. Литературный обзор

2.1. Общие принципы-катализа реакций СО2 с эпоксидами

В подавляющем большинстве случаев скорость реакции присоединения CO₂ к эпоксидам, катализируемая кислотами Льюиса или Бренстеда, резко увеличивается в присутствии сокатализаторов-нуклеофилов (Nu), таких как неорганические и органические галогениды, амины и т.п. В зависимости от используемой каталитической системы и условий реакции возможно как получение двух целевых продуктов (Схема 2), а именно: циклических карбонатов и поликарбонатов, так и образование полиэфиров.



Схема 2. Возможные пути превращения эпоксида при реакции с CO₂: а) в циклический карбонат; b) в поликарбонат; c) в полиэфир.

На схеме 3 изображены общепринятые механизмы возможных реакций CO_2 с эпоксидами, а также механизм образования полиэфиров. Первая стадия является общей и заключается в раскрытии нуклеофилом эпоксидного кольца и образования алкоголят-иона, координированного с катализатором, который может атаковать другую молекулу эпоксида. Многократное повторение этих стадий приводит к полиэфиру (Схема 2, путь с). Этот координированный алкоголят-ион также может присоединить молекулу диоксида углерода, давая ациклический карбонат-ион, также фиксированный катализатором. Эта частица в свою очередь может либо внутримолекулярно заместить фрагмент нуклеофила (Nu) с получением циклического карбоната и регенерацией катализатора или присоединить молекулу эпоксида с последующим связыванием с диоксидом углерода (CO_2) и получением поликарбонатов [6].



Схема 3. Общепринятый механизм реакций катализируемых кислотами Льюиса и Бренстеда и идущих в системе эпоксид/СО₂ [6]. Представлен частный случай нуклеофильного со-катализа галоидными анионами.

В 2014 году Нозаки (Nozaki) на основе DFT-расчетов использовал различие в энергиях связывания пропиленоксида (PO) и промежуточного карбонат-аниона с кислотой Льюиса для оценки относительной активности катализаторов в реакции получения поликарбонатов (PPC) [8]. Однако эти различия никаким образом не коррелировались с соотношением образующихся в ходе реакции CO_2 с эпоксидом PPC и мономерного циклического пропиленкарбоната (CPC). Анализ литературных данных показал, что саленовые комплексы Co(III) и Cr(III) катализируют преимущественно образование PPC, в то время как аналогичные комплексы Al(III) и Zn(II) катализируют исключительно образование CPC. При этом именно для последних катализаторов энергия диссоциации связи PO-катализатор имеет отрицательную величину, тогда как энергии диссоциации карбонат-аниона из комплексов Co и Al практически идентичны [8].

Побочное образование полиэфиров в реакции (Схема 2, путь с) обычно наблюдается в случае биметаллического катализа, когда два каталитических центра (кислоты Льюиса) жестко связаны на близком друг от друга расстоянии [9]. Из-за стерических препятствий взаимодействие координированных на соседних каталитических центрах карбонат аниона и эпоксида становится менее выгодным, чем реакция алкоголята и эпоксида [8]. Приведенные данные показывают, что интуитивное представление, согласно которому чем сильнее кислота Льюиса, тем лучше идет нужная реакция, не применимо к пониманию закономерностей реакций CO₂ и эпоксидов.

Большую роль в определении направления реакции играет количество и природа нуклеофильного со-катализатора. В таблице 1 суммированы результаты реакции циклогексеноксида (СНО) с СО₂, катализируемой соединениями 1а-b, представленными на рис. 2 [10]. Выбор этой реакции обусловлен тем, что СНО является «плохим» субстратом для синтеза циклических карбонатов из-за больших стерических затруднений в конечном продукте. Эти затруднения отсутствуют в соответствующем полимере (РСНС) и поэтому реакция обычно дает смесь полимера с целевым продуктом. Поэтому это превращение (Схема 3) идеальный объект для исследования условий, определяющих возможность получения мономерного циклического карбоната (CHC) вопреки негативным термодинамическим эффектам. (Схема 4).



Схема 4. Реакция СНО и СО₂, катализируемая металлокомплексами 1а-b при использовании PPNCl (рис. 2) в качестве со-катализатора.



Рисунок 2. Катализаторы 1а-b и со-катализатор PPNCl, использовавшиеся для синтеза бициклического карбоната (CHC) и соответствующего поликарбоната из циклогексеноксида и CO₂ [10].

№ опыта	Катализатор (мол %)	Со-кат. (мол %)	t. °C	Р (CO ₂), атм.	Конверсия, %	CHC, %	PCHC, %
1	1a (0.1)	-	80	1	70	<1	>99
2	1a (1.0)	PPNC1 (2.0)	80	0.1	90	>99	0
3	1b (0.5)	PPNC1 (0.5)	85	8	98	-	>99
4	1b (0.5)	PPNC1 (5.0)	85	8	85	96	0

Таблица 1. Результаты экспериментов по катализу **1а-b** реакции CO₂ с CHO [10-11].

Как видно из представленных данных практически количественное образование РСНР наблюдается тогда, когда в реакционной смеси или отсутствует нуклеофильный со-катализатор (Таблица 1, оп. 1), или его не больше, чем самого катализатора (Таблица 1, оп. 3). В присутствии большого избытка нуклеофильного составляющего оба катализатора дают исключительно СНС (Таблица 1, оп. 2, 4).

Объяснение наблюдаемого результата предполагает представление о замещении промежуточного аниона карбоната на активном центре кислоты Льюиса (Схема 3) под действием хлорид-иона [10]. «Свободный» карбонат реакцией внутримолекулярного нуклеофильного замещения (carbonate backbiting) дает циклический карбонат.

Известные в настоящее время каталитические системы ДЛЯ синтеза карбонатов циклических можно разделить большие группы: на две металлокатализаторы, то есть соли или комплексы металлов, И органокатализаторы, в качестве которых выступают фосфониевые, аммониевые и другие соли, а также спирты и фенолы. Подробнее каждая группа каталитических систем будет рассмотрена ниже.

2.2. Металлокатализаторы реакций получения циклических карбонатов взаимодействием CO₂ с эпоксидами

Для синтеза циклических карбонатов в качестве катализаторов чаще всего используют различные соли и комплексы металлов [6, 8]. Помимо комплексов переходных металлов применяются галогениды щелочных [12] и щелочноземельных [13] элементов. Безусловно, невозможно охватить все многообразие полученных на текущий момент каталитических систем, поэтому в

рамках литературного исследования мы остановимся на наиболее "популярных" комплексах металлов, используемыех для катализа реакции CO2 с эпоксидами, а именно цинка, кобальта и алюминия.

2.2.1. Соли и комплексы цинка как катализаторы

Одними из самых простых и доступных каталитических систем, содержащих ионы цинка, являются системы галогенид цинка/четвертичная аммониевая соль [6]. Эти катализаторы стабильны и весьма эффективны. Сан (Sun) [14] предложил использовать систему бромид цинка с иодидом тетрабутиламмония (ZnBr₂/TBAI) в растворе сверхкритического диоксида углерода для синтеза циклических карбонатов с неплохими значениями TOF (686 ч⁻¹). Группе Кисча (Kisch) удалось провести синтез терминальных циклических карбонатов в мягких условиях – давление CO₂ 1 атмосфера и комнатная температура – при использовании ZnCl₂/TBAI TBAI [15]. К сожалению, при переходе к интернальным эпоксидам активность системы резко падала.

Гомогенные и гетерогенные каталитические системы цинк(II)-пиридин **1с-g** показали свою активность в реакции циклоприсоединения CO_2 к окиси пропилена (PO) (Puc. 3) [16]. Реакцию проводили при 140 °C и давлении CO_2 от одной до десяти атмосфер, и, при загрузке катализатора всего 0.02 мол %, получили PPC с выходом 67% (TOF 1055 ч⁻¹). При увеличении времени реакции до четырех часов и загрузки катализатора до 1 мол % авторам удалось повысить выход продукта до количественного. Гетерогенный катализатор **1g** оказался менее активным по сравнению с гомогенными аналогами: выход СРС составил лишь 51%. Стоит отметить, что именно бромидные комплексы цинк-пиридин отличаются высокой активностью, тогда как при использовании ацетатных комплексов цинка с пиридином активность системы значительно снижалась.



Рисунок 3. Пиридиновые комплексы бромида цинка, использовавшиеся в работе [16].

Помимо неорганических солей, высокую активность также показали различные комплексы цинка. Одним из примеров является использование 1-гидрокси-2-пиридона (НОРО) как лиганда, с последующим получением Zn(OPO)₂, который и использовался для катализа циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам комплексов (Схема 5) [17].



Схема 5. Реакция эпоксидов с CO₂ катализируемая системами Zn(OPO)₂ / TBAI [17].

Эти комплексы в присутствии со-катализатора TBAI обеспечивали протекание реакции синтеза циклических карбонатов при давлении диоксида углерода от одной до десяти атмосфер и при температуре 80-130°С. Следует подчеркнуть, что при использовании этих систем высокие выходы конечных продуктов наблюдались как с интернальными, так и с терминальными субстратами.



Рисунок 4. Саленовые комплексы цинка, использовавшиеся в работе [18].

В 2003 году Ши (Shi) сравнил каталитическую активность саленовых комплексов меди(II) и цинка(II), полученных из оснований Шиффа с BINAM (Рис. 4), в реакции циклоприсоединения CO₂ (36 атм.) при 100°C и концентрации катализаторов 0.1 мол % к различным терминальным эпоксидам (Таблица 2) в присутствии различных оснований – сокатализаторов

(4-Диметиламинопиридин (DMAP), Et₃N, DBU, пиридин) [18]. Каталитические системы на основе саленовых комплексов цинка и триэтиламина оказались не только самыми эффективными в этом ряду, но и отличались высокой стабильностью и могли использоваться повторно до десяти раз без потери каталитической активности. При этом самыми активными оказались комплексы незамещенного по ароматическому ядру салицилового альдегида. Кроме того, при использовании хиральных катализаторов были попытки провести кинетическое расщепление рацемических эпоксидов, но значения *ee* полученных карбонатов были невысокими (около 10%) [18]. К сожалению, при более низких температурах и давлении CO₂ каталитическая система оказывается неэффективной [18].

Таблица 2. Циклоприсоединение CO₂ к различным эпоксидам при использовании катализаторов **2а-b** [18].^а

Катализатор	Эпоксид	Выход, %
2a	Q	100
2b		99
2a	\sim	96
2b	Et	94
2a	\sim	96
2b	Bu	94
2a	$\overset{O}{\sim}$	100
2b	CIH ₂ C	100
2a	0	90
2b	Ph	89

^а Условия реакции: чистый эпоксид, 0.1 мол % катализатора, 0.1 мол % Et₃N, 36 атм. CO₂, 100°C, 2 ч.

С помощью хиральной дейтерированной окиси октена авторы смогли доказать, что механизм реакции включает на первой стадии раскрытие эпоксида, активированного кислотой Льюиса, при действии основания (схема 6). Этому механизму соответствует наблюдавшееся сохранение конфигурации у монодейтерированного атома углерода (двойная инверсия). Альтернативный механизм первичной активации CO_2 под действием основания должен был приводить к инверсии конфигурации этого атома и этими экспериментами не подтверждается [18]. Авторы предположили, что реальной каталитической частицей является мономерный комплекс, объяснив это трудностью образования димерного катализатора в силу стерических причин, хотя не привели в качестве подтверждения этой концепции никаких доказательств.



Схема 6. Два возможных пути реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам в присутствии триэтиамина [18].

Можно было ожидать, что менее стерически загруженные комплексы цинка, способные образовывать димерные структуры, окажутся эффективными катализаторами по аналогии с саленовыми комплексами Cr(III) и Co(III) катализаторами раскрытия эпоксидов под действием нуклеофилов [19]. Действительно, в литературе встречаются примеры использования биядерных комплексов цинка в реакции получения циклических карбонатов. Наличие нескольких каталитических центров в одной молекуле может способствовать кооперативным взаимодействиям и многократно увеличивать каталитическую активность системы.



Рисунок 5. Структуры биядерных комплексов 3а-h и одноядерного 3i [20].

В работе [20] Хе (Не) синтезировал ряд биядерных катализаторов на основе салфеновых и саленовых комплексов цинка (Рис. 5) и сравнил их активность с моноядерным аналогом.

Оценку активности проводили на примере реакции циклоприсоединения CO_2 к 2-бутилоксирану (Таблица 3). Стоит отметить, что в модельной реакции использовался растворитель (бутанон-2). Интересно, что при изменении структуры мостиковых компонентов между двумя молекулами саленовых комплексов, и, как следствие, изменении расстояния между ионами металлов, возрастает активность по отношению к моноядерному аналогу (Таблица 3, ср. оп. 8, 9 с оп. 10), что может говорить о наличии кооперативных взаимодействий между металлоцентрами.

Возможно, возрастание угла между двумя металлокомплексами за счет изменения строения мостика облегчает такое взаимодействие и оказывает положительное влияние на активность системы (Таблица 3, оп. 6 и 9).

Таблица 3. Циклоприсоединение CO₂ к 2-бутилоксирану в бутаноне-2: оценка активности каталитических систем **За-і**.^{а,b}

nBu	₊ CO ₂ ca (10 bar) 45°C	t, TBAI
№ опыта	Катализатор	Конверсия, с %
1	3 a	24
2	3 b	20
3	3 c	8
4	3d	19 ^d
5	3e	25
6	3f	27
7	3g*AcOH	38
8	3g	82
9	3h	87
10	3i	55

^а Условия реакции: 2 ммоль эпоксигексана и бутаноне-2 (5 мл), 10 атм CO₂, 45°C, 2 h. ^b Концентрация катализатора (2.0 мол %; 2.7 мол % nBu₄NI со-катализатор). ^c Конверсию определяли по спектрам ЯМР реакционной смеси (селективность >99%). ^d Неполное растворение катализатора до и после реакции.

Следующим примером использования полиметаллических комплексов цинка является работа группы Maeлдa (Maelda), в которой был получен ряд бифункциональных моно- бис-, и трис-ядерных систем (**4a**, **4b**, **4c** соответственно) на основе порфириновых комплексов цинка и магния [21] (Рис. 6).



Рисунок 6. Комплексы Zn и Mg, описанные в работе [21].

Авторы предполагали, что из-за наличия нескольких гибких цепей с концевыми четвертичными аммониевыми группами и, следовательно, высокой концентрации противоионов в одном комплексе, удастся дополнительно увеличить активность катализаторов за счет энтропийных эффектов совместного присутствия в составе одной молекулы нуклеофила и кислоты Льюиса. В качестве модельного субстрата также использовался 1,2-бутилоксиран, реакция велась при 17 атм. CO_2 и 120°C. Особо необходимо отметить низкие – до 0.0003 мол. % – загрузки катализаторов в данной реакции, но значения ТОГ при этом доходили до 46000 ч⁻¹. При переходе от моноядерных к полиядерным системам каталитическая активность последовательно увеличивалась, что объяснялось авторами не только

увеличением количества нуклеофильных компонент в каталитической системе, но и наличием кооперативных взаимодействий между металлоцентрами.

Подводя итог данного раздела, необходимо отметить высокую стабильность большинства комплексов цинка, а также низкие загрузки катализатора для успешного проведения реакции. Однако при прочих равных условиях комплексы цинка обычно оказывались менее активными по сравнению с кобальтовыми или алюминиевыми аналогами (см далее).

2.1.2. Катализ комплексами кобальта

Наряду с галогенидами цинка в качестве катализаторов для получения циклических карбонатов применялись также галогениды кобальта(II). Репо (Repo) использовал хлорид кобальта(II) с различными со-катализаторами [22]. Сам по себе $CoCl_2$ оказался неактивен, но при добавлении соединений **5** и **6** (Рис. 7) в качестве со-катализаторов при синтезе пропиленкарбоната были получены высокие значения TOF (до 2314 ч⁻¹). Достоинствами этого метода являются низкая загрузка катализатора (до 0.025 мол %), невысокое давление CO_2 (до 10 атмосфер) и температура 120°С. Кроме того, авторы также применяли бромид и ацетат кобальта в качестве катализаторов, однако столь же высоких значений TOF с такими каталитическими системами добиться не удалось.



Рисунок 7. Со-катализаторы 5 и 6, использовавшиеся в работе [22].

Порфириновые комплексы кобальта(II) и кобальта(III) (Рис. 8) также применялись в качестве катализаторов для синтеза пропиленкарбоната; Паддок (Paddock) сообщал об этом в работе [19]. Обращают на себя внимание крайне малые загрузки катализаторов – 0.038 мол %. Реакцию циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам вели при 17 атм. CO₂ и 120°C.

Лучший результат показал комплекс **7b** с двумя эквивалентами DMAP в качестве со-катализатора, значения TOF достигали 826 ч⁻¹. Комплекс **7a**

(кобальт(II)) вел реакцию значительно хуже: лучшее значение TOF составило 16 ч⁻¹. Комплекс **7b** использовали для синтеза самых разных циклических карбонатов, включая терминальные, 1,1- и 1,2-замещенные, ароматические, аллильные и алифатические субстраты. Во всех случаях удавалось достичь высоких выходов конечных продуктов.



Рисунок 8. Порфириновые комплексы, использовавшиеся в работе [23].

В 2007 году группа Джинга (Jing) продолжила развитие данной тематики, синтезировав замещенные порфириновые комплексы кобальта **8a-d** (Рис. 9) [24]. Лучшим со-катализатором оказался трибромид фенилтриметиаммония (РТАТ). Кроме того, было обнаружено, что введение и донорных, и акцепторных групп в молекулу катализатора (переход от **8a** к **8b-d**) приводит к уменьшению его активности, которое авторы объясняют высокой стерической загруженностью получающихся систем. Синтез циклических карбонатов удалось провести в более мягких условиях: 7 атм. CO_2 и 20°С, используя 1 мол % катализатора. Авторы получили ряд циклических карбонатов, причем при использовании субстратов с ароматическими заместителями наблюдалось резкие снижение выхода целевого продукта реакции.



Рисунок 9. Порфириновые комплексы кобальта, использовавшиеся в работе [24].

Наиболее интересными каталитическими системами реакции ДЛЯ циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам являются саленовые комплексы кобальта(III). Одной из особенностей таких комплексов является возможность проводить реакцию кинетического расщепления и получать циклические карбонаты с высокой энантиомерной чистотой (Схема 6). Кроме того, комплексы кобальта(III) оказались саленовые активны при получении поликарбонатов, в том числе стереорегулярных [25]. Причем непосредственного влияния структуры комплекса и нуклеофильной компоненты на селективность протекания реакции выявить удалось.



Схема 6. Кинетическое расщепление в синтезе циклических карбонатов.





Лу (Lu) использовал производные саленовых комплексов кобальта(III) **9а** (Puc. 10) для проведения кинетического расщепления в реакции присоединения CO₂ к окиси пропилена [26]. Каталитическая система **9а** с добавкой TBAB в качестве со-катализатора при комнатной температуре и 15 атм. CO₂ позволяет получить продукт с энантиомерной чистотой 50%. Замена TBAB на TBAC

положительно сказалась на энантиоселективности реакции (*ee* продукта 70%), но активность каталитической системы уменьшилась.

В свою очередь Джинг (Jing) показал, что саленовый комплекс кобальта(III) **9а** в присутствии РТАТ катализирует реакцию циклоприсоединения CO_2 к РО даже при комнатной температуре и при давлении 4 атм. CO_2 . Однако никакого асимметрического наведения в реакции не наблюдалось даже при понижении температуры до –5 °C [27].

В 2004 году Лу описал синтез этилен карбоната в проточном реакторе в присутствии каталитической системы саленового типа **9с**, иммобилизованной на мезопористом силикате MCM-41 [28]. Процесс проходил в сверхкритическом диоксиде углерода (100°С и 123 атм.), при этом был получен циклический карбонат с выходом 86%.

В 2006 году Беркесселу (Berkessel) удалось достичь СРС с энантиомерным избытком 87 в реакции циклоприсоединения CO_2 к PO, используя саленовый комплекс кобальта(III) **9b** с хлоридом тетрабутиламмония в качестве сокатализатора [29]. Реакцию проводили при -50°С и 1 атм. CO_2 , продукт был получен с 15% выходом. Было обнаружено, что природа лиганда X влияет на выход продукта реакции, но не влияет на энантиоселективность реакции. Так, используя комплекс **9a** с [PPN]⁺F⁻ в качестве со-катализатора, при -40 °C и давлении CO_2 1 атм, был получен продукт с выходом 40% и *ее* 83% [29].



10: X = OAc, R = OMe

Рисунок 11. Комплекс кобальта(III) саленового типа, использовавшийся в работе [30].

Аналоги саленовых комплексов кобальта были получены и протестированы группой Йана (Yan) [26], так при катализе комплексом **10** (Puc. 11) реакции циклоприсоединения CO_2 к PO энантиоселективность образования PCP составила 87%. Таких высоких значений энантиоселективности удалось добиться в сравнительно мягких условиях, 5 атм. диоксида углерода, 0°C, за 72 часа при выходе продукта 20%.

В 2008 году Хе (Не) разработал новый бифункциональный саленовый комплекс кобальта(II) **11a** (Рис. 12), содержащий четвертичные фосфониевые соли с нуклеофильными противоионами [31]. Наличие последних позволяло отказаться от использования нуклеофильных со-катализаторов. Количественный выход пропиленкарбоната удалось получить при 40 атм. CO₂ и 100°C за 4 часа при загрузке катализатора 0.5 мол %. Интересно, что аналогичный катализатор **11b** с кобальтом(III) оказался в разы менее активен в данной реакции, давая всего 10% выхода продукта в тех же условиях.



Рисунок 12. Бифункциональные саленовые комплексы кобальта, использовавшиеся в работе [31].

Не теряет актуальности использование саленовых комплексов кобальта(III) и в настоящее время. Совсем недавно группа Ленга (Leng) разработала уникальный способ иммобилизации саленовых фрагментов (Схема 7) [32]. Ими была осуществлена реакция 1,2,4,5-тетракис(брометил)бензолоа с 4,4'-бипиридином и получен полимерный продукт **12a**, который после добавления саленового комплекса кобальта **12b** был превращен в бифункциональную гетерогенную систему **13**. При использовании РО в качестве модельного субстрата при 10 атм. CO_2 и 60° С за 6 часов при загрузке катализатора 0.05 мол % продукт реакции был получен с количественным выходом. Система оказалась стабильной и не теряла своей каталитической активности на протяжении 5 циклов.



Схема 7. Синтез бифункциональной гетерогенной системы 13, использовавшейся в работе [32].

Таким образом, отличительной особенностью каталитических систем на основе комплексов кобальта является возможность кинетического расщепления эпоксидов с предпочтительным образованием соответствующего энантиомера циклического карбоната. Системы на основе кобальта также отличаются высокой стабильностью. Однако, запасы кобальта на нашей планете сравнительно малы, поэтому его использование в качестве катализатора не удовлетворяет принципам «зеленой химии».

2.2.2. Катализ комплексами алюминия

В отличие от кобальта алюминий является доступным и распространенным «зеленым» металлом, поэтому комплексы на его основе нашли широкое применение и являются сегодня, вероятно, самыми «популярными» каталитическими системами в синтезе циклических карбонатов.

Одним из первых примеров таких систем является порфириновый комплекс алюминия **14** (Рис. 13), полученный группой Иноуэ (Inoue), который с добавкой N-метилимидазола использовался в качестве катализатора в реакции диоксида углерода с РО [33]. Реакция проводилась при атмосферном давлении СО₂ и комнатной температуре, при загрузке катализатора 5 мол % и N-метилимидазола – 8 мол %. За 45 часов удалось получить СРС с выходом 39%. Позднее были проведены спектроскопические исследования связывания диоксида углерода с комплексом **14b** [34].





Рисунок 13. Порфириновые комплексы алюминия, использовавшиеся в работах [33, 34].

Позже Касуга (Kasuga) разработал каталитические системы на основе фталоцианиновых комплексов алюминия **15а-b** (Рис. 14), которые использовались совместно с N-метилимидазолом или аммониевой солью **16** в качестве сокатализаторов для синтеза циклических карбонатов [35]. Стоит отметить, при комнатной температуре и атмосферном давлении диоксида углерода системы оказались малоактивны и в основном выход продуктов не превышал 2%. Хе (Не) испытал те же каталитические системы при 140° C и 1 атм. CO₂ и показал, что количественный выход пропиленкарбоната достигается уже через 72 минуты [36].



Рисунок 14. Фталоцианиновые комплексы алюминия, использовавшиеся в работах [35, 36].

Клейлж (Kleij) исследовал каталитический потенциал амино-трисфенолятных комплексов алюминия 17 (Рис. 15), в том числе гексахлорзамещенных **17d** [37]. Оптимизацию условий реакции проводили при использовании 2-бутилоксирана в качестве субстрата и ТВАІ в качестве со-катализатора. Обращают на себя внимание низкие – 0,05 мол % – загрузки катализатора. Реакция проводилась в сравнительно мягких условиях (10 атм. CO₂, 90°C), количественный выход гексенкарбоната достигался через 2 часа. Отдельного упоминания заслуживает тот факт, что эти каталитические системы использовались для получения интернальных циклических карбонатов [38], синтез которых представляет собой гораздо более трудоемкую задачу по сравнению с терминальными аналогами, прежде всего, из-за стерических препятствий.



Рисунок 15. Амино-*трис*-фенолятные комплексы Al(III), использовавшиеся в работах [37, 38].

Саленовые комплексы алюминия получили широкое распространение в качестве катализаторов для получения циклических карбонатов в начале 2000-х

годов. Одним из первых саленовые комплексы алюминия (Рис. 16) с добавлением ТВАВ в качестве со-катализатора стала применять группа Xe (He) [35].

Взяв окись этилена в качестве модельного субстрата при давлении диоксида углерода 150 атм. и 110° С (в сверхкритическом CO₂) при соотношении субстрат : катализатор : со-катализатор = 5000:1:1 им удалось достичь 100%-ной конверсии за 1 час. Реакция идет и в отсутствие со-катализатора, однако выход конечного продукта снижается до 9% [39].



Рисунок 16. Саленовые комплексы алюминия, использовавшиеся в работе [39].

Необходимость использования со-катализатора является серьезным Поэтому недостатком рассмотренных систем. развитие получили однокомпонентные системы, содержащие в своей структуре кроме центра льюисовской кислотности еще и нуклеофильную компоненту, необходимую для раскрытия эпоксидного кольца. Даренсбург (Darensbourg) синтезировал серию бифункциональных каталитических систем на основе саленовых комплексов алюминия [40]. К ароматическим кольцам саленового фрагмента были ковалентно присоединены заряженные пиридиновые фрагменты (Рис. 17).

Реакцию между РО и CO_2 проводили при загрузке катализатора 0.05 мол %, 30 атм. CO_2 и 120°C в течение 5 часов. Авторы отмечают, что при переходе от комплекса с 4-диметиламинопиридиновым фрагментом **18а** к комплексу с пиридиновым фрагментом **18b** наблюдалось снижение выхода продукта. Можно предположить, что диметиламиногруппа выполняет функцию нуклеофила в катализе. Полученные катализаторы оказались стабильными и могли повторно использоваться без значительного снижения каталитической активности.



Рисунок 17. Саленовые комплексы алюминия, использованные в работе [40].

Группой Джи (Ji) были получены саленовые комплексы алюминия **19** с фрагментами имидазолиевых солей с длинными алкильными цепями, ковалентно связанных с саленовым лигандом (Рис. 18). При 90°С, давлении диоксида углерода 10 атм. и загрузке катализатора 0.5 мол % за 2 часа количественно шла реакция циклоприсоединения CO_2 к PO [41]. Эти каталитические системы можно использовать до шести раз подряд без значительного снижения активности. На основе своих предыдущих исследований ионных жидкостей авторы объясняют большую каталитическую активность систем высоким сродством имидазолиевых фрагментов к адсорбции CO_2 [42].





Похожие системы разрабатывались и группой Цао (Сао) в 2016 году [43]. Были получены гетерогенные бифункциональные катионные пористые полимеры 20, на основе саленовых комплексов алюминия, связанных ковалентно с *трис*имидазолиевыми фрагментами (Рис. 19). Авторы утверждают, что эти соединения являются первыми примерами пористых бифункциональных органических полимеров, содержащих алюминиевые металлокомплексы в составе полимерной сетки [43].

Активность данных систем проверяли на реакции циклоприсоединения диоксида углерода к эпихлоргидрину при 10 атм. CO₂ и 120°C. В течение суток при загрузке катализатора 1 мол % был получен продукт реакции с количественным выходом (Таблица 4, оп. 1). Каталитическая активность системы сохранялась на протяжении пяти циклов. Отдельно стоит отметить, что при увеличении размеров заместителя в субстрате выход продукта последовательно снижался, составив в случае 1,2-гексеноксида всего 15% (Таблица 4, оп. 4).



Рисунок 19. Пористые бифункциональне органические полимеры, описанные в работе [43].

Таблица 4. Циклоприсоединение CO₂ к различным эпоксидам с использованием пористых бифункциональных полимеров **20** в качестве катализаторов.^а

№ опыта	Субстрат	Продукт	Конверсия, %	Селективость, %
1	CI	CI	99	99
2			91	74
3			61	95
4	\sim		15	99

^а Условия реакции: 1 мол % катализатора, 10 атм. СО₂, 120°С, 24 ч.

Альтернативный способ гетерогенизации системы был предложен группой Гарсиа (Garcia) [44]. Саленовые фрагменты были сшиты полиэтиленгликоль-*бис*метакрилатом с образованием гетерогенных каталитических систем **21** (Рис. 20). В качестве со-катализатора использовался N-метилимидазол. При использовании SO в качестве модельного субстрата за 15 часов при 80°C и 100 атм. CO₂ был получен соответствующий карбонат с выходом 78% [44]. К сожалению, при повторном использовании данная система оказалась неактивна.



Рисунок 20. Саленовые комплексы алюминия с полиэтиленгликоль-*бис*-метакрилатной сшивкой [44].

Группой Норта (North) был получен саленовый комплекс алюминия 22 с мостиком между двумя ионами алюминия (Рис. 21) [45]. Использование этого комплекса в качестве катализатора и ТВАВ в качестве со-катализатора позволило осуществить превращение окиси стирола и CO₂ в соответствующий карбонат за 3 часа в очень мягких условиях – при атмосферном давлении CO₂ и пониженной или комнатной температуре [45]. Эта каталитическая система была многократно использована более 60 раз: регенерацию системы проводили высаживанием катализатора из реакционной смеси путем добавления в нее диэтилового эфира. К сожалению, авторы столкнулись с необходимостью периодической добавки свежей порции ТВАВ. Исследования показали, что непосредственно саленовый комплекс алюминия очень стабилен в условиях реакции, в то время как ТВАВ со временем разлагается с выделением трибутиламина и бутилбромида.



Рисунок 21. Саленовый комплекс алюминия с кислородным мостиком, использовавшийся в работе [45].

при повышенных давлениях СО₂ (20-30 Интересно, что атм.) с использованием комплекса 22 эта реакция может идти и без со-катализатора, то есть для проведения реакции добавка источника нуклеофильной компоненты не требуется. Норт провел квантово-механические расчеты, а также ряд экспериментов для исследования механизма реакции, в ходе которого было происходит встраивание СО₂ в кислородный выяснено, что мостик – трансформация µ-оксо мостика между атомами алюминия в карбонатный (Схема 8) [46]. Авторы предложили два возможных пути реакции (Рис. 21). Согласно первому пути происходит полная инверсия конфигурации исходного эпоксида. Согласно второму возможно полное сохранение конфигурации или рацемизация (Схема 8). Кроме того, предложенный механизм объясняет высокую активность биядерного саленового алюминиевого комплекса 22 по сравнению с моноядерными аналогами.

Несмотря на то, что, как указано выше, синтез циклических карбонатов можно проводить без использования со-катализатора, условия ее протекания в данном случае остаются довольно жесткими. Для решения данной проблемы и одновременного удешевления себестоимости катализатора Нортом были получены бифункциональные аналоги **23a-d** (Рис. 22), содержащие одновременно и металлоцентр, и нуклеофильную компоненту [47]. Эксперименты показали, что активность данной системы (2.5 мол % катализатора, 6 часов, 1 атм. CO₂, комнатная температура) практически идентична таковой для системы **22** с добавкой ТВАВ; при ее использовании различные терминальные циклические карбонаты образуются с количественным выходом.



Схема 8. Предполагаемый механизм реакции CO₂ с хиральным эпоксидом при катализе 22 [46].

Кроме того, были получены гетерогенные аналоги данной каталитической системы **24а-с** путем ее иммобилизации на различных носителях [47]. Лучшей подложкой оказался силикагель (Рис. 23). При использовании пропиленоксида как субстрата, при загрузке катализатора 2.5 мол % при 0°С и атмосферном давлении CO_2 за 24 часа целевой продукт был получен с выходом 73%. При повторном использовании активность системы незначительно уменьшалась от цикла к циклу. Авторы объяснили это побочными процессами дезалкилирования четвертичных аммониевых групп. Подтверждением этого служит то, что система могла быть «перезаряжена» обработкой бензилбромидом с восстановлением фрагментов четвертичной аммониевой соли [47].



Рисунок 22. Гомогенные бифункциональные биядерные комплексы алюминия,



использовавшиеся в работе [47].

Рисунок 23. Гетерогенные бифункциональные биядерные комплексы алюминия, использовавшиеся в работе [47].

Эта каталитическая система также использовалась и в реакторе проточного типа [48] для моделирования промышленных процессов. Катализатор **24b** также использовался для синтеза циклических карбонатов с «грязным» CO_2 (содержащим следы различных газов, в том числе NO_x , SO_x , воды, CO, O_2 , N_2 и твердых частиц). На первом этапе катализатор имел 95% от своей активности по сравнению с очищенным диоксидом углерода (измерялось по значению TOF); в последующие 8 дней активность системы падала на 21%. Активность каталитической системы, как

и в случае с гомогенным аналогом, легко восстанавливалась обработкой бензилбромидом.

В 2012 году группа Норта разработала гетероскорпионатные (производные *бис*-пиразолиевых лигандов) комплексы алюминия и использовала их как катализаторы для получения циклических карбонатов (Рис. 24) [49].



Рисунок 24. Гетероскорпионатные комплексы алюминия, использовавшиеся в работе [49].

Каталитическая активность полученных систем была протестирована на SO (5 мол % катализатора, 5 мол % TBAB, 10 атм. CO_2 , 24 ч, комнатная температура). С гетероскорпионатным комплексом **25a**, содержащим один пиразолиновый лиганд, продукт реакции был получен с выходом 79%, в то время как с катализатором **25b** с двумя пиразолиновыми фрагментами выход составил 51%. Этот результат можно объяснить высокой стерической затрудненностью иона алюминия в случае комплекса **25b** (стерическая нагруженность не позволяет металлоцентру активировать эпоксид). Биядерный комплекс **25c** и триядерные комплексы **25d-g** показали высокую активность, приводя к целевым продуктам с выходом 82-100%. При снижении давления CO_2 до атмосферного, при использовании биядерного комплекса выход составил 77%, а триядерных – по-

прежнему 100%, что делает его самым активным из описываемых в статье [49] систем.

2.2.4. Заключение к главе «Металлокомплексный катализ в реакции получения циклических карбонатов»

Обобщая содержащиеся в литературе данные, можно сделать следующие выводы:

1. Комплексы ионов металлов являются чрезвычайно эффективными катализаторами реакции CO₂ и эпоксидов в присутствии нуклеофилов.

2. В ряду металлов наиболее перспективными, учитывая их цену и распространение в земной коре, являются алюминий и цинк.

3. Дешевые и доступные саленовые лиганды [50-53], относящиеся к ряду «привилегированных» (privileged) лигандов, образуют чрезвычайно активные катализаторы и могут служить прекрасной основой для дальнейшей модификации их структуры с целью создания еще более активных семейств катализаторов.

4. Проблема конструирования высокоактивных гетерогенных металлокомплексных каталитичских систем циклоприсоединения CO₂ к оксиранам и гетерогенизации эффективных гомогенных каталитичесих систем на настоящий момент не решена.

2.3. Органокатализаторы в синтезе циклических карбонатов

Применение органокатализаторов (то есть не содержащих ион металла каталитических систем) получает все более широкое распространение в такой «зеленой» реакции как циклоприсоединение CO_2 к эпоксидам. Основными преимуществами органокатализаторов являются большая доступность, дешевизна и низкая токсичность [54-57]. Однако используются эти каталитические системы зачастую при достаточно высоких температурах (свыше $120^{\circ}C$) и давлениях CO_2 (20 атм.). Этим они отличаются от каталитических систем на основе металлов, которые, как было рассмотрено выше, способны «работать» при комнатной температуре и атмосферном давлении [58].

Для более полного рассмотрения различных неметаллических каталитических систем мы разделили их на четыре основные группы: аммониевые

соли, фосфониевые соли и илиды фосфора, имидазолиевые соли и ионные жидкости, и, наконец, спирты и фенолы.

2.3.1. Катализ аммониевыми солями

В литературе приведено большое количество примеров, когда аммониевая соль используется в качестве со-катализатора (прежде всего, как источник нуклеофильной компоненты). Первой работой, в которой четвертичная аммониевая соль выступала катализатором в реакции получения циклических карбонатов, является работа Нишикубо (Nishikubo) [59], в которой он показал, что при использовании 2-феноксиметилоксирана в качестве субстрата в токе диоксида углерода при 80°C за 24 часа при загрузке хлорида тетрабутиламмония 1 мол % удается получить соответствующий карбонат с выходом 69%.

Чуть позже Кало (Calo), взяв в качестве субстрата SO и используя смесь бромида и иодида тетрабутиламмония в качестве катализаторов, получил соответствующий карбонат с количественным выходом [60]. Реакция проводилась при 120°C и атмосферном давлении диоксида углерода в течение четырех часов; выход продукта составил 83%. В этой же статье впервые был предложен механизм органокаталитического образования циклических карбонатов, в целом аналогичный механизму с использованием металлокомплексов в качестве катализаторов процесса (Схема 4).

Хе (Не) наглядно показал влияние длины углеродной цепи четвертичной аммониевой соли на активность катализатора [61]. Оказалось, что тетраметиламмониевые соли значительно менее активны по сравнению с длинноцепными аналогами. Более поздними исследованиями установлено, что активность каталитических систем на основе солей тетраалкиламмония может быть увеличена при использовании микроволнового излучения [62].

Жанг (Zhang) обнаружил, что при введении в структуру аммониевой соли различных функциональных групп, способных к образованию водородной связи, таких как гидроксильные или аминогруппы (Рис. 25), каталитическая активность системы увеличивается [63]. Так, в реакции циклоприсоединения CO_2 к PO при загрузке 1,5 мол % катализатора, 20 атм. CO_2 , 125°C, за 1 час при введении гидроксильной группы в молекулу ТВАІ конверсия PO увеличивается с 73 до 99%. При введении в структуру крайне малоактивного иодида тетраметиламмония гидроксильного, карбоксильного или гистидинового фрагментов пропиленкарбонат был получен с количественным выходом [64-67].

Этот результат объясняется активацией молекулы эпоксида протоном ОН группы катализатора за счет образования водородной связи. В результате связь С-О субстрата поляризуется, что облегчает атаку углеродного атома эпоксида нуклеофилом X (Схема 9) [63].



Рисунок 25. Соединения, использовавшиеся в работе [63].



Схема 9. Предполагаемый механизм реакции с использованием функционализированных аммониевых солей [63].

Одним из главных недостатков применения четвертичных аммониевых солей является их невысокая термическая стабильность. При попытке повторного использования активность каталитических систем падает [68]. Кроме того, аммониевые соли является гомогенными катализаторами, вследствие чего их отделение от продуктов реакции сопряжено с определенными трудностями. В
литературе встречаются примеры синтеза гетерогенных каталитических систем на основе четвертичных аммониевых солей [59, 69, 70]. В качестве подложки чаще всего используются различные полимеры. Можно выделить два основных пути синтеза иммобилизованной аммониевой соли (Схема 10) [58]. Первый – одностадийный процесс модификации полимера с галогензамещенными боковыми цепями, приводящий к соответствующей гетерогенной системе. Второй метод включает две последовательные стадии, на первой из которых происходит нуклеофильное замещение с введением аминогруппы в структуру полимера, а на второй – реакция алкилирования, приводящая в итоге к конечному продукту [58].



Схема 10. Способы синтеза иммобилизованных четвертичных аммониевых солей.

Один из первых гетерогенных катализаторов описан в работе [59], где в качестве подложки использовали полистирол. Реакцию циклоприсоединения CO_2 к РО проводили при загрузке катализатора 1 мол %, при 1 атм. CO_2 и 80°C в течение 24 часов. Самая высокая активность системы оказалась в случае бутильных заместителей у атома азота (62% конверсии PO), однако активность катализатора оказалась ощутимо меньшей по сравнению с гомогенными аналогами [59].

Иммобилизация аммониевых солей с гидроксильными группами описана в работах Сана (Sun) и Серра (Serra) [64, 69]. В первом случае авторы использовали гетерогенный катализатор на основе 2,2'-(этилазандиил)диэтанола **27a** (Рис. 26), с которым при загрузке 2 мол % при 20 атм. CO_2 и 110°C за 3 часа получили количественный выход СРС. Интересно, что при увеличении числа гидроксильных групп (в случае триэтаноламина **27b**) наблюдалось снижение активности каталитической системы. Авторы объясняют это образованием слишком сильных водородных связей с противоионом [69]. Стоит отметить, что каталитическая система **27b** была успешно использована повторно без значительных потерь активности. Во втором случае был применен иммобилизованный хлорид холина

27с (Рис. 27). Количественного выхода пропиленкарбоната удалось достичь за 6 часов при 10 атм. CO₂ и 85°C (загрузка катализатора 5 мол %).



Рисунок 26. Гетерогенные каталитические системы, использовавшиеся в работах [64, 69].

2.3.2. Катализ фосфониевыми солями и илидами фосфора

Хотя галогениды фосфониевыех ионов по своей каталитической активности не уступают аммониевым или даже превосходят их, количество примеров таких систем сравнительно невелико. Первым использовал в качестве катализатора бромид тетрабутилфосфония Нишикубо (Nishikubo) в работе [59]. Взяв в качестве субстрата 2-феноксиметилоксиран, он получил целевой продукт с выходом 38% при загрузке катализатора 1 мол % в токе диоксида углерода при 80°C за 24 часа; этот результат сравним с активностью ТВАВ в тех же условиях [59].

Шэн-Лянь (Sheng-Lian) получил производные фосфониевыех солей с различными функциональными группами, а именно СООН, ОН и NH₂. При 25 атм. СО₂ и 130°С за три часа был получен РРС с количественным выходом. К сожалению, при попытке повторного применения наблюдалось снижение активности каталитической системы [70].

Группа Вернера (Werner) синтезировала гидроксил-замещенные фосфониевые соли в одну стадию с высокими выходами [71] (Схема 11). соединения оказались активными катализаторами в Полученные синтезе циклических карбонатов, при этом активность системы увеличивалась в ряду R пропорционально их размеру Me < Bu и ряд галогенид-анионов X расположен согласно возрастанию их нуклеофильности Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ [72]. С лучшей каталитической системой (X = I, R = Bu, n = 2) был получен широкий ряд циклических карбонатов с алкильными, аллильными и арильными заместителями. Количественные выходы продуктов достигались при 10 атм. CO₂, 90°C за 3 часа при загрузке 2 мол % катализатора. Система была стабильна на протяжении пяти циклов, после этого ее активность резко падала [71].

$$PR_{3} + X \xrightarrow{OH}_{n} \xrightarrow{60-100^{\circ}C, 1-24 \text{ h}}_{\text{neat or toluene}} \left[R_{3}P \xrightarrow{OH}_{n} \xrightarrow{H}_{n} \xrightarrow{OH}_{n} \xrightarrow{OH}_$$

Схема 11. Синтез четвертичных фосфониевых солей, описанный в работе [71].

Совсем недавно схожие фосфониевые соли 28а-с получал Ширакава (Shirakava) в работе [72]. Им были синтезированы гидроксилсодержащие фосфониевые соли на основе бинафтильного и бифенильного скелетов (Рис. 27). Было показано, что такие соли катализируют реакцию SO и CO_2 без растворителя с образованием соответствующего циклического карбоната при 60°C, атмосферном давлении СО₂ и концентрации катализатора 1 мол %. За 24 часа выход конечного продукта достигал 80% при катализе **28а** с *орто*-расположением ОН группы и 91% в случае 28b. При замене гидроксила на метокси-группу (переход от 28b к 28c) активность системы резко падала (выход продукта 16%), что подтверждает ключевую роль ОН-группы в активации субстрата в ходе реакции. Перемещение ОН группы в *пара*-положение **28а** понижает выход продукта до 65%. Очевидно, эффективность катализа определяется наличием кооперации между ОН группой и фосфониевой группой. Эффективность такого синергизма определяется расстояниями между этими двумя группами [72]. В тех же условиях 28b катализирует синтез еще 7 циклических карбонатов. В ходе работы также были попытки провести реакцию с использованием хиральных фосфониевых солей 28b-с; максимальное значение ее карбоната при использовании в качестве субстрата 3-*N*,*N*-дифениламинопропиленоксида составляло 13%.



Рисунок 27. Каталитические системы, использовавшиеся в работе [72].

К фосфорсодержащим каталитическим системам относятся илиды фосфора, которые, как хорошо известно, являются мощными и универсальными нуклеофильными реагентами в органическом синтезе [73-75]. Кроме того, известно, что илиды фосфора способны реагировать с диоксидом углерода с образованием соответствующих производных. Жоу (Zhou) [76] провел ряд реакций фиксации CO_2 с илидами фосфора, и полученные системы **31a-f** (Схема 12) использовались как катализаторы в синтезе циклических карбонатов. При 5% мол загрузки катализатора **31d**, атмосферном давлении CO_2 и 25°C за 6 часов был осуществлен синтез 15 циклических карбонатов из терминальных эпоксидов.



Схема 12. Реакция присоединения CO₂ к илидам фосфора и структуры полученных производных [76].

Интерес вызывает предполагаемый механизм реакции, подтвержденный кинетическими экспериментами (Схема 13). Реакция начинается с присоединения молекулы CO₂ к катализатору. Продукт присоединения илида фосфора к CO₂ действует как основание Льюиса, активируя новую молекулу CO₂ [77-79] с последующим формированием нового комплекса. Это приводит к получению более нуклеофильного катализатора в связи со снижением стерических затруднений для подхода эпоксида к образующемуся аддукту - нуклеофилу. После чего происходит активация эпоксида за счет его координации с Р⁺ на илиде фосфора с одной стороны, и с карбоксилат-анионом с другой стороны. Наконец, происходит кольца, образование циклического раскрытие эпоксидного карбоната И высвобождение Принципиальным катализатора. отличием этого типа катализаторов от других органических солей и ионов металлов является ключевая стадия катализа. Раскрытие эпоксида происходит активированной молекулой СО₂, галогенид анионом. Насколько известно, в настоящее не время эта а каталитическая система является самой активной в настоящее время чисто органической системой синтеза циклических карбонатов.



Схема 13. Предполагаемый механизм синтеза циклический карбонатов, описанный в работе [76].

2.3.3. Катализ имидазолиевыми солями и ионными жидкостями

Первые упоминания об использовании имидазолиевых солей в качестве катализаторов для синтеза циклических карбонатов из эпоксидов и СО2 встречаются в работах Пенга (Peng) и Денга (Deng) [80]. При использовании тетрафторбората и галогенидов 1-бутил-3-метилимидазолия 32а был получен СРС с количественным выходом. Кроме того, в литературе описаны разнообразные гидроксилсодержащие имидазолиевые соли [63, 81-83]. По аналогии с ранее упоминавшимися аммониевыми и фосфониевыми солями, гидрокси-группа активирует эпоксид путем образования водородных связей (Схема 9), и, таким образом. облегчает нуклеофильную атаку противоиона, завершающуюся раскрытием эпоксидного кольца. В реакции циклоприсоединения СО₂ к РО были исследованы окси-функционализированные имидазолиевые галогениды (Рис. 28), которые оказались более каталитически активными, чем ИХ нефункционализованные аналоги [63]. Так, при использовании в качестве катализатора 1,6 мол % 1-этил-3-метилимидазолий бромида 32а при 20 атм. СО₂ и 125°С за один час выход пропиленкарбоната составил 83%. Если же в качестве

катализатора брали 1,6 мол % 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолий **32b**, то в тех условиях продукт был получен с количественным же выходом. 2-Гидроксиметил-функционализированный бромид 32c имидазолия также использовался в качестве катализатора при 20 атм. СО2 и 110°С при загрузке 1 мол %; в этом случае уже через час выход пропиленкарбоната достигал 62% [63]. Интересно, что при добавлении каталитических количеств донора водородных связей, например, воды или этанола, к соли 32с выход продукта реакции увеличивается до 93%. Стоит отметить, что все описанные выше каталитические системы могут быть выделены и использованы повторно только путем перегонки пропиленкарбоната, что требует больших энергетических затрат.



Рисунок 28. Имидазолиевые соли, использовавшиеся в работе [63].

Похожие системы описывает в своей работе Данизалти (Denizalti) [84]. В одну стадию он получает различные ионные жидкости на основе имидазолиевых солей путем взаимодействия 1-замещенных имидазолов с алкилгалогенидами (Таблица 5).

Таблица 5. Каталитические системы, полученные в работе [84].



Катализатор	R	R'	Х
33 a	ⁱ Pr	C_2H_5	Br
33b	ⁱ Pr	C_4H_9	Br
33c	ⁱ Pr	$C_{5}H_{13}$	Br
33d	ⁱ Pr	C_8H_{17}	Br
33e	ⁱ Pr	$C_{10}H_{21}$	Br
33f	ⁱ Pr	C_2H_5	ľ
33g	ⁱ Pr	C_4H_9	ľ
33h	Et	C_4H_9	ľ
33i	ⁱ Bu	C_4H_9	I

В качестве модельного субстрата была использована РО; результаты экспериментов по циклоприсоединению приведены в таблице 6. Оказалось, что при замене противоина Br⁻ на иодид-анион активность системы увеличивается. Кроме того, при увеличении длины алкильной цепи в заместителе R' выход реакции также увеличивается. Авторы изучили возможность повторного использования каталитической системы, и оказалось, что на протяжении пяти циклов ее активность снижается незначительно [84].

Аналогичные исследования были проведены Дюпоном (Dupont) [85], который показал кооперативный эффект при наличии кислотных и основных центров в молекуле имидазолиевой соли, содержащей гидроксильные группы. Стоит отметить, что эксперименты по определению каталитической активности были проведены с использованием низких давлений диоксида углерода (от пяти до восьми атмосфер), но повышенной температуры (до 150°С), и количественный выход пропиленкарбоната был получен за 4 часа.

№ опыта	Катализатор	Выход, %
1	33a	46
2	33b	70
3	33c	62
4	33d	60
5	33e	63
6	33f	58
7	33g	75
8	33h	78
9	33i	81

Таблица 6. Циклоприсоединение CO₂ к окиси пропилена с использованием в качестве катализаторов имидазолиевых солей **33а-і** [84].^а

^а Условия реакции: окись пропилена, 2 мол % катализатора,

1 атм. CO₂, 60°C, 3 ч.

Еще более мягкие условия реакции удалось достичь с использованием бисимидазолиевой соли **34** (Схема 14) [86]. При давлении всего 4 атм. CO_2 и 70°С за 16 часов при загрузке катализатора 5 мол % удалось добиться 93% выхода пропиленкарбоната. Важно, что катализатор легко отделяется от реакционной смеси при добавлении диэтилового эфира. Кроме того, его каталитическая активность сохраняется на протяжении 10 циклов. На схеме 14 приведен предполагаемый механизм катализа [86].

По аналогии с гидроксильными, карбоксильные группы (Рис. 29) также могут выступать в качестве активаторов эпоксида за счёт образования водородных связей, причем в данном случае активация эпоксида будет сильнее [87]. В работе Сана (Sun) [81] было показано, что при введении двух гидроксильных групп в молекулу имидзолиевой соли активность катализатора также увеличивается. Одним из лучших катализаторов в данной серии является имидазолиевая соль **35**, формула которой приведена на рисунке 29. Катализатор **35**, при загрузке в 1 мол % дает количественный выход пропиленкарбоната при 100° С и 20 атм. CO₂ всего за один час. Причем эта каталитическая система может использоваться до пяти раз без потери активности [81].



Схема 14. Предполагаемый механизм синтеза пропиленарбната с использованием имидазолиевой соли **34** [86].



Рисунок 29. Катализатор на основе соли имидазолия с карбоксильными заместителями, описанный в работе [81].

Как было отмечено ранее, для гомогенных имидазолиевых каталитических систем существует проблема выделения и повторного использования. Одним из путей решения этой проблемы могла бы стать иммобилизация катализаторов на различных подложках. Самыми популярными подложками, как и в случае аммониевых солей, являются полимерные носители и силикагели.





Первые гетерогенные каталитические систем на основе солей имидазолия разработаны коллективом под руководством Ксана (Хап) в 2007 году [88]. Авторам удалось синтезировать сополимер 3-бутил-1-винилимидазолий хлорида и дивинилбензола **36a** (Рис. 31). Реакцию получения циклических карбонатов с использованием данной каталитической системы проводили при 25 атм. СО₂ и 120°C. За 4 часа был получен количественный выход СРС при загрузке катализатора 1,6 мол %. Система может быть повторно использована шесть раз без потери каталитической активности [89]. Большое влияние оказывает длина цепи алкильной группы в имидазолиевом фрагменте – имидазолиевые соли с более короткими алкильными цепями показывают более высокую активность из-за увеличения стерической доступности каталитических центров [89].

Другой подход к гетерогенизации заключается в использовании фторсодержащих полимерных ионных жидкостей **36b** [90] (Рис 30). В таких системах удалось получить количественный выход СРС в более мягких условиях – 120°С, 13 атм. СО₂, 0.01 мол % катализатора. Однако время реакции было увеличено до шести часов. Катализатор оказался стабилен на протяжении шести циклов.

2.3.4. Каталитические системы на основе спиртов и фенолов

Ранее уже отмечалось выше, что активность ряда каталитических систем можно увеличить, вводя различные функциональные группы (например, гидроксильную), способные образовывать водородные связи с субстратом. Учитывая этот факт, необходимо остановиться на применении производных

различных спиртов и фенолов в качестве катализаторов для проведения синтеза циклических карбонатов.

Ши (Shi) и Хуанг (Huang) предложили систему, содержащую фенол, иодид натрия и трифенилфосфин [91]. Предполагалось, что каталитической частицей является фосфониевая соль, получающаяся при взаимодействии эпоксида, иодида натрия и трифенилфосфина. Фенол действует как кислота Бренстеда и активирует эпоксид за счет образования водородных связей. С использованием этой каталитической системы (загрузка 2 мол %) циклические карбонаты были получены с высокими выходами при 40 атм. CO₂ и 120°C за 4 часа, однако эксперименты по повторному использованию каталитической системы не проводились.

Кремниевые диолы (Рис. 31) являются хорошими протонодонорами, поэтому были использованы в качестве катализаторов реакции получения циклических карбонатов в присутствии ТВАІ как со-катализатора в работе [92]. Более того, Si-диолы способны координировать и эпоксид, и диоксид углерода за счет водородных связей, вследствие чего реакции циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам проходили в очень мягких условиях – атмосферное давление CO₂, температура 40°C и загрузка катализатора и со-катализатора в количестве 10 мол %.



Рисунок 31. Кремниевые диолы с ТВАІ, использовавшиеся в работе [92].

Совсем недавно, в 2015 году, Джэнен (Gennen) и др. сообщили об использовании фторированных спиртов в качестве катализаторов в реакции карбонатов [93]. Были получения циклических исследованы различные фторированные спирты с целью изучения зависимости активности системы от степени замещения атомов водорода атомами фтора в спирте. Было обнаружено, что введение акцепторных трифтрометильных групп способствует увеличению активности каталитической системы (3a счет увеличения кислотности

гидроксильных протонов). Структуры использовавшихся катализаторов приведены на рисунке 32.



Рисунок 32. Структуры различных спиртов, использовавшихся в работе [93].

Для каждого катализатора были получены константы скоростей реакции и установлено время, необходимое для полной конверсии исходных реагентов (Таблица 7). Согласно исследованиям, в ряду алкильных спиртов скорость реакции ожидаемо увеличивается при увеличении количества трифторметильных групп. Аналогичная зависимость была получена для бензиловых спиртов **37e** и **37f**, причем скорость реакции с более кислым катализатором **37f** возрастала в 600 раз (Таблица 7, оп. 6) по сравнению со скоростью реакции в случае применения системы **37e** (Таблица 7, оп. 7).

№ опыта	Катализатор	k, [мин ⁻¹]	Время достижения полной конверсии РО, мин
 1	-	0.0005	7300
2	37a	0.0014	2500
3	37b	0.0034	1100
4	37c	0.0290	130
5	37d	0.0826	45
6	37e	0.0020	1800
7	37f	0.1200	30

Таблица 7. Относительная каталитическая активность спиртов **37а-f** в реакции конденсация PO и CO₂ .

^а Условия реакции: окись пропилена, $t = 80^{\circ}C$, P = 80 атм. CO_{2} .

В 2013 году Лин Ванг (Lin Wang) и др. [94] опубликовали результаты исследования каталитического ряда гидроксиметилпиридинов В реакции циклоприсоединения диоксида углерода к эпихлоргидрину в присутствии ТВАС. Авторы ожидали, что эпоксид активируется за счет образования водородной связи с гидроксильной группой спиртового фрагмента, далее идет атака галогениданиона, завершающаяся раскрытием цикла эпоксида и образованием алкоголята. При этом молекула CO₂ координируется с атомом азота пиридинового фрагмента образующимся катализатора И атакуется алкоголятом с образованием регенерацией ациклического аддукта. Последующее замыкание цикла с катализатора и образованием циклического карбоната завершает процесс (Схема 15). Результаты экспериментов приведены в таблице 8. При использовании самого пиридина в качестве катализатора выходы реакции оказались невысокими (Таблица 8, оп. 1, 2). Интересно, что реакция протекает со сравнительно высоким выходом даже в отсутствие со-катализатора (Таблица 8, оп. 4). Стоит отметить, что при использовании бензилового спирта реакция не шла вообще (Таблица 8, оп. 5). Авторы также изучили влияние природы противоиона в молекуле со-катализатора на активность каталитической системы. Как и следовало ожидать, иодид-ион, являющийся и хорошим нуклеофилом, и хорошей уходящей группой, оказался самым активным (активность каталитической системы увеличивались в ряду СІ <Br <I). При введении второй гидроксиметильной группы В молекулу катализатора активность системы возрастает вследствие появления дополнительного центра координации с эпоксидом (Таблица 8, оп. 13). И, наконец, при сравнении гидроксиметилзамещенного циклогексана и его ароматического более кислого аналога второй оказывается более активным в данной реакции (Таблица 8, оп. 10, 11).



Схема 15. Предполагаемый механизм реакции получения циклических карбонатов, описанный в работе [94].

Получающаяся каталитическая система стабильна и может быть использована повторно до шести раз без потери каталитической активности. Вследствие мягких условий реакции не происходит разложения аммониевой соли, использующейся в качестве со-катализатора [94].

Таким образом, на сегодняшний момент существует ряд неметаллических каталитических систем ДЛЯ синтеза циклических карбонатов. Основным таких недостатком систем является сравнительно низкая активность И стабильность при достаточно жестких условиях реакции. Зачастую требуется дополнительная функционализация системы для увеличения ее активности, что отражается на себестоимости катализатора. Следовательно, разработка новых подходов к получению органокатализаторов является важным и перспективным направлением.

№ опыта	Катализатор	t, ⁰ C	Выход, %
1		25	3
2		60	39
3	С ОН	25	18
4	C OH	60	73
5	ОН	60	0
6	+ nBu ₄ NCI	25	52
7	+ nBu ₄ NBr	25	67
8	← + nBu₄NI	25	92
9	nBu ₄ NI	25	26
10	+ nBu ₄ NI OH	25	78
11	OH + nBu ₄ NI	25	58
12	OH + nBu ₄ NI OH	25	73
13	OH N + nBu ₄ NI OH	25	92

Таблица 8. Сравнение каталитической активности различных спиртов в реакции получения циклических карбонатов.^а

^а Условия реакции: чистый эпихлоргидрин, 5 мол % катализатора, 1 атм. CO₂, 24 ч.

2.3.5. Заключение к главе «Органокатализаторы в синтезе циклических карбонатов»

1. Органические катализаторы - перспективный класс промоторов фиксации CO₂, хотя их активность значительно уступает соответствующим металлосодержащим катализаторам.

2. Ониевые соли – самый простой тип органических катализаторов. Их активность зависит от размера катионной части, возрастая параллельно объему заместителей у заряженного гетероатома.

3. Ониевые соли, содержащие фрагменты кислот Бренстеда, или в смеси с кислотами Бренстеда, значительно превосходят незамещенные или чистые ониевые соли в качестве катализаторов.

Постановка задачи исследования

На основании обзора литературы можно сделать вывод, что наиболее активными катализаторами синтеза циклических карбонатов является система кислота Льюиса (Бренстеда), действующая совместно с нуклеофильным сокатализатором. Однако имеющиеся в настоящее время катализаторы имеют те или иные недостатки. Поэтому поиск новых типов кислот Льюиса является актуальной задачей, при этом заранее предсказать их каталитическую активность невозможно.

Первое направление исследований: изучение каталитической активности однокомпонентной бифунциональной системы, представляющей собой хорошо известное семейство красителей карбкатионного типа. Функцию кислоты Льюиса должен выполнять карбкатионный центр, a нуклеофильной компоненты противоанион. Достоинством этих потенциальных катализаторов является их доступность (многотоннажное производство [95]), а недостатком можно считать отсутствие какой-либо информации об их каталитической активности в каких-либо реакциях. Переход к бимолекулярным системам краситель/полиол (Рис. 33) может позволить регулировать каталитическую активность таких систем и, используя хиральные полиолы, перейти к системам осуществляющим стереонаправленные превращения.



Рисунок 33. Системы полиол-карбкатион.

Вторым направлением было исследование потенциала ранее разработанных в нашей лаборатории [96-101] стереохимически инертных комплексов кобальта(III) (Рис. 34) в реакциях СО₂ и эпоксидов. Эти комплексы представляют собой монокомпонентные бифункциональные катализаторы, действующие как «замаскированные» кислоты Бренстеда в ранее исследованных реакциях образования связей С-С [96-101].



Рисунок 34. Стереохимически инертные комплексы кобальта(III).

Кроме того в рамках диссертационного исследования было решено напрямую соединять саленовый лиганд с четвертичной аммониевой солью. Такой подход обеспечит повышение стабильности системы.

Наконец, третье направление - разработка принципиально нового способа гетерогенизации каталитических систем путем получения ион-органических полимеров (Ion Organic Frameworks), представляющих собой заряженные хиральные саленовые комплексы металлов и связывающие их различные ахиральные поли-противоионы (Рис. 35).



Рисунок 35. Общий вид ионорганических композитов. а) ионный композит с положительно заряженными металлокомплексами и полианионами. b) ионный композит с отрицательно заряженными металлокомплексами и поликатионами.

Предлагаемый подход обладает рядом преимуществ. Помимо расположения каталитических центров на фиксированном расстоянии, он позволяет проводить тонкую настройку системы за счет ее подвижности и создает высокую ионную силу внутри ионного полимера.

3. Обсуждение результатов

3.1. Системы полиол-карбкатион

В рамках первого направления было решено рассмотреть возможномть использования стабильных карбкатионов в качестве новых кислот Льюиса применительно к катализу реакции СО₂ с эпоксидами. Очевидно, что самыми распространенными кислотами Льюиса являются соли и комплексы металлов. Однако помимо них такие соединения, как карбкатионы также обладают Льюисовской кислотностью, при этом область использования их в катализе выпала из сферы интересов научного сообщества. Всего год назад Франзен (Franzen) опубликовал обзор, В котором подробно рассматривал применение триарилметановых карбкатионов в качестве катализаторов в различных реакциях, в частности, реакции Дильса-Альдера и Михаэля [102]. Стоит отметить, что сила Льюисовской кистности карбкатиона обратно пропорциональна его стабильности [102]. В ходе анализа литературы по данному вопросу примеров использования в качестве катализаторов сверхстабильных (обладающих очень низкой кислотностью Льюиса) карбкатионов, а именно малахитового зеленого 1, 2, бриллиантового зеленого 3, 4 и кристаллического фиолетового 5, 6, изображенных на рис. 36, до сих пор не известны.



Рисунок 36. Карбкатионы, применявшиеся в качестве катализаторов для синтеза циклических карбонатов.

Эти соединения являются бифункциональными и включают в себя и льюисовский кислотный центр, и нуклеофильный противоион. В этом плане они похожи на аммониевые соли, которые являются широко используемыми катализаторами для синтеза циклических карбонатов (см. стр. 35). Можно ожидать, что и в случае использования для катализа соединений **1-5** механизм присоединения CO₂ к эпоксидам будет аналогичен тому, что реализуется при катализе ониевыми солями (Схема 16). Карбкатионный центр активирует эпоксид с последующей атакой галогенид-аниона, присоединением молекулы диоксида углерода к промежуточному алкоголяту, элиминирование галогенид-аниона, образование циклического карбоната и регенерация катализатора.



Схема 16. Предполагаемый механизм реакции получения циклических карбонатов в случае катализа карбкатионами.

Для подтверждения наличия взаимодействий между карбкатионным центром и эпоксидом были проведены ЯМР исследования¹ смеси пропиленоксида и красителя **5**. В спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С этой смеси наблюдаются значительные сильнопольные сдвиги сигналов диметиламиногрупп кристаллического фиолетового и метильной группы эпоксила при увеличении концентрации РО.

¹здесь и далее: все ЯМР-эксперименты проводились совместно с д.х.н. А.С. Перегудовым, лаборатория ЯМР, ИНЭОС РАН

Более того, был обнаружен сдвиг сигнала карбкатиона при 178.02 м.д. в более сильное поле (Рис. 37). На основании полученных данных можно предположить, что эпоксид координируется с карбкатионным центром кристаллического фиолетового. Изменение характера сигнала карбкатиона при высоких концентрациях РО в системе может свидетельствовать о координации двух молекул эпоксида с карбкатионным центром (Рис. 37).



Рисунок 37. Сдвиги сигналов карбкатиона **5** при последовательном увеличении концентрации пропиленоксида в CD₂Cl₂. а) Только карбкатион **5** (0.33 M), b) **5**:PO = 2:1, c) **5**:PO = 1:1, d) **5**:PO = 1:2, e) **5**:PO = 1:3, f) **5**: PO = 1:10.

Для проверки активности катализаторов 1-5 в качестве модельной была выбрана реакция SO с CO₂. Реакцию проводили при 50 атм. диоксида углерода, 50° C в течение 24 часов при загрузке катализатора 2 мол %. Результаты экспериментов приведены в таблице 9. Как и ожидалось, иодидные формы малахитового зеленого и кристаллического фиолетового (катализаторы 2 и 5) во всех случаях показывали более высокий выход, чем аналогичные катализаторы с хлорид-анионами (Таблица 9, оп. 1 и 3; оп. 2 и 5). Самым активным оказался катализатор 5, его активность была сопоставима с ТВАІ (Таблица 9, оп. 5 и 7).

Следует отметить, что полученный ряд активности катализаторов 1, 4 < 2 < 3 < 5 был неожиданным. Если бы кислотность Льюиса была определяющим фактором, то следовало ожидать обратную зависимость, поскольку значения pK_{R+} (мера силы

кислотности карбкатиона, связанная с константой реакции его гидролиза; чем выше эта величина, тем менее кислый и тем более стабильный карбкатион) для катализаторов 2 и 5 составляют 6.9 и 9.4 соответственно [102]. Таким образом, основной вклад в активность каталитической системы вносит не кислотность катионного центра, а степень диссоциации карбкатиона и противоиона. Наблюдаемый порядок возрастания активности 2 < 3 < 5 может быть объяснен более сильной ассоциацией ионных пар в случае систем 2 и 3, приводящей снижению активности системы. Косвенным подтверждением влияния диссоциации ионных пар на активность может служить факт незначительного снижения активности системы при двукратном уменьшении загрузки катализатора 5 до 1 мол % (Таблица 9, оп. 5 и 6). В целом наилучший катализатор проявлял активность, мало отличающуюся от активности ТВАІ (Табл. 9, оп. 5 и 7).

№ опыта	Катализатор	Конверсия (Селективность) ^b	
1	1	<1 (не определена)	
2	4	<1 (не определена)	
3	2	8 (>99)	
4	3	28 (>99)	
5	5	45 (>99)	
6 ^c	5	32 (>99)	
7	TBAI	41 (>99)	

Таблица 9. Сравнение каталитической активности катализаторов 1-5 и ТВАІ.^а

^а Условия реакции: чистая окись стирола, 50 атм. CO₂, 50°C, 24 ч, загрузка катализаторов 2 мол %, если не указано иное. ^b Конверсии определялись по ¹Н ЯМР, сигналы катализатора использовались как стандарт. ^c Загрузка катализатора 1 мол %.

На основании экспериментальных данных было выдвинуто предположение, что добавление к катализаторам **1-5** анионных комплексующих реагентов должно привести к увеличению активности систем вследствие разделения ионных пар. В качестве таких добавок был использован ряд полиолов и карбоновых кислот (Рис. 38). Для начала сравнивалась активность систем на основе различных *бис*-ТADDOL производных с TBAI и красителем **3**. Результаты экспериментов приведены в таблице 10. При этом испльзовалась одинаковая концентрация ОН групп как в случае TADDOL, так и случае его димерных производных. Интересно, что в случае систем полиол/TBAI не наблюдалось существенных изменений активности в зависимости от строения добавленного полиола (Таблица 10, оп. 1-3). Однако в случае катализатора **3** активности TADDOL и его бис-производных отличались (Таблица 10, оп. 4-6). Лучшим активатором оказался CH₂-*bis*-TADDOL – соединение с максимальным расстоянием между фрагментами TADDOL. Возможно, в этом случае образуется комплекс между красителем и *bis*-TADDOL за счет водородных связей двух групп Et₂N, расположенных в различных фенильных кольцах **3**, и двух OH групп удаленных друг от друга фрагментов *bis*-TADDOL. В таком комплексе катионный центр экранирован, и диссоциация C⁺ I⁻ облегчается.



Рисунок 38. Полиолы, использовавшиеся в качестве добавок к катализаторам 2, 3 и 6.

Таблица 10. Эффективность добавок полиолов в реакции присоединения CO₂ к окиси стирола.^а

№ опыта	Полиол	Катализатор	Конверсия, % ^b
1	TADDOL	TBAI	70
2	Meta-bis-TADDOL	TBAI	71
3	CH ₂ -bis-TADDOL	TBAI	76
4	TADDOL	3	41
5	Meta-bis-TADDOL	3	55
6	CH ₂ -bis-TADDOL	3	64

^а Условия реакции: 1.25 мол % *бис*-TADDOL (или 2.5 мол % TADDOL), 2.5 мол % TBAI или **3**, чистая окись стирола, 50°C, 50 атм. CO₂, 24 ч. ^b Конверсии определялись по ¹Н ЯМР.

Интересным представлялось исследовать влияние кислотности полиольных добавок на каталитическую активность системы. Результаты экспериментов по активности различных систем полиол-карбкатион приведены изучению В таблице 11. Сами полиолы, как было установлено, не были каталитически активны (Таблица 11, оп. 1). В случае систем полиол/ТВАІ активность возрастала в ряду BIMBOL<TADDOL<H8-BINOL<BINOL (Таблица 11, оп. 2-5), что кореллируется как с возрастанием кислотности полиолов, так и с или уменьшением их размеров. В краситель/полиол эффективность случае систем возрастала В ряду TADDOL<BIMBOL<H8-BINOL<BINOL (Таблица 11, оп. 7-10). Использование BINOL приводило к увеличению каталитической активности красителей, даже в случае малоактивного катализатора 2 (Таблица 11, № 6). При высоких концентрациях каталитическая активность системы 3/BINOL стала выше, чем системы TBAI-BINOL (Таблица 11, оп. 4,5 и 9,10). Использование терефталевой кислоты приводит к полной потере активности (Таблица 11, оп. 11). Наконец, наиболее эффективным катализатором оказалась система 5-BINOL (Таблица 11, оп. 12-14), которая обеспечивает высокий выход целевого продукта (88%) при концентрации эквимолярной смеси краситель/BINOL, равной 1 мол %.

Для изучения взаимодействия между красителем и полиолом был проведен ряд ЯМР экспериментов, в которых использовали катализатор **3** с различными концентрациями BINOL (Рис. 39). Наиболее заметным изменением является значительный сдвиг в спектрах ¹Н сигналов гидроксильных протонов BINOL в слабые поля при добавлении катализатора **3**. Кроме того, можно отметить слабый сдвиг протонов CH_2 протонов этильных заместителей при аминогруппе и *орто*протонов замещенных фенильных колец красителя при увеличении концентрации BINOL. В спектрах ¹³С ЯМР наблюдался сдвиг сигнала карбкатиона в сильные поля (с 177.53 до 177.32 ppm). Это говорит о том, что льюисовский кислотный центр карбкатиона **3** взаимодействует с неподеленной парой гидроксильного атома кислорода (схожим образом краситель взаимодействует с РО, см. рис. 37). Такое взаимодействие должно приводить к более высокой активности системы за счет увеличения бренстедовской кислотности гидроксильного протона.

№ опыта	Катализатор (мол %)	Добавка (мол %)	рК _а полиола в ДМСО	Конверсия, % ^b	Селективность, %
		BINOL,	-		
1		BIMBOL,		~1	II. orrestored
1	-	TADDOL, H8-		<1	пе определена
		BINOL (1.0)			
2	TBAI (2.5)	BIMBOL (1.25)	13	53	>99
3	TBAI (2.5)	H8-BINOL (2.5)	18	82	>99
4	TBAI (2.5)	BINOL (2.5)	13	88	>99
5	TBAI (1.0)	BINOL (2.5)	13	69	>99
6	2 (1.0)	BINOL (1.0)	13	12	>99
7	3 (2.5)	BIMBOL (1.25)	13	58	>99
8	3 (2.5)	H8-BINOL (2.5)	18	82	>99
9	3 (1.0)	BINOL (1.0)	13	49	>99
10	3 (2.5)	BINOL (2.5)	13	100	>99
11	2 (2 5)	Terephthalic	3.5	0	Иа опрананана
11	3 (2.3)	acid (2.5)		0	Не определена
12	5 (1.0)	TADDOL (1.0)	19	48	>99
13	5 (1.0)	BIMBOL (0.5)	13	57	>99
14	5 (1.0)	BINOL (1.0)	13	82	>99

Таблица 11. Каталитические активности красителей и ТВАІ в присутствии различных добавок в реакции присоединения CO₂ к окиси стирола.^а

^а Условия реакции: чистая окись стирола, 50°С, 50 атм. СО₂, 24 ч. ^b Конверсии определялись по ¹Н ЯМР, сигналы катализатора использовались как стандарт.





Рисунок 39. ¹Н ЯМР спектры различных соотношений системы **3**/BINOL в CD₂Cl₂ a) только катализатор **3**, b) BINOL:**3** = 1:1, c) BINOL:**3** = 2:1, d) BINOL:**3** = 3:1, e) только BINOL.

Для определения оптимального соотношения между красителем и полиолом были построены зависимости Жоба (Joba) систем **3**:BINOL и **5**:BINOL в реакции CO₂ с окисью стирола. Общая загрузка каталитической системы составляла 2 мол %. Наибольшую активность система **3**:BINOL проявляла при соотношении компонентов 2:1 – 1:1. Похожая зависимость была получена и для каталитической системы **5**:BINOL: оптимальное соотношение компонентов 1:1 (Рис. 40).



Рисунок 40. Зависимости Жоба для систем 3/BINOL и 5/BINOL при катализе реакции циклоприсоединения CO₂ к окиси стирола. Условия реакции: чистая окись стирола, 2 мол % (BINOL+карбкатион), 50°C, 50 атм. CO₂, 24 ч.

эффективная каталитическая система 5:BINOL (1:1)была Самая использована для синтеза ряда циклических карбонатов (структуры полученных в ходе диссертационного исследования циклических карбонатов приведены на рис. 41). Результаты экспериментов приведены в таблице 12. Количественные выходы более активных эпоксидов достигались с использованием всего 1 мол % каталитической системы (Таблица 12, оп. 1,6,7). В случае менее активных алифатических и ароматических эпоксидов 6g, 6j и 6k загрузка катализатора была увеличена до 2 мол %. Таким образом, были получены циклические карбонаты с функциональными группами, эфирными различными В том числе И гидроксильными, в своей структуре. Это подтверждает, что система 5:BINOL имеет высокую толерантность к различным функциональным группам. Даже обычно инертные циклические эпоксиды 61 и 6т вступали в реакцию, давая соответствующие карбонаты 71 и 7m с неплохими выходами при увеличении загрузки катализаторов до 5 мол % (Таблица 12, оп. 15, 16). Мы не наблюдали образование поликарбонатов и в данных случаях.

No	Циклический	5	BINOL,	Выход, % ^ь	Селективность,
опыта	карбонат	мол %	мол %	(Конверсия, %) ^с	%
1	7i	1	1	72 (82)	>99
2	7j	1	1	48 (54)	>99
3	7j	2	2	54 (100)	>99
4	7k	1	1	(76)	>99
5	7k	2	2	70 100)	>99
6	7c	1	1	70 (100)	>99
7	7a	1	1	65 (100)	>99
8	7g	1	1	(37)	>99
9	7h	2	2	60 (78)	>99
10	7f	2	2	56 (100)	>99
11	7h	2	2	79 (100)	>99
12	7e	2	2	71 (100)	>99
13	7d	2	2	61 (100)	>99
14	71	1	1	0	Не определена
15	71	5	5	10 (20)	>99
16	7m	5	5	31 (70)	>99

Таблица 12. Синтез циклических карбонатов с использованием системы 5:BINOL.^a

^а Условия реакции: 5 (1-2 мол %), BINOL (1-2 мол %), 50 атм. CO₂, 50°C, 24 ч.

^b Циклические карбонаты были выделены колоночной хроматографией. ^c Конверсии определялись по ¹Н ЯМР.



a: $R_1 = Me$, $R_2 = H$; **b:** $R_1 = Et$, $R_2 = H$; **c:** $R_1 = CH_2CI$, $R_2 = H$; **d:** $R_1 = CH_2OH$, $R_2 = H$; **e:** $R_1 = CH_2OPh$, $R_2 = H$; **f:** $R_1 = Bu$, $R_2 = H$; **g:** $R_1 = Oct$, $R_2 = H$; **h:** $R_1 = Dec$, $R_2 = H$; **i:** $R_1 = Ph$, $R_2 = H$; **j:** $R_1 = 4$ -ClC₆H₄, $R_2 = H$; **k:** $R_1 = 4$ -BrC₆H₄, $R_2 = H$; **l:** $R_1 = R_2 = (CH_2)_4$; **m:** $R_1 = R_2 = (CH_2)_3$; **p:** $R_1 = Ph$, $R_2 = COPh$

Рисунок 41. Циклические карбонаты, полученные в рамках диссертационного

исследования

Далее проверялась стабильность полученных систем. Для этого был проведен ряд экспериментов с использованием РО в качестве субстрата. Реакцию проводили при 5 атм. CO_2 , 50°C в течение 24 часов при загрузке катализатора 2 мол %. После первого цикла в реакционную смесь добавляли свежую порцию РО повторяли процедуру; в общей сложности было проведено пять циклов. Результаты экспериментов приведены в таблице 13. Оказалось, что после отгонки СРС система может быть повторно использована без потери каталитической активности (Таблица 13, оп. 5).

$\mathbb{N}^{\underline{o}}$	I I	Концентрация каталитической	$V_{\text{outpothese}} 0/a$
опыта	цикл	системы, мол %	конверсия, %
1	1	2	100
2	2	1	100
3	3	0.67	95
4	4	0.5	74
5 ^b	5	2	100

Таблица 13. Эксперименты по повторному использованию системы 5:BINOL.

^а Конверсии определялись по ¹Н ЯМР. ^ь Использовалась каталитическая система **5**:BINOL из предыдущих экспериментов после отгонки пропиленкарбоната.

Для изучения стереохимии реакции совместно с коллегами из группы М. Норта были проведены эксперименты по циклоприсоединению CO₂ к дейтерозамещенным эпоксидам **6n** и **6o** (Схема 17). Результаты экспериментов приведены в таблице 14. Оказалось, что в обоих случаях конечные продукты были получены с сохранением конфигурации. Однако при увеличении загрузки катализаторов наблюдалась частичная эпимеризация (Таблица 14, оп. 2 и 3).



Схема 17. Реакции циклоприсоединения СО₂ к эпоксидам 6n и 6о.

Таблица 14. Результаты экспериментов по синтезу дейтерозамещенных циклических карбонатов **7m** и **7n**.^а

№ опыта	Эпоксид	Концентрация каталитической системы, мол %	7 n: 70
1	60	2	11:89
2	60	6	22:78
3	6n	6	73:27

^а Условия реакции: 2-6 мол % BINOL, 2-6 мол % 5, 50°С, 50 атм. СО₂, 24 ч.

На основании экспериментов с дейтерозамещенными эпоксидами был предложен механизм реакции, согласно которому на первой стадии карбкатион действует как кислота Льюиса, активируя BINOL как кислоту Бренстеда (Схема 18). Увеличение кислотности протонов BINOL позволяет ему образовывать более сильную водородную связь с эпоксидом, что, в свою очередь, упрощает его раскрытие иодид-ионом с первичным обращением конфигурации y углерода. Полученный дейтерированного атома алкоголят связывается с диоксидом углерода, давая ациклический аддукт – карбонат, в котором происходит внутримолекулярное замещение иодид-аниона по механизму S_N2 с повторным обращением конфигурации у того же атома углерода. Общий результат – сохранение конфигурации продукта и регенерация катализатора.



Схема 18. Предполагаемый механизм реакции получения циклических карбонатов при использовании каталитических систем полиол-карбкатион.

Таким образом, нами были получены и успешно испытаны в качестве катализаторов системы полиол-карбкатион. Карбкатионы в таких системах выступают в качестве активатора гидроксильных групп полиола, повышая их бренстедовскую кислотность. Эти системы дешевы, устойчивы и могут использоваться до 5 раз без потери активности.

3.2. Стереохимически инертные комплексы кобальта(III)

Ранее в нашей лаборатории Асимметрического катализа ИНЭОС РАН были разработаны эффективныме катализаторы реакций образованием связи углеродуглерод, представляющие собой стереохимически инертные положительно заряженные комплексы кобальта(III) (Рис. 42), являющиеся эффективными донорами водородных связей [96-101]. С формальной точки зрения, эта система представляет собой ионную пару – положительно заряженный металлокомплекс и противоанион который можно рассматривать как нуклеофильную компоненту. Таким образом, эти системы являются бифункциональными катализаторами (и не требуют присутствия со-катализатора) вполне пригодными для проведения синтеза циклических карбонатов. Особенностью данной системы является то, что металл напрямую не участвует в реакции, а лишь активирует аминогруппу лиганда, которая становится сильной кислотой Бренстеда. Кроме того, в данных системах достаточно легко менять нуклеофильные компоненты, что позволяет оценивать активность привносимую в систему собственно противоионами.



Рисунок 42. Стереохимически инертные комплексы кобальта(III), использовавшиеся для синтеза циклических карбонатов.

Комплекс **8**a был получен ПО известной методике [100]. Замену 19). противоионов проводили двумя путями (Схема Первый способ, применявшийся для получения комплексов 8b-е, заключался в использовании ионного обмена в двухфазной системе хлористый метилен-вода, когда взятая с избытком соответствующая натриевая соль находилась в водной фазе, а исходный комплекс (8а) был растворён в органическом слое. Второй метод, применявшийся для внедрения двухосновных противоионов (комплексы 8f, 8g), заключался в использовании оксида серебра с соответствующей кислотой в метаноле. Стоит отметить, что оба способа приводили к высоким выходам конечных продуктов.

Каталитическую активность полученных систем проверяли с использованием окиси стирола в качестве модельного субстрата. Реакцию проводили при загрузке катализатора 2 мол %, 50° C и 50 атм. CO₂. Результаты экспериментов приведены в таблице 15. В ряду галогенид-ионов активность ожидаемо увеличивалась по мере роста нуклеофильности противоиона (Cl < Br < I, Таблица 15, оп. 1-3). С другой стороны, комплексы с сульфо- и карбоксилат-анионами оказались малоактивны (Таблица 15, оп. 4-6). Интересно, что комплекс **8g** с 2,6-нафтилбиссульфонатом в

качестве противоиона оказался в два раза более активен, чем комплекс **8**е с толуолсульфонатом (Таблица 15, оп. 7).



Схема 19. Синтез комплексов 8а-д.

Таблица 15. Циклоприсоединение CO₂ к окиси стирола, при катализе комплексами **8а-g**.^а

№ опыта	Катализатор	Конверсия, %	ТО F , ч ⁻¹
1	8a	15	0.31
2	8b	34	0.71
3	8c	95	1.98
4	8d	2	0.04
5	8e	7	0.15
6	8f	3	0.06
7	8g	15	0.31

^а Условия реакции: 2 мол % катализатора, 50°С, 50 атм. СО₂, 24 ч.

Далее мы проверили как влияет добавление ТВАВ к каталитическим системам **8а-с** на их активность. В качестве субстрата был использован 3феноксипропилен оксид **6e**, результаты приведены в Таблице 16. Ожидаемо оказалось, что ТВАВ более активен, чем комплекс **8a** (Таблица 16, оп. 1, 2) и почти так же активен как **8b** (Таблица 16, оп. 4 и 5). Добавление одного эквивалента ТВАВ к самому активному комплексу **8c** (Таблица 16, оп. 6, 7) не приводит к существенному увеличению скорости реакции. Таким образом, никакой кооперации между каталитическими системами зафиксировать не удалось. Увеличение загрузки комплекса **8c** до 2 мол % позволило провести синтез циклического карбоната **7e** с количественным выходом (Таблица 16, оп. 8).

Таблица 16. Циклоприсоединение CO₂ к 3-феноксипропиленоксиду в присутствии комплексов **8а-с** и ТВАВ.^а

№ опыта	Катализатор	TBAB	Выход _, ^ь %	ТОF, ч ⁻¹
1	-	+	48	2.0
2	8 a	-	24	1.0
3	8 a	+	50	2.1
4	8b	-	50	2.1
5	8b	+	77	3.2
6	8c	-	76	3.2
7	8c	+	87	3.6
8 ^[c]	8c	-	>90	>1.9

^а Условия реакции: 1 мол % катализатора, 1 мол % ТВАВ (если добавлен), 50°С, 50 атм. СО₂, 24 ч. ^b Выход продуктов после колоночной хроматографии. ^c При загрузке **8c** 2 мол %.

Предполагаемый механизм реакции по аналогии с другими аналогичными превращениями (см. обзор литературы) изображен на Схеме 20. Первая стадия каталитического цикла – это обратимое образование водородных связей между молекулой комплекса и эпоксидом. Противоион и эпоксид объединены в супрамолекулярную структуру, в которой эпоксид оказывается активированным для нуклеофильной атаки. Получающийся после раскрытия эпоксидного кольца галогенгидрин также стабилизирован за счет водородных связей.



Схема 20. Предполагаемый механизм реакции получения циклических карбонатов, катализируемой комплексами 8а-g.

Следующая стадия включает координацию молекулы диоксида углерода за счет водородных связей с образованием соответствующего продукта присоединения. Наконец, происходит атака алкоголят-ионом молекулы СО₂ с образованием ациклического производного с последующей нуклеофильной атакой карбоксила танина с выбросом нуклеофильной компоненты, регенерацией катализатора и образованием циклического карбоната. Лимитирующей стадией каскада превращений, скорее всего, является раскрытие эпоксидного кольца что объясняет влияние нуклеофильности противоиона противоионом, на активность каталитической системы. С другой стороны, высокая основность аниона ингибирует реакцию за счет образования сильных водородных связей с металлокомплексом. Это объясняет большую активность комплекса 8с по сравнению с комплексом 8а.

Каталитический цикл, изображенный на Схеме 20, был подтвержден данными ¹Н ЯМР комплексов **8a** и **8c** до (Рис. 44a и 45a) и после (Рис. 44b и 45b) добавления десяти эквивалентов РО. Характерной чертой исходных спектров была значительная разница в химическом сдвиге сигналов двух диастереотопных протонов NH_2 групп лигандов. Одной из причин этого является значительное магнитное анизотропное экранирование про-*R* водородного атома C=N связью соседнего лиганда (Рис. 43), за счет чего происходит сдвиг его сигнала в сильные

поля (около 2-3 м.д.). И наоборот, про-*S* протон, согласно данным рентгеноструктурного анализа, вовлечен в формирование водородных связей с галогенид-анионом [102]. Чем сильнее водородная связь, тем значительнее химический сдвиг протона в слабые поля [58, 94]. Например, для комплекса **8a** NH протон резонирует при 6.53 м.д., а для комплекса **8c** - при 5.55 м.д. Добавление PO практически не изменило положение сигнала NH протона в случае комплекса **8a** (Puc. 44b), но для комплекса **8c** наблюдался его сдвиг в слабые поля с 5.55 до 5.75 м.д. (Puc 45b). Для других сигналов протонов этого комплекса сдвиги практически не наблюдались. Вероятно, комплекс **8c** образовывал водородную связь с PO более эффективно, чем с иодид-ионом, но в случае **8a** PO не мог конкурировать с основным хлорид-анионом и, следовательно, не был активирован для нуклеофильного раскрытия кольца.



Рисунок 43. Схематическое представление водордных связей для ионной пары $\Delta(S,S)$ -**8а-с**.

Самый эффективный катализатор **8c** был использован для синтеза широкого ряда циклических карбонатов. Результаты приведены в таблице 17. Как и ожидалось, терминальные эпоксиды оказались активны в стандартных условиях (50°C, 50 атм. CO_2 , 24 часа, загрузка катализатора 2 мол %), образуя соответствующие карбонаты с высокими выходами (Таблица 17, оп. 1-7). Даже в более мягких условиях (10 атм. CO_2 , комнатная температура) пропиленоксид **6a** превращался в пропиленкарбонат **7a** с выходом 75% (Таблица 17, оп. 3). Циклогексеноксид **6l**, как и ожидалось, был сравнительно неактивен, давая продукт **7l** с выходом 16%. Несмотря на использование хирального катализатора, мы не наблюдали кинетического расщепления эпоксидов. Единственным исключением была окись халкона **6p**, для которой удалось провести кинетическое расщепление с *ее* эпоксида **6p** 55% при 60% конверсии [103]. Это может быть объяснено появлением в **6p** дополнительного центра, с которым образуются водородные связи, обеспечивая более жесткую фиксацию на активном центре катализатора.


№ опыта	Время, ч	Эпоксид	Выход, %	Селективность, % ^с
1 ^b	3	6a	78	>99
2	6	6a	69	>99
3 ^{d,b}	24	6a	75	>99
4	24	6c	89	>99
5^{f}	3	6e	76	>99
6	24	6i	85	>99
7	24	6j	74	>99
8^{b}	24	61	16	>99
9 ^e	24	6р	60	80

Таблица 17. Синтез различных циклических карбонатов при катализе **8**с.^а

^а Условия реакции: 2 мол % **8с**, 50°С, 50 атм. CO₂, 24 ч. Выходы продуктов даны после колоночной хроматографии, если не указано иное. ^b Конверсии определялись по ¹Н ЯМР. ^c Селективность реакции определялась отсутствием других продуктов реакции, включая полимеры и диолы. ^d При 10 атм. CO₂ и комнатной температуре. ^e В 0.1 мл толуола используя 10 мол % катализатора [103]. ^f Условия реакции: 1 мол % **8с**, 50 °C, 50 атм. CO₂, 3 ч.

Стабильность комплекса **8c** была изучена при его повторном использовании в реакции циклоприсоединения диоксида углерода к окиси пропилена при 50° C и 50 атм. CO₂. Эксперименты проводили аналогично с процедурой повторного использования системы **5:**BINOL. После проведения реакции (24 часа) выход СРС был определен с помощью ЯМР спектроскопии, затем свежая порция PO была добавлена в реакционную смесь. Оказалось, что катализатор **8c** активен на протяжении 5 циклов (Таблица 18, оп. 1-4). После четвертого цикла СРС был отогнан, и свежая порция PO была добавлена к катализатору, который был снова использован в реакции. Было выяснено, что активность каталитической системы не изменилась (Таблица 17, оп. 1 и Таблица 18, оп 5). Кроме того, катализатор оказался активен и при высокой температуре (100°C) (Таблица 18, оп. 6-7). Наконец, катализатор от реакционной смеси можно легко отделить с помощью колоночной хроматографии.

№ опыта	Цикл	Концентрация катализатора, М	Выход, %
1	1	0.284	100
2	2	0.142	100
3	3	0.094	100
4	4	0.071	85
5 ^b	5	0.28	75
6 ^{c,d}	1	0.142	100
7 ^{e,d}	2	0.142	100

Таблица 18. Эксперименты по повторному использованию катализатора 8с.^а

^a Условия реакции: **6a**, 50°С, 50 атм. CO₂, 24 ч., 2 мол % 8с. ^b Условия реакции: 50°С, 50 атм. CO₂, 3 ч, комплекс **8c** из предыдущих экспериментов после удаления (отгонки) PO. ^c Условия реакции: 50°С, 50 атм. CO₂, 24 ч, 1 мол % новой порции **8c**. ^d Конверсия PO. ^e Условия реакции: 100°С, 50 атм. CO₂, 3 ч, комплекс **8c** из опыта \mathbb{N}° 6.

Таким образом, стереохимически инертные положительно заряженные комплексы кобальта(III), в которых кислота Льюиса активирует кислоту Бренстеда, успешно были применены нами для синтеза циклических карбонатов. Эти комплексы легко синтезировать, они стабильны и могут повторно использоваться до 5 раз.

3.3. Полиионные композиты на основе хиральных металлокомплексов

Для синтеза ионных композитов, прежде всего, необходимо было получить заряженные саленовые лиганды. Для решения этой задачи на первом этапе было решено синтезировать саленовые лиганды с ковалентно связанными четвертичными аммониевыми группами (Схема 21). Мы начали с третбутилфенола, который формилировали, а затем нитровали, получив в итоге 5нитро-3-*трет*-бутилсалициловый альдегид **10**. Альдегид **11** был синтезирован напрямую из 10 по методике [104]. Далее саленовый лиганд 12 был получен с высоким выходом взаимодействием альдегида 11 с (*R*,*R*)-циклогександиамином по известной методике [105]. Лиганд 12 был алкилирован метилиодидом и бензилбромидом в очень мягких условиях, давая положительно заряженные саленовые лиганды 13 и 14 с 95 и 78% выходом соответственно.







Схема 22. Синтез саленовых комплексов алюминия 15-17.

Проанализировав обзор литературы, мы решили сначала получить из наших лигандов бифункциональные саленовые комплексы алюминия. Эти катализаторы должны обладать рядом преимуществ по сравнению с уже описанными системами. Во-первых, за счет напрямую ковалентно связанных с саленовым фрагментом четвертичных аммониевых групп повышается их стабильность. Кроме того, повышается кислотность Льюиса иона металла за счет индукционного эффекта аммониевых групп. Саленовые комплексы алюминия 15 и 16 были получены взаимодействием 13 и 14 с хлоридом диэтилалюминия с выходом 96% и 91%, соответственно (Схема 22). Далее комплексы использовались без дополнительной очистки.

Оптимизацию условий реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам при катализе **15-17** проводили на окиси стирола. Результаты представлены в таблице 19. Катализаторы **15** и **16** оказались активны в данной реакции даже при комнатной температуре и атмосферном давлении диоксида углерода (Таблица 19, оп. 1-4 и 10-12). Комплекс **16** оказался более эффективным катализатором, обеспечивая 83% конверсии окиси стирола в соответствующий циклический карбонат после 24 часов реакции, в то время как комплекс **15** давал лишь 47% в тех же условиях (Таблица 19, оп. 4 и 12). Увеличение и давления, и температуры реакции привоит к увеличению конверсии SO (Таблица 19, оп. 8, 9 и 13). Кроме того, комплекс **15** был *in situ* превращен в более активный алюминиевый комплекс с кислородным мостиком (Схема 23) путем добавления одного эквивалента (к комплексу **15**) воды и триэтиламина (Таблица 19, оп. 5-7). Похожие каталитические системы более подробно рассмотрены в обзоре литературы [47-49].

№ опыта	Катализатор	Загрузка катализатора, мол %	Время, ч	Давление, атм	t, °C	Конверсия, %
1	15	0.2	24	1	25	8
2	15	1	24	1	25	16
3	15	2	24	1	25	40
4	15	2.5	24	1	25	47
5^{a}	15	2.5	3	1	25	8
6 ^a	15	2.5	6	1	25	17
7^{a}	15	2.5	24	1	25	72
8	15	2.5	24	10	25	70
9c	15	2.5	24	10	35	100
10	16	2.5	3	1	25	14
11	16	2.5	6	1	25	43
12	16	2.5	24	1	25	83
13	16	2.5	24	10	25	100
14	10	2.5	24	1	25	5
15 ^b	10	2.5	24	1	25	80

Таблица 19. Оптимизация условий реакции циклоприсоединения CO₂ к SO при катализе комплексами **15**, **16** и **17**.

^а К катализатору был добавлен 1 экв. воды и триэтиламина. ^ь С 5 мол % ТВАІ в качестве со-катализатора.



Схема 23. Возможное образование комплекса с кислородным мостиком при добавлении воды и триэтиламина к катализатору 15.

Для подтверждения бифункциональной природы катализатора был синтезирован саленовый комплекс алюминия **17**, исходя из соответствующего ди-*трет*-бутилзамещенного основания Шиффа. Было обнаружено, что без добавления со-катализатора в данных условиях комплекс неактивен (Таблица 19, оп. 14). Однако после добавления 5 мол % ТВАІ конверсия окиси стирола увеличилась до 80% (Таблица 19, оп. 15), что близко к активности катализатора **15** (Таблица 19, оп. 12). Полученные результаты подтвердили гипотезу о том, что катализаторы **15** и **16** являются бифункциональными и что для проведения реакции с их использованием не требуется дополнительного добавления аммониевых солей.

После нахождения оптимальных условий реакции для каждого катализатора, была проверена субстратная специфичность на широком ряде эпоксидов. Результаты экспериментов приведены в таблице 20. Катализаторы **15** и **16** оказались эффективны и в случае алифатических (Таблица 20, оп. 2, 4-8, 10, 12-16) и в случае ароматических субстратов (Таблица 20, оп. 1, 3, 9, 11). Кроме того, успешно был испытаны субстраты с гидроксильной и эфирной группой (Таблица 20, оп. 2, 8, 10, 16), а также галогензамещенные эпоксиды (Таблица 20, оп. 7, 15). Невысокий выход СРС (Таблица 20, оп. 6) объясняется высокой летучестью исходного эпоксида в условиях реакции.

№ опыта	Катализатор	Эпоксид	Конверсия, % ^b	Выход, % ^с
1	15	6i	100	62
2	15	6e	100	78
3	15	6j	100	95
4	15	6f	100	80
5	15	6b	100	78
6	15	6a	100	52
7	15	6c	100	82
8	15	6d	100	85
9	16	6i	100	80
10	16	6e	64	56
11	16	6j	99	84
12	16	6f	100	60
13	16	6b	100	71
14	16	6a	100	88
15	16	6c	100	80
16	16	6d	100	76

Таблица 20. Циклоприсоединение CO₂ к различным эпоксидам, катализируемое комплексами **15** и **16**.^а

^а Условия реакции для катализатора **15**: 10 атм. CO₂, 35°C, 24 ч; для катализатора **16**: 10 атм. CO₂, 25°C, 24 ч. ^b Конверсия определялась по ¹Н ЯМР. ^c Выход после колоночной хроматографии.

Интересно, что использование циклогексеноксида в качестве субстрата не приводило к образованию циклического карбоната (Таблица 21, оп. 1-5). В случае комплекса **15** конверсия циклогексеноксида была низкой (Таблица 21, оп. 1 и 2). Катализатор **16** оказался более активным: выход полициклогексенкарбоната при 10 атм. CO₂ составил 64%, а при 35 атм. был почти количественным (92%) (Таблица 21, оп. 4, 5). Судя по опубликованным литературным данным, это первый пример бифункциональных саленовых комплексов алюминия, использованных для синтеза полициклогексенкарбоната [106-108].

Таблица 21. Присоединение CO₂ к циклогексеноксиду при катализе 15 и 16.^а



№ опыта	Катализатор	Давление (атм)	Время (ч)	Конверсия (%)	Поликарбонат (%)	Полиэфир (%)
1	15	10	24	6	6	-
2	15	10	111	11	11	-
3	16	10	24	8	8	-
4	16	10	96	64	59	5
5 ^b	16	35	96	92	85	7

^а Температура реакции для катализатора **15** 35°С, для катализатора **16** 25°С. ^b Конверсии определялись по ¹Н ЯМР.

Согласно данным масс-спектрометрии (MALDI_TOF), полученный поликарбонат представлял собой смесь олигомеров (с n от 4 до 10) с максимальной интенсивностью при n = 6 (Рис. 46). Это подтвердилось и при использовании метода гель-проникающей хроматографии: молекулярный вес основной фракции полимера был в пределах 300-1000 Дальтон (Рис. 47).



Рисунок 46. MALDI-TOF масс-спектр полученного поликарбоната.





Для демонстрации стабильности каталитической системы катализатор **15** был использован повторно три раза. Для этого после окончания реакции в реакционную смесь добавляли диэтиловый эфир и отфильтровывали выпавший катализатор, который затем высушивали и повторно использовали. Результаты экспериментов приведены в таблице 22. Согласно полученным данным, мы не наблюдали значительного снижения активности системы после трех повторных применений.

№ опыта	Цикл	Конверсия, %
1	1	50
2	2	45
3	3	43

Таблица 22. Проверка стабильности катализатора	15). ^a
--	----	-----------------

^а Условия реакции: чистая окись стирола, 2.5 мол % **15**,

1 атм. CO₂, 25°C, 24 ч,

На следующем этапе работы была поставлена задача разработки нового типа иммобилизации однокомпонентных бифункциональных саленовых катализаторов. Была выдвинута гипотеза, что полианионные органические соединения будут образовывать устойчивые нерастворимые соли с двузаряженными комплексами, где последние сохранят тем не менее свою активность в реакции фиксации CO₂.

Для упрощения задачи первоначально использовали саленовые комплексы никеля(II). Поскольку эти комплексы Ni(II) квадратные и плоские (электронная конфигурация d⁸), то практически апикальной координации иона металла дополнительными лигандами не наблюдается. Поэтому на этой модели удобно рассматривать влияние различных противоионов на каталитическую активность системы без осложняющих эффектов дополнительной аксиальной координации иона металла. Нами были получены саленовые комплексы никеля **18а-е** с различными противоионами, в том числе и полианионами (Схема 24). Замену противоионов проводили с использованием оксида серебра(I) и соответствующей кислоты в метаноле (по аналогии со стереохимически инертными комплексами кобальта(III), см. выше).

Активность полученных катализаторов изучали на реакции циклоприсоединения CO₂ к SO. Образующиеся комплексы не растворяются в исходном эпоксиде, поэтому катализаторы являются гетерогенными.

№ опыта	Катализатор	Конверсия, % ^ь	Селективность, %
1	18 a	2,5	Не определена
2	18b	4	Не определена
3	18c	10	>99
4	18d	10	>99
5	18e	22	>99

Таблица 23. Результаты реакций получения циклических карбонатов из SO и CO₂ с различными никелевыми катализаторами.^а

^а Условия реакции: чистая окись стирола, 2.5 мол % катализатора, 50 атм. CO₂, 50°C, 24 ч. ^b Конверсию определяли методом ¹Н ЯМР.

Реакцию проводили при 50°С, 50 атм. CO_2 за 24 часа при загрузке катализатора 2.5 мол %. Результаты экспериментов приведены в Таблице 23. Так как комплекс Ni(II) фактически является триметиламмониевым бис-катионом, то не следовало ожидать заметной каталитической активности **18**, так как катионные группы малого объема и не должны проявлять заметную активность (см. выше). Действительно **18a** оказался малоактивен, несмотря на наличие иодид-аниона в составе соли (Таблица 23, оп. 1). Комплексы **18b-d** с бензоат, терефталат и

толуолсульфонат-ионами также оказались малоактивными (Таблица 23, оп. 2 - 4), хотя их активность была выше, чем в случае противоиона иодида. Стоит отметить, что комплекс **18e** с 2,6-нафтил-*бис*-сульфонатом в качестве противоиона оказался лучшим катализатором по сравнению с **18d**, приводя к двукратному увеличению выходу продукта при одинаковой концентрации сульфо-групп и самих комплексов (Таблица 23, оп. 4, 5). Очевидно, какие-то эффекты, связанные с дополнительной жесткостью системы в случае **18e** оказывают благотворное влияние на его каталитическую активность.



Схема 24. Синтез саленовых комплексов никеля 18а-е.

От саленовых комплексов никеля было логично перейти к более сильным кислотам Льюиса, а именно к изоструктурным саленовым комплексам алюминия. Синтез такого комплекса с 2,6-нафтил-*бис*-сульфонатом в качестве противоаниона приведен на схеме 25. Был использован саленовый лиганд **13**, у которого сначала меняли противоион с образованием *бис*-сульфопроизводного **19**, из которого путем взаимодействия с хлоридом диэтилалюминия был получен комплекс **20**.



Схема 25. Синтез комплекса 20.

На рис. 49 изображен ожидаемый механизм действия катализатора. За счет фиксации каталитических центров на определенном расстоянии происходит одновременная активация центрами Льюисовой кислотности как исходного эпоксида, так и молекулы СО₂, с последующей нуклеофильной атакой кислородного атома ионизированной сульфогруппы по углеродному атому и присоединением диоксида углерода. Следующая стадия – циклизация, которая должна легко протекать при наличии такой хорошей уходящей группы как арилсульфонатная.



Рисунок 49. Ожидаемый механизм действия катализатора 20.

Полученный катализатор **20** оказался нерастворим в исходных эпоксидах; тем не менее, он был, использован для синтеза ряда циклических карбонатов. Оказалось, что при атмосферном давлении CO_2 и комнатной температуре реакция циклоприсоединения CO_2 к SO практически не идет (Таблица 24, оп. 1). При увеличении давления до 20 атмосфер конверсия составила 20% (Таблица 24, оп. 2). При повышении температуры до 50°C и при 50 атм. CO_2 удалось получить соответствующий карбонат с количественным выходом (Таблица 24, оп. 3). Использование различных алифатических эпоксидов **6а,с** также приводило к продуктам с высоким выходом (Таблица 24, оп. 4-5). Низкую конверсию в случае окиси *пара*-хлорстирола **6** можно объяснить слишком малыми размерами пор с активными центрами у катализатора для этого субстрата. (Таблица 24, оп. 6).

Таблица 24. Использование различных субстратов для синтеза циклических карбонатов из эпоксидов и CO₂ при катализе комплексом **20** за 24 часа.

№ опыта	Эпоксид	Давление СО ₂ , атм.	t, °C	Конверсия, %
1	6i	1	25	2
2	6i	50	25	20
3	6i	50	50	90
4	6a	50	50	100
5	6с	50	50	100
6	6ј	50	50	24
7	6i	50	50	20
8	6i	50	50	17

К сожалению, попытка повторного использования нашей системы оказалась неудачной, поскольку наблюдалось резкое падение активности. Если после первого цикла удавалось достичь 90% конверсии окиси стирола (Таблица 24, оп. 3), то при попытке повторного использования катализатора конверсия не превышала 20% (Таблица 24, оп. 7, 8); то есть каталитическая система оказалась неустойчивой в условиях реакции.

На основании изложенных выше результатов можно сделать ряд важных выводов, но основным является следующий: необходимость использования

жестких условий реакции отрицательно влияет на стабильность каталитической системы. Одним из способов снизить уровень жесткости условий является использование со-катализаторов, иными словами необходима добавка активной нуклеофильной компоненты, например, бромид- или иодид-иона. Для реализации этого подхода было решено перейти от положительно заряженных саленовых заряженным лигандов к ИХ отрицательно аналогам. Для этого ИЗ коммерчески доступной натриевой соли 3-формил-4-гидроксибензолсульфоната взаимодействием с циклогександиамином был получен саленовый лиганд 25 (Схема 26). В то же время из использовавшегося ранее кристаллического фиолетового 5 было получено основание Лейкарта 23 с высоким выходом (Схема 26). Далее при взаимодействии 23 с избытком бензилбромида получалась *трис*аммониевая соль 24.



Схема 26. Синтез отрицательно заряженного саленового лиганда 21 и аммониеных солей 22 и 24.

Для получения ионных композитов смешивали саленовый лиганд 21 и аммониевую соль 24 в метаноле при различных соотношениях (1:1 и 1:2) с получением саленовых лигандов 25b и 25c, хорошо растворяющихся в метаноле. От получающегося в ходе реакции NaBr отделялись путем пропускания реакционной смеси через гель Sephadex LH-20. Схожим образом был получен саленовый лиганд 25a (Схема 27), использовавшийся в дальнейшем для синтеза гомогенных аналогов ионных композитов. После получения саленовых лигандов взаимодействием **25а-с** с Et₂Zn в метаноле были синтезированы соответствующие саленовые комплексы цинка **26а-с**. Переход к комплексам цинка обусловлен литературными данными о высокой стабильности таких соединений [32]. Каталитические системы **26b-с** не растворялись в неполярных растворителях, воде, но, хоть и незначительно, растворялись в DMSO. Интересно, что в метаноле ионные структуры **26b** и **26с** набухали с образованием гелей.



Схема 27. Синтез ионных композитов с саленовыми лигандами и гомогенных аналогов.

Каталитическую активность полученных соединений проверяли на реакции циклоприсоединения CO₂ к SO. Результаты экспериментов приведены в таблице 25. Аммониевая соль 22 не катализирует процесс даже в сравнительно жестких условиях (Таблица 25, оп. 1). Без со-катализаторов комплекс цинка 26а также неактивен (Таблица 25, оп. 2). При использовании комплекса 26а с добавкой 8 мол % 24, взятого в качестве со-катализатора, конверсия достигала 88% (Таблица 25, оп. 3); гетерогенный аналог 26b оказался гораздо менее активным и приводил к 12% конверсии (Таблица 25, оп. 4). Наконец, с гетерогенным катализатором 26с конверсия составила 38% (Таблица 25, оп. 5). Предположительно, основной вклад в повышение активности вносит увеличение количества нуклеофильных компонент в каталитической системе, что можно наблюдать при сравнении **26c** с **26b** – конверсия возрастает в 3.2 раза (Таблица 25, оп. 4 и 5).

Таблица 25. Активность каталитических систем **26а-d** в реакции циклоприсоединения CO₂ к окиси стирола.^а

№ опыта	Катализатор (2 мол %)	Со-катализатор (8 мол %)	t, °C	Р (CO ₂), атм	Конверсия, %
1	-	22	50	50	2
2	26a	-	50	50	0
3	26 a	22	50	50	88
4	26b	-	50	50	12
5	26c	-	50	50	38
6	26d	-	40	20	100
7 ^b	26d	-	40	20	25
8 ^c	26d	-	40	20	23

^а Реакции проводились в течение 24 часов.^b При использовании комплекса **26d** из опыта 6. ^с При использовании комплекса **26d** из опыта 7.

Полученный, используя саленовый лиганд **25с**, комплекс алюминия **26d**. оказался более активным, количественный выход стирол карбоната получался уже при 20 атм. CO_2 и 40°C. К сожалению, при попытке повторного использования катализатор **26d** существенно потерял в своей активности (Таблица 25, оп. 6 и 7), хотя дальнейшего падения активности при третьем использовании того же комплекса не наблюдается (Таблица 25, оп. 7 и 8). Возможная причина резкого падения активности после первого использования связана с наличием в исходном комплексе **26d** связанного метанола, увеличивающего активность катализатора в первом эксперименте. В ходе эксперимента он удаляется и образующийся «сухой» катализатор оказывается менее эффективным.

При повторном использовании катализатора **26c** активность системы в реакции уменьшалась незначительно (в основном за счет механических потерь), то есть полученная каталитическая система **26c** оказалась стабильна, несмотря на сравнительно жесткие условия проведения реакции (Таблица 26, оп. 2-5).

№ опыта	Катализатор (2 мол %)	Конверсия, %
1	34	38
$2^{\mathbf{b}}$	34	35
3 ^b	34	33
4 ^b	34	29
5 ^b	34	26

Таблица 26. Эксперименты по повторному использованию 2 мол % катализатора **26**с.^а

^а Условия реакции: чистая окись стирола, 50 атм. CO₂, 50°C, 24 ч.

^b При использовании комплекса **26с** из предыдущего опыта.

Подводя итоги, можно сказать, что в рамках диссертационного исследования были разработаны новые каталитические системы для синтеза циклических карбонатов. Кроме того, предлагаемый принципиально новый подход к реализации фиксации каталитических центров друг относительно друга за счет ионных связей с ахиральными противоионами для увеличения активности оказался верным и экспериментально подтвердилась его эффективность. Ионорганический композит является новым типом гетерогенных каталитических систем. Активность данной системы обеспечивается взаимным расположением различных субстратов на фиксированном расстоянии и делает возможной их одновременную активацию, что наглядно продемонстрировано на примере реакции получения циклических карбонатов

4. Выводы

1. Впервые показана каталитическая активность систем стабильный карбкатион/полиол в синтезе циклических карбонатов, исходя из эпоксидов и CO₂. Исследован механизм реакции при использовании дейтерозамещенных эпоксидов.

2. Разработаны новые каталитические системы синтеза циклических карбонатов на основе хиральных стереохимически инертных комплексов кобальта(III), так называемых «замаскированных кислот Бренстеда».

3. Синтезированы бифункциональные саленовые комплексы алюминия с четвертичными аммонийными группами, напрямую соединенными с ароматическим кольцом. Изучена субстратная специфичность этих катализаторов в синтезе различных циклических карбонатов. Обнаружено, что в случае дизамещенных эпоксидов продуктами реакции присоединения CO₂ являются поликарбонаты.

4. Проведен синтез гетерогенной ионного композита на основе содержащего две сульфогруппы саленового комплекса цинка и поликатиона на основе замещенного *mpuc*-(триалкиламино)трифенилметана. Полученная каталитическая система могла использоваться не менее пяти раз без потери активности.

5. Экспериментальная часть

Оборудование

Все полученные соединения были описаны при помощи ¹Н ЯМР, ¹³С ЯМР, в случаях масс-спектрометрией высокого ИК отдельных разрешения и спектроскопией. Спектры ¹Н зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance 300 или Bruker Avance 400 на частотах 300 и 400 МГц соответственно. Спектры 13 С записаны на приборе Bruker Avance 400 на частоте 101 МГц. В качестве растворителей использовались DMSO-d6, CDCl₃, CD₃OD, D₂O и CD₂Cl₂. ИК спектры были зарегистрированы в таблетках KBr на приборе «FTIR Shimadzu IR Prestige-21 spectrometer». Масс-спектрометрия высокого разрешения была проведена в University of York Mass Spectrometry Service Unit, используемые типы ионизации – ESI и MALDI. Температуры плавления измеряли в открытых капиллярных трубках и не корректировали. Гель-проникающая хроматография была проведена с использованием трех аналитических колонок (300х8 мм, диаметр частиц 5 μ м) с размерами пор 1000, 10⁵ и 10⁶ Å. Элюент – тетрагидрофуран (1 мл/мин, температура колонки 23°С). Калибровка происходила в диапазоне 400 – 2×10^6 Da c использованием полистирольных стандартов ReadyCal от SigmaAldrich. Оптические вращения измерялись на приборе PerkinElmer (Polarimeter Model 341), длина волны 589 нм, температура 20°С, кювета 10 см. Элементный анализ проводился в Лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН. Рентгенофлуоресцентный анализ проводился на спектрометре VRA-30.

Материалы и реагенты

Все используемые карбонильные соединения, амины, СН-кислоты и растворители были произведены фирмой «Sigma-Aldrich» и, если это не оговаривается отдельно, были использованы без дополнительной очистки. Для колоночной хроматографии применялся силикагель Silicagel 60 с размером частиц 0.063-0.100 мм производства фирмы «Merck». Диоксид углерода 99,8% чистоты произведен компанией НИИ КМ (Москва, Россия).

Общий метод синтеза циклических карбонатов

Все реакции образования циклических карбонатов проводили в автоклавах в случае работы с повышенными давлениями или с баллонами с CO₂ (в случае реакции при 1 атм. CO₂). Для удаления воздуха автоклав трижды заполнялся углекислотой до 10 атм. и давление сбрасывалось, затем набирают необходимое давление CO₂. Автоклав помещают в масляную баню, нагретую до заданной температуры, на время реакции. Далее автоклав охлаждают до комнатной температуры и сбрасывают давление. После завершения реакции для отделения катализатора реакционную смесь пропускали через силикагель (Элюент – CH₂Cl₂). При очистке продуктов реакции использовали колоночную хроматографию, элюент – EtOAc:Гексан = 1: 3.

Пропиленкарбонат 7а



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 4.92–4.67 (м, 1 H), 4.64–4.38 (м, 1 H), 4.07–3.89 (м, 1H), 1.43 (д, J=6.3 Γц, 3H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 155.22, 73.74, 70.78, 19.45.

1,2-Бутиленкарбонат 7b



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 4.71–4.55 (м, 1H), 4.48 (т, J = 8.1 Γц, 1H), 4.04 (дд, J = 8.4, 7.0 Гц, 1H), 1.85–1.63 (м, 2H), 1.03– 0.89 (м, 3H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 155.27, 78.16, 69.13, 26.95, 8.52.

3-хлорпропиленкарбонат 7с



¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 5.02–4.93 (м, 1Н), 4.60–4.53 (м, 1Н), 4.37 (дд, *J* = 8.9, 5.7 Гц, 1Н), 3.82–3.67 (м, 2Н); ¹³С ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 154.49, 74.48, 67.06, 44.03.

3-гидроксипропиленкарбонат 7d



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 4.90–4.73 (м, 1H), 4.59–4.39 (м, 2H), 3.96 (дт, J = 20.4, 10.2 Гц, 1H), 3.68 (тд, J =13.1, 5.5 Гц, 1H), 2.84–2.56 (м, 1H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 155.38, 76.64, 65.85, 61.73.

3-феноксипропиленкарбонат 7е



¹H NMR (400 MΓц, CDCl₃) δ = 7.37–6.84 (м, 5H), 5.08–4.94 (м, 1H), 4.63–4.46 (м, 2H), 4.30–4.06 (м, 2H); ¹³C ЯМР (101 МΓц, CDCl₃) δ = 157.83, 154.76, 129.78, 122.08, 114.69, 74.20, 66.95, 66.32.

1,2-гексиленкарбонат 7f



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 4.74–4.59 (м, 1H), 4.53–4.43 (м, 1H), 4.02 (дт, J = 9.9, 4.9 Γц, 1H), 1.82–1.57 (м, 2H), 1.46–1.20 (м, 4H), 0.92–0.81 (м, 3H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 155.24, 77.20, 69.51, 33.59, 26.49, 22.31, 13.86

1,2-дециленкарбонат 7g



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 4.71–4.68 (m, 1 H), 4.52 (t, J=8.0 Γц, 1 H), 4.06 (t, J=8.0 Γц, 1H), 1.83–1.63 (m, 2 H), 1.47–1.26 (m, 12 H), 0.87 (t, J=8.0 Γц, 3H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 155.1,77.0, 69.4, 33.9, 31.8, 29.3, 29.1, 29.0, 24.3, 22.6, 14.1.

1,2-додецилен карбонат 7h



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 4.73–4.66 (м, 1 H), 4.52 (т, J=8.0 Гц, 1 H), 4.06 (т, J=8.0 Гц, 1H), 1.84–1.70 (м, 2 H), 1.63–1.26 (м, 16 H), 0.88 (т, J=8.0 Hz, 3H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 155.1, 77.1, 69.4, 33.9, 31.8, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 24.3, 22.6, 14.1.

Стиролкарбонат 7і



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 7.44–7.32 (м, 5H), 5.66 (т, J = 8.0 Γц, 1H), 4.82–4.73 (м, 1H), 4.37–4.26 (м, 1H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 155.00, 135.88, 129.80, 129.31, 126.00, 78.11, 71.28.

4-хлорстиролкарбонат 7ј



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 7.48–7.25 (м, 4H), 5.65 (т, J = 8.0 Γц, 1H), 4.79 (т, J = 8.2 Гц, 1H), 4.29 (дд, J = 8.6, 7.9 Гц, 1H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 154.65, 135.85, 134.35, 129.59, 127.37, 77.34, 71.10.

4-бромстиролкарбонат 7k



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ =7.59 (д, J=8.0 Гц, 2 H), 7.25 (д, J=8.0 Гц, 2 H), 5.64 (т, J= 8.0 Гц, 1H), 4.80 (т, J=8.0 Γц, 1H), 4.30 (т, J=8.0 Γц, 1H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 154.5, 134.8, 132.5, 127.4, 123.9, 77.2, 70.9.

Циклогексенкарбонат 71



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ =4.70–4.65 (м, 2 H), 1.91–1.87 (м, 4 H), 1.66–1.57 (м, 2 H), 1.46–1.36 (м, 2H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ =155.4, 75.7, 26.8, 19.2.

Циклопентенкарбонат 7m



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ =5.11–5.10 (м, 2H), 2.19– 2.14 (м, 2H), 1.83–1.63 (м, 4H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ =155.4, 81.8, 33.1, 21.5.

Синтез полициклогексенкарбоната



Синтезирован аналогичным способом, как и циклические карбонаты при 10-35 атм. CO₂, но без дополнительной очистки. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 4.71–4.56 (уш. с., 2H), 2.21–2.04 (уш. с., 4H), 1.79–1.62 (уш. с., 4H).

Синтез иодида малахитового зеленого 2



Хлорид малахитового зеленого **1** (1.0 г, 2.7 ммоль) растворили в CH₂Cl₂ (10 мл) и добавили к раствору йодида калия (7.0 г, 42 ммоль) в воде (10 мл). Полученную суспензию перемешивали при комнатной

температуре в течение 4 часов, затем органический слой отделили, высушили над MgSO₄, и упарили при пониженном давлении. Получили порошок зеленого цвета (0.95 г, 94%). Т_{пл} 100-102°C, ИК (КВг) υ = 2920, 2851, 1583, 1363, 1167 см⁻¹; ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ =7.73–7.68 (м, 1 Н), 7.56 (т, J=7.6 Гц, 2 Н), 7.41 (д, J=8.8 Гц, 4H), 7.34 (д, J=7.6 Гц, 2 Н), 7.00 (д, J=8.9 Гц, 4 Н), 3.40 (с, 12Н); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ = 177.68, 156.98, 141.00, 139.50, 134.73, 133.13, 128.61, 127.38, 113.98, 41.43. По данным ретгенофлуоресцентного анализа хлора не было обнаружено.

Синтез иодида бриллиантового зеленого 3



Моно-оксалат бриллиантового зеленого (1.0 г, 2.0 ммоль) растворили в CH₂Cl₂ (10 мл) и добавили к раствору йодида калия (7.0 г, 42 ммоль) в воде (10 мл). Полученную суспензию перемешивали при комнатной

температуре в течение 4 часов, затем нейтрализовали добавлением раствора NaOH. Органический слой отделили, высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении. Получили порошок зеленого цвета (0.92 г, 90%). Т_{пл} 186-189°С, ИК (KBr) υ = 3060, 2972, 2928, 1580, 1341, 1186 см⁻¹; ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ =7.73–7.68 (м, 1 Н), 7.56 (т, J=7.6 Гц, 2 Н), 7.41 (д, J=8.8 Гц, 4H), 7.34 (д, J=7.6 Гц, 2 Н), 7.00 (д, J=8.9 Гц, 4 Н), 3.40 (с, 12Н); ¹³С ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ =177.68, 156.98, 141.00, 139.50, 134.73, 133.13, 128.61, 127.38, 113.98, 41.43.

Синтез иодида кристаллического фиолетового 5



Хлорид кристаллического фиолетового **4** (1.0 г, 2.4 ммоль) растворили в CH₂Cl₂ и добавили к раствору йодида калия (7.0 г, 42 ммоль) в воде (10 мл). Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов. Органический слой

отделили, высушили над MgSO₄ и упарили при пониженном давлении. Получили порошок зеленого цвета (0.94 г, 92%). Т_{пл} 192-194°C, ИК (KBr) $v = 3087, 2913, 2852, 2808, 1581, 1358, 1171 см⁻¹; ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) <math>\delta = 7.03$ (д, J=9.0 Гц, 6H), 6.60 (д, J=9.0 Гц, 6 H), 3.03 (с, 18H); ¹³С ЯМР (101 МГц, CDCl₃) $\delta = 177.57, 155.32, 139.44, 126.25, 112.32, 40.76$. По данным ретгенофлуоресцентного анализа хлора не было обнаружено. Рассчитано для C₂₅H₃₀IN₃*H₂O: C, 58.03; H, 6.23; N, 8.12. Найдено: C, 57.95; H, 6.19; N, 7.99.

Синтез комплекса кобальта(III) 8а



Синтез проведен по литературной методике [100]. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.03 (с, 2H), 7.17 (д, J=2.4 Гц, 2H), 7.00 (д, J=2.5 Гц, 2H), 6.49 (с, 2H), 3.94 (т, J=9.8 Гц, 2H), 2.91 (д, J= 11.1 Гц, 2H), 2.78 (с, 2H), 2.28 (д, J=9.8 Гц, 2H), 1.93 (д, J= 11.3 Гц, 4H), 1.84 (д, J=13.1 Гц, 2H), 1.77–1.64 (м, 4H), 1.63–1.46 (м, 2H), 1.24 (с, 20 H), 0.93 (с, 18H); [α]_D²⁵=2304 (с=0.0067, MeOH).

Синтез комплекса кобальта(III) 8b



Раствор комплекса **8a** (100 мг, 0,133 ммоль) в CH₂Cl₂ (5 мл) был добавлен к раствору KBr (316 мг, 2.66 ммоль) в воде (5 мл). Полученную суспензию перемешивали в течение 4 часов, затем ораничекий слой отделяли, сушили над MgSO₄, и упаривали

при пониженном давлении. Получили порошок коричневого цвета (92 мг, 87%). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): $\delta = 8.02$ (c, 2H), 7.15 (c, 2H), 6.98 (c, 2H), 6.13 (c, 2H), 3.99 (c, 2H), 2.90 (д, J=10.6 Гц, 4H), 2.41 (д, J=12.0 Гц, 2H), 2.01–1.51 (м, 12 H), 1.21 (c, 22H), 0.91 (c, 18H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): $\delta = 162.37$, 161.89, 142.20, 136.32, 129.84, 128.55, 117.94, 70.29, 58.27, 35.07, 33.74, 31.45, 31.31, 30.67, 29.48, 25.36, 23.65. По данным ретгенофлуоресцентного анализа хлора не было обнаружено. [α]_D²⁵=1630 (c=0.0063, MeOH).

Синтез комплекса кобальта(III) 8с



Раствор комплекса **8a** (100 мг, 0,133 ммоль) в CH₂Cl₂ (5 мл) был добавлен к раствору KBr (440 мг, 2.66 ммоль) в воде (5 мл). Полученную суспензию перемешивали в течение 4 часов, затем ораничекий слой отделяли, сушили над MgSO₄, и упаривали

при пониженном давлении. Получили порошок коричневого цвета (97 мг, 90%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): $\delta = 8.07$ (c, 2H), 7.18 (д, J=2.0 Гц, 2H), 7.03 (д, J=1.9 Гц, 2H), 5.55 (т, J=10.2 Гц, 2H), 4.12 (т, J=9.5 Гц, 2H), 2.98 (c, 4H), 2.53 (д, J=12.3 Гц, 2H), 2.06–1.49 (м, 10H), 1.25 (c, 22 H), 0.94 (c, 18H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): $\delta = 162.59$, 161.74, 142.14, 136.32, 129.83, 128.60, 117.98, 70.35, 58.39, 35.06, 33.75, 31.40, 31.33, 30.80, 29.51, 25.44, 23.64. По данным ретгенофлуоресцентного анализа хлора не было обнаружено; $[\alpha]_D^{25}=1940$ (c=0.0063, MeOH);

Синтез комплекса кобальта(III) 8d

Раствор комплекса 8a (100 мг, 0,133 ммоль) в CH₂Cl₂ (5 мл) был добавлен к



раствору бензойной кислоты (324 мг, 2.66 ммоль) и Na₂CO₃ (140 мг, 1.33 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение 4 часов, затем ораничекий слой отделяли, сушили над MgSO₄, и упаривали при пониженном

давлении. Получили порошок коричневого цвета (75 мг, 67%). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): $\delta = 8.01$ (c, 4H), 7.40 (т, J=18.8 Гц, 5H), 7.15 (д, J=2.3 Гц, 2H), 6.98 (д, J=2.3 Гц, 2H), 4.10 (т, J=10.0 Гц, 2H), 2.87 (д, J=9.6 Гц, 2H), 2.80–2.62 (м, 2H), 1.78 (м, 9H), 1.46–1.38 (м, 3H), 1.23 (c, 22H), 0.93 (c, 18H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃): $\delta = 157.54$, 157.22, 137.28, 130.99, 125.33, 124.55, 124.65, 123.75, 122.98, 113.50, 65.61, 53.54, 30.34, 28.98, 26.84, 26.61, 25.74, 24.72, 20.61, 19.01. По данным ретгенофлуоресцентного анализа хлора не было обнаружено; $[\alpha]_D^{25}$ =1992 (c=0.0059, MeOH).

Синтез комплекса кобальта(III) 8е



Раствор комплекса **8a** (100 мг, 0,133 ммоль) в CH₂Cl₂ (5 мл) был добавлен к раствору толуолсульфокислоты (456 мг, 2.66 ммоль) и Na₂CO₃ (140 мг, 1.33 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение 4 часов, затем

ораничекий слой отделяли, сушили над MgSO₄, и упаривали при пониженном давлении. Получили порошок коричневого цвета (92 мг, 78%). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): $\delta = 8.04$ (c, 2H), 7.79 (д, J=7.8 Гц, 2H), 7.20 (д, J=7.5 Гц, 4H), 7.01 (c, 2H), 5.53 (д, J=9.7 Гц, 2H), 3.91 (т, J=9.4 Гц, 2H), 2.93 (д, J=9.7 Гц, 2H), 2.78 (д, J=10.6 Гц, 2H), 2.38 (c, 3H), 2.14–1.60 (м, 10H), 1.51 (д, J=12.9 Гц, 2H), 1.27 (д, J=10.0 Гц, 22 H), 0.95 (c, 18H). По данным ретгенофлуоресцентного анализа Co/S = 1/1, хлора не было обнаружено; $[\alpha]_D^{25}$ =1674 (c=0.0037, MeOH).

Синтез комплекса кобальта(III) 8f



Раствор комплекса 8а (100 мг, 0.133 ммоль) в МеОН (5 мл) был добавлен к раствору терефталиевой кислоты (11 мг, 0.065 ммоль) И оксиду серебра(I) (15 мг, 0.065 ммоль) MeOH (5 мл). Смесь В

перемешивали в течение 4 часов, затем отфильтровывали выпавший осадок. Фильтрат упаривали при пониженном давлении. Получили порошок коричневого цвета (62 мг, 58%). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): $\delta = 8.04$ (с, 4H), 7.18 (с, 4H), 7.01 (с, 2H), 4.08 (с, 2H), 2.83 (м, 2H), 2.73 (с, 1H), 2.04–1.56 (м, 14H), 1.47 (д, J=11.8 Гц, 2H), 1.25 (с, 20H), 0.96 (с, 18 H); ¹³С ЯМР (101 МГц, CDCl₃): $\delta = 162.20$, 162.04, 142.05, 135.84, 129.47, 128.50, 118.19, 70.35, 58.25, 35.08, 33.72, 31.62, 31.35, 30.49, 29.47, 25.34, 23.73. По данным ретгенофлуоресцентного анализа хлора не было обнаружено. $[\alpha]_D^{25}=2034$ (с=0.000625, MeOH). Рассчитано для $C_{92}H_{136}Co_2N_8O_8*3H_2O$: C, 66.81; H. 8.65; N, 6.77%. Найдено: C, 66.88; H, 8.88; N, 6.60.

Синтез комплекса кобальта(III) 8g



Раствор комплекса **8a** (100 мг, 0.133 ммоль) в MeOH (5 мл) был добавлен к раствору 2,6нафтил-бис-сульфо кислоты (19 мг, 0.065 ммоль) и оксиду серебра(I) (15 мг, 0.065 ммоль) в MeOH (5 мл). Смесь

перемешивали в течение 4 часов, затем отфильтровывали выпавший осадок. Фильтрат упаривали при пониженном давлении. Получили порошок коричневого цвета (73 мг, 64%). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.43 (c, 1H), 8.04 (c, 2H), 8.00 (д, J=8.5 Гц, 1H), 7.91 (д, J=8.3 Гц, 1H), 7.18 (c, 2H), 7.01 (c, 2H), 5.37 (c, 2H), 3.87 (c, 2H), 2.95–2.69 (м, 4H), 2.04–1.33 (м, 16H), 1.25 (c, 18 H), 0.94 (c, 18H); ¹³С ЯМР (101 МГц, CDCl₃): δ = 162.40, 161.90, 142.18, 136.27, 132.99, 129.79, 129.04, 128.53,

125.34, 124.12, 118.00, 118.00, 70.34, 58.15, 35.06, 33.74, 31.49, 31.32, 30.61, 29.48, 25.27, 23.58. По данным ретгенофлуоресцентного анализа Co/S = 1/1, хлора не $[\alpha]_{D}^{25} = 1567$ (c=0.00059, MeOH). было обнаружено; Рассчитано ДЛЯ С₉₄H₁₃₈Co₂N₈O₁₀S₂*5H₂O: C, 62.30; Н. 8.23; N, 6.18%. Найдено: C, 62.34; Н, 7.69; N, 6.21.

3-трет-бутилсалициловый альдегид 9

Был синтезирован по литературной методике [109]. ¹Н ЯМР (400 он о MΓμ, CDCl₃) δ = 11.77 (c, 1H), 9.85 (c, 1H), 7.52 (д, *J* = 7.7 Γμ, 1H), tBu、 7.39 (д, J = 7.7 Гц, 1Н), 7.00–6.95 (м, 1Н), 1.45 (с, 9Н).

3-трет-бутил-2-гидрокси-5-нитробензальдегид 10



[110]. К раствору 3-трет-бутилсалицилового альдегида 9 (1.0 г, 4.5 ммоль) в концентрированной уксусной кислоте (20 мл) при перемешивании дбавляли 3.3 М азотную кислоту (4 мл). NO₂ Реакционную смесь капятили в течение 30 мин. После остывания до комнатной темпертатуры реакционную смесь выливали на лед, выпадающий осадок отфильтровывали, промывали водой. Было получено 0.9 г (71%) желтого порошка. ¹H SMP (400 MFu, CDCl₃) δ = 12.43 (c, 1H), 9.96 (c, 1H), 8.43–8.35 (m, 2H), 1.45 (c, 9H).

Был синтезирован по модифицированной литературной методике

3-трет-бутил-5-диметиламино-2-гидроксибензальдегид 11

Был синтезирован по модифицированной литературной методике OH 0 tBu. [104]. Pd/C (10%, 100 мг) добавляли к раствору 3-трет-бутил-2гидрокси-5-нитробензальдегида 10 (200 мг, 0.9 ммоль) и формалина (4.5 мл) в этаноле (20 мл). Реакционную смесь ŃМе₂ перемешивали при атмосферном давлении водорода в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее Pd/C отделяли путем фильтрации реакционной смеси через целит, фильтрат упаривали наполовину при пониженном давлении. Поле этого в реакционную смесь добавляли дистиллированную воду, выпадающий осадок отфильтровывали, промывали водой и холодным этанолом. Получили 140 мг (70%) продукта **11**.Т_{пл} = 130-132°С. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 11.27 (с, 1Н), 9.83 (c, 1H), 7.14 (c, 1H), 6.71 (c, 1H), 2.88 (c, 6H), 1.41 (c, 9H); ¹³С ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) $\delta = 197.28, 154.37, 144.05, 138.97, 122.84, 120.34, 14.90, 42.07, 35.14, 29.22.$

Синтез саленового лиганда 12



Был синтезирован по модифицированной литературной методике [105]. Раствор 0.57 (1R, 2R)-циклогександиамина (64 MΓ, ммоль) в этаноле (5 мл) добавляли по каплям к раствору соединения 11 (250 мг, 1.13 ммоль) этаноле (15 мл). Полученную

смесь

кипятили 4 часа. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь добавили 30 ΜЛ дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и небольшим количеством холодного этанола. Саленовый лиганд 12 был получен в виде желтого порошка (250 мг, 85%). Т_{пл} = 106-110°C, ¹H ЯМР (400 МΓц, CDCl₃) δ = 8.23 (c, 2H), 6.88 (д, J = 3.0 Гц, 2H), 6.41 $(f_{\rm H}, J = 3.0 \ \Gamma \mu, 2 {\rm H}), 3.35 - 3.18 \ ({\rm M}, 2 {\rm H}), 2.74 \ ({\rm c}, 12 {\rm H}), 2.00 - 1.90 \ ({\rm M}, 4 {\rm H}), 1.79 - 1.72 \ ({\rm M}, 2 {\rm H}), 2.00 - 1.90 \ ({\rm M}, 4 {\rm H}), 1.79 - 1.72 \ ({\rm M}, 2 {\rm H}), 2.00 - 1.90 \ ({\rm M}, 4 {\rm H}), 1.79 - 1.72 \ ({\rm M}, 2 {\rm H}), 2.00 - 1.90 \ ({\rm M}, 4 {\rm H}), 1.79 - 1.72 \ ({\rm M}, 2 {\rm H}), 2.00 - 1.90 \ ({\rm M}, 4 {\rm H}), 1.79 - 1.72 \ ({\rm M}, 2 {\rm H}), 2.00 - 1.90 \ ({\rm M}, 4 {\rm H}), 1.79 - 1.72 \ ({\rm M}, 2 {\rm H}), 2.00 - 1.90 \ ({\rm M}, 4 {\rm H}), 1.79 - 1.72 \ ({\rm M}, 2 {\rm H}),$ 2H), 1.47–1.43 (M, 2H), 1.38 (c, 18H), $\left[\alpha\right]_{D}^{25}$ =-225 (c 0.01, MeOH); ESIMS m/z: [M + H]⁺ для C₃₂H₄₈N₄O₂ рассчитано: 521.38, найдено: 521.39.

В

Синтез саленового лиганда 13



К раствору 12 (100 мг, 0.192 ммоль) в сухом ацетнитриле (5 мл) был добавлен метилиодид (271)MΓ, 1.92 ммоль). Полученный раствор перемешивали в 24 течение часов при комнатной температуре. Далее добавили диэтиловый

эфир (10 мл), образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Получили 146 мг (95%) ярко-желтого порошка. Т_{пл} = 206-208°С, ¹Н ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) $\delta = 8.59$ (c, 1H), 7.85 (g, J = 3.2 Fu, 1H), 7.54 (g, J = 3.2 Fu, 1H), 3.58 (c, 1Н), 3,49 (с, 9Н), 1.88 (д, J = 11.3 Гц, 1Н), 1.78 (с, 1Н), 1.64 (с, 1Н), 1.46 (с, 1Н), 1.32 (c, 9H); ¹³C SIMP (101 MF4, CD₃OD) δ = 164.76, 161.55, 139.89, 137.05, 121.25, 120.27, 118.11, 71.57, 56.59, 35.20, 32.47, 28.07, 23.83; $[\alpha]_D^{25} = -175$ (c 0.01, MeOH); ESIMS *m/z*: [M]²⁺ для C₃₄H₅₄N₄O₂²⁺ рассчитано: 275.21, найдено: 275.21.

Синтез саленового лиганда 14



К раствору **12** (120 мг, 0.231 ммоль) в сухом ацетнитриле (5 мл) был добавлен бензилбромид (79 мг, 0.46 ммоль). Полученный раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее

добавили диэтиловый эфир (10 мл), образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Получили 165 мг (78%) ярко-желтого порошка. $T_{nn} = 140-144^{\circ}$ С, ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) $\delta = 9.00$ (с, 1H), 8.80 (д, J = 3.1 Гц, 1H), 7.33–7.27 (м, 1H), 7.19–6.98 (м, 4H), 6.76 (д, J = 3.2 Гц, 1H), 5.51–5.37 (с, 2H), 3.98–3.90 (м, 1H), 3.85 (д, J = 8.0 Гц, 6H), 2.2–2.1 (м, 1H), 2.0–1.9 (м, 1H), 1.6–1.4 (м, 2H), 1.25 (с, 9H); ¹³С ЯМР (101 МГц, DMSO-d6) $\delta = 165.63$, 162.37, 139.22, 134.33, 133.01, 130.73, 129.06, 128.87, 123.76, 122.83, 117.57, 72.26, 69.97, 53.21, 35.55, 32.51, 29.37, 29.04, 24.05; $[\alpha]_D^{25} = -107$ (c 0.05, MeOH); ESIMS m/z: $[M]^{2+}$ для C₄₆H₆₂N₄O₂²⁺ рассчитано: 351.24, найдено: 351.24.



К раствору **13** (113 мг, 0.14 ммоль) и сухом ацетонитриле (5 мл) в атмосфере аргона был добавлен диэтилалюминий хлорид (0.14 мл, 1М раствор в гексане). Реакционную смесь кипятили в течение 3

часов. Растворитель отогнали при пониженном давлении с получением темножелтого порошка (95 мг, 78%), который использовали без дополнительной очистки. $T_{nn} > 300^{\circ}$ C, ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) $\delta = 8.46$ (c, 1H), 8.10 (c, 1H), 7.66 (c, 1H), 3.55 (c, 9H), 3.38 (c, 1H), 2.55 (c, 1H), 1.94 (c, 1H), 1.50 (c, 9H), 1.44 (c, 1H), 1.33 (c, 1H); $[\alpha]_D^{25} = -109.5$ (c 0.05, MeOH); ESIMS m/z: $[M]^{2+}$ для $C_{34}H_{52}AlClN_4O_2^{2+}$ рассчитано: 305.18; найдено: 296.19 (замещение Cl на OH); 303.20 (замещение Cl на OMe).

Синтез саленового комплекса алюминия 16



К раствору **14** (140 мг, 0.163 ммоль) и сухом ацетонитриле (5 мл) в атмосфере аргона был добавлен диэтилалюминий хлорид (0.17 мл, 1М раствор в гексане). Реакционную смесь кипятили в

течение 3 часов. Растворитель отогнали при пониженном давлении с получением темно-желтого порошка (136 мг, 91%), который использовали без дополнительной очистки. $T_{\pi\pi} > 300^{\circ}$ С, ¹Н ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) $\delta = 8.33$ (с, 1Н), 7.83 (д, J = 3.0 Гц, 1Н), 7.47 (т, J = 8.6 Гц, 1Н), 7.40 (с, 1Н), 7.28 (т, J = 7.7 Гц, 2Н), 7.02 (д, J = 7.3 Гц, 2Н), 4.99 (д, J = 7.5 Гц, 2Н), 3.55 (д, J = 7.3 Гц, 6Н), 3.35 (с, 1Н) 1.89 (с, 2Н), 1.48 (д, J = 4.5 Гц, 11Н); $[\alpha]_D^{25} = -83.4$ (с 0.01, MeOH); ESIMS m/z: $[M]^{2+}$ для $C_{46}H_{60}$ AlClN₄O₂²⁺ рассчитано: 381.21; найдено: 372.22 (замещение Cl на OH); 379.20 (замещение Cl на OMe).

Синтез саленового комплекса алюминия 17



Синтезирован по литературной методике [50]. ¹Н ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) δ = 8.35 (c, 1H), 7.41 (д, J = 2.4 Гц, 1H), 7.36 (д, J = 2.4 Гц, 1H), 2.60 (д, J = 10.7 Гц, 1H), 1.99–1.90 (c, 1H), 1.53 (c, 9H), 1.40–1.20 (м, 3H), 1.29 (c, 9H).

Синтез саленового комплекса никеля(II) 18a



Синтезирован по литературной методике [107]. К раствору **12** (0.5 г, 0.62 ммоль) в метаноле (4 мл) добавляли Ni(OAc)₂·4H₂O (0.155 мг, 0.62 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24

часов. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, получили порошок яркооранжевого цвета (0,49 г, 92%). $T_{пл}>300^{\circ}C$; ¹Н ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) δ = 7.93 (д, J = 1.3 Гц, 2H), 7.84 (c, 2H), 7.48 (д, J = 2.9 Гц, 2H), 3.54 (c, 18H), 3.21 (c, 2H), 1.83 (c, 2H), 1.36 (c, 18H), 1.31 (c, 4H). $[\alpha]_{D}^{25} = -135$ (c=0.1, MeOH)

Синтез саленового комплекса никеля(II) 18b



Никелевый комплекс **18** (100 мг, 0.116 ммоль) добавляли к смеси бензойной кислоты (28 мг, 0.232 ммоль) и оксида серебра(I) (27 мг, 0.116 ммоль) в МеОН (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение

3 часов. Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат упарили при пониженном давлении. Получили порошок оранжевого цвета (64 мг, 65%). $T_{пл}>300^{\circ}C$; ¹Н ЯМР (400 МГц, MeOD) 7.93 (c, 4H), 7.71 (c, 4H), 7.43 (дд, J = 33.4, 7.9 Гц, 8H), 3.57 (c, 18H), 3.07 (c, 2H), 2.50 (c, 2H), 1.87 (c, 2H), 1.40 (c, 18H), 1.34 (c, 4H). $[\alpha]_D^{25} = -300$ (c=0.12, MeOH). По данным ретгенофлуоресцентного анализа йода не было обнаружено.

Синтез саленового комплекса никеля(II) 18с



Никелевый комплекс **18** (100 мг, 0.116 ммоль) добавляли к смеси терефталевой кислоты (19 мг, 0.116 ммоль) и оксида серебра(I) (27 мг, 0.116 ммоль) в МеОН (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Выпавший осадок

отфильтровывали, фильтрат упарили при пониженном давлении. Получили порошок оранжевого цвета (52 мг, 58%). $T_{nn}>300^{\circ}$ С; ¹Н ЯМР (400 МГц, MeOD) $\delta =$ 7.96 (c, 4H), 7.73 (c, 4H), 7.50 (c, 2H), 3.60 (c, 18H), 3.12 (c, 2H), 2.51 (c, 2H), 1.88 (c, 2H), 1.42 (c, 18H), 1.36 (c, 4H). $[\alpha]_{D}^{25} = -290$ (c=0.083, MeOH). По данным ретгенофлуоресцентного анализа йода не было обнаружено.

Синтез саленового комплекса никеля(II) 18d



Никелевый комплекс **18** (100 мг, 0.116 ммоль) добавляли к смеси толуолсульфокислоты (40 мг, 0.232 ммоль) и оксида серебра(I) (27 мг, 0.116 ммоль) в МеОН (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в

течение 3 часов. Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат упарили при пониженном давлении. Получили порошок оранжевого цвета (61 мг, 55%). $T_{nn}>300^{\circ}$ C; ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) $\delta = 7.92$ (д, J = 2.5 Гц, 2H), 7.82 (с, 2H), 7.47 (д, J = 7.4 Гц, 6H), 7.12 (д, J = 7.7 Гц, 4H), 3.54 (с, 18H), 3.17 (с, 2H), 2.45 (с, 2H), 2.29 (с, 6H), 1.80 (с, 2H), 1.36 (с, 18H), 1.29 (с, 4H). $[\alpha]_{D}^{25} = -325$ (с=0.09, MeOH). По данным ретгенофлуоресцентного анализа йода не было обнаружено.

Синтез саленового комплекса никеля(II) 18e



Никелевый комплекс **18** (100 мг, 0.116 ммоль) добавляли к смеси 2,6-нафтил-*бис*сульфокислоты (33 мг, 0.116 ммоль) и оксида серебра(I) (27 мг, 0.116 ммоль) в МеОН (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат упарили при

пониженном давлении. Получили порошок оранжевого цвета (55 мг, 53%). $T_{nn}>300^{\circ}C$; ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) $\delta = 8.10$ (c, 2H), 8.07 – 7.83 (м, 4H), 7.82 (c, 2H), 7.70 (д, J = 8.3 Гц, 2H), 7.47 (д, J = 3.6 Гц, 2H), 4.19 (c, 2H), 3.54 (c, 18H), 1.79 (c, 2H), 1.59 (c, 2H), 1.36 (c, 18H), 1.27 (c, 4H). $[\alpha]_D^{25} = -340$ (c=0.025, MeOH). По данным ретгенофлуоресцентного анализа йода не было обнаружено.

Синтез саленового лиганда 19



Саленовый лиганд **13** (100 мг, 0.124 ммоль) добавляли к смеси 2,6-нафтил*бис*-сульфокислоты (36 мг, 0.124 ммоль) и оксида серебра(I) (29 мг, 0.124 ммоль) в МеОН (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Выпавший осадок отфильтровывали,

фильтрат упарили при пониженном давлении. Получили порошок оранжевого цвета (81 мг, 78%). $T_{пл}>300$ °C; ¹Н ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) δ = 8.61 (c, 2H), 8.11 (c, 2H), 7.95 – 7.84 (м, 4H), 7.70 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.57 (c, 2H), 4.10 (c, 2H), 3.54 (c, 18H), 1.93 – 1.61 (м, 8H), 1.34 (c, 18H). [α]_D²⁵ = -191 (c=0.055, MeOH). По данным ретгенофлуоресцентного анализа йода не было обнаружено.

Синтез саленового комплекса алюминия 20



К раствору **23** (50 мг, 0.06 ммоль) в сухом ацетонитриле (5 мл) в атмосфере аргона был добавлен диэтилалюминий хлорид (0.06)МЛ. 1M раствор В гексане). Реакционную смесь кипятили в течение 3 Растворитель часов. отогнали при пониженном давлении с получением темно-желтого порошка (46 мг, 85%),

который использовали без дополнительной очистки. $T_{III}>300^{\circ}C$; ¹Н ЯМР (400 МГц, DMSO-d⁶) δ = 8.55 (c, 2H), 8.25 (c, 2H), 8.13 (c, 2H), 7.91 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.72 (д, *J* = 7.8 Гц, 4H), 4.15 (c, 2H), 3.62 (c, 18H), 2.56 (д, *J* = 10.2 Гц, 2H), 1.93 (c, 2H), 1.55 (c, 18H), 1.50 (c, 4H). $[\alpha]_D^{25}$ = -68,1 (c=0.07, MeOH).

Синтез саленового лиганда 21



К раствору натриевой соли 3-формил-4-гидроксибензолсульфоната (1 г, 4.46 ммоль) в метаноле (15 мл) по каплям был добавен раствор (*1S*,2*S*)циклогенсандиамина (255 мг, 2.23

ммоль) в метаноле (5 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 4 часов. После этого растворитель отгоняли при пониженном давлении и получали порошок желто-оранжевого цвета (1.03 г, 88%). $T_{пл}>300$ °C, ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) $\delta =$ 8.57 (c, 1H), 7.64 (д, J = 2.1 Гц, 1H), 7.50 (дд, J = 8.6, 2.2 Гц, 1H), 6.76 (д, J = 8.5 Гц, 1H), 3.49 (c, 2H), 1.95 – 1.43 (м, 4H); ¹³C ЯМР (101 МГц, DMSO-d6) $\delta =$ 165.33, 161.73, 138.51, 130.39, 129.32, 117.47, 116.45, 71.18, 32.86, 24.13. [α]_D²⁵ = +141 (c=0.002, MeOH).

Синтез аммонийной соли 22



К раствору *N*,*N*-диметиланилина (100 мг, 0.826 ммоль) в сухом ацетонитриле (5 мл) добавляли бензилбромид (141 мг, 0.826 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов, после чего добавляли диэтиловый эфир (10 мл). Выпавший осадок

отфильтровывали и промывали эфиром. Получили 217 мг (90%) порошка белого цвета. Т_{пл}: разлагается выше 190°С, ¹Н ЯМР (400 МГц, MeOD) δ = 7.40 – 7.27 (м, 2H), 7.10 (д, *J* = 7.5 Гц, 3H), 6.91 (т, *J* = 7.5 Гц, 1H), 6.77 (т, *J* = 7.7 Гц, 2H), 6.62 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 4.65 (с, 2H), 3.21 (с, 6H). ¹³С ЯМР (101 МГц, MeOD) δ = 143.02, 131.04, 129.05, 128.92, 128.66, 127.07, 126.55, 120.05, 71.57, 51.26.

Синтез лейкокристаллического фиолетового 23



К раствору кристаллического фиолетового 4 (100 мг, 0.245 ммоль) в этаноле (5 мл) был добавлен NaBH₄ (47 мг, 1.225 ммоль). Реакционную смесь 24 перемешивали часов, В течение далее добавляли 2 Μ соляной ΜЛ 1 кислоты. Полученную смесь экстрагировали хлористым

метиленм (3x10 мл), объединенные оранические вытяжки сушили над MgSO4 и упаривали при пониженном давлении. Получали белый порошок (70 мг, 77%). Т_{пл}

= 175-177°C, ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ = 7.06 (д, *J* = 8.6 Гц, 6H), 6.75 (д, *J* = 8.6 Гц, 6H), 5.37 (с, 1H), 2.97 (с, 18H).

Синтез аммонийной соли 24



К раствору **26** (100 мг, 0.268 ммоль) в сухом ацетонитриле (5 мл) добавляли бензилбромид (138 мг, 0.8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов, после чего добавляли диэтиловый эфир (10 мл). Выпавший осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Получили 202 мг (85%) порошка белого цвета.

Т_{пл}: разлагается выше 220°С, ¹Н ЯМР (400 МГц, D₂O) δ = 7.49 (д, *J* = 8.9 Гц, 5H), 7.25 (т, *J* = 7.5 Гц, 3H), 7.19 (д, *J* = 8.8 Гц, 5H), 7.13 (д, *J* = 7.7 Гц, 5H), 6.87 (д, *J* = 7.4 Гц, 5H), 5.83 (с, 1H), 4.83 (с, 5H), 3.56 (с, 15H). ¹³С ЯМР (101 МГц, D₂O) δ = 144.73, 142.13, 132.46, 130.77, 128.59, 127.25, 121.70, 74.00, 53.44, 52.96. Рассчитано для C₄₆H₅₂Br₃N₃*2H₂O: C 59.88, H 6.12, N 4.55; найдено: C 59.31, H 5.76, N 4.78.

Синтез саленового лиганда 25а



К раствору саленового лиганда **25** (200 мг, 0.38 ммоль) в метаноле (10 мл) была добавлена аммонийная соль **29** (221 мг, 0.76 ммоль). Раствор перемешивали в течение 4 часов, далее реакционную смесь пропускали через Sephadex LH-20.

Полученный раствор упаривали, получили порошок желтого цвета (179 мг, 52%). $T_{n\pi} = 150-153^{\circ}C$, ¹H ЯМР (400 МГц, MeOD) $\delta = 8.46$ (c, 2H), 7.77 (д, J = 2.2 Гц, 2H), 7.75 – 7.71 (м, 5H), 7.69 (д, J = 2.3 Гц, 1H), 7.67 (д, J = 2.3 Гц, 1H), 7.42 (т, J = 7.5 Гц, 3H), 7.29 (т, J = 7.7 Гц, 6H), 7.03 (д, J = 7.5 Гц, 6H), 6.78 (д, J = 8.7 Гц, 2H), 4.98 (с, 6H), 3.61 (с, 12H), 3.55 – 3.49 (м, 2H), 2.00 – 1.56 (м, 8H). ¹³C ЯМР (101 МГц, MeOD) $\delta = 164.80$, 164.00, 144.33, 135.24, 132.31, 130.44, 130.29, 130.21, 130.02, 129.58, 128.46, 127.59, 121.21, 117.16, 116.92, 73.19, 71.25, 52.43, 32.51, 23.79. $[\alpha]_D^{25}$ = +75 (c=0.02, MeOH). Рассчитано для $C_{50}H_{56}N_4O_8S_2*2H_2O$: C 63.48, H 6.31, N 6.04. Найдено: C 64.27, H 6.66, N 5.62.
Синтез саленового лиганда 25b



К раствору саленового лиганда **25** (200 мг, 0.38 ммоль) в метаноле (10 мл) была добавлена аммонийная соль **27** (336 мг, 0.38 ммоль). Раствор перемешивали в течение 4 часов, далее реакционную смесь пропускали через Sephadex LH-20. Полученный раствор упаривали, получили порошок желтого цвета (220 мг, 48%). Т_{пл}: разлагается > 150°C, ¹H ЯМР (400 МГц, MeOD) $\delta = 8.41$ (c, 2H), 7.76 (дд, J = 12.7, 5.2 Гц, 8H), 7.59 (дд, J = 8.7, 2.1

Гц, 2H), 7.42 (т, J = 7.3 Гц, 4H), 7.32 (дд, J = 14.5, 7.4 Гц, 11H), 7.07 (д, J = 7.4 Гц, 6H), 6.64 (д, J = 8.7 Hz, 2H), 5.99 (с, 1H), 5.01 (д, J = 8.0 Гц, 6H), 3.66 (с, 18H), 3.51 – 3.44 (м, 2H), 2.03 – 1.43 (м, 8H). ¹³С ЯМР (101 МГц, DMSO-d6) $\delta = 165.43$, 161.35, 144.80, 143.50, 139.21, 132.90, 130.89, 130.58, 130.27, 129.28, 129.02, 128.58, 117.57, 72.43, 71.20, 53.07, 53.05, 32.91, 24.18. [α]_D²⁵ = +48 (c=0.014, MeOH)

Синтез саленового лиганда 25с



К раствору саленового лиганда 25 (200 мг, 0.38 ммоль) в метаноле (10 мл) была добавлена аммонийная соль 27 (672 мг, 0.76 ммоль). Раствор перемешивали в течение 4 реакционную часов, далее смесь пропускали через Sephadex LH-20. Полученный раствор упаривали, получили порошок желтого цвета (468 мг, 59%). Т_{пп}: разлагается $> 150^{\circ}$ С, ¹Н ЯМР (400 МГц, MeOD) $\delta = 8.42$ (c, 1H), 7.80 (μ , $J = 8.6 \Gamma \mu$,

6H), 7.74 (д, J = 2.1 Γц, 1H), 7.59 (дд, J = 8.7, 2.2 Γц, 1H), 7.44 (д, J = 7.3 Γц, 3H), 7.38 – 7.32 (м, 12H), 7.10 (д, J = 7.3 Γц, 6H), 6.64 (д, J = 8.7 Γц, 1H), 6.03 (с, 1H), 5.05 (с, 6H), 3.68 (с, 18H), 3.49 (д, J = 8.9 Γц, 1H), 2.01 – 1.54 (м, 4H). $[\alpha]_D^{25} = +63$ (c=0.03, MeOH).

Синтез саленового комплекса цинка 26а



К раствору саленового лиганда К (200 мг, 0.22 ммоль) в абсолютном метаноле (10 мл) в атмосфере аргонапри 0°С медленно добавляли Et₂Zn (1 M раствор в толуоле, 0.2 мл). Реакционную смесь медленно нагревали до комнатной

температуры и перемешивали в течение 24 часов. После остановки реакции растворитель упаривали при пониженном давлении. Получили порошок желтокоричневого цвета. Использовали в реакции без дополнительной очистки и характеризации.

Синтез саленового комплекса цинка 26b



К раствору саленового лиганда Х (250 мг, 0.207 ммоль) в абсолютном метаноле (5 мл) в атмосфере аргона при 0°С медленно добавляли Et₂Zn (1 М раствор в толуоле, 0.2 мл). Реакционную смесь медленно нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 24 часов. После остановки реакции растворитель упаривали при пониженном Получили давлении. порошок желтоцвета (236 90%). коричневого МΓ, $T_{\pi\pi}$:

разлагается > 150°С. ¹Н ЯМР (400 МГц, DMSO-d6) δ = 8.24 (c, 2H), 7.91 (д, *J* = 8.6 Гц, 6H), 7.51 (д, *J* = 2.1 Гц, 2H), 7.43 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 7.34 (т, *J* = 7.5 Гц, 8H), 7.22 (д, *J* = 8.6 Гц, 6H), 7.02 (д, *J* = 7.3 Гц, 6H), 6.38 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.04 (c, 1H), 5.08 (c, 6H), 3.63 (c, 18H), 3.14 (c, 2H), 2.41 (д, *J* = 9.6 Гц, 2H), 1.87 (c, 2H), 1.33 (д, *J* = 31.8 Гц, 4H). Рассчитано для $C_{66}H_{70}BrN_5O_8S_2Zn*5H_2O$: C 58.25 H 5.93 N 5.15 Zn 4.8 Br 5.87 S 4.71; найдено: C 58.29 H 5.64 N 4.59 Zn 5.81 Br 6.73 S 3.84.

Синтез саленового комплекса цинка 26с



К раствору саленового лиганда X (250 мг, 0.119 ммоль) в абсолютном метаноле (5 мл) в атмосфере аргона при 0оС медленно добавляли Et₂Zn (1 M раствор в толуоле, 0.12 мл). Реакционную смесь медленно нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 24 часов. После остановки реакции растворитель упаривали при пониженном давлении. Получили порошок желто-коричневого цвета (224 мг,

87%). Т_{пл}: разлагается > 150°С ¹Н ЯМР (400 Мгц, DMSO-d6) δ = 8.24 (c, 1H), 7.90 (д, *J* = 8.3 Гц, 6H), 7.51 (c, 1H), 7.42 (д, *J* = 7.0 Гц, 3H), 7.35 (т, *J* = 7.4 Гц, 7H), 7.23 (д, *J* = 8.3 Гц, 6H), 7.02 (д, *J* = 7.3 Гц, 6H), 6.38 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H), 6.05 (c, 1H), 5.08 (c, 6H), 3.63 (c, 18H), 3.13 (c, 1H), 2.42 (c, 1H), 1.88 (c, 1H), 1.36-1.24 (м, 2H). Рассчитано для $C_{112}H_{122}Br_4N_8O_8S_2Zn*5H_2O$: C 59.86 H 5.92 N 4.99 Zn 2.9 Br 14.22 S 2.85; найдено: C 58.76 H 5.77 N 4.55 Zn 3.2 Br 13.70 S 2.45.

Синтез саленового комплекса алюминия 26d



К раствору саленового лиганда Х (250 мг, 0.119 ммоль) в абсолютном метаноле (5 мл) в $0^{\circ}C$ атмосфере при аргона медленно добавляли Et₂AlCl (1 М раствор в толуоле, Реакционную смесь 0.12 мл). медленно нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 24 часов. После остановки реакции растворитель упаривали пониженном давлении. Получили при порошок бежевого цвета (224 мг, 87%).

Использовали в реакции без дополнительной очистки и характеризации.

6. Список литературы

- По данным Carbon Dioxide Information Analysis Center, Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, United States. http://www.indexmundi.com/facts/world/co2-emissions
- 2. M. Aresta and A. Dibenedetto. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges // Dalton Trans. 2007. –Vol. 28. P. 2975–2992.
- N. Kielland, C.J. Whiteoak, A.W. Kleij. Stereoselective Synthesis with Carbon Dioxide // Adv. Synth. Catal. – 2013. – V. 355. – P. 2115–2138.
- J.H. Clements. Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates // Ind. Eng. Chem. Res. - 2003. - V. 42 - P. 663–674.
- S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiya, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa, S. Konno. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material // Green Chem. 2003. V. 5. P. 497–507.
- M. North, R. Pasquale, C. Young. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ // Green Chem. – 2010. – V. 12. – P. 1514–1539.
- J.W. Comerford, I.D. Ingram, M. North, X. Wu. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings // Green Chem. – 2015. – V. 17. – P. 1966–1987.
- T. Ohkawara, K. Suzuki, K. Nakano, S. Mori, K. Nozaki. Facile estimation of catalytic activity and selectivities in copolymerization of propylene oxide with carbon dioxide mediated by metal complexes with planar tetradentate ligand // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 10728–10735.
- W. Hirahata, R.M. Thomas, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates. Enantioselective polymerization of epoxides: a highly active and selective catalyst for the preparation of stereoregular polyethers and enantiopure epoxides // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 17658–17659.
- N. Werner, H. Büttner. Phosphorus-based Bifunctional Organocatalysts for the addition of carbon dioxide and epoxides // ChemSusChem. 2014. V. 7. P. 3268 –3271.

- S. Liu, N. Suematsu, K. Maruoka, S. Shirakawa. Design of bifunctional quaternary phosphonium salt catalysts for CO₂ fixation reaction with epoxides under mild conditions // Green Chem. – 2016. – V. 18. – P. 4611–4615.
- G. Rokicki, W. Kuran, B. Pogorzelska-Marciniak. Cyclic carbonates from carbon dioxide and oxiranes // Monatsh. Chem. – 1984. – V. 115. – P. 205–214.
- K. Kossev, N. Koseva, K. Troev. Calcium chloride as co-catalyst of onium halides in the cycloaddition of carbon dioxide to oxiranes // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2003. – V. 194. – P. 29–37.
- J. Sun, S.-I. Fujita, F. Zhao, M. Arai. A highly efficient catalyst system of ZnBr₂/n-Bu₄NI for the synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and supercritical carbon dioxide // Appl. Catal. A. 2005. V. 287. P. 221–226.
- H. Kisch, R. Millini, I.-J. Wang. Bifunctional catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from oxiranes and carbon dioxide // Chem. Ber. – 1986 – V. 119. – P. 1090–1094.
- M. Ramin, J.-D. Grunwaldt, A. Baiker. Behavior of homogeneous and immobilized zinc-based catalysts in cycloaddition of CO₂ to propylene oxide // J. Catal. 2005. V. 234. P. 256–267.
- R. Ma, L.N. He, Y. B. Zhoua. An efficient and recyclable tetraoxo-coordinated zinc catalyst for the cycloaddition of epoxides with carbon dioxide at atmospheric pressure // Green Chem. 2016 V. 18. P. 226–231.
- Y.-M. Shen, W.-L. Duan, M. Shi. Chemical fixation of carbon dioxide catalyzed by binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co salen-type complexes // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68. – P. 1559–1562.
- R.M. Haak, S.J. Wezenberg, A.W. Kleij. Cooperative multimetallic catalysis using metallosalens // Chem. Commun. – 2010. – V. 46. – P. 2713–2723.
- S. He, F. Wang, W.-L. Tong, S.-M. Yiu, M.C.W. Chan. Topologically diverse shapepersistent bis-(Zn-salphen) catalysts: efficient cyclic carbonate formation under mild conditions // Chem. Commun. – 2016. – V. 52. – P. 1017–1020.
- C. Maeda, T. Taniguchi, K. Ogawa, T. Ema. Bifunctional catalysts based on mphenylene-bridged porphyrin dimer and trimer platforms: synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides// Angew. Chem. – 2015. – V. 127. – P. 136–140.

- A. Sibaouih, P. Ryan, M. Leskelä, B. Rieger and T. Repo. Facile synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides with cobalt(II)/onium salt based catalysts // Appl. Catal. A. 2009. V. 365. P. 194–198.
- R.L. Paddock, Y. Hiyama, J.M. McKay, S.T. Nguyen. Co(III) porphyrin/DMAP: an efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. P. 2023–2026.
- 24. L. Jin, H. Jing, T. Chang, X. Bu, L. Wang, Z. Liu. Metal porphyrin / phenyltrimethylammonium tribromide: high efficient catalysts for coupling reaction of CO₂ and epoxides // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 261. P. 262–266.
- M. Taherimehr, P.P. Pescarmona. Green polycarbonates prepared by the copolymerization of CO₂ with epoxides // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 1-17.
- 26. X.-B. Lu, B. Liang, Y.-J. Zhang, Y.-Z. Tian, Y.-M. Wang, C.-X. Bai, H. Wang, R. Zhang. Asymmetric catalysis with CO₂: direct synthesis of optically active propylene carbonate from racemic epoxides // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 3732–3733.
- T. Chang, H. Jing, L. Jin, W. Qiu. Quaternary onium tribromide catalyzed cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 264. P. 241–247.
- 28. X.-B. Lu, J.-H. Xiu, R. He, K. Jin, L.-M. Luo, X.-J. Feng. Chemical fixation of CO₂ to ethylene carbonate under supercritical conditions: continuous and selective // Appl. Catal., A. 2004. V. 275. P. 73–78.
- A. Berkessel, M. Brandenburg. Catalytic asymmetric addition of carbon dioxide to propylene oxide with unprecedented enantioselectivity // Org. Lett. – 2006. – V. 8. – P. 4401–4404.
- L. Jin, Y. Huang, H. Jing, T. Chang, P. Yan. Chiral catalysts for the asymmetric cycloaddition of carbon dioxide with epoxides // Tetrahedron: Asymmetry. 2008. V. 19. P. 1947–1953.
- 31. C.-X. Miao, J.-Q. Wang, Y. Wu, Y. Duand, L.-N. He. Bifunctional metal-salen complexes as efficient catalysts for the fixation of CO₂ with epoxides under solventfree conditions // ChemSusChem. – 2008. – V. 1. – P. 236–241.

- 32. Y. Leng, D. Lu, C. Zhang, P. Jiang, W. Zhang, J. Wang. Ionic polymer microspheres bearing a Co(III)–salen moiety as a bifunctional heterogeneous catalyst for the efficient cycloaddition of CO₂ and epoxides // Chem. Eur. J. – 2016. V. 22. – P. 8368–8375.
- N. Takeda, S. Inoue. Activation of carbon dioxide by tetraphenylporphinatoaluminium methoxide. Reaction with Epoxide // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1978. – V. 51. – P. 3564–3567.
- 34. T. Aida, S. Inoue. Activation of carbon dioxide with aluminum porphyrin and reaction with epoxide. Studies on (tetraphenylporphinato)aluminum alkoxide having a long oxyalkylene chain as the alkoxide group // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – P. 1304–1309.
- 35. K. Kasuga, T. Kato, N. Kabata, M. Handa. Cycloaddition of carbon dioxide to 1,2epoxypropane catalyzed by tetra-^tbutyl-phthalocyaninatoaluminium(III) hydroxide // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1996. – V. 69. – P. 2885–2888.
- D. J, X. Lu, R. He. Syntheses of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides with metal phthalocyanines as catalyst // Appl. Catal., A. – 2000. – V. 203. – P. 329– 333.
- 37. C.J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E.C. Escudero–Adán, E. Martin, A.W. Kleij. A powerful aluminum catalyst for the synthesis of highly functional organic carbonates // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – P. 1228–1231.
- C.J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, F. Castro–Gómez, E. Martin, E.C. Escudero–Adán, C. Bo, A.W. Kleij. Highly active aluminium catalysts for the formation of organic carbonates from CO₂ and oxiranes // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 2264–2275.
- M. X.-B. Lu, R. He and C.-X. Bai. Synthesis of ethylene carbonate from supercritical carbon dioxide/ethylene oxide mixture in the presence of bifunctional catalyst // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 186. P. 1–11.
- D. Tian, B. Liu, Q. Gan, H. Li, D.J. Darensbourg. Formation of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides coupling reactions efficiently catalyzed by robust, recyclable one-component aluminum-salen complexes // ACS Catal. – 2012. –V. 2. – P. 2029–2035.

- R. Luo, X. Zhou, S. Chen, Y. Li, L. Zhou, H. Ji. Highly efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides catalyzed by salen aluminum complexes with built-in "CO₂ capture" capability under mild conditions // Green Chem. –2014. V. 16. P. 1496–1506.
- 42. Y. Zhang, Z. Wu, S. Chen, P. Yu, Y. Luo. CO₂ capture by imidazolate-based ionic liquids: effect of functionalized cation and dication // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 6069–6075.
- 43. T.-T. Liu, J. Liang, Y.-B. Huang, R. Cao. A bifunctional cationic porous organic polymer based on a Salen-(Al) metalloligand for the cycloaddition of carbon dioxide to produce cyclic carbonates // Chem. Commun. – 2016. – V. 52. – P. 13288–13291.
- 44. M. Alvaro, C. Baleizao, E. Carbonell, M. Ghoul, H. García, B. Gigante. Polymer-bound aluminium salen complex as reusable catalysts for CO₂ insertion into epoxides // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 12131–12139.
- 45. J. Meléndez, M. North, R. Pasquale. Synthesis of cyclic carbonates from atmospheric pressure carbon dioxide using exceptionally active aluminium(salen) complexes as catalysts // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – P. 3323–3326.
- 46. J. Castro-Osma, M. North, W.K. Offermans, W. Leitner, T.E. Müller. Unprecedented carbonato intermediates in cyclic carbonate synthesis catalysed by bimetallic aluminium(Salen) complexes // ChemSusChem. – 2016. – V. 9. – P. 791–794.
- J. Meléndez, M. North, P. Villuendas. One-component catalysts for cyclic carbonate synthesis // Chem. Commun. – 2009. – P. 2577–2579.
- M. North, P. Villuendas, C. Young. A gas-phase flow reactor for ethylene carbonate synthesis from waste carbon dioxide // Chem. Eur. J. – 2009. – V. 15. – P. 11454– 11457.
- 49. J. A. Castro–Osma, C. Alonso-Moreno, A. Lara–Sánchez, J. Martínez, M. North, A. Otero. Synthesis of cyclic carbonates catalysed by aluminium heteroscorpionate complexes // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 1647–1684.
- M.S. Sigman, E.N. Jacobsen. Enantioselective addition of hydrogen cyanide to imines catalyzed by a chiral (salen)Al(III) complex // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – V. 120. – P. 5315–5316.

- W. Zhang, J.L. Loebach, S.R. Wilson, E.N. Jacobsen. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by (Salen)manganese complexes. // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – P. 2801–2803.
- 52. E.N. Jacobsen, W. Zhang, A.R. Muci, J.R. Ecker, L. Deng. Highly enantioselective epoxidation catalysts derived from 1,2-diaminocyclohexane. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 7063–7064.
- 53. A.S. Jepsen, M. Roberson, R.G. Hazell, K.A. Jorgensen. Crystal structure of a chiral nitrido-manganese salen complex. The nitrogen analogue to the intermediate in the Jacobsen epoxidation reaction. // Chem. Comm. – 1998. – P. 1599–1600.
- D.W.C. MacMillan. The advent and development of organocatalysis // Nature. –
 2008. V. 455. P. 304–308.
- Hernández J. G., Juaristi E. Recent efforts directed to the development of more sustainable asymmetric organocatalysis // Chemical Commun. – 2012. – V. 48. – P. 5396–5409.
- 56. D.T. Cohen, B. Cardinal-David, K.A. Scheidt. Lewis acid activated synthesis of highly substituted cyclopentanes by the N-heterocyclic carbene catalyzed addition of homoenolate equivalents to unsaturated ketoesters // Ang. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50. – P. 1678–1682.
- P. MacLellan. Heterogeneous organocatalysis: Catalytic cloth // Nature chemistry. 2013. – V. 5. – P. 896–897.
- 58. M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W.A. Herrmann, F. E. Kühn. Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: a molecular solution to a global challenge? // Ang. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50. – P. 8510–8537.
- 59. T. Nishikubo, A. Kameyama, J. Yamashita, M. Tomoi, W. Fukuda. Insoluble polystyrene-bound quaternary onium salt catalysts for the synthesis of cyclic carbonates by the reaction of oxiranes with carbon dioxide // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1993. – V. 31. – P. 939–947.
- V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi. Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts // Organic Letters. – 2002. – V. 4. – P. 2561–2563.
- 61. J.-Q. Wang, D.-L. Kong, J.-Y. Chen, F. Cai, L.-N. He. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts

under supercritical conditions // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 2006. – V. 249. – P. 143–148.

- M.M. Dharman, H.-J. Choi, S.-W. Park, D.-W. Park. Microwave assisted synthesis of cyclic carbonate using homogeneous and heterogeneous ionic liquid catalysts // Topics in Catalysis. – 2010. – V. 53. – P. 462–469.
- 63. J. Sun, S. Zhang, W. Cheng, J. Ren. Hydroxyl-functionalized ionic liquid: a novel efficient catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. P. 3588–3591.
- 64. A.J.R. Amaral, J.F.J. Coelho, A.C. Serra. Synthesis of bifunctional cyclic carbonates from CO₂ catalysed by choline-based systems // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 5518–5522.
- 65. J. Tharun, D.W. Kim, R. Roshan, Y. Hwang, D.-W. Park. Microwave assisted preparation of quaternized chitosan catalyst for the cycloaddition of CO₂ and epoxides // Catalysis Communications. – 2013. – V. 31. – P. 62–65.
- 66. K.R. Roshan, T. Jose, D. Kim, K.A. Cherian, D.W. Park. Microwave-assisted one pot-synthesis of amino acid ionic liquids in water: simple catalysts for styrene carbonate synthesis under atmospheric pressure of CO₂ // Catal. Sci. Tech. 2014. V. 4. P. 963–970.
- 67. Y. Zhou, S. Hu, X. Ma, S. Liang, T. Jiang, B. Han. Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides over betaine-based catalysts // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 2008. – V. 284. – P. 52–57.
- H. Büttner, K. Lau, A. Spannenberg, T. Werner. Bifunctional one-component catalysts for the addition of carbon dioxide to epoxides // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 459–467.
- K. Chen, J. Sun, J. Wang, W. Cheng. Polystyrene-bound diethanolamine based ionic liquids for chemical fixation of CO₂ // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. P. 2684–2688.
- W.-L. Dai, B. Jin, S.-L. Luo, X.-B. Luo, X.-M. Tu, C.-T. Au. Functionalized phosphonium-based ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of cyclic carbonate from expoxides and carbon dioxide //Appl. Catal. A. – 2014. – V. 470. – P. 183–188.

- C. Martín, G. Fioraniand, A.W. Kleij. Recent advances in the catalytic preparation of cyclic organic carbonates // ACS Catal. – 2015. – V. 5. – P. 1353–1370.
- M. Winkler, C. Romain, M. Meier, C.K. Williams. Renewable polycarbonates and polyesters from 1,4-cyclohexadiene // Green Chem. – 2015. – V. 17. – P. 300–306.
- 73. B.E. Maryanoff, A.B. Reitz. The Wittig olefination reaction and modifications involving phosphoryl-stabilized carbanions. Stereochemistry, mechanism, and selected synthetic aspects // Chemical Reviews. – 1989. – V. 89. – P. 863–927.
- 74. A.H. Li, L.X. Dai, V.K. Aggarwal. Asymmetric ylide reactions: epoxidation, cyclopropanation, aziridination, olefination, and rearrangement // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 2341–2372.
- X.L. Sun, Y. Tang. Ylide-initiated Michael addition- cyclization reactions beyond cyclopropanes //Acc. Chem. Res. - 2008. - V. 41. - P. 937–948.
- 76. H. Zhou, G.-X. Wang, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu. CO₂ adducts of phosphorus ylides: highly active organocatalysts for carbon dioxide transformation // ACS Catal. – 2015. – V. 5. – P. 6773–6779.
- 77. C.M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D.W. Stephan, G. Erker. Reversible metal-free carbon dioxide binding by frustrated Lewis pairs // Ang. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 6643–6646.
- D.W. Stephan, G. Erker. Frustrated Lewis pairs: metal-free hydrogen activation and more //Ang. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49. – P. 46–76.
- M.A. Dureen, D.W. Stephan. Reactions of boron amidinates with CO₂ and CO and other small molecules //J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 13559–13568.
- J. Peng, Y. Deng. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids // New J. Chem. – 2001. – V. 25. – P. 639–641.
- 81. J. Sun, L. Han, W. Cheng, J. Wang, X. Zhang, S. Zhang. Efficient acid–base bifunctional catalysts for the fixation of CO₂ with epoxides under metal-and solvent-free conditions // ChemSusChem. – 2011. – V. 4. – P. 502–507.
- 82. L. Xiao, D. Lu, W. Wu. Brønsted acidic ionic liquids mediated metallic salts catalytic system for the chemical fixation of carbon dioxide to form cyclic carbonates // Catalysis letters. – 2011. – V. 141. – P. 1838–1844.

- 83. J.-Q. Wang, W.-G. Cheng, J. Sun, T.-Y. Shi, X.-P. Zhang, S.-J. Zhang. Efficient fixation of CO₂ into organic carbonates catalyzed by 2-hydroxymethyl-functionalized ionic liquids // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 2360–2367.
- 84. S. Denizalti. Imidazolium based ionic liquids bearing a hydroxyl group as highly efficient catalysts for the addition of CO_2 to epoxides // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 45454–45458.
- 85. A.L. Girard, N. Simon, M. Zanatta, S. Marmitt, P. Goncalves, J. Dupont. // Insights on recyclable catalytic system composed of task-specific ionic liquids for the chemical fixation of carbon dioxide // Green Chem. – 2014. – V. 16. – P. 2815–2825.
- 86. M.H. Anthofer, M.E. Wilhelm, M. Cokoja, M. Drees, W.A. Herrmann, F. E. Kühn. Hydroxy-functionalized imidazolium bromides as catalysts for the cycloaddition of CO₂ and epoxides to cyclic carbonates // ChemCatChem. – 2015. – V. 7. – P. 94–98.
- L. Han, H.-J. Choi, S.-J. Choi, B. Liu, D.-W. Park. Ionic liquids containing carboxyl acid moieties grafted onto silica: synthesis and application as heterogeneous catalysts for cycloaddition reactions of epoxide and carbon dioxide // Green Chemistry. 2011. V. 13. P. 1023–1028.
- 88. Y. Xie, Z. Zhang, T. Jiang, J. He, B. Han, T. Wu, K. Ding. CO₂ cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix // Angewandte Chemie. – 2007. – V. 119. – P. 7393–7396.
- H.J. Choi, M. Selvaraj, D.W. Park. Catalytic performance of immobilized ionic liquid onto PEG for the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 100. P. 242–248.
- 90. J. Sun, J. Wang, W. Cheng, J. Zhang, X. Li, S. Zhang, Y. She. Chitosan functionalized ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of CO₂ // GreenChem. – 2012. – V. 14. – P. 654–660.
- J.W. Huang, M. Shi. Chemical fixation of carbon dioxide by NaI/PPh₃/PhOH // J. Org. Chem. 2003. V. 68. P. 6705–6709.
- 92. A.M. Hardman-Baldwin, A.E. Mattson. Silanediol-catalyzed carbon dioxide fixation
 // ChemSusChem. 2014. V. 7. P. 3275–3278.
- 93. S. Gennen, M. Alves, R. Méreau, T. Tassaing, B. Gilbert, C. Detrembleur, C. Jerome, B. Grignard. Fluorinated alcohols as activators for the solvent-free chemical

fixation of carbon dioxide into epoxides // ChemSusChem. – 2015. – V. 8. – P. 1845– 1849.

- 94. L. Wang, G. Zhang, K. Kodama, T. Hirose. An efficient metal-and solvent-free organocatalytic system for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates under mild conditions // Green Chemistry. – 2016. – V. 18 – P. 1229–1233.
- 95. S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy. Toxicological effects of malachite green // Aquatic Toxicology. – 2004. – V. 66. – P. 319–329.
- 96. Y.N. Belokon, A.G. Bulychev, V.I. Maleev, M. North, I.L. Malfanov, N.S. Ikonnikov. Asymmetric synthesis of cyanohydrins catalysed by a potassium Δ-bis[N-salicylidene-(*R*)-tryptophanato]cobaltate complex // Mendeleev Commun. 2004. V. 14. P. 249–250.
- 97. Y.N. Belokon, V.I. Maleev, I.L. Malfanov, T.F. Savel'eva, N.S. Ikonnikov, A.G. Bulychev, D.L. Usanov, D.A. Kataev, M. North. Anionic chiral cobalt(III) complexes as catalysts of asymmetric synthesis of cyanohydrins // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 821–827.
- 98. Y.N. Belokon, V.I. Maleev, D.A. Kataev, I.L. Malfanov, A.G. Bulychev, M.A. Moskalenko, T.F. Savel'eva, T.V. Skrupskaya, K.A. Lyssenko, I.A. Godovikov, M. North. Potassium and silver chiral cobaltate(III) complexes as precatalysts for asymmetric C–C bond formation // Tetrahedron: Asymmetry. –2008. V. 19. P. 822–831.
- 99. Y.N. Belokon, V. I. Maleev, D.A. Kataev, T.F. Savel'eva, T.V. Skrupskaya, Y.V. Nelyubina, M. North. Chiral ion pairs in catalysis: lithium salts of chiral metallocomplex anions as catalysts for asymmetric C–C bond formation // Tetrahedron: Asymmetry. 2009. V. 20. P. 1746–1752.
- Y.N. Belokon, V.I. Maleev, M. North, V.A. Larionov, T.F. Savelyeva, A. Nijland, Y.V. Nelyubina. Chiral octahedral complexes of Co(III) as a family of asymmetric catalysts operating under phase transfer conditions // ACS Catal. – 2013. – V. 3. – P. 1951–1955.
- 101. V.I. Maleev, M. North, V.A. Larionov, I.V. Fedyanin, T.F. Savel'eva, M.A. Moscalenko, A.F. Smolyakov, Y.N. Belokon. Chiral octahedral complexes of Cobalt(III) as "Organic Catalysts in Disguise" for the asymmetric addition of a

glycine schiff base ester to activated olefins // Adv. Synth. Catal. – 2014. – V. 356. – P. 1803–1810.

- 102. V.R. Naidu, S. Ni, J. Franzén. The carbocation: a forgotten Lewis acid catalyst // ChemCatChem. – 2015. – V. 7. – P. 1896–1905.
- 103. V.A. Larionov, E.P. Markelova, A.F. Smol'yakov, T.F. Savel'yeva, V.I. Maleev, Y.N. Belokon. Chiral octahedral complexes of Co(III) as catalysts for asymmetric epoxidation of chalcones under phase transfer conditions // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 72764–72771.
- M. Waibel, J. Hasserodt. Efficient synthesis and fluorescence properties of highly functionalized 2-aryl-quinazolin-4(3H)-ones. // Tetrahedron Lett. – 2009 – V. 50. – P. 2767–2769.
- 105. P.M. Bolotov, V.N. Khrustalev, V.I. Maleev. New biionic transition metal complexes based on the salen ligands: synthesis and application as synthons in the preparation of chiral homo and heterobimetallic systems. // Russ. Chem. Bull. – 2011. – V. 60. – P. 1612–1619.
- 106. C. Beattie, M. North, P. Villuendas, C. Young. Influence of temperature and pressure on cyclic carbonate synthesis catalyzed by bimetallic aluminum complexes and application to overall syn-bis-hydroxylation of alkenes // J. Org. Chem. – 2013. – V. 78. – P. 419–426.
- 107. D.J. Darensbourg, D.R. Billodeaux. Aluminum salen complexes and tetrabutylammonium salts: a binary catalytic system for production of polycarbonates from CO₂ and cyclohexene oxide // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – P. 1433–1442.
- H. Sugimoto, H. Ohtsuka, S. Inoue. Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide catalyzed by an aluminum Schiff base–ammonium salt system // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2005. – V. 43. – P. 4172–4186.
- 109. N. Gisch, J. Balzarini, C. Meier. Enzymatically activated cycloSal-d4Tmonophosphates: the third generation of cycloSal-Pronucleotides // J. Med. Chem. – 2007. – V. 50. – P. 1658–1667.
- 110. M. Braun, R. Fleischer, B. Mai, M.-A. Schneider, S. Lachenicht. The regioisomeric triphenylaminoethanols – comparison of their efficiency in enantioselective catalysis // Adv. Synth. Catal. – 2004. – V. 346. – P. 474–482.